

## Les phénomènes de micromélange dans les réacteurs agités continus

**Influence sur l'avancement des réactions chimiques.  
Rôle de la dissipation d'énergie \***

**par Jacques Villermaux et René David**

*(Laboratoire des sciences du génie chimique, CNRS-ENSIC, Nancy)*

Les ingénieurs de génie chimique se sont trouvés depuis longtemps confrontés au calcul des performances d'un réacteur chimique parcouru par un écoulement de fluides réactifs. Les configurations industrielles sont extrêmement variées et donnent naissance à des phénomènes hydrodynamiques complexes. Au sein des écoulements, se déroule un enchevêtrement de processus chimiques eux-mêmes très compliqués. Comment, dans ces conditions, modéliser le réacteur, calculer les conversions et les rendements, optimiser le fonctionnement ou extrapoler du laboratoire à l'échelle industrielle ?

Plutôt que de chercher à écrire, puis à résoudre des équations locales donnant les vitesses et les concentrations en tout point, le génie chimique s'est tourné vers une « approche systémique » plus globale, permettant de caractériser les écoulements d'une manière simple à l'aide de concepts accessibles à l'expérience : les notions de macro et de micromélange.

On sait que le macromélange, caractérisé par la fonction de distribution des temps de séjour, décrit globalement l'écoulement à l'échelle macroscopique. Il suffit à prédire l'avancement des réactions du premier ordre, et donne accès à des modèles utiles à l'extrapolation.

Parallèlement, le micromélange décrit les processus par lesquels les fluides sont mis au contact et mélangés à l'échelle moléculaire (ou submacroscopique). Ces processus revêtent à la fois une importance fondamentale (compréhension du mélangeage turbulent, hydrodynamique des milieux réactifs) et industrielle, dans la conception des réacteurs où la réaction et le mélange des réactifs ont lieu simultanément (combustions, précipitations, polymérisations et croissances biologiques en continu, réactions rapides et complexes en solutions etc...). Dans ces réacteurs, les phénomènes de micromélange conditionnent l'avancement et la sélectivité des réactions. Un problème important est, en particulier, de relier les paramètres de micromélange à la dissipation d'énergie mécanique dans le milieu.

### 1. Description et modélisation des phénomènes de micromélange : précocité et ségrégation

Une première catégorie de modèles s'appuie sur la notion de « précocité » du mélange. Étant donnée une distribution de temps de séjour, il y a une infinité de façons d'incorporer le fluide frais au mélange en cours de réaction : on peut le faire le plus tard possible, on dit que le mélange est *minimal* ou, au contraire, le plus tôt possible, on dit alors que le mélange est *maximal*. Il est possible de représenter des états de précocité de mélange intermédiaires en

\* Conférence présentée aux Journées d'étude sur l'agitation mécanique, organisées par la S.C.I., à Toulouse, les 25 et 26 septembre 1980.

imaginant qu'il existe des échanges de matière d'intensité variable entre des éléments de fluide de même espérance de vie. Ces échanges peuvent être simulés par des coalescences-redispersions aléatoires (méthode de Monte-Carlo). L'inconvénient de cette représentation est son caractère abstrait, car elle fait intervenir des interactions dans l'espace des âges.

Une seconde catégorie repose sur la notion de *ségrégation*, de caractère plus physique. On suppose que la texture fine du fluide peut présenter deux états limites : ou bien les éléments de fluide sont les molécules elles-mêmes, libres de se déplacer les unes par rapport aux autres. On dit qu'on a un *microfluide*. Ou bien le fluide est constitué de paquets de molécules, ou agrégats, très grands devant la taille d'une molécule, mais très petits à l'échelle macroscopique. Ces paquets ne se défont pas à la traversée du réacteur ; on dit qu'on a un *macrofluide*. Un fluide réel se présente dans un état intermédiaire, qu'il est commode d'imaginer comme résultant d'interactions entre les agrégats : on caractérise ainsi l'état de ségrégation par deux nombres : l'échelle de ségrégation, liée à la taille des agrégats, et l'intensité de ségrégation, liée à l'importance des gradients de concentration dans les agrégats. Les deux concepts de précocité et de ségrégation sont naturellement complémentaires.

