

# DIFFUSION DANS UN REACTEUR CYLINDRIQUE

JACQUES VILLERMAUX

Département de Génie Chimique, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques,  
Institut National Polytechnique de Nancy, 1, rue Grandville 54 Nancy, France

(Reçu le 10 Octobre 1970)

**Résumé**—On étudie la diffusion de matière en présence de réactions chimiques homogène et hétérogène du premier ordre au sein d'un fluide en écoulement dans un réacteur tubulaire, et plus particulièrement l'allure de la décroissance loin de l'entrée du tube, en fonction des trois critères adimensionnels  $a = k_1 R^2/D$ ,  $b = KR/D$  et  $P = u_m R/D$  et du profil radial de vitesse  $f(r/R)$ . Une méthode de calcul numérique exact de la première valeur propre est proposée, et on établit des relations d'additivité approchée entre les conductances et résistances de transfert, en liaison avec l'expression des critères de Sherwood. Les solutions strictes, particulièrement dans le cas du profil d'écoulement parabolique, sont représentées par deux relations semi-empiriques fondées l'une sur l'écart à la solution piston, l'autre sur le formalisme de Taylor-Aris. Des critères sont donnés pour reconnaître les processus réglant la décroissance et les résultats sont appliqués à l'exploitation d'expériences de désactivation de particules instables dans un courant gazeux.

## NOTATIONS

$A_{2p}$ ,	coefficient numérique;	$K$ ,	constante de vitesse de la réaction hétérogène;
$a$ ,	critère de Damköhler II homogène;	$k_1, k_v$ ,	constantes de vitesse, de la réaction homogène d'ordre un, d'ordre $v$ ;
$a_1, a_2$ ,	coefficients numériques (CRP);	$L$ ,	longueur du réacteur;
$B_{2k}$ ,	coefficient numérique;	$L_1$ ,	borne de l'intervalle de recherche de la première valeur propre;
$b$ ,	critère de Damköhler II hétérogène;	$m$ ,	exposant (profil de vitesse);
$b_0, b_1, b_2$ ,	coefficients numériques;	$n$ ,	exposant (profil de vitesse);
$c, c_S, c_m, c^+, c^-$ ,	concentrations, courante, stationnaire, moyenne, pour $x > 0$ , pour $x < 0$ ;	$P$ ,	critère de Péclet;
$\bar{c}$ ,	vitesse moyenne d'agitation thermique;	$p$ ,	pression;
$D, D_0, D_A$ ,	diffusivité, sous $p = p_0$ , axiale;	$P_1, P_2$ ,	coefficients numériques (CRP);
$E_i$ ,	coefficient;	$q$ ,	coefficient (profil de vitesse);
$F$ ,	rapport d'écart à la solution piston;	$q(y)$ ,	débit de production homogène;
$F_i$ ,	coefficient;	$R$ ,	rayon du tube;
$f(y)$ ,	profil radial de vitesse axiale;	$R_i$ ,	coefficient;
$G_i$ ,	coefficient;	$r$ ,	distance à l'axe du tube;
$g(y)$ ,	profil radial de concentration;	$S$ ,	critère d'optimisation;
$I_0, I_1$ ,	fonctions de Bessel modifiées de première espèce d'ordres zéro et un;	$s(y)$ ,	débit de production homogène réduit;
$J$ ,	densité de flux à la paroi;	$Sh_G$ ,	critère de Sherwood global;
$J_0, J_1$ ,	fonctions de Bessel de première espèce d'ordres zéro et un;	$Sh_c, Sh_c^0, Sh_c^\infty$ ,	critère de Sherwood homogène, pour $b = 0$ , pour $b = \infty$ ;
		$Sh_0$ ,	critère de Sherwood hétérogène;
		$t_0$ ,	temps de séjour sur l'axe;

$t_S$ ,	temps de séjour moyen;
$u$ ,	vitesse axiale;
$u_m$ ,	vitesse axiale moyenne;
$x$ ,	abscisse axiale réduite;
$y$ ,	distance à l'axe réduite;
$z$ ,	abscisse axiale;
$\alpha_i$ ,	racine de l'équation (13);
$\alpha_1$ ,	première racine de (13);
$\beta$ ,	facteur de correction parabolique;
$\beta_1, \beta_2$ ,	coefficients numériques;
$\gamma$ ,	rendement de choc à la paroi;
$\gamma_1$ ,	première racine de $J_0(x) = 0$ ;
$\delta$ ,	rapport de la diffusivité axiale à la diffusivité radiale;
$\zeta$ ,	abscisse axiale réduite ( $= x/P$ );
$\theta$ ,	argument de décroissance ( $= a\zeta$ );
$\kappa$ ,	coefficient de Aris;
$\lambda$ ,	argument de décroissance (valeur propre);
$\lambda_P$ ,	id. écoulement piston;
$\lambda_L$ ,	id. écoulement parabolique;
$\lambda_{CRP}$ ,	id. issu de la correction de régime parabolique;
$\lambda_{TA}$ ,	id. issu de la méthode de Taylor-Aris;
$\mu$ ,	argument de décroissance ( $= \lambda P$ );
$\nu$ ,	ordre de la réaction homogène;
$\tau$ ,	temps de relaxation;
$\tau_0$ ,	t.r. hétérogène;
$\tau_c$ ,	t.r. homogène (réaction hétérogène);
$\tau_F$ ,	t.r. de la réaction hétérogène;
$\tau_1$ ,	t.r. de la réaction homogène;
$\tau_G$ ,	t.r. global (homogène + hétérogène);
$\tau_A$ ,	temps d'effacement de la diffusion axiale;
$\Phi$ ,	coefficient numérique.

## I. INTRODUCTION ET POSITION DU PROBLEME

LE PRÉSENT article est consacré à l'étude de la diffusion de matière en présence de réactions chimiques homogène et hétérogène au sein d'un fluide en écoulement dans un tube cylindrique. Un problème thermique homologue concerne la diffusion de la chaleur.

Plus précisément, les hypothèses sont les suivantes: le réacteur tubulaire non garni et

axialement illimité possède la symétrie cylindrique. Le régime hydrodynamique est laminaire et établi, avec un profil radial de vitesse quelconque. Dans le cas de la diffusion de matière, le réactif est supposé infiniment dilué dans un fluide porteur inerte et isotherme. Ce réactif peut disparaître par une réaction chimique homogène que nous supposons presque toujours du premier ordre, et par une réaction chimique hétérogène à la paroi également d'ordre un. Aux réactions chimiques se superpose une diffusion moléculaire axiale et radiale. Le réacteur est axialement divisé en deux parties: une zone de production ( $z < 0$ ) où le réactif est engendré au sein du fluide de sorte que le régime chimique est stationnaire par rapport à la position axiale loin de l'origine; une zone de décroissance ( $z > 0$ ) où le réactif disparaît progressivement. Le problème thermique est formellement homologue au précédent lorsqu'il n'existe pas de réaction homogène: c'est le problème classique de Graetz avec résistance de transfert à la paroi. Dans la suite, nous traiterons le problème en termes de transfert de matière, étant entendu que les résultats seront immédiatement transposables en thermique en substituant la température à la concentration, les critères de Nusselt aux critères de Sherwood, etc.

On se propose de relier l'évolution de la concentration dans la zone de décroissance (profil radial, évolution axiale de la concentration de mélange, etc.) aux constantes physico-chimiques des processus élémentaires. Nous nous intéresserons notamment à la décroissance asymptotique de la concentration, loin de la zone de production, et à l'existence de régimes dominants, où l'évolution est essentiellement gouvernée par l'un des processus: réaction chimique, diffusion axiale, radiale, etc. Lorsque la solution stricte du problème ne peut être obtenue que par voie numérique, nous proposerons des solutions approchées semi-empiriques utilisables dans les applications pratiques. Enfin, nous montrerons comment appliquer les résultats obtenus à l'étude de la désactivation de particules instables dans un courant gazeux.

