République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Chimie Industrielle

Réacteurs Polyphasiques

Polycopié Pédagogique

Destiné aux étudiants de :

Master 1 — Génie Pharmaceutique

Préparée par :

Dr. Wassila GRINE



Année Universities: 2025 / 2026

Programmes officiels des cours

Semestre: 2
Unité d'enseignement: UEF 1.2.2
Matière 2 : Réacteurs polyphasiques
VHS: 45h00 (Cours: 1h30, TD: 1h30)
Crédits: 4
Coefficient:2

Objectifs de l'enseignement:

L'étudiant aura acquis des connaissances concernant le fonctionnement des réacteurs poly-phasiques hétérogènes tels que les absorbeurs, les réacteurs catalytiques, les réacteurs à combustion et autres réacteurs à deux phases hétérogènes.

Connaissances préalables recommandées :

Des connaissances de notions de base en réacteurs homogènes, en cinétique chimique et en phénomènes de transfert sont recommandées.

Contenu de la matière:

Chapitre 1.Réacteurs à deux phases fluide- fluide **(6 Semaines)**

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

Chapitre 2. Réacteurs fluide-solide catalytique **(6 Semaines)**

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

Chapitre 3. Réacteurs fluide- solide non catalytique **(3 Semaines)**

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

Mode d'évaluation : Contrôle continu: 40% ; Examen: 60%.

Références bibliographiques:

1. Roustan M : Transfert gaz/liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux, Tec § Doc Lavoisier, Paris (2003) ISBN : 2-7430-0605-6
2. Schweich D : génie de la réaction chimique, Tec ! Doc Lavoisier(2001) ISBN : 2-7430-0459-2
3. R.Missen, C.Mims and B .Saville : Chemical reactions engineering and kinetics, John Wiley and Sons, new York (1999)
4. Levinspiel O : chemicalreaction engineering,3ème édition, John Wiley and Sons, New York (1998) ISBN : 0471225424X
5. Villermaux J : Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs, 2ème édition, Tec § Doc Lavoisier, Paris (1993) ISBN : 2-85206-132-5
6. AtkinsonB and MayitunaF : Biochemical engineering and biotechnology hand book, Ed. Mac Millan(1991) ISBN : 978-033342-4032
7. Froment G and Bischoff KB : Chemical reactor, analysis and design : John Wiley and Sons, New York (1979).

AVANT-PROPOS

Ce polycopié pédagogique est destiné aux étudiants de Master 1 en Génie Pharmaceutique, conformément au canevas officiel du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique. Il couvre l'intégralité du programme officiel du module « **Réacteurs Polyphasiques** ».

L'objectif de ce support est de vous accompagner tout au long du semestre en vous fournissant une synthèse claire, rigoureuse et structurée du cours, illustrée par des exemples et des exercices d'application directe. Il se veut à la fois un complément indispensable au cours magistral et un outil efficace de préparation aux séances de Travaux Dirigés (TD).

Le document est organisé autour de trois chapitres fondamentaux :

- **Chapitre I :** Réacteurs biphasiques fluide-fluide (gaz-liquide / liquide-liquide).
- **Chapitre II :** Réacteurs fluide-solide catalytiques.
- **Chapitre III :** Réacteurs fluide-solide non catalytiques.

Chaque chapitre est structuré de manière progressive afin de faciliter votre apprentissage : des rappels théoriques essentiels, des développements méthodologiques, des exemples d'application concrets, et enfin une sélection d'exercices d'entraînement dont les corrigés détaillés sont intégrés à la fin de chaque section pour consolider vos acquis.

Ce document se veut un outil de travail pratique. Il ne dispense pas de la consultation des ouvrages spécialisés pour un approfondissement des connaissances.

Enfin, j'exprime ma profonde gratitude aux auteurs des différentes références scientifiques et des polycopiés pédagogiques consultés, qui ont facilité la rédaction et la structuration de ce document. J'espère sincèrement que cet ouvrage saura guider efficacement nos étudiants tout au long de leur parcours universitaire et leur permettra de maîtriser cette discipline majeure du Génie Pharmaceutique.

Dr. Wassila GRINE

Université Mohamed Khider – Biskra

TABLE DES MATIÈRES

Programmes officiels des cours

AVANT-PROPOS

CHAPITRE I: Réacteurs à deux phases fluide-fluide 1

1. Introduction 2

2. Caractéristiques fondamentales des systèmes fluide-fluide 2

3. Types de contacteurs 3

4. Modèle du double film (Whitman et Lewis) 4

4.1. Hypothèses du modèle 4

4.2. Mécanisme de transfert de matière à travers l'interface 4

4.3. Expression du flux physique transmis N_A 6

5. Transfert sans réaction chimique 9

6. Introduction de la réaction chimique dans le film liquide 10

6.1. Cinétique de réaction dans le film liquide 10

6.2. Équation diffusion-réaction dans le film 11

6.3. Solution analytique et profils de concentration 11

7. Nombre de Hatta (Ha) et interprétation physique 12

7.1. Définition du nombre de Hatta 12

7.2. Interprétation des régimes réactionnels 13

7.3. Aide à la décision pour le choix du réacteur 15

7.4. Données pratiques pour la conception 16

8. Facteur d'accélération et diagramme de Van Krevelen 16

9. Introduction au calcul des réacteurs biphasiques 17

9.1. Principe du bilan de matière 18

9.2. Formulation selon le type de réacteur 18

9.3. Signification physique du terme volumique 20

9.4. Objectif de dimensionnement 20

10. Conclusion 21

Exercices d'application et corrigés 22

Résumé du cours 26

Guide des unités 26

CHAPITRE II: Réacteurs fluide-solide catalytique 27

1. Introduction 28

2. Diffusion intra-particulaire 29

2.1. Généralités 29

2.2. Modèle réaction-diffusion dans la particule 30

2.3. Nombre de Thièle et facteur d'efficacité 30

3. Efficacité et transfert de matière externe 32

3.1. Transfert externe autour d'un grain de catalyseur 32

3.2. Effet du diamètre du grain de catalyseur 33

3.3. Corrélations de transfert externe 33

4. Influence de la diffusion interne sur la réaction (Critère de Weisz-Prater) 34

5. Influence du transfert de matière externe sur la réaction (Critère de Mears) 34

6. Réacteurs à lit fixe et à lit fluidisé 35

6.1. Réacteurs à lit fixe et conception thermique 36

6.2. Réacteurs à lit fluidisé 38

7. Conclusion 39

ANNEXE: Méthodologie de dimensionnement d'un réacteur à lit fixe 40

A.1. Stratégie de dimensionnement d'un réacteur catalytique à lit fixe 40

A.2. Exemple résolu: Production de formaldéhyde 40

CHAPITRE III: Réacteurs Fluide-Solide Non Catalytiques 43

1. Introduction et Enjeux Industriels 44

2. Classification Physico-Chimique des Systèmes 45

2.1. Systèmes à taille invariable (Volume externe constant) 45

2.2. Systèmes à taille variable (Volume changeant) 46

3. Le Modèle de la Sphère à Cœur Rétrécissant (Shrinking Core Model - SCM) 46

3.1. Mécanisme physique et hypothèses fondamentales 47

3.2. Définition mathématique du taux de conversion X_B 47

3.3. Les 5 étapes de transfert de matière et de réaction (Yagi et Kunii) 48

4. Analyse Mathématique des Régimes Limitants du SCM 48

4.1. Régime contrôlé par le transfert de matière externe (film fluide) 48

4.2. Régime contrôlé par la diffusion interne (couche de cendres) 49

4.3. Régime contrôlé par la réaction chimique intrinsèque 50

5. Cas Particulier des Systèmes à Taille Variable (Particules Rétrécissantes) 51

5.1. Régime chimique (Taille variable) 51

5.2. Régime de transfert externe (Taille variable) 52

6. Modélisation Cinétique sous Régime Mixte 52

6.1. Loi de l'additivité des temps caractéristiques de conversion complète 52

6.2. Équation cinétique générale $t = f(X_B)$ 52

7. Outils de Diagnostic et Méthodologie de Dimensionnement 53

8. Conclusion 54

Exercice d'application: Modèle à Cœur Rétrécissant (SCM) 55

Corrigé Détaillé 56

Références bibliographiques **60**

CHAPITRE I

Réacteurs à deux phases fluide-fluide

Objectifs principaux du chapitre :

- Comprendre les mécanismes du transfert de matière à travers le modèle du double film.
- Analyser l'influence de la réaction chimique dans le film liquide via le nombre de Hatta.
- Déterminer les critères de choix et de dimensionnement des contacteurs fluide-fluide.

CHAPITRE I : Réacteurs à deux phases fluide–fluide

CHAPITRE I : Réacteurs à deux phases fluide–fluide 1

1. Introduction 2

2. Caractéristiques fondamentales des systèmes fluide-fluide 2

3. Types de contacteurs 3

4. Modèle du double film (Whitman et Lewis) 4

4.1. Hypothèses du modèle 4

4.2. Mécanisme de transfert de matière à travers l'interface 4

4.3. Expression du flux physique transmis N_A 6

5. Transfert sans réaction chimique 9

6. Introduction de la réaction chimique dans le film liquide 10

6.1. Cinétique de réaction dans le film liquide 10

6.2. Équation diffusion-réaction dans le film 11

6.3. Solution analytique et profils de concentration 11

7. Nombre de Hatta (Ha) et interprétation physique 12

7.1. Définition du nombre de Hatta 12

7.2. Interprétation des régimes réactionnels 13

7.3. Aide à la décision pour le choix du réacteur 15

7.4. Données pratiques pour la conception 16

8. Facteur d'accélération et diagramme de Van Krevelen 16

9. Introduction au calcul des réacteurs biphasiques 17

9.1. Principe du bilan de matière 18

9.2. Formulation selon le type de réacteur 18

9.3. Signification physique du terme volumique 20

9.4. Objectif de dimensionnement 20

10. Conclusion 21

Exercices d'application et corrigés 22

Résumé du cours 26

Guide des unités 26

1. Introduction

Les réacteurs à deux phases fluide–fluide occupent une place centrale dans le génie des procédés chimiques et biochimiques. Dans ces systèmes, deux phases non miscibles généralement une phase gazeuse et une phase liquide, ou deux phases liquides sont mises en contact afin de permettre simultanément un transfert de matière et une transformation chimique.

Contrairement aux réacteurs homogènes, la performance globale des réacteurs biphasiques ne dépend pas uniquement de la cinétique chimique intrinsèque, mais également de la dynamique interfaciale, de l'hydrodynamique du contacteur et des résistances au transfert de matière dans les films entourant l'interface.

Ces réacteurs sont largement utilisés dans :

- le traitement des gaz pollués (absorption de CO_2, SO_2, H_2S),
- les procédés de synthèse (hydrogénation, oxydation, nitration),
- les procédés biochimiques (fermentation, bioremédiation),
- l'industrie pharmaceutique et pétrochimique.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les bases théoriques du transfert de matière avec réaction chimique dans les systèmes fluide–fluide, d'introduire les paramètres fondamentaux de contrôle (nombre de Hatta, facteur d'accélération) et de poser les bases du dimensionnement des réacteurs biphasiques.

2. Caractéristiques fondamentales des systèmes fluide–fluide

Dans un système biphasique, trois phénomènes essentiels sont indissociablement couplés :

1. Le transfert de matière interfacial

Au moins un des réactifs doit traverser l'interface séparant les deux phases.

2. La réaction chimique

Elle se produit généralement dans une seule phase, le plus souvent la phase liquide.

3. Le couplage transfert–réaction

La réaction modifie les profils de concentration et influence directement le flux de transfert.

L'équilibre thermodynamique à l'interface est généralement décrit par :

- la loi de Henry pour les systèmes gaz–liquide,
- un coefficient de partage pour les systèmes liquide–liquide.

3. Types de contacteurs fluide–fluide

Selon la nature des phases et les conditions opératoires, différents types de contacteurs sont utilisés

- Colonnes à bulles
- Cuves agitées
- Colonnes à garnissage
- Colonnes à plateaux
- Réacteurs à film tombant
- Éjecteurs et Venturis
- Mélangeurs statiques

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

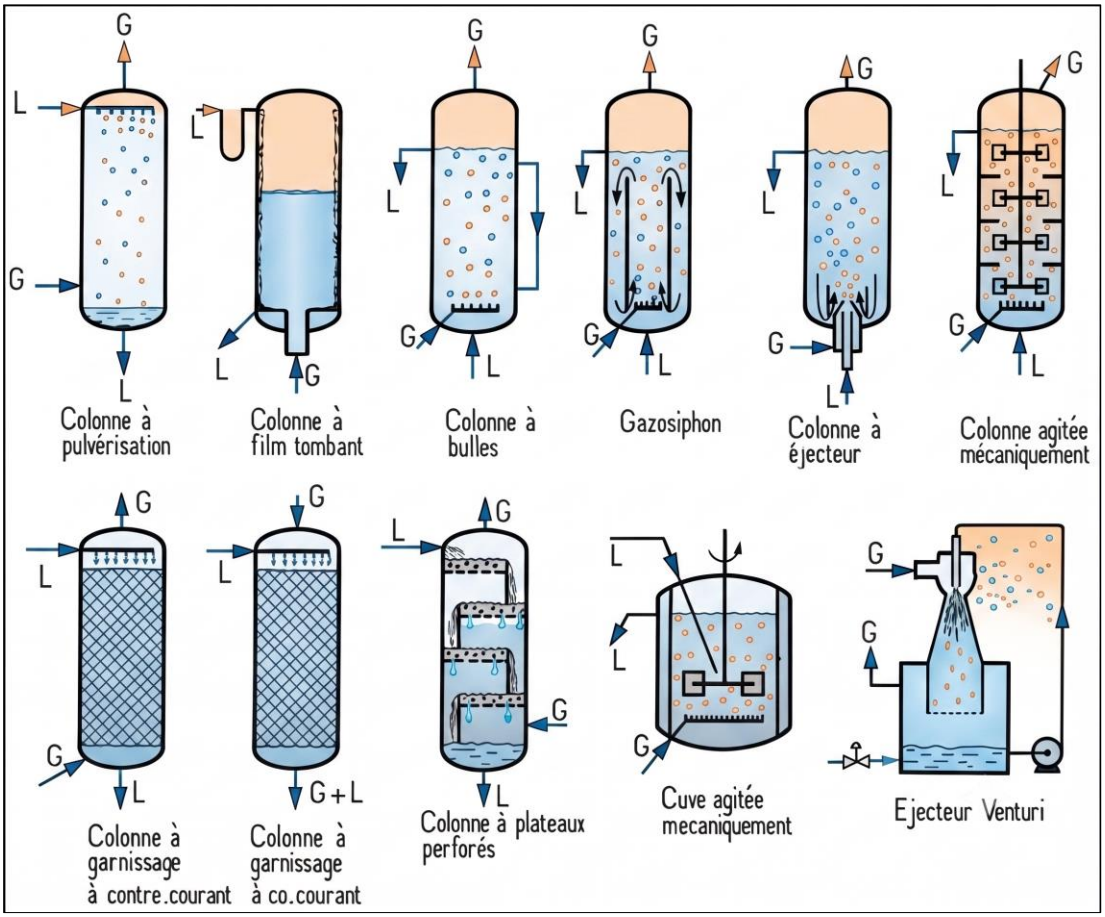

Figure I.1 : Schéma des principaux types de contacteurs gaz–liquide

(Vue comparative : colonne à bulles, cuve agitée, colonne à garnissage, colonne à plateaux)

4. Théorie du double film de Whitman et Lewis

Le transfert de matière à travers une interface gaz–liquide est classiquement décrit par la théorie du double film proposée par Lewis et Whitman (1924).

Selon ce modèle, la résistance globale au transfert est concentrée dans deux couches fluides minces, appelées films, situées de part et d'autre de l'interface : un film du côté de la phase I (gaz) et un film du côté de la phase II (liquide).

À proximité de l'interface, il existe un gradient de concentration dans chaque phase, tandis que dans le cœur des phases, l'écoulement est supposé parfaitement mélangé et les compositions uniformes. L'équilibre thermodynamique est supposé instantanément établi à l'interface.

4.1. Hypothèses du modèle

Le modèle du double film repose sur les hypothèses suivantes :

- existence de deux films fluides stagnants de part et d'autre de l'interface ;
- transfert de matière gouverné uniquement par la diffusion moléculaire dans les films ;
- équilibre thermodynamique instantané à l'interface gaz–liquide ;
- concentrations uniformes dans le cœur de chaque phase ;
- résistances au transfert localisées exclusivement dans les deux films, disposés en série.

4.2. Mécanisme du transfert de matière à travers l'interface

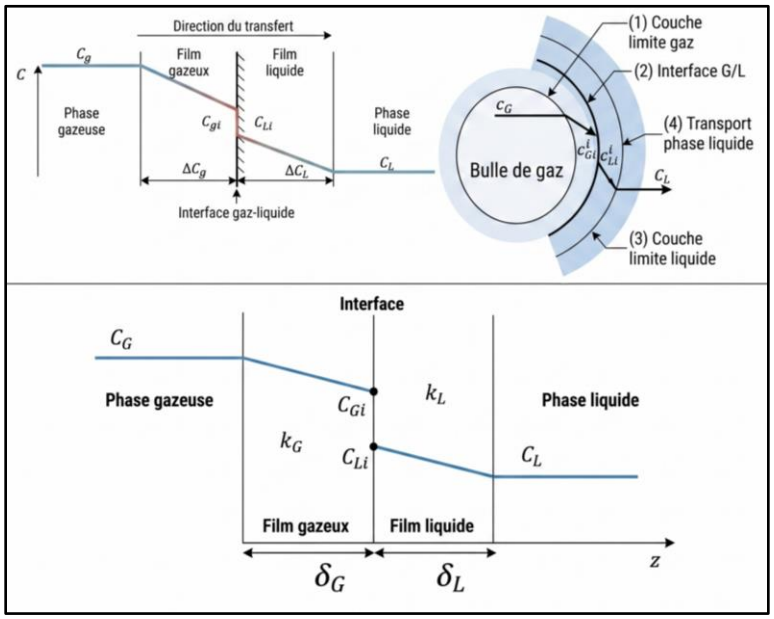

Figure I.2 : Modèle du double film avec profils de concentration

Dans ce modèle, chaque bulle de gaz est entourée d'une interface gaz–liquide séparée par deux couches limites de diffusion : une du côté gaz et une du côté liquide. Le transfert du constituant **A** s'effectue successivement selon trois étapes fondamentales.