Dans un réacteur bien macromélangé (composition moyenne uniforme), nous avons proposé, en 1972, de représenter les interactions entre agrégats de fluide par un modèle phénoménologique très simple, de caractère lagrangien : le modèle IEM (Interaction par Échange avec la Moyenne). L'évolution de la composition d'un constituant  $A_j$  dans un agrégat d'âge  $\alpha$  est donnée par l'équation :

$$\frac{dC_j}{d\alpha} = \frac{\bar{C}_j - C_j}{t_m} + \mathcal{R}_j \quad (\text{I})$$

où  $\bar{C}_j$  est la concentration moyenne de l'ensemble des agrégats

$$\bar{C}_j = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty C_j \exp(-\alpha/\tau) d\alpha \quad (\text{II})$$

et  $\mathcal{R}_j$  le débit de production chimique de  $A_j$  ;  $t_m$  est le *temps caractéristique de micromélange*. A partir de  $t_m$ , du temps de passage  $\tau$  et du temps de réaction  $t_R$ , on définit les paramètres sans dimensions  $b = \tau/t_m$  et  $b' = t_R/t_m$ . Dans un microfluide,  $b$  ou  $b' = \infty$  et dans un macrofluide,  $b$  ou  $b' = 0$ . On peut aussi considérer qu'un réacteur agité dans un état de ségrégation intermédiaire est constitué par un mélange de macrofluide (fraction de volume  $\beta$ ) et de microfluide (fraction de volume  $1 - \beta$ ).

On peut accéder à  $t_m$  par voie physique ou par voie chimique. Les méthodes physiques font appel à des traceurs. Par exemple, dans un réacteur agité continu, on injecte deux courants séparés dont l'un est marqué. Au moyen d'une sonde ponctuelle, on relève l'histogramme des fluctuations de concentration du traceur, qui est d'autant plus étalé que la ségrégation est plus importante. On en déduit  $t_m$  par un modèle convenable (IEM par exemple). Les méthodes chimiques utilisent le fait que le taux de conversion ou le rendement en certains intermédiaires peut être très sensible au mode de mise au contact des réactifs à l'échelle moléculaire. On utilise, par exemple, des réactions simples infiniment rapides, ou rapides et de cinétique connue ( $A + B \rightarrow$  produits), ou encore des réactions consécutives concurrentes rapides ( $A + B \rightarrow R$ ,  $R + B \rightarrow S$ ), A et B étant apportés par des courants séparés, le taux de conversion de A (ou B), dans le premier cas, le rendement intermédiaire R, dans le second, permettent de calculer le temps de micromélange  $t_m$ . La méthode exige bien entendu que les divers temps de réaction  $t_R$  soient de l'ordre de grandeur ou inférieurs à  $t_m$ .

## 2. Interprétation des phénomènes de micromélange : processus élémentaires

Que recouvre le temps de micromélange  $t_m$ , défini au départ comme un paramètre phénoménologique ?

Une première interprétation consiste à imaginer que les agrégats de fluide sont soumis à des processus de coalescence-redispersion de fréquence  $\omega$ . On montre alors que  $t_m \simeq 4/\omega$ , mais ceci n'explique pas le mécanisme élémentaire du phénomène.

Une seconde interprétation repose sur la description des trois étapes du mélange qu'ont données Beek et Miller en 1959 :

1. Répartition des éléments d'un fluide dans l'autre et apparition d'une composition moyenne sans réduction des gradients de concentration locaux.
2. Réduction de taille des domaines de composition uniforme et accroissement des surfaces de contact entre régions de différentes compositions.
3. Les agrégats ayant atteint une taille ultime que la turbulence ne peut plus réduire, le mélangeage se fait uniquement par diffusion moléculaire.

Dans un macromélangeur parfait, l'étape 1 est par hypothèse très rapide. Suivant que la réaction chimique a lieu essentiellement pendant la phase 2 ou pendant la phase 3, ou entre les deux, nous avons proposé des modèles interprétatifs dont nous donnons ci-dessous le principe. Ces modèles sont justifiés par les résultats expérimentaux que nous rapporterons brièvement ensuite.