Dans la zone de décroissance, la formulation adimensionnelle du problème tel que nous l'avons défini se traduit par l'équation de continuité

$$\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial c}{\partial y} + \delta \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - P f(y) \frac{\partial c}{\partial x} - ac = 0 \quad (1)$$

assortie des conditions aux limites

$$y = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial y} = 0 \quad (2)$$

$$y = 1, \quad \frac{\partial c}{\partial y} + bc = 0, \text{ condition de Fourier} \quad (3)$$

$$x \rightarrow \infty, \quad c \rightarrow 0 \quad (4)$$

et d'une condition "à l'entrée" qui traduit soit la continuité entre les deux zones

$$c(0^-, y) = c(0^+, y); \quad \frac{\partial c}{\partial x}(0^-, y) = \frac{\partial c}{\partial x}(0^+, y) \quad (5)$$

soit l'existence d'un profil de concentration:  $c(0, y)$  imposé à l'entrée.

Dans ces expressions,  $x = z/R$  et  $y = r/R$  sont respectivement des coordonnées axiale et radiale réduites;  $\delta$  est le rapport de la diffusivité axiale à la diffusivité radiale.

Lorsque  $\delta = 0$ , l'abscisse axiale peut aussi être mesurée par  $\zeta = x/P$ . La décroissance dépend de trois critères adimensionnels:

un critère de Damköhler II homogène:  $a = k_1 R^2/D$  où  $k_1$  est la constante de réaction homogène et  $D$  la diffusivité radiale;

un critère de Damköhler II hétérogène:  $b = KR/D$  où  $K$  est la constante de réaction hétérogène à la paroi du tube, qui se traduit par (3);

un critère de Péclet caractérisant l'importance relative de la diffusion et de la convection forcée  $P = u_m R/D$  où  $u_m$  est la vitesse moyenne axiale du fluide. La vitesse à la distance  $y$  de l'axe est  $u = u_m f(y)$ ;  $f(y)$  caractérise le profil radial de vitesse.

Ce problème et ses variantes ont donné lieu à un grand nombre de travaux, qui peuvent se classer en trois rubriques: cinétique physique

de transfert de chaleur et de matière; théorie des réacteurs chimiques; cinétique de désactivation des particules instables. Les pionniers en sont probablement Graetz [28] (1883) et Nusselt [39] (1910) pour la première. Damköhler [20, 21] (1936) pour la deuxième et Paneth et Herzfeld [40] (1931) pour la troisième. La bibliographie placée en fin de cet article rassemble quelques publications significatives plus récentes. Il faut y ajouter l'importante contribution de Wise et collaborateurs [59-70], qui traitent de la réaction et diffusion simultanées de particules instables dans un courant gazeux à basse pression. C'est pour résoudre un problème du même type que le présent travail a été initialement entrepris, compte-tenu des lacunes des travaux antérieurs, notamment en ce qui concerne l'intervention de la diffusion axiale, le rôle du profil radial de vitesse, le domaine de validité des solutions numériques proposées, et l'existence de solutions semi-empiriques utilisables.

## II. EVOLUTION DANS LA ZONE DECROISSANCE

Loin en amont dans la zone de production, en présence d'un débit de création  $q(y)$ , la concentration, stationnaire par rapport à l'abscisse axiale, est solution de l'équation

$$\frac{d^2 c_s}{dy^2} + \frac{1}{y} \frac{dc_s}{dy} + s(y) - ac_s = 0 \quad (6)$$

où

$$s(y) = q(y) R^2/D \quad (7)$$

les conditions aux limites sont identiques à (2) et (3). Nous étudions ailleurs [72] quelques cas particuliers de solutions stationnaires.

Dans la zone de décroissance,  $s(y)$  devient brusquement égal à zéro pour  $x > 0$ . Une méthode classique pour la résolution du système (1)-(4) est la séparation des variables. Cherchons des solutions de la forme  $c(x, y) = g(y) \exp(-\lambda x)$ . La substitution dans (1) fait apparaître une équation aux valeurs propres de Sturm-Liouville  $g''(y) + g'(y)/y + [\lambda^2 + \lambda P f(y) - a]g(y) = 0 \quad (8)$

avec

$$g'(0) = 0 \tag{9}$$

et

$$g'(1) + bg(1) = 0. \tag{10}$$

Une grandeur expérimentale intéressante est la concentration de mélange que l'on peut définir de différents manières suivant que la pondération est faite par rapport à la surface de la section droite ou au flux de convection forcée. Pour notre part, supposant qu'une sonde sensible à la concentration intercepte tout le courant de fluide, nous définissons la concentration de mélange par le rapport de flux de soluté au flux de fluide porteur reçus, en comprenant dans ces flux aussi bien la convection forcée que la diffusion. En écriture adimensionnelle, cette définition s'écrit (hypothèse  $\delta = 1$ )

$$c_m(x) - \frac{1}{P} \frac{dc_m}{dx} = \int_0^1 2y \left[ c(x, y) f(y) - \frac{1}{P} \frac{\partial c}{\partial x} \right] dy. \tag{11}$$

Lorsque  $P$  est grand (diffusion négligeable), la pondération fait intervenir le profil de vitesse  $f(y)$ , tandis qu'en régime de diffusion axiale dominante ( $P$  petit), la pondération ne fait intervenir que la surface

$$c_m(x) = \int_0^1 2y c(x, y) dy. \tag{12}$$

En écoulement piston,  $f(y) \equiv 1$ , les deux expressions sont confondues.

L'équation (8) admet des solutions analytiques pourvu que  $\alpha^2 = \lambda^2 + \lambda P - a$  soit solution de l'équation aux valeurs propres bien connue [5, 12, 40, 55]

$$\alpha_i J_1(\alpha_i) - b J_0(\alpha_i) = 0. \tag{13}$$

Nous ne détaillerons pas ici ces solutions, qui dépendent du profil stationnaire initial. Le lecteur en trouvera un exposé dans la référence [72]. Le fait essentiel est que toutes

les expressions  $c_m^+(x)$  de la concentration de mélange dans la zone de décroissance font intervenir une somme de termes exponentiels qui décroissent avec  $x$  d'autant plus rapidement que le rang de la valeur propre  $\lambda_i$  considérée est plus élevé. A grande distance dans le tube, seul subsiste le terme relatif à la première valeur propre  $\lambda_1 = \lambda_P$

$$\lambda_P = \frac{2(\alpha_1^2 + a)}{(P^2 + 4\alpha_1^2 + 4a)^{\frac{1}{2}} + P} \tag{14}$$

$\alpha_1^2$ , première racine de (13), est fonction de  $b$ . Nous en donnerons ci-dessous une expression approchée (35). On peut considérer que pour  $b \leq 100$ ,  $c_m^+(x)$  décroît comme  $\exp[-\lambda_P x]$  dès que  $c_m^+(x) < 0,4$ . Une expression analogue à (14) est obtenue lorsque le courant de convection forcée est dirigé vers les  $x < 0$ , de la zone de décroissance vers la zone de production: il suffit de changer  $P$  en  $-P$  dans (14). Des relations du même type ont déjà été établis par Walker [55] qui assimile toutefois d'une manière incorrecte  $\alpha_1^2$  à  $2b$ , de qui revient comme nous le verrons à négliger la résistance diffusionnelle radiale.

