

LES PROCESSUS ÉLÉMENTAIRES EN MACROCINÉTIQUE

V. G. LÉVICH

*Institut de l'Electrochimie, de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S.,
Moscou, U.R.S.S.*

L'ÉTAPE ACTUELLE DU DÉVELOPPEMENT DE LA MACROCINÉTIQUE

Dans le développement de la cinétique macroscopique des réactions chimique on peut distinguer trois étapes. La première date de la fin du siècle dernier et du début du XX^e siècle quand furent établies les notions qualitatives essentielles sur le transfert des particules réagissantes et de la chaleur dans les réacteurs et les échangeurs de masse. C'est là que viennent se classer les représentations de Nernst sur la couche de diffusion, la théorie de la pellicule de Langmuir, *etc.*

L'établissement des caractéristiques semi-quantitatives pour la description du transfert de masse permettait d'évaluer sous une forme générale les flux de masse et de conduire autant que possible les processus dans le domaine cinétique en excluant leur influence limitatrice.

Au point de vue chimique, le transfert des réactifs ou de la chaleur vers les aires réactionnelles, les parois des enceintes, *etc.* ne présente aucun intérêt et constitue plutôt un obstacle pour la mise au clair du mécanisme réel de la réaction. Du point de vue du technologiste ces processus s'opposent à la conduite des réactions sous les conditions optimales. Voilà pourquoi le mécanisme du transfert de masse et de chaleur est resté longtemps sans susciter l'intérêt des chimistes et des technologistes qui se limitaient à un problème plus simple consistant à lever d'une façon ou d'une autre les limitations d'ordre diffusionnel et calorifique. Le passage à des réactions plus rapides, les progrès dans la construction des réacteurs et des échangeurs de masse entre 1930 et 1950 stimulèrent de nombreux chercheurs, technologistes pour la plupart, à étudier plus en détail le mécanisme des phénomènes d'échange des masses et de chaleur (que dans ce qui nous grouperons, pour plus de brièveté, sous le terme de "phénomènes de transfert"). On a formulé les équations générales de transfert dans les milieux en mouvement (liquides et gaz). Comme leur résolution exacte n'était pas possible, on utilisait avec beaucoup de succès pour la description des phénomènes d'échange de masse et de chaleur les procédés de la théorie de similitude faisant appel à des nombres ou critères appropriés.

La sélection des nombres de similitude déterminants ou principaux ainsi que le dépouillement sous forme de critères des résultats expérimentaux ont constitué l'étape dans le développement de la cinétique macroscopique.

Cette période est caractérisée par un grand nombre de travaux

Dans plusieurs cas l'établissement de relations entre les nombres (ou critères) est suffisant pour la description pratique des phénomènes de transfert en macrocinétique. Toutefois, au cours des années récentes, on s'est rendu compte que cette forme palliative de description est incomplète et n'est pas toujours suffisante. Bien plus, dans plusieurs cas, la simulation à base de l'égalité des valeurs des nombres (critères) déterminants s'avère tout simplement impossible. Cela concerne tout particulièrement la simulation des réacteurs chimiques où les valeurs de différents critères sont incompatibles les uns vis-à-vis des autres.

Pour toutes ces raisons, la dernière décennie fut marquée par l'avènement de la troisième étape dans le développement de la cinétique macroscopique qui est étroitement liée à la description quantitative des phénomènes de transfert. La possibilité de la description mathématique de la cinétique macroscopique est conditionnée par deux faits:

(i) L'étude des phénomènes hydrodynamiques, physicochimiques et cinétiques dont l'ensemble caractérise la conversion chimique qui se déroule sous des conditions réelles. On a obtenu en effet assez récemment d'importantes données théoriques et expérimentales sur le mécanisme du transfert de masse et de chaleur par convection (dans le cas des écoulements laminaires et turbulents, au sein des liquides et des gaz, à l'interphase, sous des conditions géométriques variées, dans le cas des régimes stationnaires et non stationnaires).

(ii) L'utilisation en grand des procédés de calcul modernes, prévoyant notamment la mise en oeuvre des calculatrices.

Les équations de transfert des matières et de chaleur dans un écoulement de liquide ou de gaz ne peuvent être établies que compte tenu de certaines approximations qui ne sont pas toujours vérifiées en pratique. Nous nous arrêterons dans ce qui suit sur certaines généralisations qu'il aurait fallu effectuer dans les équations générales de transfert.

Les équations de transfert de la matière peuvent être écrites dans deux cas, en présence d'impuretés caractérisées par de faibles concentrations au sein d'un milieu animé d'un mouvement arbitraire (liquide ou gaz) et pour un mélange binaire de concentration arbitraire.

Les équations de transfert de chaleur peuvent être formulées également dans le cas d'hypothèses très générales sur les propriétés du milieu.

Le système d'équations liées de transfert de masse et de chaleur naît dans le cas de réactions volumiques ou superficielles (catalytiques) qui se déroulent avec dégagement ou absorption de chaleur. En tenant compte des variations de viscosité et de densité du milieu avec la température on relie entre elles les équations du mouvement du milieu et celles de transfert. Ainsi que nous l'avons déjà souligné, le système d'équations qui naît lors de la prise en compte de tous ces facteurs est trop complexe tant pour une résolution analytique que une résolution numérique.

Or, en cinétique chimique et dans la technologie chimique il est indispensable de connaître le champ de vitesses, de concentrations et de températures dans le volume réactionnel. Il est, d'ailleurs, essentiel d'obtenir, ne fût-ce que sous un aspect qualitatif, une relation analytique entre ces champs et les principaux paramètres extérieurs du système (vitesses d'écoulement imposées composition initiale, etc.).