1. **Transfert interne côté gaz**

Le constituant A diffusé du cœur de la bulle vers l'interface jusqu'à atteindre une pression partielle interraciale $\boldsymbol{P_{Ai}}$. Le flux molaire s'exprime par :

$$\boldsymbol{N_A = k_G a(P_A - P_{Ai})} \quad (1)$$

2. **Équilibre thermodynamique à l'interface**

À l'interface, un équilibre gaz–liquide s'établit entre la pression partielle et la concentration dissoute, décrit par la loi de Henry :

$$\boldsymbol{P_{Ai} = H_e C_{Ai}} \quad (2)$$

3. **Transfert externe côté liquide**

Le constituant **A** diffusé ensuite dans le film liquide jusqu'à atteindre la concentration du liquide $\boldsymbol{C_{AL}}$. Le flux est donné par :

$$\boldsymbol{N_A = k_L a(\ C_{Ai} - \ C_{AL})} \quad (3)$$

En présence d'un réactif **B** dans la phase liquide, la consommation de **A** déplacé l'équilibre interfacial et entraîne une **accélération du transfert de matière**.

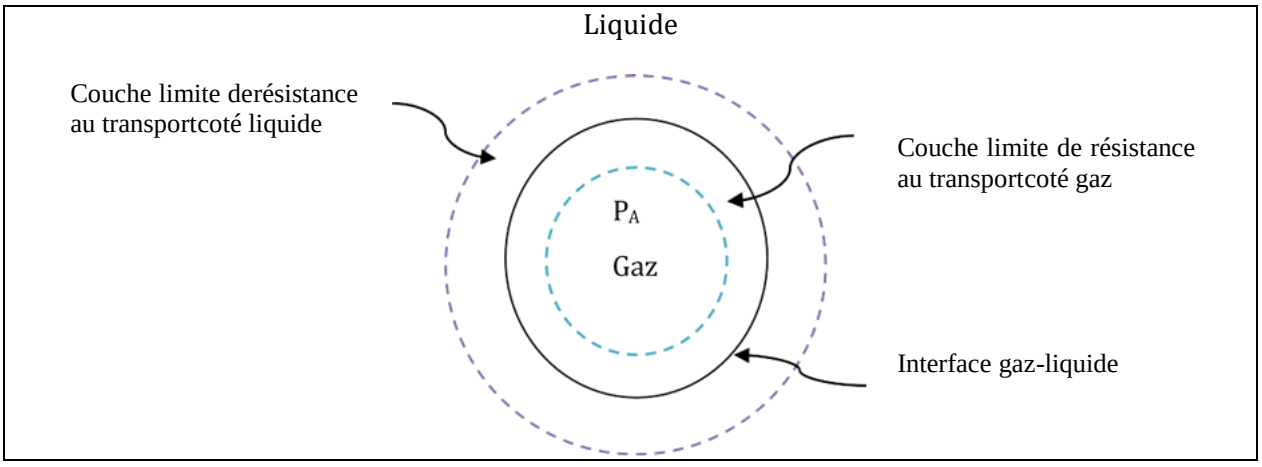

Figure I.3 : Mécanisme du transfert de matière à travers l'interface

Donc, les objectifs de cette partie sont :

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

4.3. Expression du flux physique transféré N_A

4.3.1 Définition de k_L et k_G

Selon Lewis et Whitman, les coefficients de transfert côté liquide et côté gaz s'écrivent :

$$k_L = \frac{D_{AL}}{\delta_L} \quad ; \quad k_G = \frac{D_{AG}}{\delta_G} \tag{4, 5}$$

D_{AL} : Diffusivité du gaz A dissous dans le liquide (m^2/s)

δ_L : Epaisseur du film liquide

δ_G : Epaisseur du film liquide

D_{AG} : Diffusivité du gaz A dans la phase gazeuse (m^2/s)

Ces expressions montrent que les coefficients de transfert sont inversement proportionnels à l'épaisseur des films et directement proportionnels aux coefficients de diffusion.

Le flux molaire du constituant A peut être exprimé soit par unité de surface interfaciale (flux surfacique), soit par unité de volume de réacteur (flux volumique). Ces deux formulations sont reliées par l'aire interfaciale spécifique **a**.

4.3.2 Expression en fonction des coefficients locaux (flux surfacique)

Dans chaque film, le flux molaire par unité de surface s'écrit:

- côté gaz :

$$N_A = k_G(P_A - P_{Ai}) \tag{1}$$

- côté liquide :

$$N_A = k_L(C_{Ai} - C_{AL}) \tag{3}$$

où :

- k_G et k_L sont les coefficients locaux de transfert côté gaz et côté liquide,
- P_{Ai} et C_{Ai} sont les grandeurs interfaciales,

- C_{AL} est la concentration dans le cœur de la phase liquide.

Ces expressions traduisent les résistances locales au transfert dans les films gaz et liquide.

On suppose que les deux films, d'épaisseurs δ_L et δ_G, sont immobiles et que le régime est permanent, c'est-à-dire sans accumulation de matière dans les films. Dans ces conditions, le flux molaire est identique dans les deux phases et peut s'exprimer sous des formes équivalentes :

$$N_A = k_L(C_{Li} - C_L) = \frac{k_G}{RT}(P_A - P_{Ai}) = k_G(C_G - C_{Gi}) \quad (6)$$

Avec :

- k_L, k_G : coefficients de transfert de matière dans les films côté liquide et côté gaz (m s^{-1});
- N_A : flux de matière par unité de surface (mol /m^2s ou kg/ m^2 s);
- R : constante des gaz parfaits ;
- T : température absolue ;
- C_L, C_G : concentrations moyennes du soluté dans la phase gazeuse et la phase liquide (mol /m^3 ou kg/ m^3);
- P_A : pression partielle du soluté dans la phase gazeuse (Pa) ;
- C_{Li}, C_{Gi}, P_{Ai} : concentrations ou pression partielle à l'interface.

Ces relations traduisent l'égalité du flux dans les deux films en régime permanent et l'équivalence entre les expressions en pression et en concentration.

4.3.3 Expression en fonction des coefficients globaux (flux surfacique)

En éliminant les grandeurs interfaciales P_{Ai} et C_{Ai}, on obtient une expression globale du flux en fonction des forces motrices mesurables.

- **en termes de pression partielle :**

$$N_A = K_G(P_A - P_A^*) \quad (7)$$

- **en termes de concentration :**

$$N_A = K_L(C_{AL}^* - C_{AL}) = K_G(C_{AG} - C_{AG}^*) \quad (8)$$

Où :

- P_A^*est la pression en équilibre avec C_{AL},

- C_A^*est la concentration en équilibre avec P_A,
- K_G et K_L sont les coefficients globaux de transfert (m s^{-1}),

Avec

$$C_{AL}^* H_e = C_{AG} \quad (9)$$

$$C_{AG}^* = H_e C_{AL} \quad (10)$$

Les coefficients globaux et locaux sont reliés par les relations de résistances en série :

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H_e}{k_L} \quad (11)$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H_e k_G} \quad (12)$$

4.3.4 Expression du flux volumique (prise en compte de l'aire interfaciale)

Lorsque l'on exprime le flux par unité de volume de réacteur, on introduit l'aire interfaciale spécifique a.

- côté gaz :

$$N_A = a\, k_G (P_A - P_{Ai}) \quad (13)$$

- côté liquide :

$$N_A = a\, k_L (C_{Ai} - C_{AL}) \quad (14)$$

- en termes globaux :

$$N_A = a\, K_G (P_A - P_A^*) = a\, K_L (C_{AL}^* - C_{AL}) \quad (15)$$

Le terme a représente l'aire interfaciale par unité de volume de réacteur et permet de passer du flux surfacique au flux volumique.

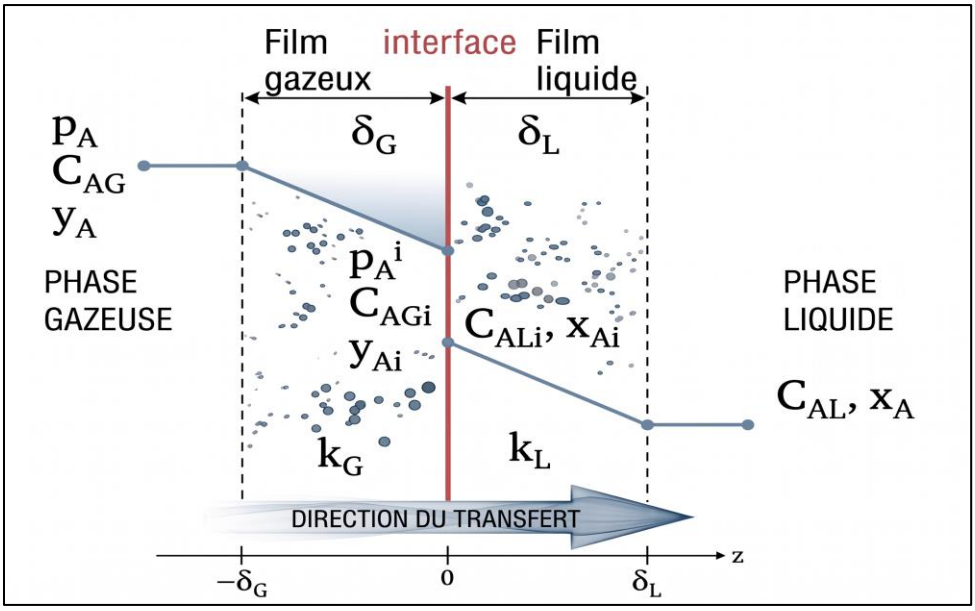

Figure I.4 : Profil des concentrations du soluté dans les deux phases selon la théorie du double film lors d'une absorption physique.

5. Transfert sans réaction chimique

Dans le cas où aucun réactif n'est présent dans la phase liquide, le transfert du constituant **A** s'effectue sans transformation chimique.

Le mécanisme est alors purement diffusif et le flux molaire est uniquement gouverné par les résistances physiques dans les films gaz et liquide, telles que décrites par la théorie du double film. Dans ces conditions, il n'existe aucune consommation de *A* dans la phase liquide et les grandeurs interfaciales sont uniquement fixées par l'équilibre thermodynamique.

Le flux molaire s'exprime directement en fonction des forces motrices globales.

En termes de concentration, on obtient :

$$\boldsymbol{N_A = K_L(C^*_{AL} - C_{AL}) = K_G(C_{AG} - C^*_{AG})} \quad (8)$$

En termes de pression partielle :

$$\boldsymbol{N_A = K_G(P_A - P^*_A)} \quad (7)$$

Ce cas constitue une **situation de référence fondamentale**, permettant :

- de caractériser les performances hydrodynamiques du contacteur ;

- de déterminer expérimentalement les coefficients globaux de transfert ;
- d'évaluer, par comparaison, l'influence ultérieure de la réaction chimique sur le transfert de matière.

Dans de nombreux procédés industriels, le constituant transféré est cependant consommé par une réaction chimique dans la phase liquide.

La présence de cette réaction modifie profondément les profils de concentration, la force motrice du transfert et, par conséquent, la valeur du flux molaire.

Il est donc nécessaire d'étudier le cas du transfert de matière avec réaction chimique dans le film, qui fait l'objet du paragraphe suivant.

6. Introduction de la réaction chimique dans le film liquide

Lorsque le constituant A transféré réagit chimiquement dans la phase liquide, le mécanisme de transfert est profondément modifié.

La consommation de **A** dans le film liquide réduit sa concentration interfaciale, ce qui augmente la force motrice du transfert et entraîne une accélération du flux molaire.

Pour une réaction de type :

$$\boldsymbol{A + \nu B \rightarrow Produits}$$

Le bilan local dans le film liquide s'écrit sous la forme d'une équation diffusion–réaction:

$$\boldsymbol{D_{AL}\frac{d^2C_A}{dx^2} = r_A} \qquad (16)$$

Et, bien sûr

$$\boldsymbol{D_{BL}\frac{d^2C_B}{dx^2} = br_B} \qquad (17)$$

Où $\boldsymbol{r_A = f(C_A, C_B, k)}$

Où :

- $\boldsymbol{D_{AL}}$ est le coefficient de diffusion de A,
- $\boldsymbol{D_{BL}}$ est le coefficient de diffusion de B,

6.1. Cinétique de la réaction dans le film liquide

Pour une réaction chimique du second ordre se produisant dans la phase liquide, la vitesse de réaction s'écrit : $\boldsymbol{r_A = kC_AC_B}$ (18)

Où $\boldsymbol{k}$ est la constante cinétique de la réaction, et $\boldsymbol{C_A}$ *et* $\boldsymbol{C_B}$ les concentrations des réactifs A et B. Lorsque le réactif B est présent en large excès dans la phase liquide, sa concentration peut être considérée constante et égale à sa valeur dans le liquide massif, soit :

$$\boldsymbol{C_B \approx C_{B,b}}$$

Dans ce cas, la cinétique peut être assimilée à une réaction de **pseudo-premier ordre** par rapport au constituant A, et la vitesse de réaction devient :

$$\boldsymbol{r_A = k_1 C_A} \quad \text{Avec} \quad \boldsymbol{k_1 = k C_{B,b}}$$

6.2. Equation diffusion–réaction dans le film

En tenant compte simultanément du transfert diffusif et de la réaction chimique dans le film liquide, le bilan local de matière conduit à l'équation différentielle suivante :

$$\boldsymbol{\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{k_1}{D_A} C_A = 0} \qquad (19)$$

où :

- $\boldsymbol{D_A}$ est le coefficient de diffusion du constituant Adans la phase liquide,
- $\boldsymbol{x}$ est la coordonnée spatiale normale à l'interface.

Cette équation décrit le couplage entre la diffusion et la réaction chimique dans le film liquide et constitue la base de l'analyse des régimes réactionnels étudiés par la suite.

6.3. Solution analytique et profils de concentration

La solution générale de cette équation différentielle est donnée par:

$$\boldsymbol{C_A(x) = M_1 e^{\rho x} + M_2 e^{-\rho x}} \qquad (20)$$

Avec $\boldsymbol{\rho = \sqrt{\frac{k_1}{D_A}}}$

où $\boldsymbol{M_1}$ et $\boldsymbol{M_2}$ sont des constantes déterminées à partir des conditions aux limites.

Les conditions aux limites sont :

- à l'interface gaz–liquide ($\boldsymbol{x = 0}$) :

$\boldsymbol{C_A = C_{Ai}}$

- à la limite du film liquide ($\boldsymbol{x = \delta_L}$) :

$\boldsymbol{C_A = C_{AL}}$

Les profils de concentration obtenus traduisent l'influence du couplage entre la diffusion et la réaction chimique dans le film liquide.

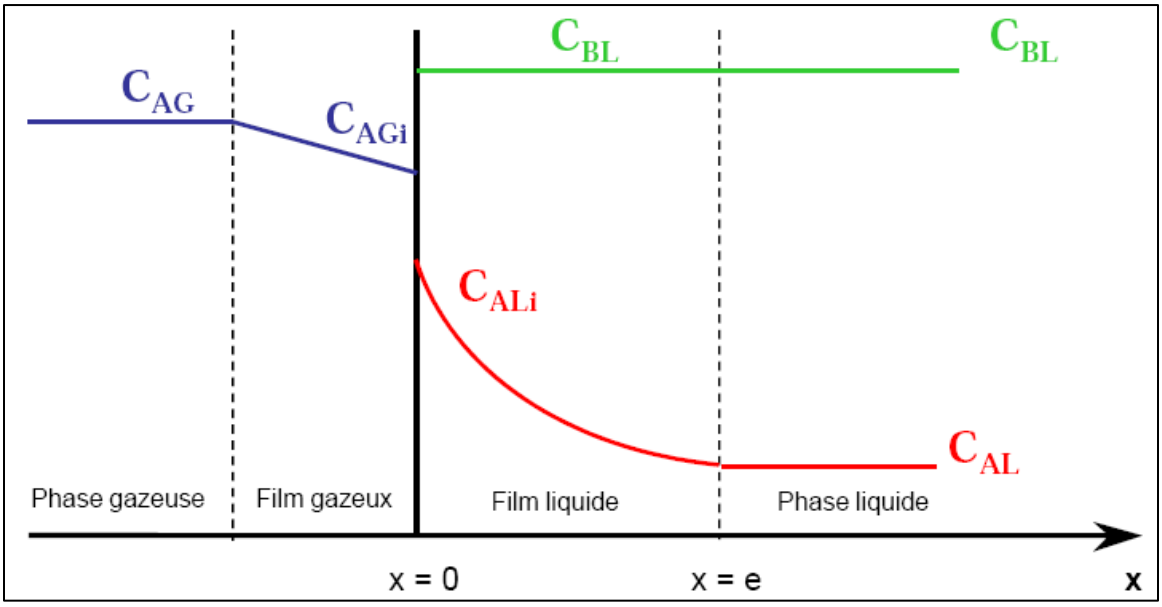

Figure I.5 : Profils de concentration dans le film liquide dans le cas d'une absorption suivie d'une réaction chimique de 1er ordre ou pseudo 1er ordre : $\boldsymbol{r_A = k_1 C_A}$

7. Nombre de Hatta et interprétation physique

7.1. Définition du nombre de Hatta

Le **nombre de Hatta** est un nombre sans dimension qui permet de caractériser l'importance relative de la réaction chimique par rapport au transfert diffusif dans le film liquide.

Dans le cas d'une réaction de pseudo-premier ordre se produisant dans le film liquide, le nombre de Hatta est défini par :

$$Ha = \frac{\sqrt{k_1 D_{AL}}}{k_L} = \sqrt{\frac{k_1}{D_{AL}}}\,\delta_L \qquad (21)$$

Ou, de manière équivalente

$$Ha = \rho \delta_L \qquad (22)$$

$$\text{Avec } \rho = \sqrt{\frac{k_1}{D_{AL}}} \qquad (23)$$

où :

- δ_L est l'épaisseur du film liquide,
- k_1 est la constante cinétique de la réaction de pseudo-premier ordre,
- D_{AL} est le coefficient de diffusion du constituant A dans la phase liquide.