Lorsque le profil de vitesse  $f(y)$  est quelconque, il est nécessaire de recourir à une solution numérique du système (8)-(10). Supposons que  $f(y)$  puisse s'exprimer sous forme d'un développement polynomial

$$f(y) = \sum_{k=0}^k B_{2k} y^{2k} \tag{15}$$

et cherchons un profil de concentration  $g(y)$  sous forme d'une série

$$g(y) = \sum_{p=0}^{\infty} A_{2p} y^{2p}. \tag{16}$$

$\lambda$  étant supposé fixé, la substitution de (15) et (16) dans (8) fournit une relation de récurrence entre les  $A_{2p}$  obtenue en écrivant que les coefficients de la série  $y^{2p}$  sont identiquement nuls. Mais si  $\lambda$  est quelconque, la condition à la paroi (10) n'est pas vérifiée. On modifie donc  $\lambda$  dans un intervalle convenable par un algorithme

d'optimisation de manière à satisfaire cette condition. En déplaçant progressivement l'intervalle de recherche, on peut ainsi déterminer la suite des valeurs propres  $\lambda_i$ . A chaque valeur propre correspond une suite de coefficients  $A_{2p}$ , c'est-à-dire une fonction  $g(y)$ . Dans la suite, nous nous intéresserons essentiellement à la première valeur propre gouvernant la décroissance à grande distance. Lorsque  $P < 1$ ,  $\lambda$  est bien adapté à cette recherche. Par contre, lorsque  $P > 1$ , il est préférable d'utiliser le paramètre  $\mu = \lambda P$ .

Donnons l'exemple, très important en pratique, du profil parabolique

$$f(y) = 2(1 - y^2). \quad (17)$$

La relation de récurrence entre les  $A_{2p}$  s'écrit  $(2p + 2)^2 A_{2p+2} + (\lambda^2 + 2\lambda P - a) A_{2p} - 2\lambda P A_{2p-2} = 0$ . (18)

On peut poser  $A_0 = 1$ . La condition (10) se traduit par

$$S = \sum_{p=0}^{\infty} A_{2p}(b + 2p) = 0. \quad (19)$$

On recherche la première valeur propre  $\lambda$  sur un intervalle  $(0, L_1)$  par la méthode du Nombre d'Or de manière à rendre  $S^2$  minimale.  $L_1$  est choisi tel que  $S^2$  soit unimodale sur  $(0, L_1)$ . La méthode permet ainsi le calcul de  $\lambda$  et la détermination du profil  $g(y)$  correspondant en fonction de  $a$ ,  $b$  et  $P$ . Quelques exemples de valeurs obtenues dans le cas d'une réaction hétérogène pure figurent dans le Tableau 3. Nous tenons à la disposition du lecteur des résultats plus complets [72].

### III. CRITERES DE SHERWOOD. ADDITIVITE DES RESISTANCES DE TRANSFERT

Soit

$$J = -D(\partial c/\partial r)_{r=R} = Kc(x, 1) \quad (20)$$

la densité de flux de matière à la paroi. Par définition des critères de Sherwood global  $Sh_G$ , homogène radial  $Sh_c$  et hétérogène (ou pariétal)  $Sh_0$ , posons

$$2RJ/D = Sh_G c_m(x) = Sh_c [c_m(x) - c(x, 1)] + Sh_0 c(x, 1). \quad (21)$$

On en déduit immédiatement l'additivité des résistances de transfert

$$1/Sh_G = 1/Sh_c + 1/Sh_0. \quad (22)$$

Il résulte d'autre part de (20), (21) et de la définition de  $b = KR/D$  que

$$Sh_0 = 2b. \quad (23)$$

L'expression de  $c_m(x)$  étant connue,  $Sh_G$  se calcule aisément; le bilan de matière local s'écrit en effet

$$D \frac{d^2 c_m}{dz^2} = u_m \frac{dc_m}{dz} + \frac{2J}{R}. \quad (24)$$

Tenant compte de (21), il vient

$$Sh_G = \frac{1}{c_m} \left[ \frac{d^2 c_m}{dx^2} - P \frac{dc_m}{dx} \right]. \quad (25)$$

En particulier, lorsque la décroissance de  $c_m$  est exponentielle:  $c_m \approx \exp[-\lambda x] = \exp[-\mu \zeta]$ , on a simplement

$$Sh_G = \lambda^2 + \lambda P = \mu + \mu^2/P^2. \quad (26)$$

Ce résultat est important car il ramène le calcul des critères de Sherwood à celui des valeurs propres que nous avons décrit au paragraphe précédent.

Examinons de plus près le cas d'une réaction purement hétérogène ( $a = 0$ ). Nous porterons spécialement notre attention sur le critère de Sherwood homogène  $Sh_c$ .  $Sh_c$  est a priori fonction de trois grandeurs: le profil de vitesse  $f(y)$ , la position dans la zone de décroissance  $x$  et l'importance de la réaction hétérogène caractérisée par  $b$ . Toutes choses constantes par ailleurs, nous désignerons respectivement par  $Sh_c^0$  et  $Sh_c^\infty$  les valeurs correspondant à  $b = 0$  et  $b = \infty$ .

Dans la zone stationnaire, en présence d'une production uniforme, l'application de la définition (21) conduit à  $Sh_c = 8$ .



Tableau 2. Critères de Sherwood homogènes à grande distance (P = ∞)

Profil de vitesse		$Sh_c^0$	$Sh_c^\infty$	$\beta_1$	$\beta_2$	$b_0$
$f(y) = 1$	piston	8	5,78310	0,20203	0,29785	3,357
$f(y) = 2(1 - y^2)$	parabolique	4,3635	3,65689	0,41669	0,50525	1,979
profil avec "pointe au centre"						
$f(y) = (m + 1)(1 - y^2)^m$		$m$				
		2	2,90245			
		3	2,50283			
		4	2,25003			
		5	2,07317			
		6	1,94102			
		7	1,83981			
profil avec "trou au centre"						
$f(y) = \left[ q \frac{(n+2)(n-1)}{2} - \frac{(n+1)(n+2)}{2} \right] y^n$						
$+ \left[ \frac{(n+1)(n+2)}{2} - q \frac{n(n+1)}{2} \right] y^{n-1} + q$		$n$	$q$			
		3	0	6,0241		
		5	0	8,7514	0,19651	0,236489
		10	0	15,5377		4,228
		3	0,5	5,2994		
		5	0,5	6,7616		
		10	0,5	9,0044		
		3	1	4,6556		
		5	1	5,2256		
		10	1	5,6416		

représente quelques uns des profils de concentration  $g(y)$  correspondants.

On établit les résultats suivants:

Il est possible de représenter les variations de  $Sh_c$  en fonction de  $b$  par l'expression empirique

$$\frac{1/Sh_c - 1/Sh_c^0}{1/Sh_c^\infty - 1/Sh_c^0} = \frac{b}{b + b_0} \quad (31)$$

ce qui revient à écrire l'additivité (22)

$$1/Sh_G = 1/Sh_c^\infty + \Phi/Sh_0 \quad (32)$$

avec

$$\Phi = \frac{1 + \beta_1 b}{1 + \beta_2 b} \quad (33)$$

et les relations

$$b_0 = 1/\beta_2, \quad \beta_2 - \beta_1 = 2(1/Sh_c^\infty - 1/Sh_c^0) \quad (34)$$

$\Phi$  est un coefficient assez voisin de l'unité.