### 2.1. Réaction dans l'étape 2 : le modèle de l'agrégat érodé (1)

A l'issue de la phase 1, les agrégats de fluide frais (conservant leur composition initiale) se trouvent avoir une dimension moyenne  $l_0$ . Par suite de la turbulence, ils sont progressivement « épluchés » et perdent par leur surface extérieure de la matière qui se trouve dans l'état de division ultime (microfluide). En faisant l'hypothèse que le coefficient de transfert de matière responsable de « l'épluchage » est représentable par la corrélation de Calderbank-Moo-Young, applicable comme on le sait à de petites particules en milieu agité turbulent, on montre que la dimension des agrégats décroît linéairement en fonction de leur âge. Les agrégats initiaux ont complètement disparu au bout du *temps d'érosion moyen*  $t_e$

$$t_e = \frac{l_0 l_K}{0,26 (Sc)^{1/3}} \quad (\text{III})$$

où  $l_K$  est la microéchelle de Kolmogorov :

$$l_K = (v^3/\varepsilon)^{1/4} \quad (\text{IV})$$

$v$  étant la viscosité cinématique et  $\varepsilon$  la dissipation d'énergie turbulente par unité de masse.  $\mathcal{D}$  est la diffusivité moléculaire et  $Sc$  le critère de Schmidt :  $Sc = v/\mathcal{D}$ . Si la réaction chimique entre les produits d'érosion bien micromélangés est rapide, la fraction d'agrégats frais dans le réacteur est précisément égale à la fraction ségréguée  $\beta$

$$\beta = \frac{1}{\tau} \int_0^{t_e} \left(1 - \frac{t}{t_e}\right)^3 e^{-t/\tau} dt \quad (\text{V})$$

et  $t_e$  est égal au temps de micromélange  $t_m$  à un facteur numérique près.

### 2.2. Réaction dans l'étape 3 : le modèle de micromélange par diffusion (2)

La phase d'érosion étant terminée, le seul processus capable de promouvoir des échanges entre les agrégats ultimes est la diffusion moléculaire dont l'échelle de temps est donnée par le *temps de diffusion*  $t_D$  :

$$t_D = \frac{l_\infty^2}{\mathcal{D}} \quad (\text{VI})$$

En présence de réactions chimiques, il y a compétition entre diffusion et réaction au sein des agrégats. Le temps de micromélange  $t_m$  est proportionnel dans ce cas à  $t_D$ . La question est de savoir que représente  $l_\infty$ ? La théorie de la turbulence définit plusieurs microéchelles. Une première famille représente les dimensions des plus petits tourbillons : microéchelles de Kolmogorov  $l_K = (\nu^3/\varepsilon)^{1/4}$ , de Batchelor  $l_B = (\nu\mathcal{D}^2/\varepsilon)^{1/4}$ , de Corrsin  $l_c = (\mathcal{D}^3/\varepsilon)^{1/4}$ . Une seconde famille caractérise la longueur de corrélation entre fluctuations de concentration. C'est par exemple encore une microéchelle de Corrsin  $\lambda_c$ , donnée pour les Sc élevés par

$$\frac{\lambda_c^2}{\mathcal{D}} = 24 \left(\frac{L_s^2}{\varepsilon}\right)^{1/3} + 6 \left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2} \log_e \frac{\nu}{\mathcal{D}} \quad (\text{VII})$$

$L_s$  est une macroéchelle de ségrégation, de l'ordre de la taille des grosses structures turbulentes, pratiquement une dimension caractéristique du réacteur (exemple, la largeur d'une pale d'agitateur). En pratique, seul le premier terme est important de sorte que

$$\lambda_c^2 \simeq 24 \mathcal{D} (L_s^2/\varepsilon)^{1/3} \quad (\text{VIII})$$

Le calcul avec des données réalistes montre que ces diverses microéchelles dans les liquides sont toutes de l'ordre de quelques dizaines de microns. En revanche, leur dépendance vis-à-vis de la viscosité  $\nu$  ou de la dissipation d'énergie  $\varepsilon$  n'est pas la même.