En effet, l'affichage quantitatif des champs de vitesses, de concentrations et de températures est indispensable aussi bien pour trouver la cinétique vraie des réactions homogènes et hétérogènes, que pour établir le régime des réacteurs spatiaux. Pour cette raison, il est capital, pour l'étape présente du développement de la macrocinétique, de diviser les processus réels en phases ou étapes plus simples se prêtant à un traitement analytique ou numérique.

Nous nous arrêterons dans ce qui suit sur des exemples de réalisation de ce programme.

INTERPHASE FIXE

Le comportement hydrodynamique des liquides et des gaz au voisinage de la surface d'un corps solide tant en régime laminaire qu'en régime turbulent a été étudié d'une façon particulièrement détaillée. Considérons d'abord le cas de l'écoulement laminaire. La distribution des vitesses dans un écoulement stationnaire a été calculée pour tous les cas où la forme géométrique de la limite interphase n'est pas trop compliquée. Dans le cas des processus isothermiques qui ont lieu tout d'abord dans les échanges de masse l'équation de la diffusion convective peut être résolue dans tous les cas où la distribution des vitesses est connue.

Dans les cas où l'interphase est plane ou présente un axe de symétrie, l'équation de diffusion convective peut être ramenée à la (forme) 1.

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_\psi = D \frac{\partial}{\partial \psi} \left[V_x(x, \psi) \frac{\partial c}{\partial \psi} \right] \quad (1)$$

ψ étant une fonction de courant connue dans l'hydrodynamique et liée aux composantes de vitesses par des relations simples, V_x est la composante de la vitesse le long de la surface.

On obtient une expression tout à fait analogue (en remplaçant le coefficient de diffusion par la diffusivité thermique pour la distribution des températures si l'on néglige le dégagement de chaleur dans le milieu par suite de la dissipation par viscosité. Les conditions à la limite sont généralement les concentrations imposées c_∞ ou les températures T_∞ loin de la surface, les concentrations c_1 ou les températures T_1 ou bien leurs dérivées (les flux de masse et de chaleur) à la surface réactionnelle. L'équation (1) au point de vue mathématique est identique à l'équation de conductivité thermique non stationnaire en milieu fixe à diffusivité thermique fonction des coordonnées et du temps:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\chi_{\text{eff.}}(x, t) \frac{\partial T}{\partial x} \right] \quad (2)$$

L'équation (1) peut être résolue numériquement dans tous les cas où la fonction $V_x(x, \psi)$ est donnée sous forme analytique ou numérique.

On réussit à obtenir une représentation analytique des solutions de l'équation (1) pour le cas de la phase liquide. Cette circonstance est due à la faible valeur du critère de diffusion de Prandtl $\text{Pr}_D = \nu/D$, ν étant la viscosité cinématique du milieu, dans les liquides. Grâce à la faible valeur de D par comparaison avec ν , le nombre de Péclet $\text{Pe} = \text{RePro} = UL/D$ (U et

L étant la vitesse caractéristique et l'échelle du mouvement) est grand même pour des nombres de Reynolds Re , relativement faibles (jusqu'à $Re \sim 10^{-1}$). Pour cette raison il naît au voisinage du corps solide autour duquel l'écoulement a lieu, une couche limite de diffusion où la concentration varie essentiellement.

L'épaisseur de cette couche δ_{diff} , est faible par comparaison avec le domaine caractéristique de variation de la vitesse. Cela permet d'utiliser la valeur de la fonction de courant dans l'équation (1) immédiatement au voisinage de la surface. Dans ce cas la relation entre les épaisseurs de la couche de diffusion limite et de la couche hydrodynamique limite peut être trouvée dans le cas le plus général. Elle s'exprime par la formule¹:

$$\delta_{\text{diff}} \sim \delta_{\text{hydr}} \times \text{Pr}_D^{-\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Dans ce cas il existe la similitude géométrique entre δ_{diff} , et δ_{hydr} .

Dans le cas de l'écoulement laminaire on a :

$$\delta_{\text{diff}} \sim \left| \frac{\text{grad } \vec{V}}{U} \right| \sim \frac{\tau}{\mu' U} \quad (4)$$

τ étant la contrainte de frottement visqueux.

Dans le cas d'une surface de faible courbure, l'épaisseur de la couche hydrodynamique limite varie en fonction de la distance du point de stagnation de l'écoulement d'après la loi:

$$\delta_{\text{hydr}} \sim \sqrt{\frac{\nu x}{U}} \quad (5)$$

Dans le cas d'une surface à grande courbure, comme par exemple une sphère de rayon R au voisinage du point de stagnation on a:

$$\delta_{\text{hydr}} \sim \sqrt{\frac{\nu R}{U}} \quad (6)$$

Cette dernière expression est valable dans l'intervalle des angles de l'ordre de $\Delta\phi \approx 20^\circ$.

Loin du point d'impact δ_{hydr} , varie le long de la surface d'après une loi compliquée.

Conformément à (3) l'épaisseur de la couche de diffusion δ_{diff} , varie également d'un point à l'autre à la surface du corps. Les surfaces de ce genre se nomment non equiaccessibles. Dans le cas où la concentration à la surface d'un corps est imposée pour une réaction rapide se déroulant avec annihilation des particules par diffusion ou dissolution on peut écrire l'équation limite à la surface sous la forme:

$$c = c_1 \text{ à la surface} \quad (7)$$

c_1 étant une constante (égale notamment à zéro dans le cas d'une réaction rapide).