Les valeurs de  $\beta_1, \beta_2$  et  $b_0$  qui figurent dans le tableau 2 permettent de calculer  $Sh_G$  par (32) à mieux que 0,5 pour cent près quel que soit  $b$ . Le succès d'une telle représentation pour des profils assez différents (piston, parabolique, "trou centre") atteste probablement sa généralité. Une conséquence intéressante de (32) est qu'elle permet le calcul de  $\alpha_1$  en fonction de  $b$  par une formule très simple, utilisable en particulier dans (14)

$$1/\alpha_1^2 = 1/5,7831 + \Phi/2b. \quad (35)$$

Des considération absolument homologues des précédentes s'appliquent évidemment aux critères de Nusselt dans les problèmes de transfert de chaleur.

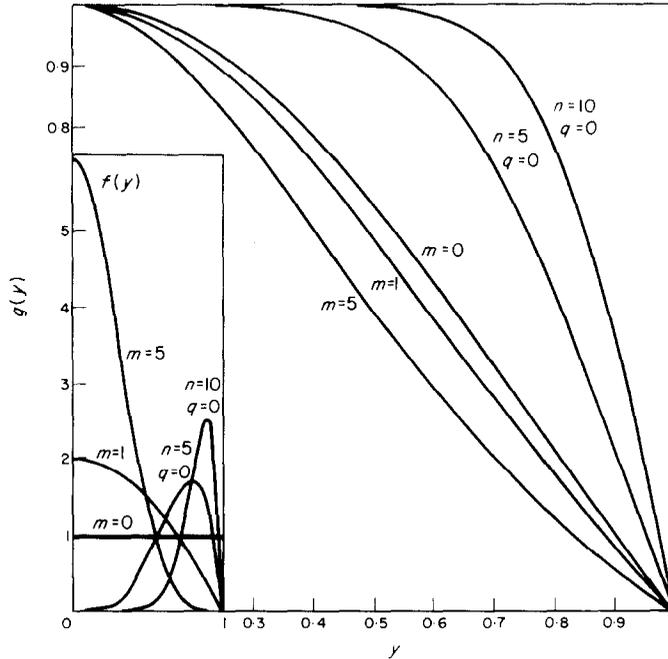


FIG. 1. Influence du profil de vitesse  $f(y)$  (pointe au centre ou trou au centre, voir tableau 2) sur le profil radial de concentration  $g(y)$  dans le cas des conditions de Cauchy ( $c = 0$  à la paroi).

**IV. REPRESENTATION SEMI-EMPIRIQUE DE LA PREMIERE VALEUR PROPRE**

**1. Méthode de Taylor et Aris**

Taylor, puis Aris [1] ont montré qu'en présence d'un profil radial de vitesse  $f(y)$ , l'écoulement se comporte après une distance suffisante comme un écoulement piston soumis à une diffusion axiale supplémentaire. Si  $D$  est la diffusivité radiale, purement moléculaire, Aris montre que la diffusivité axiale est au total

$$D_A = D + \kappa R^2 u_m^2 / D. \tag{36}$$

En présence d'une simple dispersion sans réaction chimique, le traitement donné par Aris permet le calcul de  $\kappa$  en fonction de  $f(y)$  et conduit en écoulement parabolique à la valeur bien connue  $\kappa_A = 1/48 = 0,0208$ . Reprenons l'équation de bilan (1) et faisons  $f(y) \equiv 1$ ,  $\delta = D_A/D = 1 + \kappa P^2$ , il vient

$$\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial c}{\partial y} + (1 + \kappa P^2) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - ac - P \frac{\partial c}{\partial x} = 0. \tag{37}$$

Cette équation, jointe aux conditions aux limites (2)-(4), peut être résolue analytiquement comme en écoulement piston pur. On trouve notamment pour la première valeur propre

$$\lambda_{TA} = \frac{2(\alpha_1^2 + a)}{[P^2 + 4(\alpha_1^2 + a)(1 + \kappa P^2)]^{\frac{1}{2}} + P} \tag{38}$$

identique à (14) lorsque  $\kappa = 0$ .  $\alpha_1^2$  est toujours donné par (35).

*Réaction hétérogène* ( $a = 0$ ). Intéressons-nous d'abord au profil parabolique. On peut calculer les valeurs exactes de  $\lambda$  par voie numérique. Si l'on cherche à ajuster  $\kappa$  par optimisation (méthode du Nombre d'Or) de manière à représenter au mieux les valeurs exactes avec la

formule (38), on trouve  $\kappa = 0,160$ . L'erreur ainsi commise sur  $\lambda$  n'est pas supérieure à 6 pour cent (environ 2 pour cent en moyenne) dans tout le domaine de variation  $b = 10^{-3}-10^3$ ,  $P = 10^{-3}-10^3$ . Quelques exemples sont donnés dans le Tableau 3. La concordance peut être bien meilleure dans un domaine plus restreint. Remarquons que  $\kappa$  optimal est ici différent de

$$\kappa_A = \int_0^1 2y[1 - f(y)] dy \times \int_0^y \frac{dy'}{y'} \int_0^{y'} y''[f(y'') - 1] dy'' \quad (41)$$

La Fig. 2 montre que dans le cas des profils avec "pointe au centre" (Tableau 2)  $f(y) =$

Tableau 3. Réaction hétérogène. Quelques exemples de valeurs propres en écoulement parabolique et validité des représentations approchées

b	P	$\lambda,$ Écoulement piston	$\lambda,$ Écoulement parabolique	Erreur % sur $\lambda$	
				Méthode de Taylor-Aris	Correction de régime parabolique
$10^{-2}$	1	$1,95671 \times 10^{-2}$	$1,95085 \times 10^{-2}$	- 1,35	0,34
$10^{-1}$	1	$1,67134 \times 10^{-1}$	$1,63905 \times 10^{-1}$	- 4,69	-0,75
1	10	$1,54834 \times 10^{-1}$	$1,33203 \times 10^{-1}$	- 31,8	-4,88
10	$10^2$	$4,73988 \times 10^{-2}$	$3,15176 \times 10^{-2}$	- 4,60	0,98
$10^2$	$10^2$	$5,66696 \times 10^{-2}$	$3,59780 \times 10^{-2}$	- 1,11	0,77

1/48, valeur calculée en l'absence de réaction. (38) implique une relation entre  $\kappa$  et le critère de Sherwood homogène  $Sh_c^\infty$ . En effet, d'après (22) et (26)

$$Sh_c^\infty = \lim_{b \rightarrow \infty, P \rightarrow \infty} (\lambda P) \quad (39)$$

En calculant cette limite sur (38), on obtient, en rappelant que  $\alpha_1^2 \rightarrow \gamma_1^2 = 5,7831$

$$\kappa = \frac{5,7831 - Sh_c^\infty}{[Sh_c^\infty]^2} \quad (40)$$

Si l'on reporte dans (40) la valeur  $Sh_c^\infty = 3,6569$  relative au profil parabolique, on trouve  $\kappa = 0,159$ , en excellent accord avec l'optimisation directe, ce qui prouve la cohérence de la méthode. Celle-ci fournit un moyen élégant de calculer  $\kappa$ , puis  $\lambda_{TA}$  par simple connaissance de  $Sh_c^\infty$ . On peut de demander s'il existe une relation entre  $\kappa$  donné par (40) et  $\kappa_A$  calculable par la relation de Aris [1]

$(m + 1)(1 - y^2)^m$ , il y a quasiment proportionnalité entre les deux coefficients,  $\kappa$  étant environ 6 fois plus grand que  $\kappa_A$ . Il n'en est plus de même avec les profils concaves ("trou au centre") pour lesquels  $\kappa$  donné par (40) peut même être négatif lorsque le gradient de concentration à la paroi est plus élevé qu'en écoulement piston ( $Sh_c^\infty < 5,7831$ ) alors que  $\kappa_A$  est essentiellement positif. Il ne faut donc voir dans  $\kappa$  qu'un coefficient semi-empirique attaché à la formule (38), qui a le mérite d'être simple et assez générale. Des considérations voisines de celles-ci ont été développées par Aris [2-4] et Dayan et Levenspiel [22, 23] qui trouvent, dans le cas d'un profil parabolique avec absorption du soluté à la paroi  $1/48 < \kappa < 11/48$ .