Le nombre de Hatta compare :

Le temps caractéristique de diffusion du constituant A à travers le film liquide au temps caractéristique de réaction chimique dans ce même film.

Il permet ainsi d'identifier le régime de fonctionnement du système transfert–réaction.

Il représente le rapport entre :

- la vitesse maximale de réaction dans le film,
- la vitesse maximale de diffusion dans le film.

Physiquement :

- Ha≪1 : diffusion dominante
- Ha≫1 : réaction dominante

7.2. Interprétation des régimes réactionnels

Selon la valeur du nombre de Hatta, différents régimes peuvent être distingués :

➢ **Régime lent ($H_a < 0,3$)**

La réaction chimique est négligeable devant la diffusion. Le transfert de matière est essentiellement gouverné par les résistances physiques.

- Réaction principalement dans le cœur du liquide
- Profil linéaire dans le film
- Facteur d'accélération : $E \approx 1$

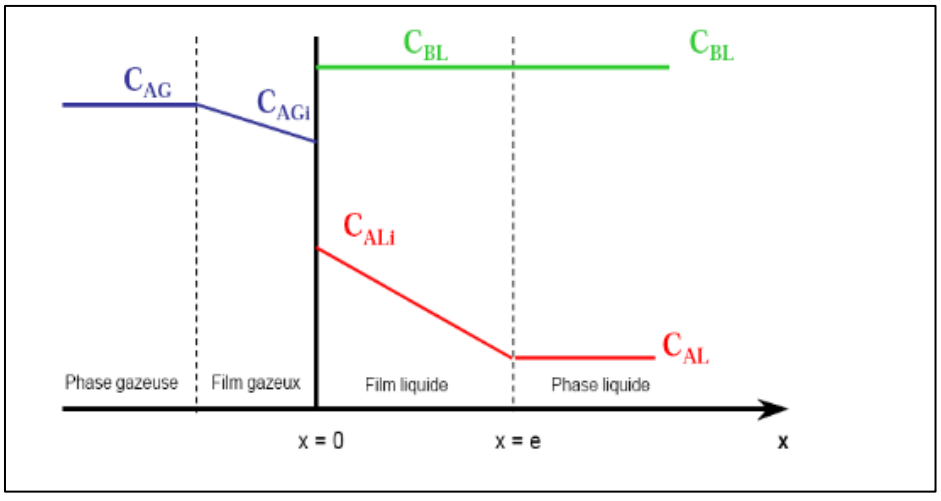

Figure I.6: Profils de concentration dans le cas d'absorption avec réaction chimique en Régime lente : $H_a < 0,3$

➢ **Régime modérément rapide ($0,3 < H_a < 3$)**

La réaction et la diffusion ont des vitesses comparables. Le couplage transfert–réaction influence significativement le flux molaire.

- Réaction partielle dans le film
- Profils courbes
- Facteur : $$\boldsymbol{E = \frac{H_a}{\tanh(H_a)}} \quad (25)$$

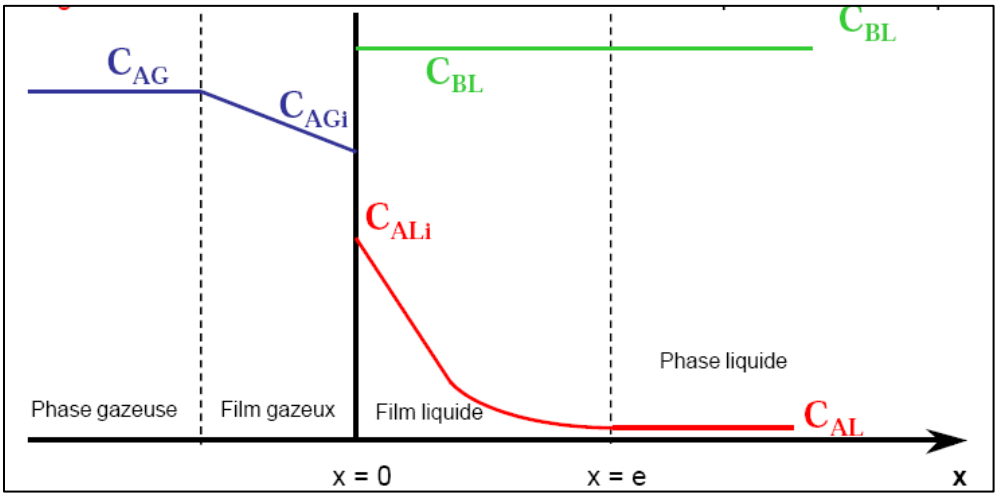

Figure I.7 : Profils de concentration dans le cas d'absorption avec réaction lente dans le film et modérément rapide au sein du liquide

➢ **Régime rapide ($H_a > 3$)**

La réaction est très rapide par rapport à la diffusion. Le constituant A est consommé principalement à proximité de l'interface.

- Réaction totale dans le film
- $\boldsymbol{C_{AL} \approx 0}$
- Facteur : $\boldsymbol{H_a \approx E}$

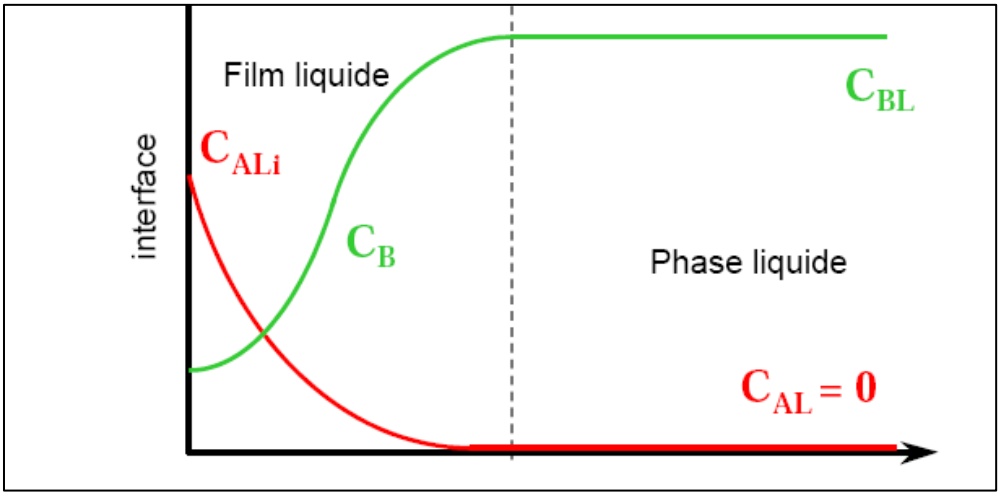

Figure I.8 : Profils de concentration dans le cas de réactions rapide dans le film

➢ **Régime instantané ($H_a \gg 10$)**

La réaction est quasi immédiate. La zone réactionnelle est localisée dans une région très mince du film liquide.

- Réaction sur un plan $x = x_p$
- Les réactifs ne coexistent pas
- Facteur limite : Le facteur d'accélération est égal au facteur d'accélérations instantanées E_i

$$E_\infty = E_i = 1 + \frac{D_B C_{B,b}}{\nu_B D_A C_{Ai}} \quad (26)$$

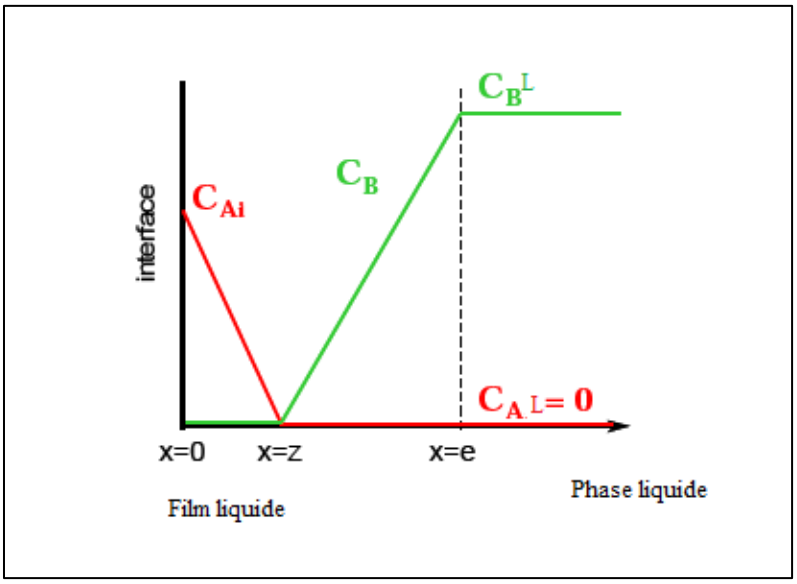

Figure I.9 : Le profil de concentration pour une réaction instantanée sur un plan de réaction

7.3. Aide à la décision pour le choix du réacteur

Afin d'assister à la phase de conception, le tableau de synthèse ci-après établit une corrélation directe entre le régime réactionnel identifié et le type de contacteur préconisé pour optimiser le transfert de matière :

Le choix du solvant est une étape déterminante pour l'efficacité du transfert de matière et la performance globale du réacteur. Le tableau suivant synthétise les caractéristiques physico-chimiques et opérationnelles des solvants les plus couramment utilisés dans l'industrie pharmaceutique afin d'orienter le dimensionnement :

Tableau I.1 : Guide de sélection du réacteur basé sur le nombre de Hatta (Ha)

Valeur de Ha	Régime	Caractéristiques	Contacteur recommandé
$H_a < 0,3$	**Lent**	Réaction dans le cœur liquide	Colonne à bulles
$0,3 < H_a < 3$	**Modéré**	Influence transfert/réaction	Cuve agitée mécaniquement
$H_a > 3$	**Rapide**	Réaction dans le film liquide	Colonne à garnissage

7.4. Données pratiques pour le dimensionnement

Le choix du solvant est une étape déterminante pour l'efficacité du transfert de matière et la performance globale du réacteur. Le tableau suivant synthétise les caractéristiques physico-chimiques et opérationnelles des solvants les plus couramment utilisés dans l'industrie pharmaceutique afin d'orienter le dimensionnement :

Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimiques et opérationnelles des solvants courants en industrie pharmaceutique

Solvant	Constante de Henry (He)	Application type	Facilité de récupération
Eau	Élevée	Absorption acide/base simple	Très facile
Solutions d'Amines	Modérée	Absorption (CO_2 / H_2S)	Complexe (thermique)
Solvants Organiques	Faible	Hydrogénation / Oxydation	Variable

8. Facteur d'accélération et diagramme de Van Krevelen

Le facteur d'accélération ($\boldsymbol{E}$) exprime le gain de vitesse induit par la réaction chimique. Il est défini par le rapport des flux avec et sans réaction :

$$\boldsymbol{E = \frac{N_A^{`}\,(avec\ réaction)}{N_A\,(sans\ réaction)}} \qquad (27)$$

Pour les réactions d'ordre global 2, on utilise le diagramme de Van Krevelen et Hoftijzer qui établit une relation entre trois paramètres fondamentaux : $\boldsymbol{E, H_a, E_i}$ (facteur d'accélération limite).

- **Interprétation :** Pour une réaction de pseudo-premier ordre rapide ($Ha > 3$), on observe généralement que $\boldsymbol{H_a \approx E}$.
- **Vitesse volumique globale :** Elle se calcule par la relation :

$$\boldsymbol{r_{app} = E \cdot k_L \cdot a \cdot C_{Ai}}$$

Note : *Assurez-vous de vérifier la valeur du nombre de Hatta avant de dimensionner tout réacteur, afin de garantir que le régime cinétique correspond bien au modèle de pseudo-premier ordre requis.*

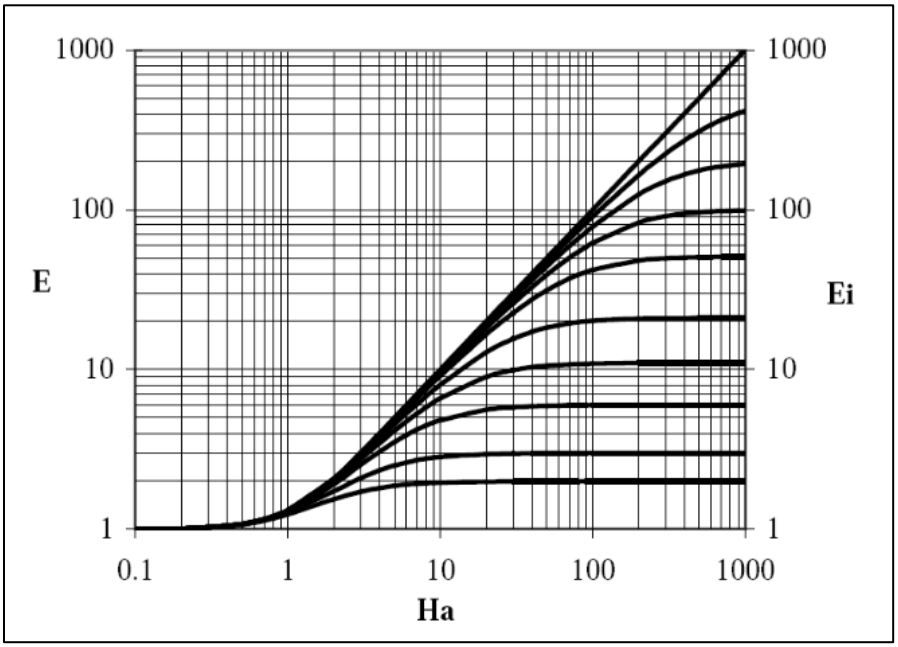

Figure I.10 : Abaque de Van Krevelen & Hoftijzer pour une réaction de pseudo premier Ordre.

9. Introduction au calcul des réacteurs biphasiques

Le dimensionnement des réacteurs fluide–fluide repose sur l'écriture des bilans de matière appliqués aux constituants transférés entre phases. Dans ces systèmes, le transfert de matière interfacial constitue le terme clé reliant les deux phases. Ce terme s'exprime sous forme volumique à partir du flux surfacique : **Terme de transfert volumique =** $\boldsymbol{\grave{N}_A\, a\, V}$

Où :

- $\boldsymbol{\grave{N}_A}$: flux molaire interfacial surfacique ($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
- $\boldsymbol{a}$: aire interfaciale spécifique ($m^2 \cdot m^{-3}$)

- $\boldsymbol{V}$: volume du réacteur (m^3)

Le produit $\boldsymbol{a\, k_L}$ ou $\boldsymbol{a\, k_G}$ est appelé coefficient volumique de transfert, car il tient compte simultanément :

- de la cinétique diffusives locale
- et de la surface de contact réelle entre phases

Ces termes apparaissent directement dans les bilans macroscopiques des réacteurs.

9.1. Principe du bilan de matière

Dans un réacteur diphasique, le transfert d'un constituant entre phases se traduit macroscopiquement par une variation de débit molaire. Le bilan global sur le constituant A s'écrit :

Entrée − Sortie = Transfert interfacial

Par exemple pour une phase donnée :

$$\grave{N}_A\, a\, V = F_{A,s} - F_{A,e} \tag{28}$$

Cette relation établit le lien entre les variables mesurables (débits et concentrations) et le phénomène physique microscopique (diffusion interfaciale).

9.2. Formulation selon le type de réacteur

1) Réacteur batch

Dans un système fermé sans écoulement :

$$\grave{N}_A\, a\, V = \frac{dn_A}{dt} \tag{29}$$

La variation temporelle du nombre de moles est donc directement gouvernée par le flux interfacial.

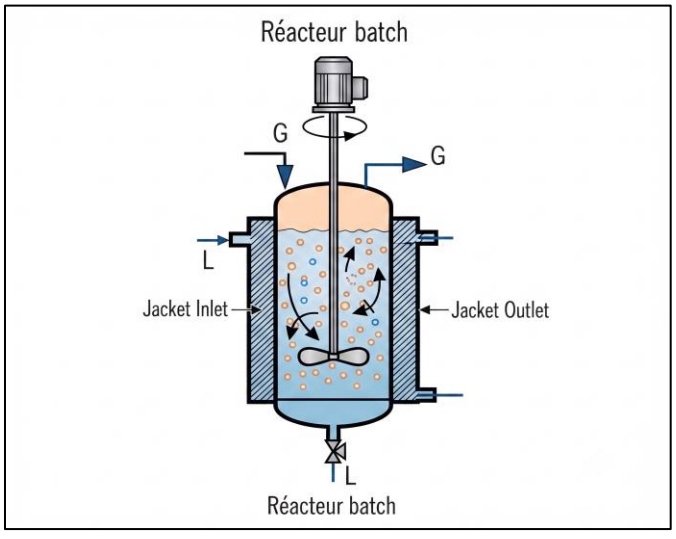

Figure I.11 : Schéma d'un réacteur discontinu (Batch)

2) Réacteur piston (écoulement tubulaire)

Le bilan local le long de l'axe du réacteur s'écrit :

$$\grave{N}_A \, S \, V = \frac{dF_A}{dz} \tag{30}$$

Où S est la section du réacteur.

Cette équation différentielle permet de déterminer l'évolution de la conversion le long du réacteur.