En partant de la solution analytique des équations de diffusion par convection on peut trouver la valeur exacte du flux diffusionnel sous la forme:

$$j = D \left(\frac{\partial c}{\partial n} \right)_s \quad (8)$$

l'indice S significant que la valeur de la dérivée le long de la normale est prise à la surface S .

Par l'ordre de grandeur la densité du flux diffusionnel peut être représentée sous la forme :

$$j \simeq D \frac{\Delta c}{\delta_{\text{diff}}} \quad (9)$$

Δc étant la différence de concentrations totale (imposée.)

Toutefois si à la surface il se déroule une réaction chimique dont la vitesse est fonction de la concentration en surface suivant une certaine loi, généralement fonction puissance :

$$Q = f(c_1) = kc_1^n \quad (10)$$

la situation se modifie.

La condition à la limite à laquelle doit satisfaire la concentration à la surface est de la forme :

$$D \left(\frac{\partial c}{\partial n} \right)_s = f(c_1) \quad (11)$$

Le problème de la diffusion par convection avec la condition à la limite (11) ne peut être résolu analytiquement autrement que sous forme de séries si $f(c_1)$ est une fonction non linéaire de son argument et que la surface réactionnelle a une forme compliquée.

Ce n'est que dans le cas le plus simple où $f(c_1) = kc_1$ qu'à la surface d'une lame semi-infinie on a trouvé la solution de ce problème limite^{1,2}. On a constaté alors que l'épaisseur effective du flux diffusionnel est une fonction compliquée de la coordonnée x ainsi que de la constante de la vitesse de réaction k , du coefficient de diffusion D et de la vitesse d'écoulement u . La relation entre l'épaisseur effective de la couche limite diffusionnelle et de la constante de vitesse de la réaction k indique clairement le caractère conventionnel de cette notion.

La grandeur mesurée dans la plupart des cas est le flux total $J = \int j dS$, l'intégrale étant prise suivant toute l'aire de la réaction. Il est clair qu'en mesurant J on ne peut trouver le coefficient en loi cinétique qu'en résolvant l'équation intégrale appropriée. Les équations intégrales peuvent être formulées et leurs solutions peuvent être représentées sous forme de séries pour l'aire de la lame et l'intérieur du tube^{3,4}.

Dans le cas d'une aire réactionnelle de forme plus compliquée placée dans un écoulement, non seulement la résolution de l'équation mais même la mise en équation intégrale se heurte à de très grandes difficultés. Voilà pourquoi, si l'on veut déterminer la loi de la cinétique il faut soit prendre des mesures pour que la réaction se déroule dans le domaine cinétique, soit effectuer les mesures sur une aire équiaccessible pour laquelle la densité j de flux ou l'épaisseur de la couche de diffusion aient une valeur constante sur l'aire.

La première condition présente un caractère assez indéterminé. Dans ce qui suit nous la discuterons d'une façon un peu plus détaillée.

Dans le cas du courant laminaire, la seule aire équiaccessible est celle d'un disque tournant et surface interne d'un tube. Si le disque tourne à

une vitesse angulaire constante ω , l'épaisseur de la couche limite de diffusion est constante le long de l'aire et égale¹ à :

$$\delta_{\text{diff.}} = 1,61 \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{\nu}{\omega}} \quad (12)$$

Pour déterminer la loi cinétique il faut trouver la solution de l'équation transcendante

$$kc_1^n + \frac{D}{\delta_{\text{diff.}}} (c_1 - c_\infty) = 0 \quad (13)$$

Les mesures des flux diffusionnels ainsi que des lois cinétiques sur l'aire d'un disque tournant sont très répandues en électrochimie. Il est intéressant également de mesurer deux réactions indépendantes et concurrentes sur l'aire du disque tournant. Dans le cas des réactions de premier ordre cette relation peut être aisément trouvée par voie analytique. Ces courbes permettent de juger du degré de sélectivité des réactions en surface qui tombe au passage de $n = 1$ à $n \ll 1$ dans le domaine de cinétique mixte.

Le disque tournant a été utilisé d'une façon aussi étendue pour les mesures de la cinétique de dissolution. Cependant jusqu'ici cette surface équiaccessible unique n'a pas trouvé d'applications pour l'étude des réactions catalytiques. Or seule la détermination de la courbe complète représentative de la relation liant j et ω permet de déterminer avec un degré de précision suffisant les constantes n et k de la loi cinétique¹⁰. La mise sur pied des mesures de ce genre nous paraît comme extrêmement désirable. Dans l'étude de la cinétique des réactions hétérogènes plus rapides ce sont les processus non stationnaires qui peuvent jouer un rôle important. Ils ont déjà trouvé un champ d'applications extrêmement étendu en électrochimie où leur réalisation par variation en fonction du temps du courant ou du potentiel se réalise très aisément. Dans le cas des processus catalytiques, il est utile de réaliser des résolutions sur l'aire du disque de mesure en admettant la matière par impulsions ou en présence d'une aire à température variable. La théorie de ces processus se prête à une étude suffisamment poussée.

Pour les phénomènes de diffusion dans les gaz ainsi que la transmission de chaleur, la situation change quelque peu. Le nombre de diffusion de Prandtl dans les gaz et le nombre thermique de Prandtl, $Pr = \nu/\chi$, dans les gaz ou dans les liquides communs ont des valeurs de l'ordre de l'unité. Pour cette raison les épaisseurs de la couche limite de diffusion dans les gaz et de la couche limite thermique dans les liquides sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique. Cette circonstance ne permet pas de se limiter aux valeurs de V_x dans l'équation (1) prises au voisinage de l'aire et l'on est forcé de résoudre cette équation par des procédés numériques.