**Réaction homogène (b = 0). Profil parabolique.** Plaçons-nous dans l'hypothèse où la diffusion axiale est négligeable, soit  $P^2 \gg 4a$  (Tableau 5). Les équations du problème deviennent

$$\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{1}{y} \frac{\partial c}{\partial y} - ac - 2(1 - y^2) \frac{\partial c}{\partial \zeta} = 0 \quad (42)$$

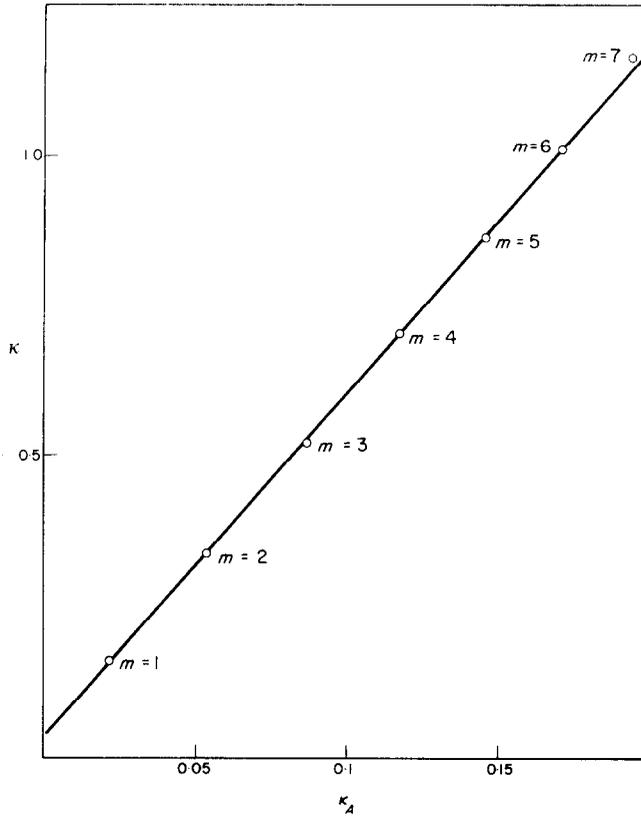


FIG. 2. Evolution comparée des coefficients de Aris  $\kappa$  en présence de réaction hétérogène et  $\kappa_A$  en l'absence de réaction dans le cas d'un profil de vitesse avec pointe au centre  $f(y) = (m + 1)(1 - y^2)^m$ .

$$y = 1 \text{ et } y = 0, \quad \frac{\partial c}{\partial y} = 0; \\ \zeta = 0, \quad c = 1. \quad (43)$$

Introduisons une nouvelle variable  $\theta$ , homogène à un temps de séjour réduit, telle que  $\theta = a\zeta = ax/P$ . Deux cas limites sont à envisager: si la diffusion radiale est importante ( $a \rightarrow 0$ ), la concentration décroît comme en écoulement piston

$$c_m = \exp[-\theta] \quad (44)$$

si la diffusion radiale est faible ( $a \rightarrow \infty$ ), on obtient par un calcul classique [9]

$$c_m = \left(1 - \frac{\theta}{2}\right) \exp\left(-\frac{\theta}{2}\right) + \frac{\theta^2}{4} \int_{\theta/2}^{\infty} \frac{\exp(-w)}{w} dw. \quad (45)$$

Cleland et Wilhelm [19] ont résolu numériquement le problème pour les valeurs intermédiaires de  $a$ . Par définition de  $\beta$ , nous poserons dans ce cas

$$c_m = \exp[-\beta\theta] \quad (46)$$

$\beta = \beta(\theta, a)$  est fonction de  $\theta$  et de  $a$ . Plusieurs auteurs [8, 56, 58] se sont intéressés à la validité

de la méthode de Taylor et Aris et à son succès dans la représentation des résultats de Cleland et Wilhelm. Sans entrer dans le détail, on peut dire que l'accord n'est pas satisfaisant. En particulier, lorsque  $\theta \rightarrow \infty$ , on montre à partir de (38) et en faisant  $b = 0$  ( $\alpha_1^2 = 0$ ) que

$$\beta_{TA}(\infty, a) = \frac{(1 + 4 a \kappa)^{\frac{1}{2}} - 1}{2 a \kappa} \quad (47)$$

La Fig. 3 représente la variation de  $\beta_{TA}(\infty, a)$  en fonction de  $a$ , comparée à la valeur exacte  $\beta(\infty, a) = \mu/a$  calculée par la procédure numérique rigoureuse. On constate que si l'accord est satisfaisant pour  $a < 20$ , le comportement de  $\beta_{TA}$  devient aberrant lorsque  $a \rightarrow \infty$ . En effet,  $\beta_{TA}(\infty, \infty) \approx (a \kappa)^{-\frac{1}{2}} \rightarrow 0$  alors

d'exprimer la première valeur propre en présence d'un profil parabolique en prenant pour base la solution relative à l'écoulement piston (14)

$$\lambda_{CRP} = \beta \lambda_P \quad (48)$$

$\beta$  est un coefficient correctif qu'il faut calculer en fonction de  $a, b$  et  $P$ . (46) est un cas particulier de cette définition.

*Réaction hétérogène* ( $a = 0$ ). Lorsque  $b$  et  $P \rightarrow \infty$ , nous savons que  $(\lambda P) \rightarrow Sh_c^\infty$ . Il en résulte que  $\beta$  tend vers le rapport des critères de Sherwood caractéristiques des deux régimes d'écoulement

$$\beta_\infty = 3,6569/5,7831 = 0,63234. \quad (49)$$

Représentons l'écart entre les deux solutions par le rapport

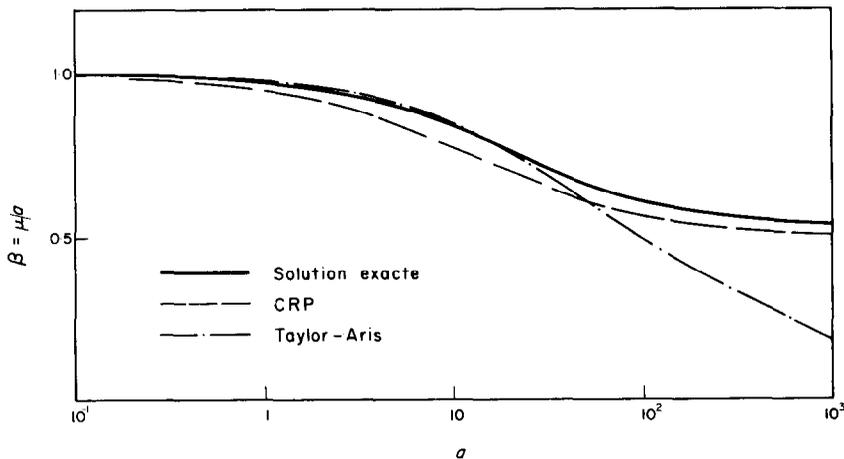


FIG. 3. Réaction homogène du premier ordre. Ecoulement parabolique. Evolution comparée de l'écart  $\beta$  à l'écoulement piston en fonction de  $a = k_1 R^2/D$  suivant les différentes méthodes approchées.

que le calcul de la limite exacte à partir de (45) donne  $\beta(\infty, \infty) = 0,5$ , ce que confirme le calcul numérique. On retrouve là le caractère spécifique du comportement à l'infini de l'écoulement parabolique pur qui n'est pas réductible à un processus diffusif.