### 2.3. Réaction pendant les étapes 2 et 3 : modèle mixte (3)

Il peut se faire que la réaction se déroule à la fois pendant les étapes 2 et 3. Nous avons alors imaginé un modèle mixte dont le principe est le suivant : les réactifs sont amenés par deux courants séparés A et B. Les agrégats frais subissent d'abord une érosion selon le modèle 2.1 ci-dessus (temps d'érosion  $t_e$ ). Le fluide provenant de l'érosion de A et B est instantanément mélangé pour donner naissance à une population d'agrégats ultimes (dimension  $l_\infty$ ). Les échanges dans cette population ont ensuite lieu par diffusion (temps de diffusion  $t_D$ ) selon le modèle 2.2. Il n'est pas possible dans ce cas de représenter le phénomène par un seul temps de micromélange  $t_m$ . Suivant les valeurs relatives de  $t_e$  et de  $t_D$ , on trouve des situations où c'est tantôt le processus de mise au contact qui prédomine ( $t_e$  grand,  $t_D$  petit), tantôt le processus de mélange ultérieur ( $t_e$  petit,  $t_D$  grand), avec, pour cas limites, les modèles décrits ci-dessus en 2.1 ( $t_D = 0$ ) et en 2.2 ( $t_e = 0$ ).

## 3. Justifications expérimentales

### 3.1. Mise en évidence du mélangeage par érosion (1)

Dans un petit réacteur, agité à la fois par l'énergie cinétique des jets entrants (dissipation  $\varepsilon_1$ ) et par un agitateur mécanique (dissipation  $\varepsilon_2$ ), on a mis en œuvre une réaction chimique rapide de vitesse réglable (ordre proche de zéro) avec alimentation séparée des réactifs : l'iodation de l'acétone. Le temps de passage est de l'ordre de quelques secondes. Nous sommes dans le cas où  $t_R \sim \tau \sim t_e > t_D$ . La figure 1 montre que la fraction ségrégée  $\beta$  se corrèle bien au paramètre  $\tau/t_e$  selon l'équation (V). Pour cela, nous avons admis que la taille initiale des agrégats était inversement proportionnelle au temps de passage  $l_0 \sim \tau^{-1}$  (ce qui se justifie à partir de la théorie de la turbulence). La dissipation efficace d'énergie a été écrite sous la forme  $\varepsilon = \eta_1\varepsilon_1 + \eta_2\varepsilon_2$  où  $\eta_1$  et  $\eta_2$  sont les rendements d'utilisation des deux formes d'énergie à des fins de micromélange. Pour obtenir l'ajustement de la figure 1, il est nécessaire de postuler que  $\eta_2/\eta_1$  décroît lorsque la vitesse d'agitation mécanique augmente.

### 3.2. Mise en évidence du mélangeage par diffusion (2)

Dans un réacteur agité mécaniquement avec alimentation prémélangée, trois systèmes réactionnels ont été étudiés : une

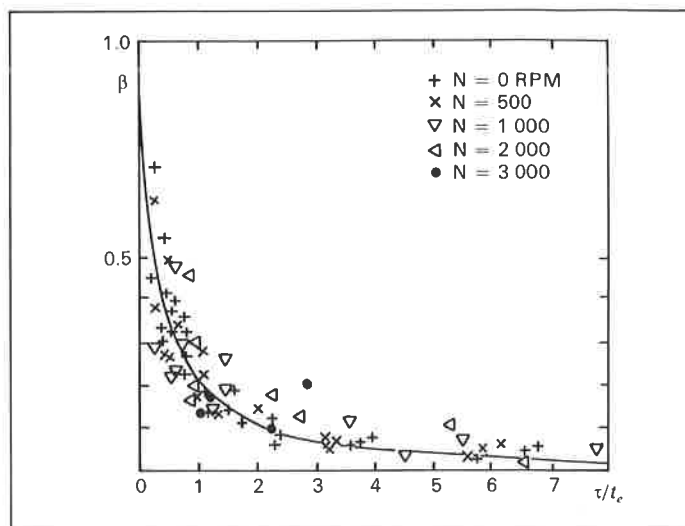


Figure 1. Réaction en régime d'érosion (1).

Variation de la fraction ségrégée  $\beta$  (macrofluide) en fonction du rapport du temps de passage au temps d'érosion. Les points correspondent à diverses vitesses d'agitation  $N$  et la courbe continue est celle du modèle.