Les méthodes approchées de résolution ont reçu également de vastes applications. Il faut classer ici notamment la méthode de Pohlhausen dans laquelle la distribution de la vitesse, de la concentration ou de la température dans la couche limite est représentée de façon approchée par des polynômes ordonnés suivant les puissances croissantes de la distance à l'aire. Il existe un certain nombre d'autres procédés approchés, comme par exemple,

le procédé des moments. Le défaut commun à toutes ces méthodes consiste en ce que l'erreur naissante ne peut être appréciée quantitativement.

Compte tenu de la relation entre la distribution de la concentration et des température dans les milieux en mouvement et les valeurs des nombres de Prandtl correspondants, il faut avoir en vue le caractère limité des analogies entre le transfert de masse et la transmission de chaleur ainsi que d'impulsion particulièrement dans le cas des liquides. Dans les gaz la viscosité, la conductivité thermique et le coefficient de diffusion ont des valeurs voisines, et les conditions de similitude des processus sont observées d'une façon suffisamment approchée.

Dans l'étude des réactions hétérogènes en chimie les processus non isothermiques qui présentent des difficultés particulières du fait que le transfert de masse et la transmission de chaleur sont liés entre eux. Dans le cas des réactions hétérogènes, cette liaison est contenue non pas dans les équations, mais dans les conditions aux limites qui, sur l'aire réactionnelle prennent la forme suivante:

$$\begin{aligned} D \left(\frac{\partial c}{\partial n} \right)_s &= kc_1^n e^{-E/kT_1} \\ \chi \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_s &= hkc_1^n e^{-E/kT_1} \end{aligned} \quad (14)$$

T_1 étant la température de l'aire, h l'effet thermique de la réaction hétérogène, et E l'énergie d'activation.

L'étude expérimentale et théorique des réactions de ce genre peut être également conduite de la façon optimale sur l'aire équiaccessible d'un disque tournant. Dans ce cas la température superficielle T_1 est constante le long de l'aire et la résolution du système mutuellement lié des équations de diffusion et de diffusivité thermique se ramène à la résolution d'un système de deux équations algébriques transcendantes.

En comparant les valeurs mesurées du flux de masse et de la température de l'aire aux valeurs expérimentales on peut déterminer l'énergie d'activation et la constante de vitesse de la réaction hétérogène. Pour plus de facilité nous avons mis les solutions de ce problème sous forme de tables. Dans le cas d'une aire non équiaccessible, le système analogue d'équations se ramène à des équations intégrales. Un exemple de solution d'un tel système a été donné dans le travail de Katz⁵. A ce propos il convient de noter que l'étude de la cinétique sur une aire équiaccessible est particulièrement importante pour le cas de deux ou de plusieurs réactions concurrents et consécutives. Dans ce dernier cas on a proposé une méthode électrochimique: l'électrode-disque à anneau est utilisée avec succès pour déterminer la durée de vie des produits intermédiaires instables d'une réaction à l'électrode⁶. L'application de cette méthode aux réactions catalytiques hétérogènes ne soulève en principe pas de difficultés.

Parmi d'autres cas de cinétique diffusionnelle à l'interphase solide-liquide (gaz) il convient d'indiquer encore la diffusion dans les pores intérieurs^{7, 8}. En cas d'une réaction isothermique, ce problème relatif à l'échange de masse en pore reçoit une solution générale. Toutefois, en cas de réactions non isothermiques, cette question demande des recherches

que nous sommes en train d'exécuter. A ce point de vue, je voudrais dire quelques mots à propos des procédés ne faisant pas appel à des gradients pour la détermination de la cinétique des réactions catalytiques qui à l'heure actuelle sont largement répandues. Dans ce procédé l'indépendance vis-à-vis de la vitesse de brassage sert de critère de passage au régime cinétique. A propos de ce procédé on peut faire les trois observations critiques suivantes.

(i) L'indépendance vis-à-vis de la vitesse de l'écoulement extérieur est un critère qualitatif et non quantitatif dans le domaine cinétique.

(ii) La vitesse de réaction mesurée résulte de la superposition de la cinétique chimique vraie et des processus diffusionnels et thermiques à l'intérieur du grain du catalyseur. Leurs rapports peuvent être extrêmement compliqués, surtout pour les réactions non isothermiques. Cette circonstance est illustrée par le calcul d'une réaction non isothermique d'ordre zéro et d'ordre un dans le grain du catalyseur⁸. La présence dans un grain de pores à la surface desquels la réaction se déroule est prise en compte par introduction des coefficients de diffusion effectifs et de diffusivité thermique du grain. La valeur effective de l'énergie d'activation est liée aux valeurs de h , D et χ et peut différer sensiblement de la valeur de l'énergie d'activation E réelle. Notons d'ailleurs que $E_{\text{eff.}}$ peut être aussi bien inférieure que supérieure à E . Voilà pourquoi les valeurs des constantes de la loi de cinétique déterminées par ce procédé ont une signification assez mal déterminée.

(iii) La méthode de mesures exige l'évacuation des produits de la réaction hors du réacteur. Dans ce cas on ne tient pas compte de la possibilité de désintégration ou d'autres réactions non catalytiques accompagnant l'évacuation des produits.

Pour cette raison nous pensons qu'il est particulièrement important d'effectuer les mesures sur une surface équiaccessible.

INTERPHASE MOBILE

Considérons maintenant la limite de séparation des phases mobiles. Nous avons ici deux types principaux d'écoulement: par gouttes, par jets et bulles, en pellicules à la surface d'un corps solide.