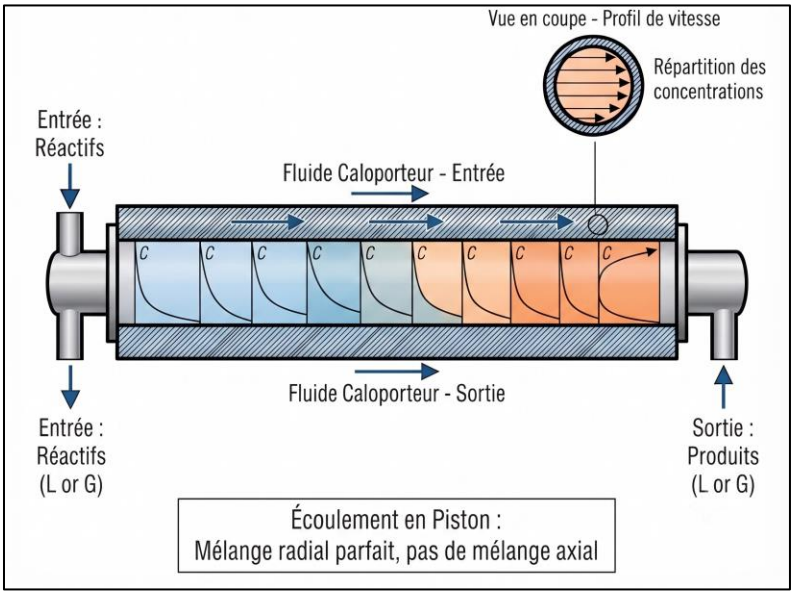

Figure I.12 : Schéma d'un réacteur à écoulement piston (PFR)

3) Réacteur parfaitement agité continu (CSTR)

Le bilan stationnaire donne :

$$\grave{N}_A \, a \, V = F_{A,s} - F_{A,e} \tag{31}$$

Le terme interfacial joue ici le rôle d'une vitesse volumique globale de transfert.

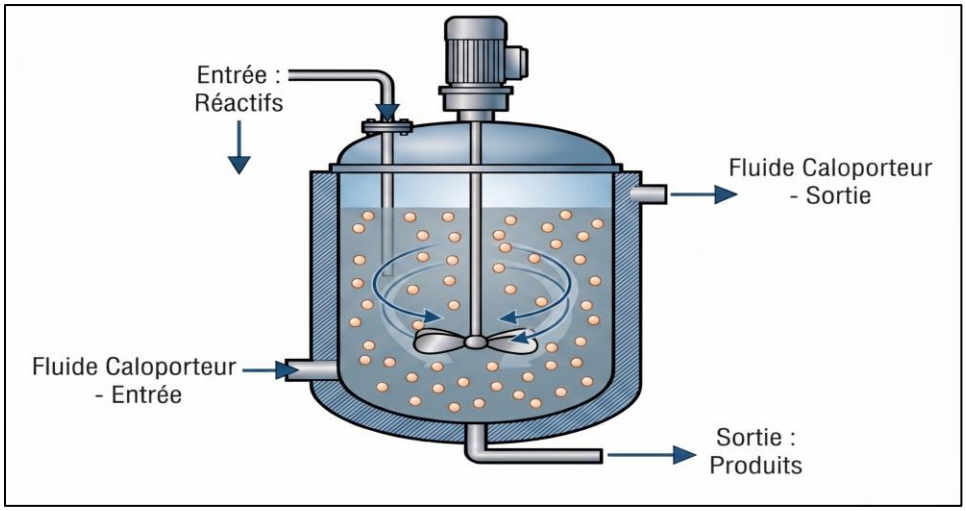

Figure I.13: Schéma d'un réacteur parfaitement agité continu (RPAC / CSTR)

9.3. Signification physique du terme volumique

Le terme $\grave{N}_A\, a$ constitue la grandeur fondamentale utilisée dans le calcul des réacteurs diphasiques. Il représente l'intensité du transfert par unité de volume et joue un rôle analogue à une vitesse volumique de réaction dans les systèmes homogènes.

Son importance provient du fait qu'il intègre simultanément :

- les propriétés de diffusion,
- les caractéristiques hydrodynamiques,
- la surface réelle de contact entre phases.

9.4. Objectif du dimensionnement

Le dimensionnement d'un réacteur fluide–fluide consiste à déterminer une grandeur inconnue à partir de données opératoires connues. Deux cas principaux se présentent :

1. Volume inconnu

Les compositions d'entrée et de sortie étant données :

(x_{1e}, x_{1s}) ou (y_{1e}, y_{1s})

On cherche :

V_R =?

2. Composition de sortie inconnue

Si le volume du réacteur est imposé :

V_R Donné $\Rightarrow x_{1s}$ ou y_{1s} =?

Pour résoudre ces problèmes, on établit systématiquement :

- un **bilan global**,
- un **bilan partiel** sur le constituant transféré.

Ces relations permettent de relier les paramètres opératoires aux performances du réacteur et constituent la base de tout calcul de conception.

10. Conclusion

Le transfert de matière avec réaction chimique dans les systèmes fluide–fluide constitue un problème fondamental du génie des procédés. L'analyse par le modèle du double film, l'introduction du nombre de Hatta et du facteur d'accélération permettent de classer les régimes cinétiques et de guider le choix du contacteur et des conditions opératoires. Ces bases théoriques sont indispensables pour le dimensionnement rationnel des réacteurs biphasiques étudiés au chapitre suivant.

Applications et exercices résolus

Problème 1 : Détermination du régime réactionnel basé sur le nombre de Hatta

Données :

- Réaction d'absorption du CO_2 dans une solution d'amine
- k_1 = 0.5 s−1
- D_A=2×10^{-9} m^2/s
- k_L=1×10^{-4} m/s

Objectifs :

1. Calculer le nombre de Hatta Ha
2. Déterminer le régime réactionnel (lent, modéré, rapide)
3. Estimer le facteur d'accélération E si possible

Solution :

Étape 1 : Calcul de *Ha*

$$Ha = \frac{\sqrt{k_1 \times D_A}}{k_L} = \frac{\sqrt{0.5 \times 2 \times 10^{-9}}}{1 \times 10^{-4}}$$

$$\boldsymbol{Ha = 0.316}$$

Étape 2 : Détermination du régime

Puisque 0.3<*Ha*<3 → **Régime modérément rapide**

Étape 3 : Calcul de *E*

$$E \approx \frac{Ha}{\tanh Ha}$$

$$E \approx \frac{0.316}{\tanh 0.316} \approx 1.04$$

Problème 2 : Comparaison de deux réacteurs (Batch vs CSTR)

Données :

- Réaction : $\boldsymbol{A(g) + 2B(l) \rightarrow produits}$
- *Ha*=4 (réaction rapide)
- $k_L a = 0.02\, s^{-1}$
- $C_{Ai} = 0.1\, mol/L$
- $V_L = 1\, m^3$ (volume de la phase liquide)
- $A_{interface} = 100\, m^2$ (surface interfaciale)

Objectifs :

1. Calculer le facteur d'accélération $\boldsymbol{E}$
2. Calculer le taux de consommation de **B** dans :
    - Un réacteur Batch après **10** minutes
    - Un réacteur CSTR à concentration **constante**

Solution :

Étape 1 : Calcul de *E*

Pour une réaction rapide (*Ha*>3) :

E ≈ Ha = 4

Étape 2 : Calcul du flux *NA*

$\boldsymbol{N_A = k_L a \cdot E \cdot C_{Ai}} = 0.02 \times 4 \times 0.1 = 0.008\, mol/(L \cdot s)$

Étape 3 : Réacteur Batch

Taux de consommation de B :

$\boldsymbol{\frac{dC_A}{dt} = 2 \times N_A} = 2 \times 0.008 = 0.16\ \mathrm{mol/(L \cdot s)}$

Après 600 secondes (10 minutes) :

$\Delta C_B = 0.016 \times 600 = 9.6 mol/L$

Étape 4 : Réacteur CSTR

Bilan de matière :

$$F_{A,S} = F_{A,e} - 2N_A \times V_L$$

(Nécessite le débit d'entrée $F_{A,e}$ pour calcul numérique)

Problème 3 : Calcul du flux N_A dans un réacteur d'absorption avec réaction chimique

Contexte applicatif (industrie pharmaceutique) :

Dans l'industrie pharmaceutique, les réacteurs gaz-liquide sont utilisés pour :

- L'hydrogénation catalytique de composés pharmaceutiques
- L'oxydation de milieux organiques avec de l'oxygène
- L'absorption de CO_2 dans les procédés de biosynthèse

Données :

- Réaction : $A(g) + \nu B(l) \rightarrow$ **produits**

  (Exemple : hydrogénation d'un composé organique avec H_2 gazeux)
- $\nu = 2$
- $k_1 = 10\ s^{-1}$ (réaction de pseudo-premier ordre)
- $D_A = 5\times10^{-9} m^2/s$
- $k_L = 2\times10^{-4}$ m/s
- $C_{Ai} = 0.08 mol/L = 80 mol/m^3$
- $a = 50\ m^2/m^3$ (surface interfaciale spécifique)
- $\delta_L = 0.1mm = 10^{-4} m$

Solution :

Étape 1 : Calcul du nombre de Hatta *Ha*

$$Ha = \frac{\sqrt{k_1 \times D_A}}{k_L} = \frac{\sqrt{10\times5\times10^{-9}}}{2\times10^{-4}} = 3.54$$

Analyse : $Ha > 3 \rightarrow$ **Système de réaction rapide**, la réaction se produit entièrement dans le film liquide.

Étape 2 : Calcul du facteur d'accélération *E*

Pour une réaction rapide ($Ha > 3$) :

$E \approx Ha = 3.54$

Étape 3 : Calcul du flux spécifique (par unité de surface) *NA*

$N_A = k_L a \cdot E \cdot C_{Ai} = (2 \times 10^{-4}) \times 3.54 \times 80 = 0.05664\ mol/(m^2 \cdot s)$

Étape 4 : Calcul du flux volumique (par unité de volume de réacteur) *NA·a*

$N_{A,Vol} = N_A a = 50 \times 0.05664 = 2.832\ mol/(m^3 \cdot s)$

- **Interprétation physique des résultats :**

1. *Ha* = 3.54

- Signifie que la **vitesse de réaction ≈ 3.5 fois la vitesse de diffusion**
- La réaction se produit **à l'intérieur du film liquide** (A n'atteint pas le cœur liquide)

2. *E* = 3.54

- La réaction chimique **accélère le transfert de 3.54 fois** par rapport à l'absorption physique seule
- Important pour **augmenter la productivité du réacteur**

3. N_A= 0.05664 mol/(m²·s)

- Chaque mètre carré de surface interfaciale transfère **0.05664 mole de A par seconde**
- Pour un réacteur de 1 m^3avec 50 m^2 de surface :

Taux de transfert=2.832mol/s≈170mol/minute → **Productivité élevée**

Exercice supplémentaire pour les étudiants (à résoudre en classe) :

Nouvelles données :

Même système, mais :

- k_1=0.1s^{-1} (réaction plus lente)
- C_{Ai}=0.12 mol/L
- a = 30 m^2/m^3

Objectifs :

1. Calculer le nouveau *Ha*
2. Déterminer le régime réactionnel (lent/modéré/rapide)
3. Calculer *E* et *NA*
4. Comparer les résultats avec l'exemple précédent

Résumé du cours

Paramètre	Signification physique	Importance dans la conception pharmaceutique
Ha	Rapport vitesse de réaction/vitesse de diffusion	Détermine où se produit la réaction (dans le film ou dans le cœur liquide)
E	Facteur d'accélération dû à la réaction	Augmente la productivité du réacteur, réduit le volume requis
NA	Taux de transfert de matière à travers l'interface	Essentiel pour calculer le temps de réaction et le volume du réacteur
a	Surface interfaciale spécifique	Contrôlée par le type d'agitateur ou de colonne utilisé

Guide des Unités (Standard SI)

Pour éviter les erreurs de calcul, utilisez systématiquement les unités suivantes :

Paramètre	Symbole	Unité SI
Flux molaire	N_A	$mol.m^{-1}.S^{-1}$
Coefficient de transfert	k_L	$m.S^{-1}$
Diffusivité	D_{AL}	$m^2.S^{-1}$
Constante cinétique	k_1	S^{-1}
Aire interfaciale sp.	a	m^2m^{-3}

CHAPITRE II

Réacteurs fluide-solide catalytique

Objectifs principaux du chapitre :

- Modéliser les phénomènes de diffusion intra-particulaire et le nombre de Thièle.
- Évaluer l'efficacité interne et externe à l'aide des critères de Weisz-Prater et Mears.
- Concevoir thermiquement des réacteurs industriels à lit fixe et à lit fluidisé.

CHAPITRE II : Réacteurs fluide-solide catalytique

CHAPITRE II : Réacteurs fluide–solide catalytique	**27**
1. Introduction	**28**
2. Diffusion intra-particulaire	**29**
2.1. Généralités	29
2.2. Modèle réaction–diffusion dans la particule	30
2.3. Nombre de Thièle et facteur d'efficacité	30
3. Efficacité et transfert de matière externe	**32**
3.1. Transfert externe autour d'un grain de catalyseur	32
3.2. Effet du diamètre du grain de catalyseur	33
3.3. Corrélations de transfert externe	33
4. Influence de la diffusion interne sur la réaction (Critère de Weisz-Prater)	**34**
5. Influence du transfert de matière externe sur la réaction (Critère de Mears)	**34**
6. Réacteurs à lit fixe et à lit fluidisé	**35**
6.1. Réacteurs à lit fixe et conception thermique	36
6.2. Réacteurs à lit fluidisé	38
7. Conclusion	**39**
ANNEXE : Méthodologie de dimensionnement d'un réacteur à lit fixe	**40**
A.1. Stratégie de dimensionnement d'un réacteur catalytique à lit fixe	40
A.2. Exemple résolu : Production de formaldéhyde	40

1. Introduction

L'industrie chimique repose fortement sur les réactions de synthèse. La catalyse hétérogène est largement préféré car un catalyseur solide se sépare facilement des produits fluides, ce qui réduit les coûts de production et offre d'excellentes sélectivités.

Il existe un grand nombre de types de catalyseurs : ils peuvent être massifs ou supportés. Pour les catalyseurs supportés (par exemple sur alumine ou TiO_2), on pourra selon le type de régime réactionnel utiliser des imprégnations "en coquille d'œuf" (en surface) ou dans la masse. Comme illustré sur la photographie suivante, on peut également utiliser des formes et des tailles variées de grains de catalyseur (billes, cylindres, anneaux, trilobes...), selon l'application industrielle et les contraintes hydrodynamiques concernées.



Figure II.1 : Diverses formes de grains de catalyseur

Quelle que soit la forme ou la structure choisie, afin qu'une réaction catalysée par un solide ait lieu, le processus complet au sein du grain se décompose classiquement en sept étapes consécutives :

1. Transport externe du réactif depuis la phase fluide vers la surface du grain de catalyseur.
2. Diffusion interne du réactif à l'intérieur des pores du catalyseur.
3. Adsorption du réactif sur un site actif de la surface.
4. Réaction chimique en surface.
5. Désorption des produits formés.
6. Diffusion interne des produits vers l'extérieur du pore.
7. Transport externe des produits loin du grain de catalyseur.

La vitesse globale de la réaction est imposée par l'étape (ou les étapes) la plus lente.

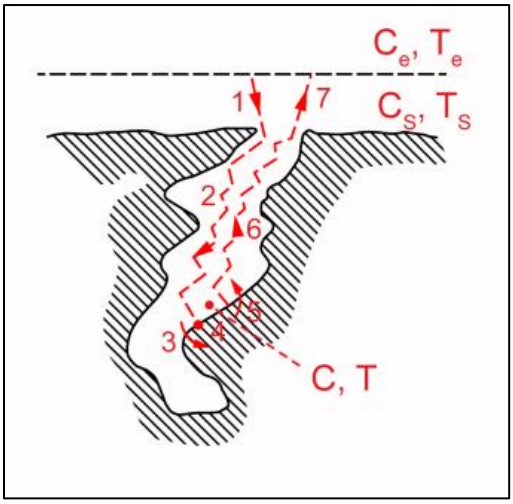

Figure II.2 : Sept étapes lors d'une réaction catalysée par un solide.

Dans ce chapitre, nous mettrons l'accent sur les phénomènes de diffusion intraparticulaire et de transfert externe, ainsi que sur les outils d'analyse tels que le nombre de Thiele, le facteur d'efficacité, ainsi que les critères de Weisz–Prater et de Mears. L'étude se terminera par une présentation des principales technologies industrielles de réacteurs à catalyseur solide, notamment les réacteurs à lit fixe et à lit fluidisé.

2. Diffusion intra-particulaire (Nombre de Thièle ; Efficacité)

2.1. Généralités

Dans un catalyseur poreux, les réactifs ne réagissent pas uniquement à la surface externe du grain, mais doivent d'abord diffuser à travers le réseau poreux interne pour atteindre les sites actifs répartis dans le volume du solide. Ce phénomène est appelé diffusion intra particulaire ou diffusion interne.

Il constitue souvent une étape déterminante lorsque les particules catalytiques sont relativement grandes ou lorsque la réaction chimique est rapide.

Le flux de matière à l'intérieur du grain est généralement décrit par la loi de Fick :

$$\boldsymbol{N_A = - D_e \nabla C_A} \qquad (1)$$

Où :

- $\boldsymbol{N_A}$ est le flux molaire du constituant (A),
- $\boldsymbol{D_e}$ est la diffusivité effective dans le poreux,
- $\boldsymbol{C_A}$ est la concentration du réactif à l'intérieur du grain.

La diffusivité effective tient compte de la porosité et de la tortuosité du matériau poreux. Dans une approximation courante, elle peut s'écrire :

$$\boldsymbol{D_e = \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} D} \quad (2)$$

Avec :

$\boldsymbol{\varepsilon_p}$: Porosité interne du grain,

$\boldsymbol{\tau_p}$: Tortuosité des pores,

$\boldsymbol{D}$: Diffusivité moléculaire ou diffusivité de Knudsen selon le régime de diffusion.

2.2. Modèle réaction–diffusion dans la particule

Dans le cas d'une réaction isotherme de premier ordre se déroulant dans un grain poreux, le bilan matière local conduit à une équation de diffusion–réaction. Pour une géométrie plane simplifiée, cette équation s'écrit :

$$\boldsymbol{D_e \frac{d^2 C_A}{dz^2} = k C_A} \quad (3)$$

Cette équation traduit le couplage entre : la **diffusion interne**, qui tend à alimenter le grain en réactif, et la **réaction chimique**, qui consomme le réactif au fur et à mesure de sa pénétration dans le solide.

2.3. Nombre de Thièle et facteur d'efficacité

A. Définition du module de Thièle (ϕ)

Le nombre de Thièle est un nombre adimensionnel fondamental qui compare la vitesse de la réaction chimique à la vitesse de diffusion interne dans une particule catalytique.