2. La "correction de régime parabolique" (CRP)  
Le principe de cette méthode approchée est

$$F = \frac{1 - \beta}{1 - \beta_\infty} \quad (50)$$

et cherchons à exprimer  $F$  en fonction de  $b$  et  $P$ .  $F = 0$  lorsque la solution piston est applicable et  $F = 1$  lorsque la solution parabolique est nécessaire. La Fig. 4 représente  $F$  en fonction de  $b$  à  $b/P = \text{constante}$ . En se souvenant que  $b$  et  $P$  représentent respectivement les im-

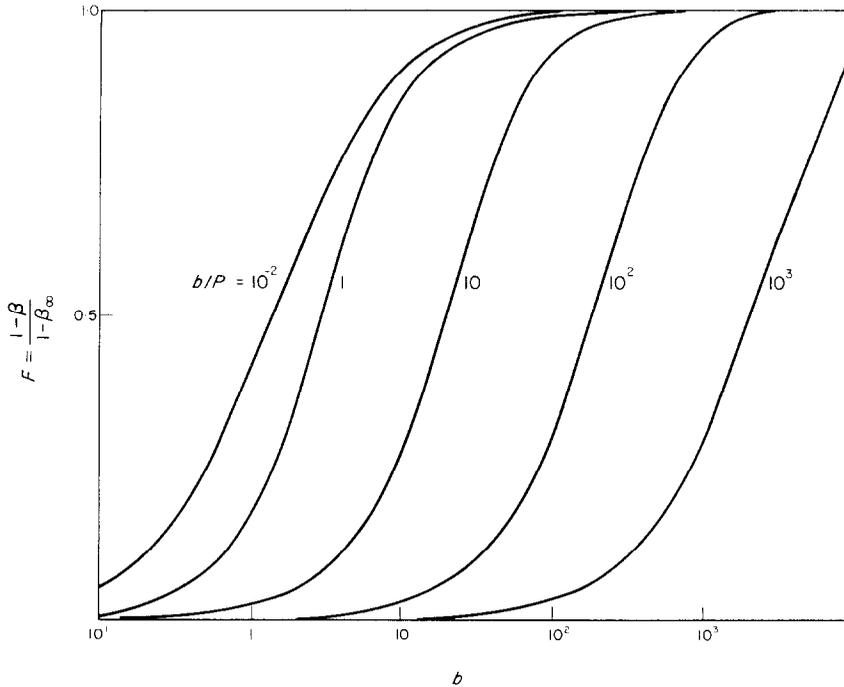


FIG. 4. Réaction hétérogène du premier ordre. Evolution du facteur de correction parabolique  $F$  en fonction de  $b$  et  $P$ .

portances relatives réaction/diffusion et convection/diffusion, on peut penser que  $F$  est voisin de 0 lorsque  $b$  et  $P$  sont simultanément petits et voisin de 1 lorsqu'ils sont simultanément grands. Un raisonnement qualitatif un peu plus détaillé, appuyé par l'allure des courbes de la Fig. 4, conduit à proposer la formule semi-empirique suivante

$$F = [1 + (b_1/b)^{b_2} + (P_1/P)^{P_2}]^{-1}. \quad (51)$$

Les coefficients numériques  $b_1, b_2, P_1, P_2$  sont ajustés par une méthode d'optimisation à recherche directe (Rosenbrock) de manière à minimiser la somme des écarts quadratiques entre  $\lambda$  rigoureux et  $\lambda_{\text{CRP}}$  ainsi calculé. On trouve finalement, en réunissant (48)–(51)

$$\lambda_{\text{CRP}}/\lambda_P = 1 - 0,36766 \times [1 + (1,408/b)^{1,139} + (1,830/P)^{1,501}]^{-1}. \quad (52)$$

Les résultats donnés par cette formule sont

excellents (voir Tableau 3). L'erreur sur  $\lambda$  ne dépasse pas 2 pour cent (environ 0,5 pour cent en moyenne) dans le domaine  $10^{-3} \leq b \leq 10^3$ ,  $10^{-3} \leq P \leq 10^3$ . La correction de régime parabolique s'avère donc meilleure que la méthode de Taylor et Aris. Nous avons représenté sur la Fig. 5 les limites de validité à 2 pour cent et à 5 pour cent de la solution piston dans un diagramme ( $P, b$ ). Le résultat est assez différent de celui de Walker [55], qui n'a pas tenu compte de la résistance diffusionnelle radiale.

*Réaction homogène ( $b = 0$ ). Diffusion axiale négligeable ( $P^2 \gg 4a$ ).* Suivant une démarche analogue, cherchons à représenter  $\beta(\theta, a)$ , défini en (46), par une formule semi-empirique. Nous connaissons l'expression de  $\beta(\theta, \infty)$ , il suffit d'égaliser les relations (45) et (46). Rappelant que  $a = k_1 R^2/D$ , on peut penser que la solution piston est applicable lorsque  $a$  est petit (diffusion importante) tandis que la solution parabolique pure (45) est applicable lorsque  $a$  est grand

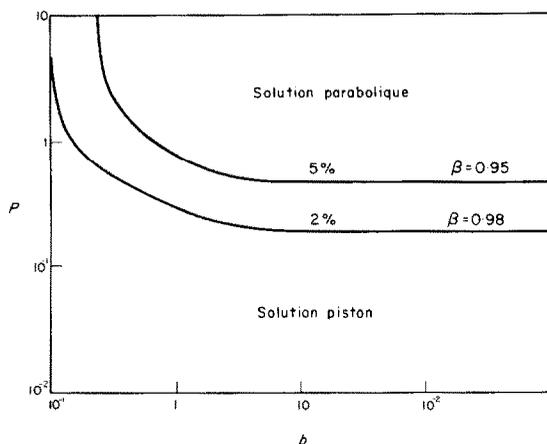


FIG. 5. Réaction hétérogène du premier ordre. Validité de la solution piston pour représenter le régime parabolique en fonction de  $b$  et  $P$ .

bon, bien meilleur en tout cas que celui qu'on obtiendrait par une formule de Taylor-Aris. Sur la Fig. 3, nous avons également représenté  $\beta_{\text{CRP}}(\infty, a)$  en fonction de  $a$ . L'accord avec la valeur exacte est moins bon que Taylor-Aris (47) pour  $a < 20$ , mais le comportement pour  $a \rightarrow \infty$  est cette fois correct avec la limite  $\beta_{\text{CRP}}(\infty, \infty) = 0,5$ .