Dans le cas d'une bulle on d'une goutte isolée le problème extrêmement complexe de la diffusion convective a été résolu sous sa forme la plus générale compte tenu du transfert dans la phase extérieure et dans la phase intérieure ainsi que des effets non stationnaires aux limites pour des nombres de Reynolds petits^{9, 10}. Le flux diffusionnel total à la surface a la forme de:

$$J = \frac{2RD_2(c_1^* - \alpha c_2^*)}{\alpha + \sqrt{\beta}} \left[\sqrt{\frac{8\pi Pe}{3(1 + \mu^*)}} - \frac{5,5 - \alpha(3,8 + 1,7\mu^*)}{\alpha + \sqrt{\beta}} \right] \quad (15)$$

Dans le cas de $D_1 \rightarrow \infty$ (c'est-à-dire de $\beta \rightarrow 0$) on obtient la formule:

$$J = 2RD_2(c_1^* - c_2^*) \left[\sqrt{\frac{8\pi Pe}{3(1 + \mu^*)}} - 1,7(1 - \mu^*) \right] \quad (16)$$

En établissant ces relations on a émis l'hypothèse que la loi de Henri pouvait s'appliquer avec le coefficient d'échange α , $\beta = D_1/D_2$, μ^* étant le rapport des viscosités ϵ_2 et ϵ_1 étant les concentrations au centre de la goutte et dans le milieu ambiant, l'indice 1 se rapportant à la phase interne.

LES PROCESSUS ÉLÉMENTAIRES EN MACROCINÉTIQUE

En établissant les formules (15) et (16) on a trouvé la distribution des vitesses au voisinage de l'interphase.

Il est bien entendu qu'il ne peut être question d'aucune existence de pellicules fixes dans des liquides au voisinage de l'interphase (comme cela est supposé dans la théorie bien connue des deux pellicules).

Le flux diffusionnel dans le système de la bulle gazeuse au sein du liquide s'obtient à partir des équations (15) et (16) dans le cas limite lorsque la densité de la phase intérieure est très petite par comparaison à la densité de la phase extérieure. Dans le cas des gouttes et des bulles de grandes dimensions qui se déforment au cours de leur mouvement, on peut calculer l'ordre de grandeur du flux diffusionnel et du flux thermique. Il est utile de noter que les matières tensio-actives qui influent sensiblement sur le comportement hydrodynamique des bulles et des gouttes influent par là même sur la valeur du flux diffusionnel. Les formules théoriques pour le flux diffusionnel et le flux thermique à la surface de la goutte et de la bulle dans le cas particulier où le transfert de masse dans la phase intérieure ne joue pas de rôle, s'accordent bien avec les résultats de l'expérience. Cependant les expressions plus générales de (15) et de (16) n'ont pas encore été comparées aux valeurs expérimentales. Le deuxième cas de l'écoulement à interphase mobile est l'écoulement en pellicules minces de liquide qui se déplacent sur une surface solide. Les pellicules très minces s'écoulent en régime laminaire, et le calcul du flux convectif ne présente pas de difficulté. En présence d'épaisseurs un peu plus élevées, le régime d'écoulement des pellicules devient un régime ondulatoire. Dans le cas du régime ondulatoire, le flux diffusionnel ou thermique augmente. Lui aussi a été calculé.

RÉGIME D'ÉCOULEMENT TURBULENT

Dans presque tous les réacteurs chimiques et appareils échangeurs de masse, l'écoulement des liquides et des gaz présente un caractère turbulent. Pour cette raison la théorie de l'échange de masse et de chaleur en présence d'un régime turbulent du mouvement de liquide et des gaz présente un intérêt au moins égal et peut être même supérieur à celui de la théorie de transfert en régime laminaire. La théorie moderne de la turbulence permet de tirer plusieurs conclusions quantitatives relatives au transfert de masse et de chaleur dans un écoulement turbulent.

C'est la théorie de la turbulence isotrope locale qui a été étudiée de la façon la plus complète. A un moindre degré on a étudié la théorie de l'écoulement turbulent au voisinage d'une surface solide.

La théorie de la turbulence au voisinage d'une interphase mobile n'en est actuellement qu'à son stade de développement initial. Dans le domaine de la turbulence libre, loin des interphases toutes les pulsations turbulentes transportent une substance passive (un soluté, une impureté de gaz ou de la chaleur). Le brassage du liquide qui se déplace dans un domaine de dimension L est réalisé par toutes les pulsations jusqu'aux pulsations de vitesse ΔU et d'échelle L . Le coefficient effectif de transfert turbulent $D_{\text{eff}}, \sim \chi_{\text{eff}}, \sim \Delta U \cdot L$ est si élevé que la turbulence de brassage assure la constance de la concentration et de la température dans l'ensemble du volume à l'exception du domaine d'une couche limite turbulente extrêmement mince au voisinage de l'interphase solide.

Ici l'échelle des pulsations L diminue d'après la loi $L \sim y^2$ alors qu'à des distances très petites elle décroît d'après la loi $L \sim y^2$, y étant la distance jusqu'à la surface solide.

Les vitesses des pulsations baissent, elles aussi, à mesure que l'on s'approche de la paroi et, à une certaine distance de la paroi, dite épaisseur de la sous-couche visqueuse $\delta_{\text{visq.}}$, la vitesse s'éteint du fait du frottement visqueux.