Pour une réaction de premier ordre, il s'écrit sous une forme générale qui dépend de la géométrie du grain :

- Pour une particule de forme f**euillet plan :** $\boldsymbol{\emptyset = L\sqrt{\frac{k}{D_e}}}$
- Pour une particule **sphérique :** $\boldsymbol{\emptyset = R_p\sqrt{\frac{k}{D_e}}}$

Avec :

- L ou R_p : longueur caractéristique ou rayon de la particule.
- k : constante cinétique apparente.
- D_e : diffusivité effective du réactif dans le solide poreux.

B. Facteur d'efficacité interne ($\boldsymbol{\eta}$)

Le facteur d'efficacité exprime le rapport entre la vitesse réelle de réaction dans la particule et la vitesse théorique qu'on obtiendrait si toute la particule était à la concentration de surface (c'est-à-dire sans aucune limitation diffusionnelle).

$$\boldsymbol{\eta = \frac{\text{vitesse réelle}}{\text{vitesse sans limitation diffusionnelle}}}$$

Les expressions mathématiques de ce facteur varient selon la géométrie du catalyseur :

- Pour une particule **plane** : $\boldsymbol{\eta = \frac{\tanh \emptyset}{\emptyset}}$
- Pour une particule **sphérique homogène** : $\eta = \frac{3}{\emptyset}\left(\coth \emptyset - \frac{1}{\emptyset}\right)$

C. Interprétation physique et régimes réactionnels

Le nombre de Thièle et le facteur d'efficacité jouent, pour les systèmes fluide-solide, un rôle analogue à celui du nombre de Hatta dans les systèmes gaz-liquide. Ils permettent d'évaluer l'importance des limitations diffusionnelles internes et de distinguer trois régimes principaux :

- **Régime chimique ($\emptyset < 0.3$):** La réaction est très lente devant la diffusion, qui n'influence pratiquement pas le processus. Le grain de catalyseur est pleinement utilisé ($\eta \approx 1$) et le profil de concentration y est uniforme.
- **Régime intermédiaire :** La diffusion et la réaction ont des vitesses comparables et interviennent simultanément pour limiter le processus global.
- **Régime diffusionnel ($\emptyset \ll 1$) :** La diffusion interne devient le phénomène limitant et contrôle la vitesse apparente. Seule une zone très proche de la surfa participe effectivement à la réaction ($\eta \ll 1$, avec $\eta \propto \frac{1}{\emptyset}$).

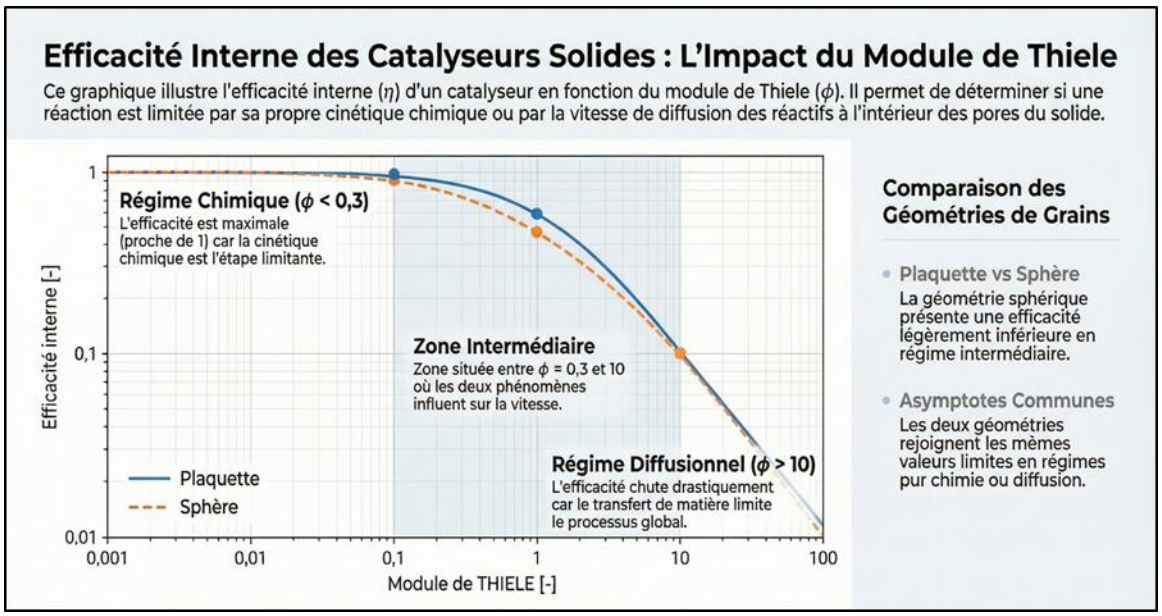

Figure II.3 : facteur d'efficacité interne pour une plaquette ou un grain de catalyseur isotherme

3. Efficacité et transfert de matière externe

3.1. Transfert externe autour d'un grain de catalyseur

Avant même de diffuser dans les pores du catalyseur, le réactif doit franchir une couche limite fluide entourant la particule. Ce phénomène correspond au **transfert de matière externe**. Le flux molaire échangé entre le fluide et la surface du grain s'écrit généralement:

$$N_A = k_c\left(C_{A,b} - C_{A,s}\right) \quad (4)$$

Avec:

- k_c : coefficient de transfert externe de matière,
- $C_{A,b}$: concentration dans le fluide en vrac,
- $C_{A,s}$: concentration à la surface externe du catalyseur.

Lorsque ce transfert est lent, il peut limiter l'alimentation de la particule en réactif et réduire la vitesse globale observée.

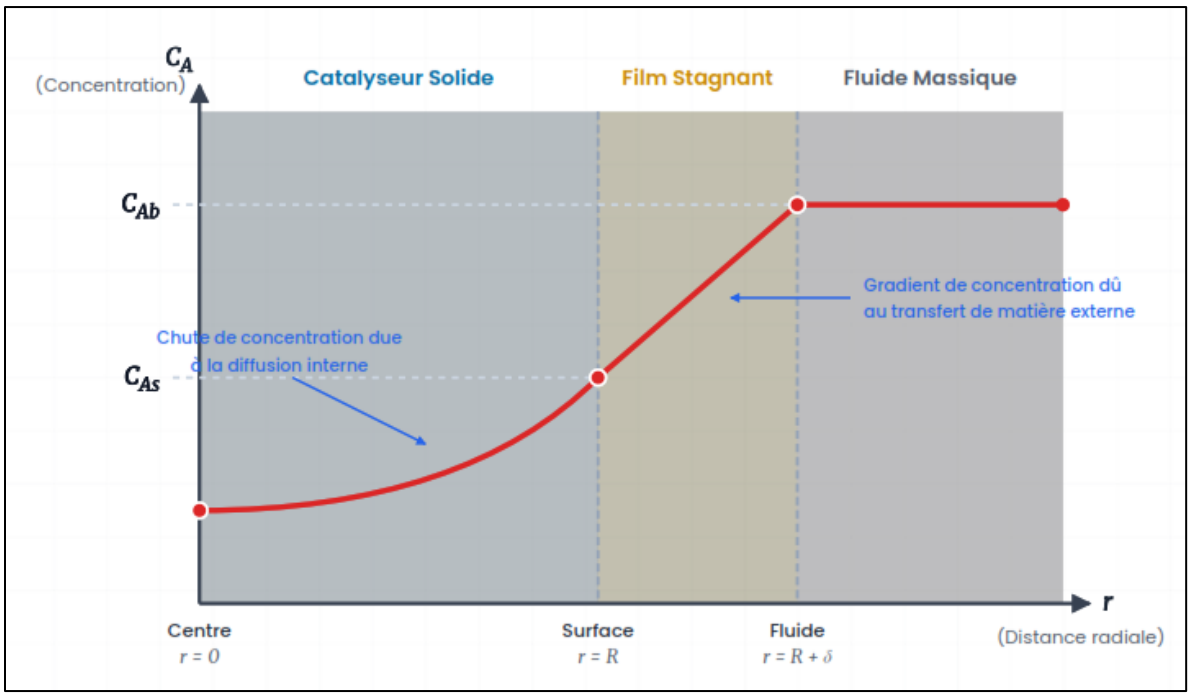

Figure II.4: Profil de concentration du réactif A au voisinage d'une particule de catalyseur.

3.2. Effet du diamètre du grain de catalyseur

Le diamètre des particules catalytiques joue un rôle fondamental dans les phénomènes de transfert

- **si le diamètre diminue**, la distance de diffusion interne devient plus faible, ce qui améliore l'efficacité interne ;
- en revanche, des particules trop petites peuvent provoquer des pertes de charge importantes dans un lit fixe ;
- **si le diamètre augmente**, les limitations internes deviennent plus marquées, surtout pour les réactions rapides.

Ainsi, le choix de la taille des grains catalytiques résulte d'un compromis entre :

- efficacité réactionnelle,
- pertes de charge,
- facilité de mise en œuvre du réacteur.

3.3. Corrélations de transfert externe

Le coefficient de transfert de matière externe peut être estimé à l'aide de corrélations adimensionnelles. Pour un lit fixe, on utilise fréquemment une relation de type Ranz-Levenspiel :

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D} = 2 + 1.8 . R_e^{1/2} . Sc^{1/3} \qquad (5)$$

Avec :

- $\boldsymbol{Sh}$: nombre de Sherwood,
- $\boldsymbol{R_e}$: nombre de Reynolds,
- $\boldsymbol{Sc}$: nombre de Schmidt,
- $\boldsymbol{d_p}$: diamètre de particule,
- $\boldsymbol{D}$: diffusivité moléculaire dans le fluide.

Cette relation permet d'évaluer la vitesse d'échange entre le fluide et la surface externe du grain.

4. Influence de la diffusion interne sur la réaction (Critère de Weisz-Prater)

Afin de vérifier expérimentalement si la réaction est limitée par la diffusion interne, on utilise le critère de Weisz–Prater. Ce critère repose sur la vitesse observée de réaction et s'écrit sous la forme:

$$\boldsymbol{C_{WP} = \frac{r_{obs} R_p^2}{D_e\, C_{A,s}}} \quad (6)$$

Ou encore, selon certaines présentations :

$$\boldsymbol{C_{WP} = \eta \phi^2} \quad (7)$$

Ce critère permet de diagnostiquer l'existence de gradients internes de concentration :

- Si $\boldsymbol{C_{WP} \ll 1}$, les limitations internes sont négligeables ;
- Si $\boldsymbol{C_{WP} \gtrsim 1}$, la diffusion interne influence significativement la vitesse ;
- Si $\boldsymbol{C_{WP} \gg 1}$, la réaction est fortement limitée par la diffusion dans la particule.

Ce critère est particulièrement utile en pratique, car tous les termes qui le composent peuvent être obtenus à partir de données expérimentales.

5. Influence du transfert de matière externe sur la réaction (Critère de Mears)

Le critère de Mears permet d'évaluer si le transfert de matière externe entre le fluide en vrac et la surface du catalyseur peut être négligé (limite la réaction). Il s'écrit classiquement

$$\boldsymbol{M = \frac{-r_{obs} R_p \rho_b n}{k_c\, C_{A,b}} < 0.15} \quad (8)$$

Si cette condition est respectée, le transfert externe est rapide et n'est pas limitant.

Dans cette expression :

$\boldsymbol{r_{obs}}$: est la vitesse observée de réaction,

$\boldsymbol{R_p}$: est le rayon de la particule,

$\boldsymbol{\rho_b}$: est la densité apparente du lit,

$\boldsymbol{n}$: est l'ordre de la réaction,

$\boldsymbol{k_c}$: est le coefficient de transfert externe,

$\boldsymbol{C_{A,b}}$: est la concentration du réactif dans le fluide en vrac.

Le critère de Mears constitue ainsi un outil rapide de vérification avant d'interpréter une cinétique expérimentale comme une cinétique intrinsèque.

Voici un comparatif concis pour distinguer ces deux critères essentiels en catalyse hétérogène:

Tableau II.1 : Tableau Comparatif pour le Diagnostic des Limitations (Interne vs Externe)

Caractéristique	Critère de Weisz-Prater	Critère de Mears
Type de limitation	Diffusion **Interne** (dans les pores)	Transfert de matière **Externe** (film)
Localisation	À l'intérieur des pores du grain	Autour du grain (Couche limite / Film)
Objectif	Évaluer si la réaction est ralentie à l'intérieur du grain.	Évaluer si le transport vers la surface du grain est limitant.
Formule simplifiée	$\boldsymbol{C_{WP} = \eta\phi^2 = \frac{r_{obs} R_p^2}{D_e\, C_{A,s}}}$	$\boldsymbol{M = \frac{-r_{obs} R_p \rho_b n}{k_c\, C_{A,b}}}$
Seuil d'influence	**<0.3** : Limitations négligeables (Régime chimique)	**<0.15** : Transfert externe négligeable
Paramètres clés	Porosité (ϵp), Tortuosité (τp), Diffusivité effective (De)	Vitesse du fluide (u), Nombres de Reynolds (Re) et Schmidt (Sc), Coefficient kc

6. Réacteurs à lit fixe et à lit fluidisé

La mise en œuvre des réactions à catalyse hétérogène à l'échelle industrielle nécessite des équipements spécifiques adaptés à la nature du fluide, du solide et aux contraintes thermiques. La figure ci-contre montre les différents grands types de réacteurs à catalyseur solide.

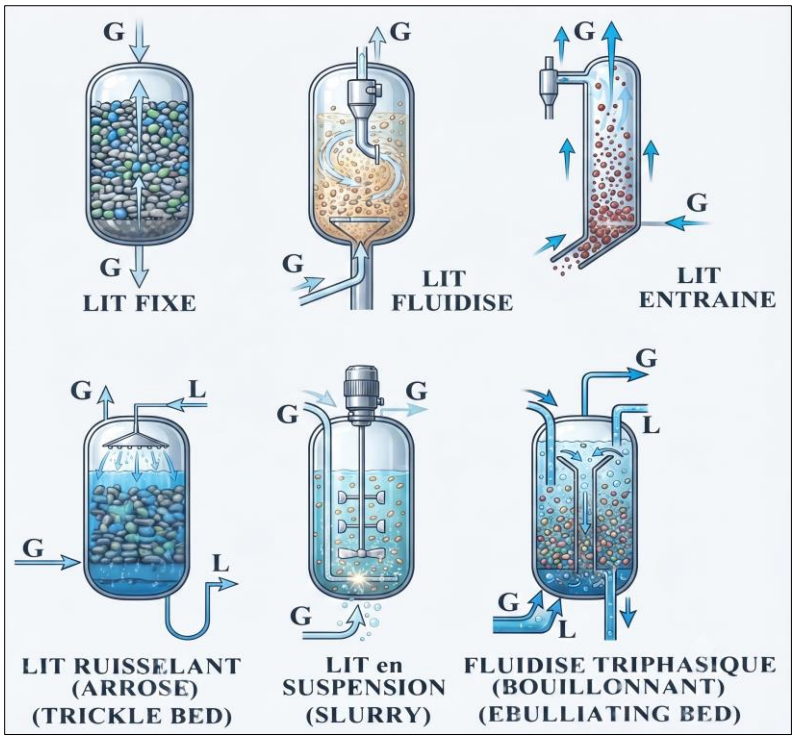

Figure II.5: Différents types de réacteurs à catalyseur solide

6.1. Réacteurs à lit fixe et conception thermique

Les réacteurs à lit fixe figurent parmi les technologies les plus utilisées en catalyse hétérogène industrielle. Ils reposent sur un empilement immobile de particules catalytiques, au sein duquel un ou plusieurs fluides percolent. Largement employés dans le raffinage, les réactions d'hydrogénation, d'oxydation, de méthanation et la synthèse chimique, ces réacteurs se caractérisent par une disposition fixe des grains catalytiques traversés par un écoulement fluide.

a) **Dimensionnement et Bilan thermique :**

Pour éviter les points chauds dans les lits fixes, on utilise souvent des réacteurs multitubulaires. Le transfert de chaleur s'effectue à travers la paroi du tube.

La figure suivante montre différents arrangements de lit fixe avec échangeur(s) thermique(s).

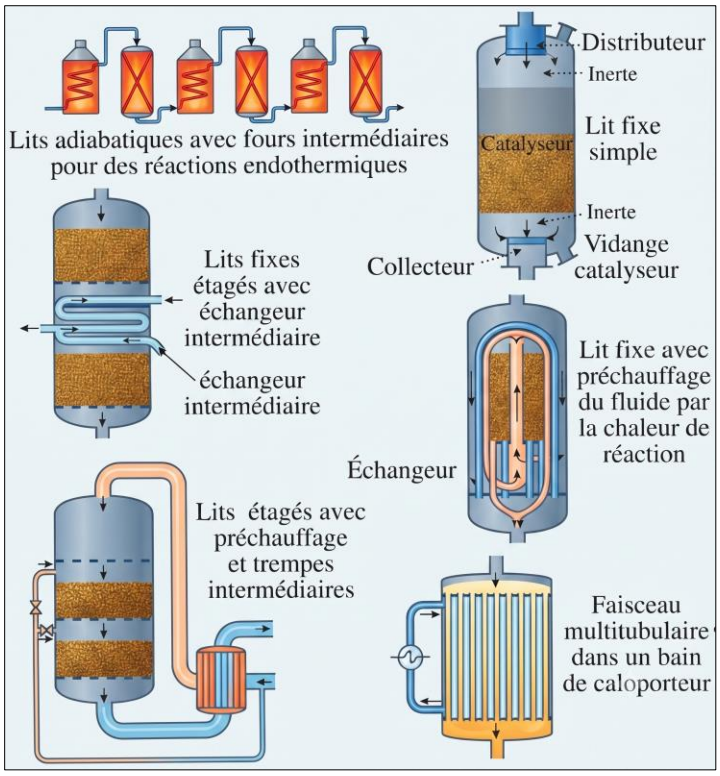

Figure II.6: Réacteurs catalytiques à lit fixe

Comme l'illustre le schéma ci-dessus, le diamètre des tubes ($\boldsymbol{d_t}$) doit être rigoureusement calculé pour assurer un bon transfert thermique vers la paroi (à température $\boldsymbol{T_w}$). Il est déterminé par le bilan thermique à la température maximale ($\boldsymbol{T_{max}}$) :

$$\boldsymbol{d_t = \frac{4h_w.(T_{max}-T_p)}{(1-\varepsilon_{lit})\eta_s.r_s.(-\Delta_R H)}} \quad (9)$$

Il faut ensuite calculer le nombre de tubes ($\boldsymbol{n_t}$) et la longueur ($\boldsymbol{L_R}$) pour respecter la perte de charge maximale ($\boldsymbol{\Delta P_{max}}$) et intégrer simultanément les profils de concentration et de température.

b) Caractéristiques principales :

Les principaux avantages du lit fixe sont :

- Simplicité de conception et d'exploitation ;
- Bonne conversion pour les réactions de type piston ;
- Facilité de séparation entre le fluide et le catalyseur ;

Cependant, cette technologie présente aussi certaines limites :

- Pertes de charge parfois importantes ;
- Gradients de température pour les réactions fortement exothermiques ;
- Limitations diffusionnelles possibles si les particules sont trop grosses.