En conclusion, nous pouvons dire que la méthode de la correction de régime parabolique permet une représentation commode et satisfaisante des valeurs propres du problème parabolique à partir de la solution analytique du problème piston et des critères  $a, b, P$ . Nous n'avons traité ici que le cas de réactions purement hétérogène ou purement homogène, mais il est

Tableau 4. Réaction homogène. Correction de régime parabolique (CRP) comparée aux résultats de Cleland et Wilhelm (CW)

$\theta$	$a = \infty$	$a = 100$		$a = 10$		$a = 1$	
	$C_{\text{CW}} = C_{\text{CRP}}$	$C_{\text{CW}}$	$C_{\text{CRP}}$	$C_{\text{CW}}$	$C_{\text{CRP}}$	$C_{\text{CW}}$	$C_{\text{CRP}}$
0,02	0,9810	0,9800	0,9809	0,9806	0,9806	0,9808	0,9803
0,10	0,9105	0,9073	0,9099	0,9071	0,9076	0,9061	0,9054
0,20	0,8328	0,8282	0,8312	0,8251	0,8255	0,8211	0,8201
0,50	0,6491	0,6409	0,6442	0,6270	0,6267	0,6116	0,6106
1,00	0,4432	0,4316	0,4341	0,4033	0,4025	0,3741	0,3747
2,00	0,2194	0,2082	0,2079	0,1709	0,1709	0,1403	0,1419
4,00	0,0603	0,0540	0,0528	0,0316	0,0326	0,0196	0,0206

(diffusion négligeable). Une formule satisfaisant à ces conditions est

$$\frac{1 - \beta(\theta, a)}{1 - \beta(\theta, \infty)} = [1 + (a_1/a)^{a_2}]^{-1}. \quad (53)$$

Nous avons ajusté  $a_1$  et  $a_2$  par optimisation de manière à représenter au mieux les résultats de Cleland et Wilhelm [19] pour  $a = 1$ ,  $a = 10$  et  $a = 100$ . On trouve

$$\beta_{\text{CRP}}(\theta, a) = 1 - [1 - \beta(\theta, \infty)] \times [1 + (10,77/a)^{0,93}]^{-1}. \quad (54)$$

Le Tableau 4 rapporte quelques résultats calculés à partir de (45), (46) et (54), comparés à ceux de Cleland et Wilhelm. L'accord est très

vraisemblable qu'une formule générale du même type pourrait être recherchée lorsque ces réactions sont simultanées.

#### V. LES REGIMES DOMINANTS, TEMPS CARACTERISTIQUES ET TEMPS DE RELAXATION

En présence des réactions homogène et hétérogène simultanées, il est important de savoir quel est le processus qui règle l'allure de la décroissance de concentration dans le tube. On peut considérer que la transformation résulte de deux processus en parallèle (conductances additives); la réaction homogène et le transfert vers la paroi suivi de réaction. Ce transfert consiste lui-même en deux processus

en série (résistances additives); la diffusion radiale vers la paroi, et la réaction chimique hétérogène. La nature des régimes dominants dépend de l'importance relative de ces différents termes, c'est-à-dire de la valeur comparée des critères  $a$ ,  $b$  et  $P$ . Afin d'alléger l'exposé, nous présentons la discussion dans le cas de l'écoulement piston, étant entendu qu'il s'agit seulement de déterminer des domaines où l'un des processus l'emporte franchement, et que les conditions obtenues sont sensiblement les mêmes pour des profils de vitesse ne s'écartant pas trop de l'écoulement piston.

La discussion peut être menée de deux manières:

(1) En comparant l'importance relative des termes qui figurent dans les expressions (14) et (35) de  $\lambda_p$ .

(2) En introduisant un "temps caractéristique" de chaque processus.

Définissons d'abord le "temps de relaxation  $\tau$ " de la décroissance.  $u_m$  étant une vitesse barycentrique d'ensemble, le temps de séjour moyen  $t_S$  du fluide à l'abscisse  $z$  est  $t_S = z/u_m$ . Lorsque la décroissance est exponentielle, nous écrirons par définition de  $\tau$

$$c_m \approx \exp[-\lambda x] = \exp[-t_S/\tau]. \quad (55)$$

Il en résulte que

$$\tau = R/(\lambda u_m). \quad (56)$$

Si l'on cherche à exprimer  $\tau$  en fonction des constantes des processus élémentaires, on voit apparaître les "temps caractéristiques" suivants

$\tau_1 = 1/k_1$	temps de réaction homogène (1er ordre)
$\tau_0 = R/(2K)$	temps de réaction hétérogène (1er ordre)
$\tau_c = R^2/(Sh_c^\infty D)$	temps de diffusion radiale
$\tau_A = 4D/u_m^2$	temps "d'effacement de la diffusion": c'est le temps nécessaire pour que la convection forcée déplace le fluide d'une distance

équivalente au déplacement quadratique moyen dû à la diffusion axiale.

En l'absence de perturbation par la diffusion axiale, le temps caractéristique global  $\tau_G$  du phénomène est tel que

$$1/\tau_G = 1/\tau_1 + 1/(\tau_c + \Phi\tau_0). \quad (57)$$

Cette relation ne fait que traduire les additivités des conductances et résistances élémentaires. Elle est l'homologue de

$$\lambda = (\alpha_1^2 + a)/P. \quad (58)$$

La diffusion axiale est effectivement négligeable si  $\tau_A \ll \tau_G$  et le temps de relaxation s'identifie à  $\tau_G$ . Dans le cas contraire  $\tau_A \gg \tau_G$  et la diffusion axiale contrôle la décroissance. Le temps de relaxation est alors  $\tau = \frac{1}{2}(\tau_A\tau_G)^{\frac{1}{2}}$ , relation homologue de

$$\lambda = (\alpha_1^2 + a)^{\frac{1}{2}}. \quad (59)$$

La détermination du processus réglant la décroissance peut ainsi se faire par simple comparaison des ordres de grandeur des temps caractéristiques. L'avantage de la méthode est qu'elle s'applique à des réactions d'ordre différent de un. Par exemple, le temps caractéristique d'une réaction homogène d'ordre  $\nu$  est  $\tau_\nu = 1/(k_\nu c_0^{\nu-1})$ . On peut seulement en déduire le régime dominant car la décroissance n'est plus forcément exponentielle.

Le Tableau 5 donne le résultat de la discussion et les domaines d'existence des régimes dominants ainsi que les valeurs correspondantes de  $\lambda$  et  $\tau$ . La Fig. 6 indique, dans le cas d'une réaction purement hétérogène, les expressions asymptotiques que prend  $\lambda$  dans le plan  $P$ ,  $b$ .  $\lambda_+$  est relatif à un écoulement dans le sens de la décroissance et  $\lambda_-$  dans le sens contraire

$$\lambda_- = (P^2/4 + a + \alpha_1^2)^{\frac{1}{2}} + P/2. \quad (60)$$

A titre d'exemple, montrons que la comparaison des temps caractéristiques permet de retrouver simplement des conditions énoncées par Bosworth [9]. Pour qu'une réaction homo-

Tableau 5. Les régimes dominants (écoulement piston)

Processus réglant la décroissance	Diffusion axiale négligeable	Diffusion axiale dominante
$a \gg 6$ ou $a \gg 2b$ Réaction homogène	$P^2 \gg 4a$ $\lambda = a/P = k_1 R/u_m$ $\tau = 1/k_1 = \tau_1$	$P^2 \ll 4a$ $\lambda = \sqrt{a} = R\sqrt{(k_1/D)}$ $\tau = \sqrt{D\tau_1/u_m}$
$a \ll 2b$ et $b \ll 3$ Réaction hétérogène	$P^2 \gg 8b$ $\lambda = 2b/P = 2K/u_m$	$P^2 \ll 8b$ $\lambda = \sqrt{(2b)} = \sqrt{(2KR/D)}$
Résistance de transfert localisée à la paroi	$\tau = R/(2K) = \tau_0$	$\tau = \frac{1}{u_m} \sqrt{\frac{DR}{2K}}$
$a \ll 6$ et $b \gg 3$ Réaction hétérogène Résistance de transfert homogène radiale	$P^2 \gg 24$ $\lambda = 5,78/P = 5,78 D/(Ru_m)$ $\tau = R^2/(5,78 D) = \tau_c$	$P^2 \ll 24$ $\lambda = 2,41$ $\tau = R/(2,41 u_m)$