Toutefois les pulsations amorties transportent encore la masse et la chaleur. Aux nombres de Prandtl élevés, le transfert moléculaire commence à dominer le transfert par convection aux distances de $\delta' \sim \delta_{\text{visq.}}/\text{Pr}^{\frac{1}{2}}$ mais dans ce cas l'on obtient pour la densité du flux l'expression¹

$$j_{\text{turb.}} \sim \text{const.} \sqrt{c_f} U \text{Pr}^{-3/4} \Delta\phi \quad (17)$$

Aux petites valeurs du nombre de Prandtl le mécanisme moléculaire de transfert domine celui par convection en couche

$$\delta'' \sim \frac{\delta_{\text{visq.}}}{\text{Pr}} \gg \delta_{\text{visq.}}$$

et en rapport

$$j_{\text{turb.}} \sim \frac{\sqrt{c_f} U \Delta\phi}{\ln(RU\sqrt{\lambda/\nu}) + \ln \text{Pr} - A} \quad (18)$$

Nous avons ici $\Delta\phi$, la différence des concentrations ou des températures et c_f le coefficient de résistance qui est une fonction lentement variable des coordonnées et de la vitesse.

Dans le domaine des nombres de Prandtl de l'ordre de l'unité on peut écrire une formule d'interpolation qui englobe les deux lois à la limite (17) et (18). Ces relations se trouvent en bon accord avec l'expérience.

Il convient de souligner qu'une surface placée au sein d'un écoulement turbulent d'une façon générale n'est pas équiaccessible du fait de la relation indiquée entre c_f et les coordonnées. Cela concerne, en particulier, la surface d'un disque. Le seul cas d'une surface équiaccessible est la surface d'un cylindre à base circulaire tournant autour de son axe dans une enceinte à parois éloignées. Le coefficient de résistance a une valeur constante suivant la hauteur du cylindre. Pour cette raison, dans le cas d'un écoulement turbulent, tout ce qui a été dit haut à propos de la surface du disque dans un écoulement laminaire reste également valable pour la surface du cylindre.

L'expression théorique d'un flux diffusionnel pour des nombres de Prandtl élevés n'a été obtenue par nous que tout récemment.

L'écoulement turbulent sur une interphase mobile a été beaucoup moins étudié. Dans le cas d'un écoulement turbulent d'un gaz au-dessus de la surface d'un liquide on peut s'attendre à ce que le caractère de la turbulence dans le gaz et dans le liquide soit sensiblement différent.

Etant donné que la densité du liquide est très élevée par comparaison à celle du gaz, l'amortissement de la turbulence à sa surface différera probablement peu de l'amortissement au voisinage d'une surface solide rugueuse. Cette hypothèse en tout cas apparaît comme vraisemblable au cas où la vitesse moyenne du gaz est élevée par comparaison à la vitesse maximale de propagation des ondes (24 cm/sec environ pour l'eau). Toutefois jusqu'à

présent l'on ne dispose pas de valeurs expérimentales pour la distribution des vitesses dans un gaz au voisinage de la surface d'un liquide surtout de mesures de l'amplitude moyenne en fonction de la vitesse de l'écoulement. On ne dispose pas de résultats de mesures systématiques du coefficient de résistance d'un écoulement gazeux différentes profondeurs du liquide, pour les différentes valeurs de la tension superficielle, *etc.* Ces mesures ainsi que la vérification expérimentale de la formule du flux diffusionnel vers une surface rugueuse présentent un intérêt particulier.

La turbulence au sein d'un liquide au voisinage de la surface libre a été étudiée d'une façon assez détaillée étant donné l'agitation provoquée par le vent dans des liquides à grande profondeur. Sous les conditions considérées dans l'hydrodynamique chimique on peut tenter d'utiliser les méthodes d'examen analogues. Plus précisément en appliquant la théorie ordinaire de transfert par turbulence, de concert avec l'hypothèse sur l'échelle de pulsations au droit d'une surface libre, $L \sim \bar{a}$, $\bar{a}$ étant l'amplitude moyenne des ondes à la surface, on peut obtenir l'expression de la densité du flux diffusionnel auprès de la surface:

$$j \sim V_0 \Delta c \quad (19)$$

Ici V_0 est la vitesse de pulsation dans l'écoulement liée à la vitesse d'écoulement moyenne par la relation bien connue

$$V_0 = U (c_f)^{-1/2} \quad (20)$$

L'ordre de grandeur du flux diffusionnel total est égal à:

$$J = jS \quad (21)$$

où $S = S_0 (1 + \bar{a}^2)$ est l'aire vraie et S_0 l'aire nominale à la surface du liquide. Tout comme la turbulence en phase gazeuse la turbulence au sein du liquide au voisinage de l'interphase libre n'a pas été étudiée en fait avec la mise en œuvre de l'arsenal expérimental de l'hydrodynamique moderne.

A l'occasion de l'étude transfert de masse au voisinage d'une surface mobile, je voudrais souligner que la complexité et l'insuffisance des données sur les phénomènes a poussé plusieurs auteurs à exprimer des opinions qui sortent des voies de développement de l'hydrodynamique moderne. Citons à ce point de vue en premier lieu la théorie de la pénétration de Higby et la théorie de renouvellement de la surface de Danckwerts. Dans la théorie de la pénétration on propose de considérer sans aucune raison valable un processus stationnaire (ou quasi-stationnaire, dans le cas d'une surface couverte d'un système d'ondes) de diffusion convective comme un processus non stationnaire de pénétration de la matière à travers une pellicule immobile.

Dans la théorie de renouvellement de la surface la notion des pulsations turbulentes de la théorie de la turbulence fait place à des considérations mal fondées sur le temps de renouvellement des éléments de surface, et l'on introduit une fonction entièrement arbitraire de la distribution de ces temps. Pareilles théories quasi-hydrodynamiques n'ont probablement aucune valeur car elles ne répondent pas aux notions de l'hydrodynamique et de l'aérodynamique modernes.