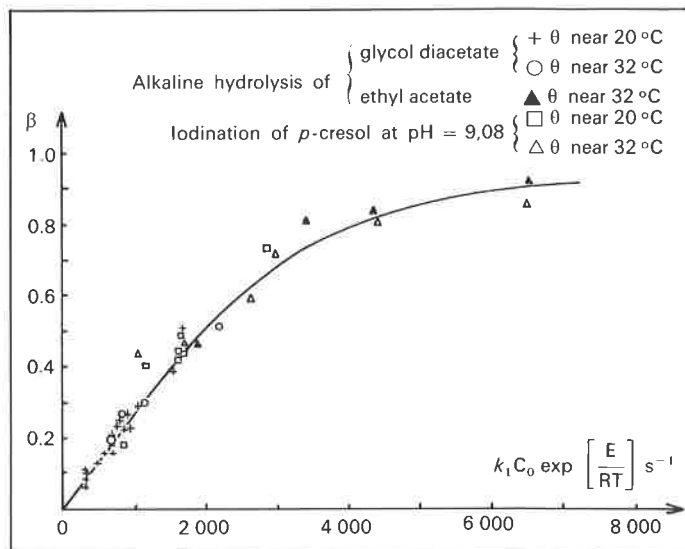


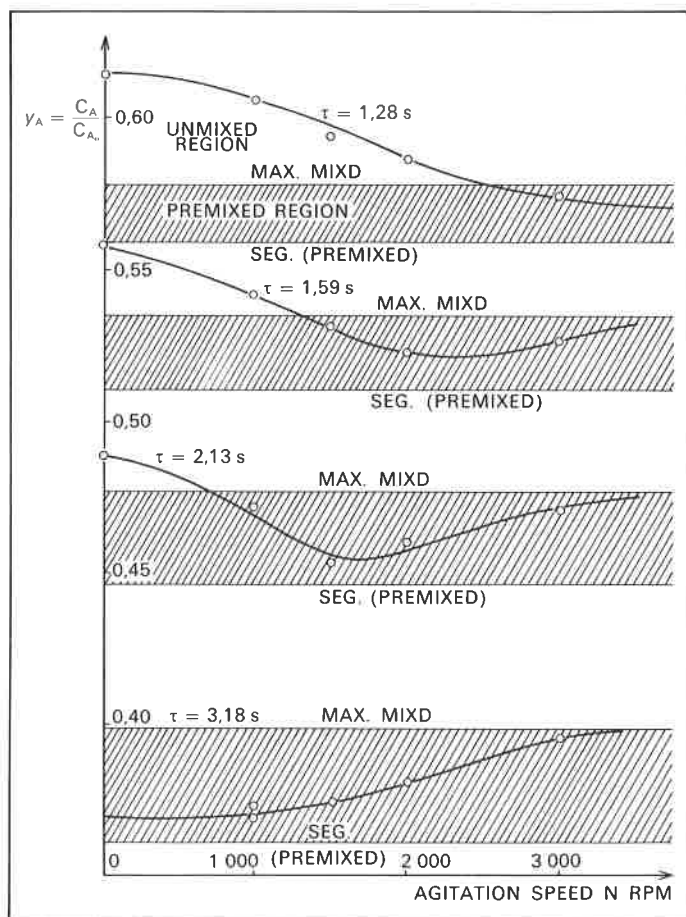
Figure 2. Réaction en régime de diffusion (2).

Variation de la fraction ségrégée  $\beta$  (macrofluide) en fonction d'un paramètre proportionnel au rapport  $t_D/t_R$  du temps de diffusion  $t_D$  au temps de réaction  $t_R$ . Les points correspondent à différents systèmes réactionnels. La courbe continue indique une corrélation empirique unique.

réaction simple, l'hydrolyse alcaline de l'acétate d'éthyle, et deux systèmes de réactions consécutives concurrentes rapides du type  $A + B = R$ ,  $R + B = S$  limitées par un défaut de B : l'hydrolyse alcaline du diacétate de glycol et l'iodation du paracrésol. Les temps de passage sont de l'ordre d'une dizaine de minutes. Nous sommes dans le cas où  $\tau \gg t_R$ ,  $t_D$  (de l'ordre de la seconde) et  $\tau \gg t$ . La figure 2 montre que la fraction ségrégée se corrèle bien en fonction d'un paramètre  $k_1 C_0 \exp(E/RT)$  où  $E$  est une énergie d'activation expérimentale de l'ordre de 5 à 6 kcal/mole. Ce groupement est à rapprocher du rapport  $t_D/t_R = k_1 C_0 l_\infty^2/D$  où  $E$  représenterait alors l'énergie d'activation de la diffusion  $D$  en phase liquide. On peut ainsi estimer  $l_\infty$  à quelques dizaines de microns. Ceci montre que l'état de micromélange n'est pas déterminé par les seuls paramètres hydrodynamiques. Le même réacteur parcouru par le même fluide et agité de la même manière peut ainsi apparaître comme parfaitement micromélangé avec une réaction lente et voisin de la ségrégation totale avec une réaction très rapide.