6.2. Réacteurs à lit fluidisé

Dans un réacteur à lit fluidisé, le catalyseur, sous forme de poudre fine, est maintenu en suspension par la circulation ascendante d'un fluide. Lorsque la vitesse du fluide dépasse la vitesse minimale de fluidisation, le lit se comporte comme un milieu pseudo-fluide. Cette technologie est particulièrement utilisée pour les procédés nécessitant un excellent transfert thermique et un renouvellement fréquent du catalyseur, comme le craquage catalytique.

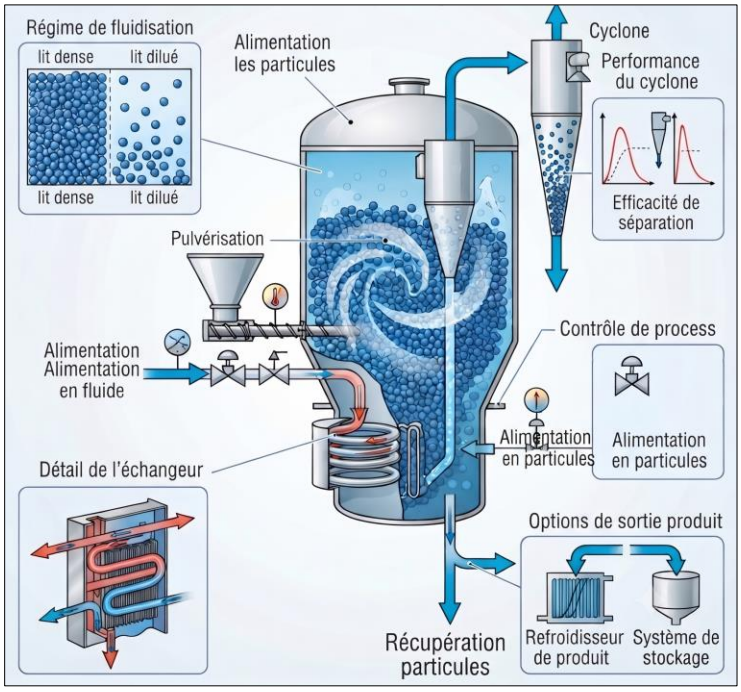

Figure II.7: Lit fluidisé et ses périphériques les plus courants

Dans certaines configurations, la vitesse du fluide est suffisamment élevée pour entraîner les particules hors du réacteur, comme illustré ci-dessus. Un dispositif de recirculation permet alors de régénérer le catalyseur, rapidement désactivé par le dépôt de coke, et de le réintroduire dans le réacteur. Le catalyseur joue ainsi un double rôle : agent catalytique et vecteur thermique, la chaleur dégagée lors de la régénération étant utilisée pour vaporiser la charge et fournir l'énergie nécessaire à la réaction endothermique.

Avantage :

- Excellent contrôle de la température (comportement isotherme) ;
- Possibilité de régénérer le catalyseur en continu.

Limite :

- Attrition du catalyseur ;
- Nécessité de séparateurs (cyclones) ;
- Mélange risquant de réduire la sélectivité.

7. Conclusion

L'étude des réacteurs fluide–solide catalytiques montre que la performance globale d'un catalyseur ne dépend pas uniquement de sa réactivité intrinsèque, mais également de sa capacité à être correctement alimenté en réactif. La diffusion intraparticulaire, le transfert de matière externe et les caractéristiques géométriques du grain peuvent modifier profondément la vitesse apparente de réaction.

Le nombre de **Thièle** et le **facteur d'efficacité** permettent de quantifier l'effet de **la diffusion interne**, tandis que les critères de **Weisz–Prater** et de **Mears** constituent des outils pratiques pour diagnostiquer l'existence de **limitations de transfert**. Enfin, le choix entre un réacteur à lit fixe et un réacteur à lit fluidisé doit être réalisé en fonction des exigences cinétiques, thermiques et hydrodynamiques du procédé. Ainsi, la compréhension conjointe de la cinétique et des phénomènes de transfert constitue une étape essentielle dans l'analyse, le choix et le dimensionnement des réacteurs catalytiques hétérogènes.

ANNEXE : Méthodologie de dimensionnement d'un réacteur à lit fixe

A.1. Stratégie de dimensionnement d'un réacteur catalytique à lit fixe

Les étapes clés:

Pour l'étude et la conception d'un réacteur industriel à lit fixe, une méthodologie systématique est adoptée afin de déterminer les caractéristiques géométriques et opératoires optimales.

Phase 1: Choix préliminaires

Étape 1: Détermination du réactif clé par comparaison du produit $\frac{D_j C_j}{\nu_j}$

Étape 2: Choix de l'objet catalytique (Viser un module de Thièle $\phi_s \approx 0.3$).

Phase 2: Dimensionnement géométrique

Étape 3: Pré-dimensionnement du volume du catalyseur (V_{cata}).

Étape 4: Détermination des dimensions géométriques (rapport $1 < \frac{L_R}{D_t} < 20$).

Phase 3: Vérifications physiques et thermiques

Étape 5: Vérification des résistances externes au transfert de masse et de chaleur.

Étape 6: Estimation de la perte de charge (ΔP)

Étape 7: Contrôle thermique et choix des tubes (Calcul du diamètre d_t).

Phase 4: Validation finale

Étape 8: Intégration numérique couplée des bilans de masse et de chaleur.

A.2. Exemple Résolu: Dimensionnement d'un réacteur de production de Formaldéhyde

Problème: On souhaite dimensionner un réacteur catalytique multitubulaire à lit fixe pour

L'oxydation du méthanol en formaldéhyde: $CH_3OH + 0.5\, O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$

Données opératoires et physico-chimiques:

Débit volumique du gaz $(Q) = 1 m^3/s$

Conversion visée (X) = 95% (0.95)

Chaleur de réaction $(\Delta_R H) = -159\,000\ J/mol$

Constante cinétique apparente $(k_v) = 10s^{-1}$

Diffusivité effective $(D_e) = 10^{-5}m^2/s$

Rayon de la particule catalytique $(R_p) = 2\ mm = 0.002\ m$

Vitesse de la réaction au point chaud $(r_s) = 30\ mol/(m^3_{cata} \cdot s)$

Porosité du lit $(\epsilon_{lit}) = 0.4$

Coefficient de transfert thermique à la paroi $(h_w) = 100\ W/(m^2 \cdot K)$

Température maximale admissible du catalyseur $(T_{max}) = 340°C$

Température du fluide caloporteur/paroi $(T_p) = 250°C$

Vitesse superficielle du gaz $(v_z) = 1\ m/s$

Calculs et Étapes de résolution

Étape 1 & 2: Choix du réactif et efficacité du catalyseur

Le méthanol est le réactif limitant. Évaluons d'abord la limitation diffusionnelle interne via le module de Thièle $(\emptyset_s)$ pour une particule sphérique :

$$\phi_s = R_p\sqrt{\frac{k_v}{D_e}} = 0.002 \times \sqrt{\frac{10}{10^{-5}}} = 0.002 \times 1000 = 2$$

Puisque $\emptyset_s > 1$ nous sommes en régime intermédiaire/diffusionnel. Le facteur d'efficacité (η_s) est estimé par :

$$\eta_s \approx \frac{1}{\phi_s} = \frac{1}{2} = 0.5$$

(Seuls 50 % du volume du catalyseur sont effectivement utilisés.)

Étape 3: Pré-dimensionnement du volume de catalyseur (V_{cata}).

En supposant un écoulement piston et une cinétique d'ordre 1, le volume catalytique nécessaire est:

$$V_{cata} = -\frac{Q}{\eta_s \cdot k_v} \cdot ln(1 - X)$$

$$V_{cata} = -\frac{1}{0.5 \times 10} \cdot ln(1 - 0.95) = -0.2 \times (-2.99) \approx 0.6\ m^3$$

Étape 4: Dimensions géométriques globales du réacteur

La section totale (A) du réacteur est déduite de la vitesse superficielle (v_s):

$$A = \frac{Q}{v_z} = \frac{1}{1} = 1\ m^2$$

La longueur du lit catalytique ($\boldsymbol{L_R}$) est donc:

$$L_R = \frac{V_{cata}}{A} = \frac{0.6}{1} = 0.6\ m$$

(***Remarque:*** *Les étapes 5 et 6 concernant la vérification de* $\Delta \boldsymbol{P}$ *et du transfert externe sont supposées validées par le choix de* $v_s = 1m/s$ *).*

Étape 7: Contrôle thermique et calcul du diamètre des tubes (d_t)

C'est l'étape la plus critique. Pour éviter l'emballement thermique (Hot Spot), on applique le bilan thermique en condition de température maximale $\left(\frac{dT}{dz} = 0\right)$:

$$d_t = \frac{4 \cdot h_w \cdot (T_{max} - T_p)}{(1-\epsilon_{lit}) \cdot \eta_s \cdot r_s \cdot (-\Delta_R H)}$$

En injectant les valeurs numériques:

$$d_t = \frac{4 \times 100 \times (340-250)}{(1-0.4) \times 0.5 \times 30 \times 159000}$$

$$d_t = \frac{400 \times 90}{0.6 \times 0.5 \times 30 \times 159000} = \frac{36000}{9 \times 159000} = \frac{36000}{1431000}$$

$$d_t \approx 0.0251\ m = 25.1\ mm$$

Étape 8: Configuration finale du réacteur multitubulaire

Pour obtenir la section totale $A = 1m^2$ avec des tubes de diamètre $d_t = 0.025$ m, le nombre de tubes (n_t) nécessaires est:

$$A = n_t \times \frac{\pi \cdot d_t^2}{4} \Rightarrow n_t = \frac{4 \cdot A}{\pi \cdot d_t^2}$$

$$n_t = \frac{4 \times 1}{3.14 \times (0.025)^2} = \frac{4}{0.00196} \approx 2037$$

$$\boldsymbol{n_t = 2037\ tubes}$$

Conclusion du dimensionnement

Pour produire du formaldéhyde avec une conversion de 95 % sans dégrader le catalyseur, le réacteur industriel devra être constitué de 2037 tubes d'une longueur de 0,6 m et d'un diamètre interne très fin de 25 mm. Ces tubes baigneront dans un fluide caloporteur maintenu à 250 °C.

CHAPITRE III

Réacteurs Fluide-Solide Non Catalytiques

Objectifs principaux du chapitre :

- Appliquer le modèle de la sphère à cœur rétrécissant (SCM) aux systèmes hétérogènes.
- Identifier les régimes limitants contrôlés par le film fluide, les cendres ou la réaction.
- Calculer le temps de conversion totale pour des particules de taille fixe ou variable.

CHAPITRE III : Réacteurs Fluide-Solide Non Catalytiques

CHAPITRE III : Réacteurs Fluide-Solide Non Catalytiques	**43**
1. Introduction et Enjeux Industriels	**44**
2. Classification Physico-Chimique des Systèmes	**45**
2.1. Systèmes à taille invariable (Volume externe constant)	45
2.2. Systèmes à taille variable (Volume changeant)	46
3. Le Modèle de la Sphère à Cœur Rétrécissant (Shrinking Core Model - SCM)	**46**
3.1. Mécanisme physique et hypothèses fondamentales	47
3.2. Définition mathématique du taux de conversion X_B	47
3.3. Les 5 étapes de transfert de matière et de réaction (Yagi et Kunii)	48
4. Analyse Mathématique des Régimes Limitants du SCM	**48**
4.1. Régime contrôlé par le transfert de matière externe (film fluide)	48
4.2. Régime contrôlé par la diffusion interne (couche de cendres)	49
4.3. Régime contrôlé par la réaction chimique intrinsèque	50
5. Cas Particulier des Systèmes à Taille Variable (Particules Rétrécissantes)	**51**
5.1. Régime chimique (Taille variable)	51
5.2. Régime de transfert externe (Taille variable)	52
6. Modélisation Cinétique sous Régime Mixte	**52**
6.1. Loi de l'additivité des temps caractéristiques de conversion complète ($\boldsymbol{\tau_{total}}$)	52
6.2. Équation cinétique générale $t = f(X_B)$	52
7. Outils de Diagnostic et Méthodologie de Dimensionnement	**53**
8. Conclusion	**54**
Exercice d'application : Modèle à Cœur Rétrécissant (SCM)	**55**
Corrigé Détaillé	56

1. Introduction et Enjeux Industriels

Dans les procédés industriels de transformation de la matière, les réactions hétérogènes fluide-solide non catalytiques occupent une place fondamentale. Contrairement à la catalyse hétérogène, le solide n'agit pas comme un simple support actif facilitant la réaction : il participe directement à la transformation et se consomme progressivement au cours du processus. Les produits issus de cette transformation peuvent être fluides (gazeux ou liquides), solides, ou coexister sous ces différentes phases.

La stœchiométrie générale de ce type de réaction s'écrit sous la forme suivante :

$$\boldsymbol{A_{\text{fluide}} + \nu B_{\text{solide}} \rightarrow \text{Produits}}$$

Où :

- $\boldsymbol{A}$ représente le réactif présent dans la phase fluide, avec une concentration globale dans le milieu notée $\boldsymbol{C_e}$.
- $\boldsymbol{B}$ est le réactif solide consommable, caractérisé par sa masse volumique molaire ρ_m (définie par la relation : $\boldsymbol{\rho_m = \frac{\rho_B}{M_B}}$, où $\boldsymbol{\rho_B}$ est la masse volumique massique du solide et $\boldsymbol{M_B}$ sa masse molaire).
- $\boldsymbol{\nu}$ désigne le coefficient stœchiométrique d'utilisation du solide $\boldsymbol{B}$ par mole de réactif $\boldsymbol{A}$ en phase fluide.

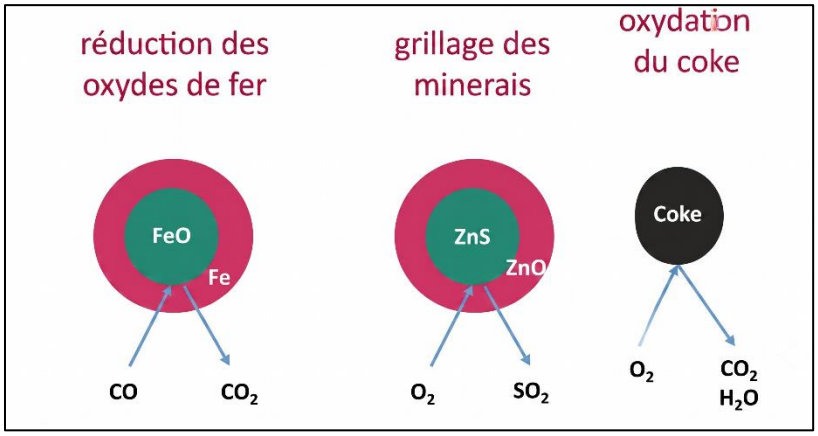

Figure III.1: Exemples de réactions hétérogènes à solide consommable

Plusieurs procédés d'importance économique et industrielle reposent sur ce formalisme cinétique. Parmi les exemples les plus notables, on peut citer :

- **La calcination des carbonates :**

$$CaCO_{3(solide)} \rightarrow CaO_{(solide)} + CO_{2(gaz)}$$

- **La combustion et la gazéification du charbon :**

$$C_{(solide)} + O_{2(gaz)} \rightarrow CO_{2(gaz)}$$

$$C_{(solide)} + H_2O_{(gaz)} \rightarrow CO_{(gaz)} + H_{2(gaz)}$$

- **Le grillage des sulfures métalliques (minerais) :**

$$2ZnS_{(solide)} + 3O_{2(gaz)} \rightarrow 2ZnO_{(solide)} + 2SO_{2(gaz)}$$

- **La réduction des oxydes de fer :**

$$Fe_2O_{3(solide)} + 3CO_{(gaz)} \rightarrow 2Fe_{(solide)} + 3CO_{2(gaz)}$$

➢ ***Structure et Progression du Chapitre***

Pour aborder méthodologiquement ces concepts, ce chapitre est structuré de manière progressive : après une classification physique et morphologique des systèmes, nous exposerons le modèle standard à cœur rétrécissant et ses différents régimes limitants. Nous analyserons ensuite le cas des particules à taille variable et la modélisation sous régime mixte, pour finir par la mise à disposition d'outils d'ingénierie indispensables pour le diagnostic et le dimensionnement de ces réacteurs.

2. Classification Physico-Chimique des Systèmes

L'évolution morphologique et structurelle de la particule solide au cours de la réaction détermine le modèle physique à appliquer. On distingue deux grandes catégories de systèmes :

2.1.Systèmes à taille invariable (Volume externe constant)

Dans ce type de configuration, la particule solide conserve ses dimensions géométriques initiales et son rayon externe ($\boldsymbol{R_0}$ = constante) du début à la fin de la réaction.

Cette invariance dimensionnelle s'explique généralement par deux facteurs :

- Le produit de la réaction se présente sous la forme d'un solide poreux et rigide qui reste adhérant à la surface du cœur réactif. Cette enveloppe protectrice est appelée la couche de cendres (ash layer).