LES PROCESSUS COMPLEXES

Nous avons énoncé plus haut plusieurs processus élémentaires simples de transfert de masse et de chaleur. Ils étaient caractérisés tout d'abord par la simplicité et le caractère bien défini des conditions géométriques. En outre, les régimes d'écoulement étaient considérés comme définis, identiques dans toutes les parties du système, et l'on ne considérait pas les cas de variations aléatoires des régimes dans le temps et des propriétés des systèmes—dans l'espace. En pratique on s'attache à assurer le brassage maximal possible sans tenir compte de la simplicité du système de l'appareil. Voilà pourquoi pour simuler le processus au point de vue physico-chimique, il convient, d'une part, de désarticuler un processus complexe en stades individuels et actes élémentaires et, d'autre part, d'étudier de la façon la plus complète possible les stades simples mais compliqués par des phénomènes aléatoires et secondaires. L'étude détaillée expérimentale et théorique de tous les stades énumérés permettra de mettre en évidence ceux qui sont importants pour le fonctionnement de certains appareils. Nous allons nous limiter à deux exemples.

Le phénomène de barbotage présente un caractère extrêmement complexe. Toutefois, on peut le subdiviser en plusieurs stades qui apportent sous des conditions différentes des contributions variées au tableau global du processus.

L'ensemble du processus peut être divisé en stades suivants :

- (i) Sortie du jet gazeux de la tuyère et la désintégration de ce jet.
- (ii) Division et coagulation des bulles formées.
- (iii) Mouvement d'une bulle isolée.
- (iv) Mouvement d'un système de bulles.
- (v) Transfert de masse vers une bulle unitaire compte tenu des résistances extérieure et intérieure dues à la diffusion.
- (vi) Appauvrissement de la solution en fonction du temps.
- (vii) Hétérogénéité de la distribution du gaz et du liquide suivant la section.
- (viii) Formation de mousse.
- (ix) Transfert de masse dans les films séparant les bulles de la mousse.

On peut considérer une partie des stades énumérés jusqu'à une certaine mesure comme suffisamment étudiées et d'autres stades comme étudiés d'une façon absolument insuffisante.

Toutefois, lors de la réalisation effective du processus, certains stades ne jouent pas de rôle tant soit peu important. C'est ainsi que dans le cas d'une profondeur suffisante du liquide et d'un remplissage modéré par le gaz, sous des conditions constantes dans toute la section, l'ensemble du processus se simplifie considérablement.

Les bulles de dimensions variées qui se forment lors de la désintégration de jets gazeux se divisent relativement vite (pour les grosses bulles) et coagulent assez vite (pour les petites bulles). La masse majeure des bulles acquiert des dimensions presque identiques et remonte à une vitesse identique. Leurs interactions peuvent être prises en compte et la vitesse de montée des bulles peut être calculée.

Le transfert de masse rapporté à une vitesse donnée et à une dimension

de bulles imposée est connu. Ainsi tous les stades énumérés peuvent être calculés, et l'on peut de ce fait calculer le fonctionnement du barboteur sous ces conditions.

A titre de second exemple, considérons un réacteur tubulaire contenant un catalyseur fixe en granules. Dans ce cas les stades élémentaires sont :

(i) La cinétique du processus. Il est indispensable de connaître la chaîne cinétique du processus y compris les données sur la cinétique vraie (constante de vitesse, énergie d'activation, ordre de la réaction suivant la concentration, chaleur de la réaction).

(ii) Les processus de diffusion et d'échange de chaleur dans un grain du catalyseur (en présence des structures différentes, de différentes conductivités thermiques, *etc.*). L'influence de ces processus sur la cinétique a déjà été indiquée plus haut.

(iii) Le mouvement du liquide ou du gaz dans le milieu granulé, la diffusion par convection et l'échange de chaleur en milieu poreux, les échanges de chaleur dans le squelette du catalyseur. Nous avons déjà parlé de l'influence de ces phénomènes sur la cinétique. Jusqu'ici le processus de transfert par convection dans un milieu poreux est mal connu. On a calculé le coefficient de diffusion longitudinale en un milieu à pores fins qui s'est avéré proportionnel à la vitesse moyenne¹¹⁻¹² :

$$D_{||} \approx \lambda U \quad (22)$$

La relation entre le coefficient de proportionnalité dans (22) de la structure du milieu (sa porosité, sinuosité, *etc.*) n'a pas été élucidée.

En ce qui concerne le coefficient transversal de diffusion par convection et la conductivité thermique, ils sont probablement de beaucoup inférieurs à ceux en long et leur relation en fonction de la vitesse a été établie en partant d'un modèle insuffisant. Les données expérimentales sur les milieux poreux pour D concordent avec la théorie; en ce qui concerne $D_{\perp}$ dans plusieurs cas l'expérience indique que $D_{\perp}$ dépend faiblement de la vitesse, alors que d'autres résultats montrent la proportionnalité entre $D_{\perp}$ et U . Il faut toutefois avoir en vue que la théorie et l'immense majorité des expériences concernent une structure poreuse et non pas à gros grains.

Dans ce dernier cas le nombre de Reynolds rapporté à un grain $Re = U_{loc}d/V$, U_{loc} étant la vitesse locale et d étant la dimension du grain, est un nombre qui n'est plus petit (comme dans les milieux poreux ordinaires) mais grand par comparaison à l'unité.