### 3.3. Mise en évidence du mélange en régime mixte (3)

Dans un réacteur agité de même type qu'en 3.1., on a étudié l'hydrolyse alcaline du nitrométhane avec des temps de passage  $\tau$  de 1 à 10 secondes et des conditions d'agitation telles que  $t_R \sim \tau \sim t_e \sim t_D$ . La figure 3 montre l'évolution de la fraction



**Figure 3. Réaction en régime mixte érosion-diffusion (3).**  
 $A + B \rightarrow$  produits. Fraction résiduelle de A en fonction de la vitesse d'agitation N pour différentes valeurs du temps de passage  $\tau$ . L'existence d'un minimum met en évidence la présence des deux étapes d'érosion et de diffusion en série.

résiduelle  $y_A$  en nitrométhane à la sortie du réacteur en fonction de la vitesse d'agitation pour diverses valeurs du temps de passage. Les bandes hachurées correspondent aux zones de conversion prévisibles en alimentation prémélangée avec des états de ségrégation variables, la limite du mélange maximal étant la borne supérieure et la limite de ségrégation totale la borne inférieure. Lorsque  $\tau$  est petit, le régime d'érosion prédomine et l'augmentation de l'agitation favorise la mise au contact des réactifs par diminution de  $t_e$ . Inversement, lorsque  $\tau$  est grand, la phase d'érosion est terminée et la réaction a surtout lieu en régime de diffusion. L'augmentation de l'agitation diminue  $t_D$  et la conversion évolue de la ségrégation totale vers le mélange maximal. Pour des temps de passages intermédiaires, les deux effets se contraignent et l'on observe un minimum de  $y_A$ . Ceci démontre clairement l'existence des deux étapes en série. Il est possible d'interpréter quantitativement ces courbes à l'aide du modèle mixte. On trouve dans ce cas que l'agitation mécanique semble plus efficace que l'agitation par les jets entrants pour provoquer l'érosion des agrégats, tandis que les deux formes d'énergie semblent aussi efficaces l'une ou l'autre pour promouvoir la diffusion entre agrégats. Ces efficacités relatives sont trouvées indépendantes de la vitesse d'agitation, en contradiction avec les conclusions de l'étude évoquée en 3.1. Il est possible que, dans cette dernière, la présence d'une étape de diffusion, négligée dans les dépouillements, ait biaisé les résultats. Des travaux ultérieurs devraient permettre de préciser ce point.

### 4. Conclusions

Les exemples que nous avons brièvement mentionnés ci-dessus montrent que la réaction chimique, considérée comme une sonde moléculaire, permet des progrès notables dans la compréhension des mécanismes fondamentaux du micromélange. Il faut maintenant relier les paramètres invoqués dans notre approche phénoménologique (temps caractéristiques, échelle de ségrégation) aux grandeurs classiques de la théorie de la turbulence (diverses microéchelles, dissipation de l'énergie mécanique). Il faut aussi raffiner la description par des mesures locales. Les premiers résultats que nous avons obtenus constituent un premier pas en direction d'une théorie prédictive a priori des phénomènes de micromélange souhaitée à la fois par les théoriciens et par les praticiens.

- (1) E. Plasari, R. David et J. Villiermaux, ACS Symp. series n° 65, Chem. React. Eng., ISCRE 5, Houston 1978, 125.
- (2) A. Zoulalian et J. Villiermaux, Adv. Chem. Series Chem. React. Eng., ISCRE 3, Evanston, 1974, 133, 348.
- (3) J. P. Klein, R. David et J. Villiermaux, I and EC Fundamentals (sous presse).