- Le solide de départ contient une proportion importante d'impuretés inertes qui maintiennent la structure squelettique initiale de la particule après la consommation du réactif ***B***.

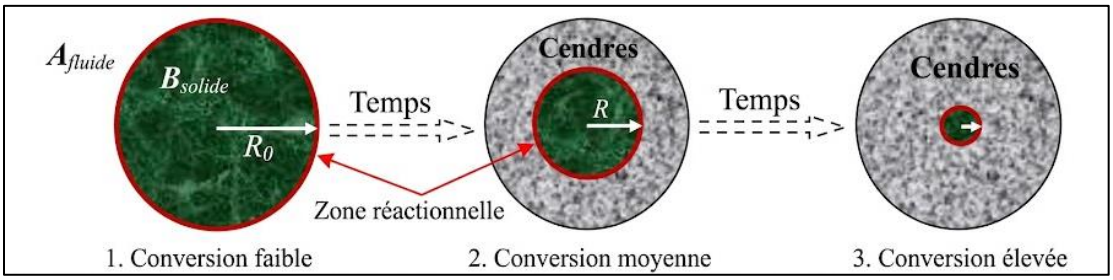

Figure III.2: Modèle de conversion d'un grain non-poreux à taille invariable (Cœur rétrécissant)

2.2.Systèmes à taille variable (Volume changeant)

Dans ces systèmes, le diamètre externe de la particule solide diminue continuellement au cours de la réaction, jusqu'à sa disparition totale si le solide est chimiquement pur.

Ce phénomène se produit lorsque :

- Les produits de la réaction sont entièrement fluides (gazeux ou solubles) et quittent immédiatement la particule.
- La couche de cendres formée est instable, fragile ou s'effrite instantanément sous l'effet des forces hydrodynamiques du milieu (flaking ash).

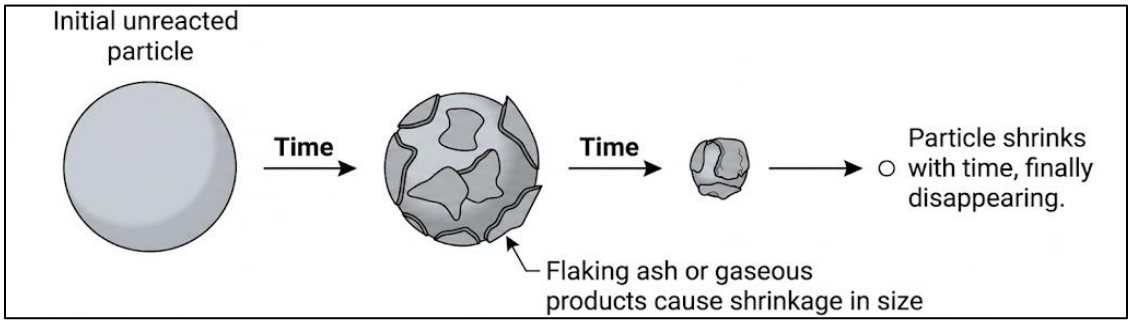

Figure III.3: Modèle de conversion d'un grain à taille variable (Grain rétrécissant)

3. Le Modèle de la Sphère à Cœur Rétrécissant (Shrinking Core Model - SCM)

Le modèle à cœur rétrécissant (SCM) constitue le modèle standard le plus rigoureux et le plus utilisé pour décrire la cinétique de conversion des grains solides non poreux ou peu poreux.

3.1.Mécanisme physique et hypothèses fondamentales

Le modèle postule que la réaction chimique ne se déroule pas de manière volumique et homogène dans toute la particule, mais se localise exclusivement à une interface tridimensionnelle très mince, appelée ***le front de réaction***. Ce front progresse de la périphérie vers le centre géométrique de la particule.

À un instant donné t de la réaction, la particule sphérique est composée de deux zones distinctes :

- Le cœur non réagi : un noyau central constitué du réactif solide $\boldsymbol{B}$ intact, dont le rayon dynamique est noté $\boldsymbol{R_c}$ ($\boldsymbol{R_c}$ variant de $\boldsymbol{R_0}$ à 0).
- La couche de cendres : une enveloppe externe poreuse comprise entre les rayons $\boldsymbol{R_c}$ et $\boldsymbol{R_0}$, à travers laquelle le réactif fluide $\boldsymbol{A}$ doit diffuser pour atteindre la zone réactionnelle.

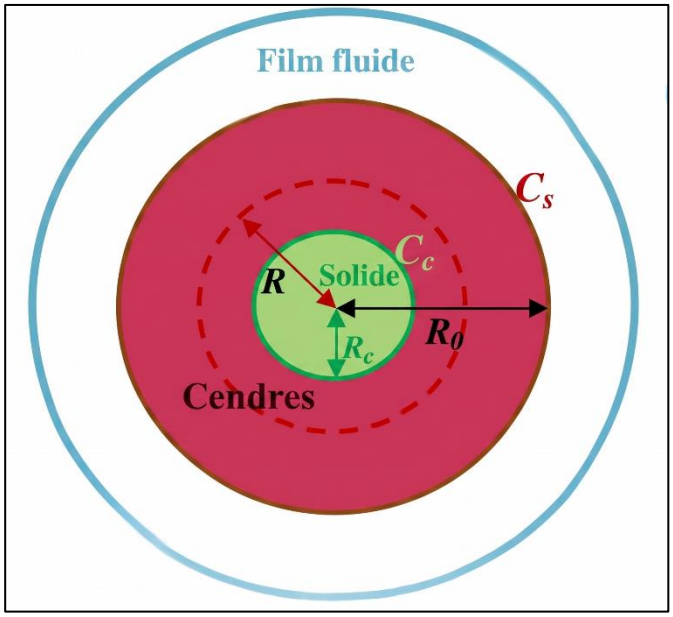

Figure III.4 : Représentation détaillée des paramètres physiques du modèle SCM

3.2.Définition mathématique du taux de conversion X_B

Le taux de conversion globale du solide $\boldsymbol{B}$, noté $\boldsymbol{X_B}$, représente la fraction de solide consommée à l'instant t. Il est directement couplé à la géométrie de la particule et au rayon du cœur non réagi $\boldsymbol{R_c}$ par les relations suivantes :

$$\boldsymbol{X_B = 1 - \left(\frac{R_c}{R_0}\right)^3} \quad (1)$$

Ce qui permet d'exprimer le rapport des rayons sous la forme :

$$\boldsymbol{\frac{R_c}{R_0} = (1 - X_B)^{1/3}} \quad (2)$$

3.3.Les 5 étapes de transfert de matière et de réaction (Yagi et Kunii)

La transformation globale implique une succession d'étapes de transport physique et de réaction chimique montées en série :

1. **Diffusion externe** du réactif fluide *A* à travers le film de fluide stagnant qui enveloppe la particule réactive.
2. **Diffusion interne** (intraparticulaire) de $\boldsymbol{A}$ à travers les pores de la couche de cendres jusqu'au front de réaction situé au rayon $\boldsymbol{R_c}$.
3. **Réaction chimique intrinsèque** à la surface du cœur entre le fluide *A* et le solide $\boldsymbol{B}$.
4. **Diffusion interne des produits** fluides formés à travers la couche de cendres vers l'extérieur.
5. **Transfert externe des produits** fluides à travers le film fluide vers le sein de la phase fluide globale.

Chacune de ces étapes s'effectue à une vitesse propre. L'étape présentant la résistance la plus élevée détermine la cinétique globale du procédé et en définit le régime limitant.

4. Analyse Mathématique des Régimes Limitants du SCM

Pour l'ingénieur, la modélisation consiste à établir la relation analytique liant le temps de réaction $\boldsymbol{t}$ nécessaire pour atteindre un taux de conversion $\boldsymbol{X_B}$ donné. Pour chaque régime limitant, on définit également un temps caractéristique de conversion complète, noté , correspondant au cas où $\boldsymbol{X_B = 1}$ (c'est-à-dire $\boldsymbol{R_c = 0}$).

4.1.Régime contrôlé par le transfert de matière externe (film fluide)

Dans ce régime, la résistance principale provient du film fluide limitrophe entourant la particule solide. La diffusion intraparticulaire à travers les cendres et la réaction chimique sont extrêmement rapides.

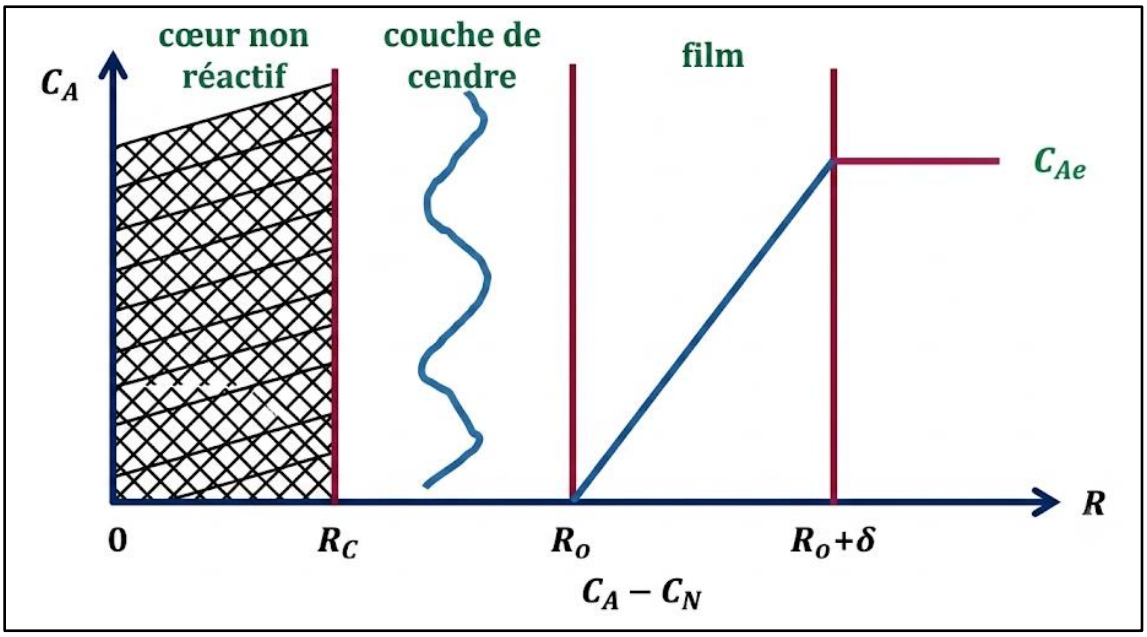

Figure III.5 : Profil de concentration du réactif A en régime limitant externe (Film fluide)

- **Équation cinétique temps-conversion :**

$$t = \tau_{ext} \cdot X_B \tag{3}$$

- **Temps caractéristique de conversion complète (τ_{ext})** :

$$\tau_{ext} = \frac{\rho_B \cdot R_0}{3 \cdot \nu \cdot M_B \cdot k_D \cdot C_e} \tag{4}$$

- **Propriété physique essentielle :**

Le temps de conversion t est strictement proportionnel au taux de conversion X_B. Graphiquement, la courbe $X_B = f(t)$ est une droite passant par l'origine. Le temps caractéristique τ_{ext} est directement propre au rayon initial de la particule (R_0^1).

4.2.Régime contrôlé par la diffusion interne (couche de cendres)

Ici, la résistance au transfert du réactif fluide A à travers la couche de cendres poreuses constitue l'étape la plus lente du processus global.

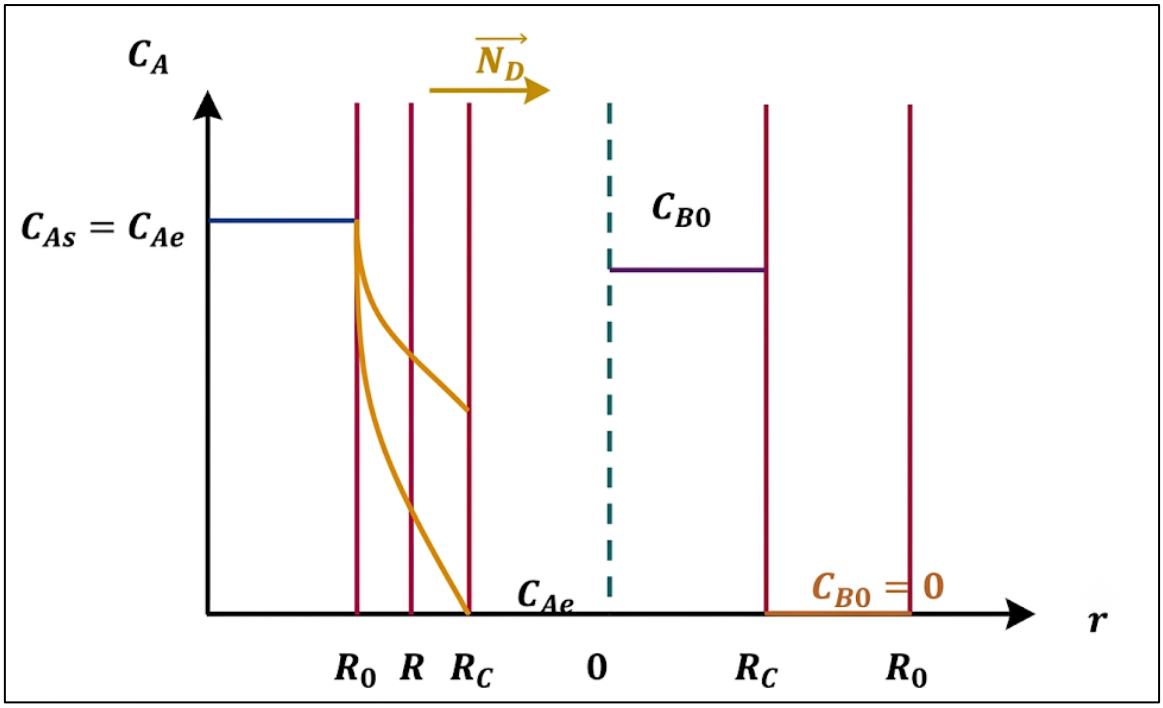

Figure III.6: Profil de concentration du réactif A en régime limitant interne (Couche de cendres)

- **Équation cinétique temps-conversion :**

$$t = \tau_{diff} \cdot \left[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)\right] \quad (5)$$

- **Temps caractéristique de conversion complète (τ_{diff}) :**

$$\tau_{diff} = \frac{\rho_B \cdot R_0^2}{6 \cdot \nu \cdot M_B \cdot D_e \cdot C_e} \quad (6)$$

Où D_e représente le coefficient de diffusion effectif du réactif fluide A au sein de la structure poreuse des cendres solides.

- **Propriété physique essentielle :**

La courbe $X_B = f(t)$ présente une concavité très prononcée, d'allure parabolique. Le temps caractéristique τ_{diff} est proportionnel au carré du rayon initial de la particule (R_0^2), ce qui rend ce régime très sensible à la taille des grains solides utilisés.

4.3.Régime contrôlé par la réaction chimique intrinsèque

La transformation chimique à l'interface du cœur réactif constitue l'étape cinétiquement limitante. Les étapes de transfert de matière externe et interne sont très rapides et ne présentent aucune résistance significative.

- **Équation cinétique temps-conversion :**

$$t = \tau_{chim} \cdot \left[1 - (1 - X_B)^{1/3}\right] \quad (7)$$

- **Temps caractéristique de conversion complète (τ_{chim}) :**

$$\tau_{chim} = \frac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot k_s \cdot C_e^n} \quad (8)$$

Où k_s est la constante cinétique de la réaction de surface, et n représente l'ordre de la réaction par rapport au fluide A.

- **Propriété physique essentielle :**

La courbe $X_B = f(t)$ est concave. Le temps de conversion complète τ_{chim} est proportionnel au rayon initial de la particule (R_0^1) et dépend fortement de la température du système selon la loi d'Arrhenius agissant sur la constante k_s.

5. Cas Particulier des Systèmes à Taille Variable (Particules Rétrécissantes)

Lorsque la couche de cendres ne se forme pas, la taille des particules diminue de manière continue. Dans ce type de configuration, la résistance liée à la diffusion interne dans les cendres est nulle ($\tau_{diff} = 0$).

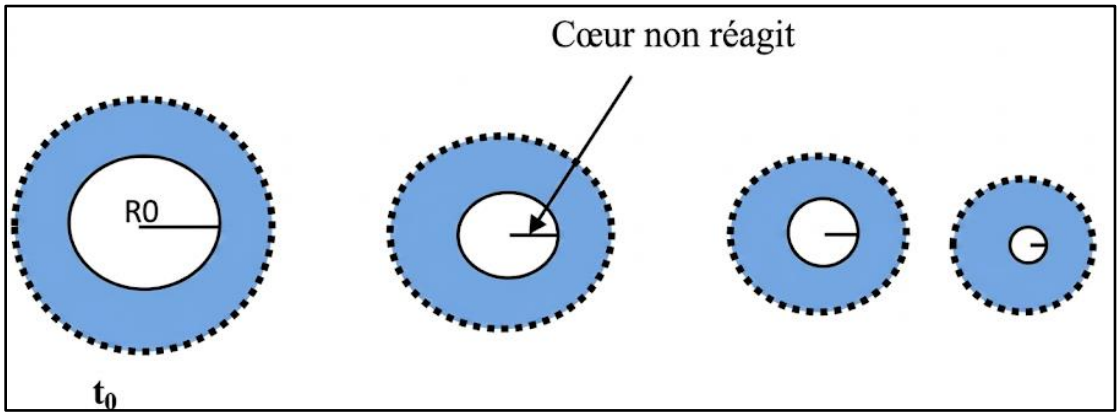

Figure III.7: Modèle physique de la particule rétrécissant à taille variable

5.1.Régime chimique (Taille variable)

L'expression de la cinétique reste mathématiquement identique à celle du cas à taille constante :

$$t = \tau_{chim} \cdot \left[1 - (1 - X_B)^{1/3}\right] \quad (7)$$

5.2.Régime de transfert externe (Taille variable)

Comme le diamètre de la particule diminue au cours du temps, le coefficient de transfert externe $\boldsymbol{k_D}$ varie également. Deux cas de figure se présentent en fonction de la dynamique d'écoulement :

- **Cas des particules très fines (régime de Stokes) :** Le coefficient de transfert $\boldsymbol{k_D}$ est inversement proportionnel au diamètre de la particule. L'intégration temporelle donne la relation suivante :

$$\boldsymbol{t = \tau \cdot \left[1 - (1 - X_B)^{2/3}\right]} \quad (9)$$

Avec :

$$\boldsymbol{\tau = \frac{\rho_B \cdot R_0^2}{2 \cdot \nu \cdot M_B \cdot D_A \cdot C_e}} \quad (10)$$

Où $\boldsymbol{D_A}$ est le coefficient de diffusion moléculaire du fluide.