Dans ce cas il n'existe pas d'analyse théorique, et les données expérimentales sont extrêmement limitées. En outre, il faut se souvenir que la conductivité thermique totale d'un milieu granulé se présente connue la somme de la conductivité thermique par convection et de la conductivité thermique du squelette. Le champ des concentrations et celui des températures différeront d'ailleurs essentiellement l'un de l'autre. Dans les calculs exécutés jusqu'ici on ne prenait en compte ni les différences entre les valeurs de D et de χ , ni la relation de ces grandeurs avec la vitesse. Il est difficile, d'apprécier les erreurs auxquelles conduit ce genre de calcul.

(iv) Passage d'une structure granulée à un milieu continu. Dans nombreuses recherches le milieu granulé remplissant un réacteur est considéré comme un milieu continu poreux.

Jusqu'ici il n'est pas clair jusqu'à quelle mesure pareille approximation est justifiée pour les cas où le diamètre du réacteur ne dépasse que de 5 à 6 fois le diamètre du grain.

Les évaluations effectuées par L. Pismen montrent que le modèle d'un milieu poreux continu devient satisfaisant lorsque ce rapport prend une valeur approximativement égale à 10 ou 20.

En pratique on rencontre les valeurs les plus variées du rapport du diamètre du grain à celui du tube. Il convient d'étudier plus en détail le caractère des approximations quand on passe du milieu granulé au milieu continu.

(v) Simplification des équations fondamentales de transfert de masse et de chaleur en milieu poreux:

$$U \frac{\partial c}{\partial x} = D_{\perp} \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_{\parallel} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + Q(c, T)$$

$$U \frac{\partial c}{\partial x} = \alpha_{\perp} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \alpha_{\parallel} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + h Q(c, T)$$

En particulier l'élucidation des conditions de fonctionnement dans le domaine diffusionnel ou dans le domaine cinétique et de diffusion interne pour les différentes parties du réacteur, le calcul des variations de température dans la section du tube, la possibilité de prise des équations de transfert moyennes suivant la section du tube et la détermination du coefficient effectif d'échange de chaleur extérieur α .

Les calculs effectués ont montré que l'établissement des équations moyennes de transfert, procédure par laquelle une équation de transfert à deux dimensions est transformée en une équation à une dimension, exige la substitution au coefficient de conductivité thermique extérieure d'une certaine grandeur effective α_{eff} . Ce coefficient ne dépend pas seulement des propriétés de l'interphase (interphase du contact catalyseur-paroi, de la vitesse d'écoulement u etc.), mais encore de la cinétique de la réaction. Cette circonstance est due à la nécessité de remplacement de $Q(c, T, U)$ par $Q(\bar{c}, \bar{T}, U)$, Q étant une fonction non linéaire de ses arguments.

Dans le cas le plus simple d'une réaction d'ordre zéro, il se trouve que lors de la variation de la grandeur $hER^2/\lambda_1 T^2$, dans l'intervalle des valeurs correspondant à un régime stable, α_{eff} ne varie que d'environ 25 pour cent. Cet effet n'a pas été pris en compte dans les calculs de réacteurs réalisés.

(vi) Calcul de la distribution de la température moyenne le long du réacteur.

(vii) Calcul de la stabilité des régimes de marche des réacteurs.

(viii) Prise en compte de l'hétérogénéité de l'écoulement du gaz suivant la section du réacteur. Dans l'exemple précédent nous voyons que plusieurs de ces stades ont été étudiés assez en détail alors que d'autres l'ont été d'une façon tout à fait insuffisante.

Pour terminer, je voudrais souligner que la complexité de l'hydrodynamique, des processus des échanges de masse et de chaleur dans les réacteurs chimiques et les appareils d'échange de masse obligent de combiner les recherches expérimentales aux études théoriques par calcul. Le but

commun de ces travaux doit être la création de modèles physico-chimiques bien fondés de processus et d'appareils. Le calcul de ces modèles (souvent dénommé simulation mathématique) doit être dans chaque cas confronté à l'expérience afin qu'on puisse être sûr que ces modèles sont adéquats à des processus réels se déroulant dans les appareils chimiques.

References

- ¹ V. Levich. *Physico-Chemical Hydrodynamics* (In Russian). Fizmatgiz, Moscow (1956); English translation, Prentice-Hall, New York (1962).
- ² B. Levich and M. Meiman. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **79**, 97 (1951).
- ³ P. L. Chambre. *J. Appl. Phys.* **27**, 1322 (1956).
- ⁴ D. Rosner. *Chem. Eng. Sci.* **19**, 1, 17 (1964).
- ⁵ S. Katz. *Chem. Eng. Sci.* **10**, 202 (1959).
- ⁶ A. Frumkin, L. Nekrasov, V. Levich, and Yu. Ivanov. *Electrochem. Acta* **1**, 84 (1960).
- ⁷ R. Weisz. *Chem. Eng. Sci.* **17**, 265 (1962).
- ⁸ V. Levich, Yu. Chizmadjiev, and Yu. Chazkats. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **167**, 147 (1966).
- ⁹ V. Vorotilin, V. Krylov, and V. Levich. *Prikl. Mat. Mekh.* **29**, 343 (1965).
- ¹⁰ V. Levich, V. Krylov, and V. Vorotilin. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **160**, No. 6 (1965); **161**, No. 3 (1965).
- ¹¹ P. Saffman. *J. Fluid Mech.* **6**, 321 (1959); **7**, 194 (1960).
- ¹² V. Levich, W. Markin, and Yu. Chizmadjiev. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **166**, 1401 (1966).