6. Modélisation Cinétique sous Régime Mixte

Dans la réalité industrielle, les résistances cinétiques (externes, internes et chimiques) se manifestent simultanément à des degrés divers. Le temps nécessaire pour atteindre une conversion $\boldsymbol{X_B}$ en régime mixte est modélisé comme la somme logique des temps requis par chacune des contributions.

6.1.Loi de l'additivité des temps caractéristiques de conversion complète (τ_{total})

Le temps requis pour la consommation intégrale de la particule solide ($X_B = 1$) est rigoureusement égal à la somme algébrique des temps caractéristiques associés à chaque régime limitant pris individuellement :

$$\boldsymbol{\tau_{total} = \tau_{ext} + \tau_{diff} + \tau_{chim}}$$

En remplaçant par les variables fondamentales du système, l'équation prend la forme globale suivante :

$$\boldsymbol{\tau_{total} = \frac{\rho_B \cdot R_0}{\nu \cdot M_B \cdot C_e} \cdot \left[\frac{1}{3 \cdot k_D} + \frac{R_0}{6 \cdot D_e} + \frac{1}{k_s}\right]} \quad (11)$$

6.2.Équation cinétique générale $t = f(X_B)$

Pour déterminer la durée de réaction $\boldsymbol{t}$ nécessaire pour atteindre un taux de conversion partielle X_B quelconque en régime mixte, on applique l'équation sommative suivante :

$$\boldsymbol{t = \tau_{ext} \cdot X_B + \tau_{diff} \cdot \left[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)\right] + \tau_{chim} \cdot \left[1 - (1 - X_B)^{1/3}\right]} \quad (12)$$

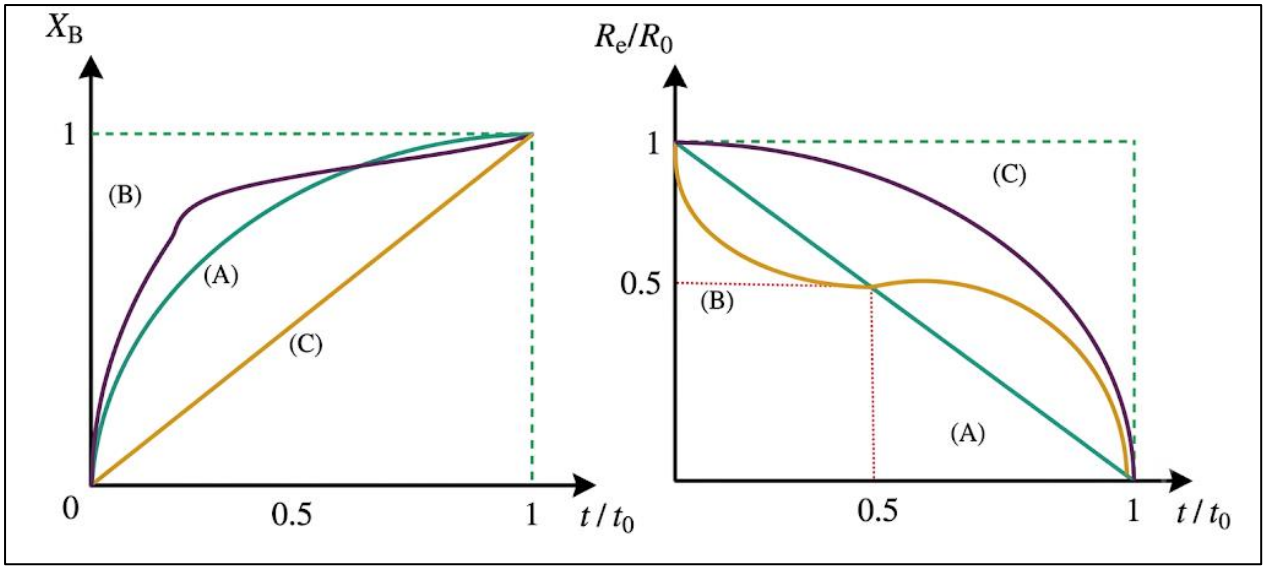

Figure III.8: Profils adimensionnels de conversion et de rayon de cœur en régime mixte

(A) Régime chimique

(B) Régime interne/cendres

(C) Régime externe

7. Outils de Diagnostic et Méthodologie de Dimensionnement

Pour analyser, expérimentalement ou théoriquement, le comportement d'un réacteur à solide consommable, il est crucial d'identifier l'étape physique ou chimique qui contrôle la cinétique globale. Le tableau ci-dessous récapitule les critères discriminants fondamentaux :

Tableau III.1 : Tableau comparatif et de diagnostic des régimes limitants

Paramètre d'influence	Diffusion externe (Film)	Diffusion interne (Cendres)	Réaction chimique (Interface)
Profil graphique $X_B = f(t)$	Droite linéaire passant par l'origine	Courbe parabolique à forte concavité	Courbe à faible concavité
Sensibilité au rayon R_0	τ_{ext} proportionnel à R_0^1	τ_{diff} proportionnel à R_0^2	τ_{chim} proportionnel à R_0^1
Sensibilité à l'agitation	Très forte (action sur k_D)	Aucun effet	Aucun effet
Sensibilité à la Température **T**	Négligeable (faible impact sur k_D)	Faible (faible impact sur D_e)	Très élevée (Loi d'Arrhenius sur k_s)

- **Démarche analytique de résolution des systèmes réactifs**

Le dimensionnement ou l'évaluation de la performance d'un réacteur fluide-solide repose sur une séquence logique d'identification :

1. **Identification structurelle :** Déterminer si le système étudié évolue à taille constante (invariable) ou variable.
2. **Identification du régime par critères expérimentaux :** Analyser la sensibilité de la vitesse globale aux variations de température (énergie d'activation), de la vitesse d'agitation ou de la taille initiale des grains $\boldsymbol{R_0}$.
3. **Calcul des temps caractéristiques :** Lorsque les données physico-chimiques sont entièrement fournies, calculer numériquement les valeurs de $\boldsymbol{\tau_{ext}}$, $\boldsymbol{\tau_{diff}}$ et $\boldsymbol{\tau_{chim}}$:
   - Si l'un des temps caractéristiques est d'un ordre de grandeur très supérieur aux autres, le système opère dans le régime limitant correspondant.
   - Si les ordres de grandeur de deux ou trois de ces temps sont comparables, l'analyse temporelle doit impérativement être menée à l'aide de l'équation du régime mixte.
4. **Calcul de la conversion ou du temps de traitement :** Appliquer l'équation cinétique $\boldsymbol{t = f(X_B)}$ appropriée pour en déduire soit le temps de séjour requis pour une conversion donnée, soit la conversion atteinte au bout d'une durée fixée.

8. Conclusion

La modélisation des réacteurs hétérogènes fluide-solide non catalytiques nécessite une compréhension couplée des phénomènes physiques de transfert de matière externe et interne, et des phénomènes chimiques réactionnels de surface. Le modèle à cœur rétrécissant (***SCM***) fournit à l'ingénieur un formalisme mathématique robuste et précis pour décrire l'avancement de la conversion d'une phase solide consommable.

La détermination rigoureuse de l'étape cinétiquement limitante constitue le pivot de toute étude d'optimisation de procédés. Dans l'industrie, agir sur les variables opératoires adaptées permet d'augmenter significativement les performances d'un réacteur : par exemple, intensifier l'agitation hydrodynamique ou réduire la taille initiale des particules solides $\boldsymbol{R_0}$ permet de s'affranchir des résistances de transfert physiques (externes et internes) afin d'exploiter pleinement le potentiel réactif chimique du solide.

Exercice d'application : Modèle à Cœur Rétrécissant (SCM)

Énoncé de l'exercice : Grillage du sulfure de zinc (ZnS)

On étudie la réaction de grillage de particules sphériques de sulfure de zinc (ZnS) par de l'oxygène (O_2) selon l'équation stœchiométrique suivante :

$$\mathbf{2\ ZnS_{(solid)} + 3\ O_{2,(gas)} \rightarrow 2\ ZnO_{(solid)} + 2\ SO_{2,(gas)}}$$

On suppose que la particule solide conserve sa taille initiale durant toute la réaction (taille invariable) en raison de la formation d'une couche adhérente, rigide et poreuse d'oxyde de zinc (ZnO), appelée couche de cendres.

Données physico-chimiques et opératoires

- **Rayon initial de la particule** : $R_0 = 4 \times 10^{-3}$ m (4 mm)
- **Masse volumique molaire du solide (ZnS)** : $\rho_m = \frac{\rho_B}{M_B} = 40000$ mol/m^3
- **Concentration globale de l'oxygène en phase gazeuse** : $C_e = 10$ mol/m^3
- **Coefficient de transfert de matière externe (film fluide)** : $k_D = 0{,}02$ m/s
- **Coefficient de diffusion effectif dans la couche de cendres** : $D_e = 10^{-5}$ m^2/s
- **Constante cinétique de la réaction de surface** (ordre 1 par rapport à O_2) : $k_s = 0{,}05$ m/s

Questions

1. **Identification stœchiométrique** : En écrivant la réaction sous la forme générale

   $\boldsymbol{A_{\text{fluide}} + \nu B_{\text{solide}} \rightarrow}$ **Produits**, déterminez la valeur du coefficient stœchiométrique $\boldsymbol{\nu}$.

2. **Calcul des temps caractéristiques** : Calculez les temps caractéristiques de conversion complète (τ) pour chacun des trois régimes pris individuellement :

   a. Régime contrôlé par le transfert de matière externe (film fluide) ($\boldsymbol{\tau_{\text{ext}}}$).

   b. Régime contrôlé par la diffusion interne (couche de cendres) ($\boldsymbol{\tau_{\text{diff}}}$).

c. Régime contrôlé par la réaction chimique intrinsèque ($\boldsymbol{\tau_{chim}}$).

3. **Analyse du régime mixte** : En déduire le temps caractéristique de conversion complète globale ($\boldsymbol{\tau_{total}}$) en régime mixte. Identifiez la résistance dominante (régime limitant).

4. **Calcul de conversion partielle** : Déterminez le temps requis t pour atteindre un taux de conversion globale du solide de $X_B = 87{,}5\%$ (0,875).

Corrigé Détaillé

1. Détermination du coefficient stœchiométrique ν

La forme standard de l'équation s'écrit par rapport à une mole de réactif fluide A (O_2) :

$$A_{\text{fluide}} + \nu B_{\text{solide}} \rightarrow \text{Produits}$$

En divisant l'équation chimique globale par 3 (pour avoir 1 mole de O_2), on obtient :

$$O_2 + \frac{2}{3}\,ZnS \rightarrow \frac{2}{3}\,ZnO + \frac{2}{3}\,SO_2$$

Par identification, le coefficient d'utilisation du solide ν est :

$$\nu = \frac{2}{3} \approx 0{,}667$$

2. Calcul des temps caractéristiques de conversion complète (τ)

a. Régime contrôlé par le transfert externe (film fluide) (τ_{ext})

La formule du temps caractéristique est :

$$\tau_{ext} = \frac{\rho_m \cdot R_0}{3 \cdot \nu \cdot k_D \cdot C_e}$$

Application numérique :

$$\tau_{ext} = \frac{40000 \times (4 \times 10^{-3})}{3 \times \frac{2}{3} \times 0{,}02 \times 10} = \frac{160}{2 \times 0{,}2} = \frac{160}{0{,}4} = 400 \text{ s}$$

$$\tau_{ext} = 400 \text{ secondes} \approx 6{,}67 \text{ min}$$

b. Régime contrôlé par la diffusion interne (cendres) (τ_{diff})

La formule du temps caractéristique est :

$$\tau_{diff} = \frac{\rho_m \cdot R_0^2}{6 \cdot \nu \cdot D_e \cdot C_e}$$

Application numérique :

$$\tau_{diff} = \frac{40000 \times (4 \times 10^{-3})^2}{6 \times \frac{2}{3} \times 10^{-5} \times 10} = \frac{40000 \times 16 \times 10^{-6}}{4 \times 10^{-4}} = \frac{0{,}64}{0{,}0004} = 1600 \text{ s}$$

$$\tau_{diff} = 1600 \text{ secondes} \approx 26{,}67 \text{ min}$$

c. Régime contrôlé par la réaction chimique intrinsèque (τ_{chim})

La formule du temps caractéristique est :

$$\tau_{chim} = \frac{\rho_m \cdot R_0}{\nu \cdot k_s \cdot C_e}$$

Application numérique :

$$\tau_{chim} = \frac{40000 \times (4 \times 10^{-3})}{\frac{2}{3} \times 0{,}05 \times 10} = \frac{160}{\frac{2}{3} \times 0{,}5} = \frac{160}{\frac{1}{3}} = 160 \times 3 = 480 \text{ s}$$

$$\tau_{chim} = 480 \text{ secondes} = 8 \text{ min}$$

3. Calcul de τ_{total} et diagnostic du régime limitant

En régime mixte, la loi d'additivité s'applique pour le temps de conversion complète :

$$\tau_{total} = \tau_{ext} + \tau_{diff} + \tau_{chim}$$

$$\tau_{total} = 400 + 1600 + 480 = 2480 \text{ s}$$

$$\tau_{total} = 2480 \text{ s} \approx 41{,}33 \text{ minutes}$$

Diagnostic de l'étape limitante :

En analysant la contribution de chaque résistance :

- Résistance externe (film) : $\frac{400}{2480} \approx 16{,}1\%$
- Résistance interne (cendres) : $\frac{1600}{2480} \approx 64{,}5\%$
- Résistance chimique : $\frac{480}{2480} \approx 19{,}4\%$

Conclusion du diagnostic : La diffusion à travers la couche de cendres ($\tau_{\text{diff}} = 1600$ s) constitue la résistance majeure et l'étape cinétiquement limitante du procédé. Cependant, les autres étapes représentant plus de 35% de la résistance globale, l'utilisation du modèle de régime mixte est indispensable pour un calcul précis.

4. Calcul du temps requis pour atteindre $X_B = 87{,}5\%$ $(0{,}875)$

Pour un régime mixte, le temps t est la somme des temps requis par chaque mécanisme :

$$t = \tau_{\text{ext}} \cdot X_B + \tau_{\text{diff}} \cdot \left[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)\right] + \tau_{\text{chim}} \cdot \left[1 - (1 - X_B)^{1/3}\right]$$

Calculons d'abord les termes géométriques dépendants de la conversion :

- Terme résiduel : $(1 - X_B) = 1 - 0{,}875 = 0{,}125$
- Rapport dynamique des rayons : $\frac{R_c}{R_0} = (1 - X_B)^{1/3} = (0{,}125)^{1/3} = 0{,}5$
- Carré du rapport : $(1 - X_B)^{2/3} = (0{,}5)^2 = 0{,}25$

Substituons maintenant ces valeurs dans chaque partie de l'équation :

1. **Contribution du transfert externe** :

$$t_{\text{ext}} = \tau_{\text{ext}} \cdot X_B = 400 \times 0{,}875 = 350 \text{ s}$$

2. **Contribution de la diffusion interne** :

$$t_{\text{diff}} = \tau_{\text{diff}} \cdot [1 - 3(0{,}25) + 2(0{,}125)] = 1600 \cdot [1 - 0{,}75 + 0{,}25] = 1600 \cdot 0{,}5 = 800 \text{ s}$$

3. **Contribution de la réaction chimique** :

$$t_{\text{chim}} = \tau_{\text{chim}} \cdot [1 - 0{,}5] = 480 \times 0{,}5 = 240 \text{ s}$$

Temps total requis (t) :

$$t = t_{\text{ext}} + t_{\text{diff}} + t_{\text{chim}} = 350 + 800 + 240 = 1390 \text{ s}$$

$$t = 1390 \text{ s} \approx 23{,}17 \text{ minutes}$$

Le temps nécessaire pour atteindre un taux de conversion de $\mathbf{87,5\%}$ sous régime mixte est de **23 minutes et 10 secondes**.

Références Bibliographiques

♦ ♦ ♦

Bibliographies

1. **LEVENSPIEL, Octave.** *Chemical Reaction Engineering*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, 1999.
2. **FROMENT, Gilbert F., BISCHOFF, Kenneth B., and De WILDE, Juray.** *Chemical Reactor Analysis and Design*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2011.
3. **VILLERMAUX, Jacques.** *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*, Ed. Tec & Doc - Lavoisier, Paris, 1993.
4. **ROUSTAN, Michel.** *Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux*, Ed. Tec & Doc - Lavoisier, Paris, 2003.
5. **SCHWEICH, Daniel.** *Génie de la réaction chimique*, Traité de génie des procédés, Ed. Tec & Doc - Lavoisier, Paris, 2001.
6. **TRAMBOUZE, Pierre, and EUZEN, Jean-Paul.** *Les réacteurs chimiques : de la conception à la mise en œuvre*, Ed. Technip, Paris, 2002.
7. **VAN KREVELEN, D. W., and HOFTIJZER, P. J.** *Kinetics of gas-liquid reactions. Part I: General theory*, Recueils Trav. Chim. Pays-Bas, 67, 563, 1948.
8. **LEWIS, W. K., and WHITMAN, W. G.** *Principles of Gas Absorption*, Industrial & Engineering Chemistry, 16 (12), 1215-1220, 1924.
9. **LIETO, Joseph.** *Le génie chimique à l'usage des chimistes*, Ed. Lavoisier, Paris, 2004.
10. **FOGLER, H. Scott.** *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th Edition, Library of Congress, 2006.