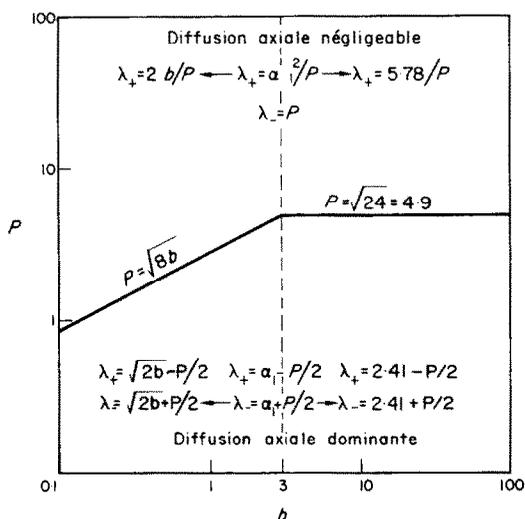


FIG. 6. Réaction hétérogène du premier ordre. Valeurs propres en écoulement direct ( $\lambda_+$ ) et inverse ( $\lambda_-$ ) suivant les régimes dominants en fonction de  $b$  et  $P$ .

gène dans un réacteur en régime laminaire ne soit pas perturbée par la diffusion radiale, Bosworth préconise

$$R > 18 \sqrt{(Dt_0)} \quad (61)$$

$t_0$  étant le temps de séjour du fluide sur l'axe.

La condition  $\tau_1 \ll \tau_c$  conduit à

$$R \gg 2,4 \sqrt{(D/k)}. \quad (62)$$

De même, pour que la diffusion axiale soit négligeable, Bosworth donne

$$L > 360 \sqrt{(Dt_0)}. \quad (63)$$

Si l'on admet que la longueur  $L$  du réacteur est de l'ordre de  $u_m \tau_1$ , la condition  $\tau_A \ll \tau_1$  s'écrit

$$L \gg 2 \sqrt{(D/k)}. \quad (64)$$

$t_0$  étant tel que la conversion soit observable (de l'ordre de quelques  $\tau_1$ ), les conditions (61) et (62), (63) et (64) sont comparables, si l'on note que (61) et (63) impliquent une perturbation diffusionnelle inférieure à 1 pour cent.

### VI. APPLICATION A L'EXPLOITATION D'EXPERIENCES DE DESACTIVATION DE PARTICULES INSTABLES

Depuis les premières expériences de Wood, une méthode classique d'étude des propriétés cinétiques des atomes, radicaux libres et molécules excitées est de les produire dans une zone d'activation d'où elles sont extraites par un courant de gaz porteur. On cherche à déduire du profil de décroissance de concentration observé en régime établi les constantes des processus élémentaires telles que diffusivités moléculaire, constantes de vitesse, probabilité de désactivation par choc avec les parois. De nombreux expérimentateurs se bornent encore à l'hypothèse de l'écoulement piston et interprètent exclusivement la décroissance en faisant appel à des processus chimiques. L'analyse qui précède montre que la situation réelle est beaucoup plus complexe puisque le phénomène peut dépendre fortement du régime

hydrodynamique d'écoulement et, dans certains cas, être réglé uniquement par un processus de diffusion (ex;  $\tau = \tau_c$ ).

Supposons qu'on relève le profil de concentration  $c_m(z)$  suffisamment loin dans le tube pour que la décroissance soit quasi-exponentielle

$$c_m(z) \approx \exp[-\lambda z/R] = \exp[-z/(u_m \tau)]. \quad (65)$$

Si la diffusion axiale est négligeable (Tableau 5) le temps de relaxation est  $\tau = R^2/(\mu D)$  où  $\mu$  a par exemple l'expression approchée de Taylor-Aris

$$\mu = \frac{2(\alpha_1^2 + a)}{1 + [1 + 4\kappa(\alpha_1^2 + a)]^{\frac{1}{2}}} \quad (66)$$

Soit  $\tau_F$  le temps caractéristique de la réaction hétérogène ( $a = 0$ ). On voit que l'additivité des conductances chimiques

$$1/\tau = 1/\tau_1 + 1/\tau_F \quad (67)$$

n'est stricte qu'en écoulement piston ( $\kappa = 0$ ). Par contre, en vertu de l'additivité approchée des résistances radiales (32) et (33), on peut toujours écrire

$$\tau_F = \tau_c + \Phi \tau_0. \quad (68)$$

En phase gazeuse,  $\tau_c = R^2 p / (Sh_c^\infty D_0 p_0)$  est proportionnel à la pression et  $\tau_0 = R/(2K) = 2R/(\gamma \bar{c})$  inversement proportionnel à la probabilité de disparition par choc à la paroi  $\gamma$ .  $\Phi$  étant généralement voisin de l'unité, on obtient sensiblement une droite en portant  $\tau_F$  en fonction de la pression. L'ordonnée à l'origine donne accès à  $\gamma$  et la pente à  $D_0$  pourvu que le profil de vitesse qui conditionne la valeur de  $Sh_c^\infty$  soit connu.

Si la diffusion axiale intervient (Tableau 5) et que la solution piston est applicable (Fig. 5), on a d'après (14)

$$\lambda^2 = \alpha_1^2 + a - \lambda u_m R/D. \quad (69)$$

En portant  $\lambda^2$  en fonction de  $\lambda u_m$  pour une série d'expériences à pression fixée ( $\alpha_1^2$ ,  $a$  et  $D$  constants) et à débit  $u_m$  variable, on obtient une droite dont la pente donne accès à la diffusivité

$D$ . Dans le cas d'une réaction purement hétérogène, la relation (69) permet de corriger un temps de relaxation observé  $\tau_F$  pour le ramener à la valeur  $\tau_{F\infty}$  qu'on observerait en l'absence de diffusion axiale. Elle s'écrit en effet

$$1/\tau_{F\infty} = 1/\tau_F + D/(u_m^2 \tau_F^2). \quad (70)$$

Une telle correction a notamment été utilisée par Schultz et Le Roy [48].

Dans tous les autres cas, il est préférable d'utiliser les solutions empiriques strictes et d'ajuster les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $P$  aux résultats expérimentaux  $\lambda$  par des techniques de régression et d'optimisation.

## VII. CONCLUSION

Le problème de Graetz et ses innombrables variantes suscite périodiquement l'intérêt des physicomathématiciens, surtout depuis l'avènement des moyens de calcul automatique. Le présent travail n'y mettra probablement pas un terme. Alors que certaines recherches actuelles s'orientent vers l'étude rigoureuse de l'établissement simultané du régime hydrodynamique et du régime de transfert, problème quelque peu académique car les conditions expérimentales à l'entrée sont en général mal définies, nous avons mis l'accent sur l'étude du phénomène loin de l'entrée, lorsque la décroissance est quasi-exponentielle. Une telle situation est fréquente en pratique, notamment dans les expériences de cinétique. Le premier problème à résoudre est de chercher quel est le processus élémentaire qui règle la décroissance—nous avons montré que l'utilisation de critères simples, issus de l'écoulement piston, permet de définir les "régimes dominants". Il faut ensuite disposer d'expressions utilisables pour représenter les arguments de décroissance. Nous avons proposé deux relations semi-empiriques—l'une, la "correction de régime parabolique" applicable en écoulement laminaire établi classique, l'autre, issue du formalisme de Taylor-Aris, applicable à un profil de vitesse quelconque, tel qu'on peut l'observer dans certaines zones perturbées de l'écoulement. Nous avons mis en évidence

l'intérêt et les limitations de cette méthode, et aussi la sensibilité de la solution à la nature du profil hydrodynamique, traduite par la valeur des critères de Sherwood homogènes que nous avons reliés au paramètre de dispersion  $\kappa$  de Aris. L'ensemble de ces résultats, mieux que des solutions numériques strictes mais d'emploi difficile, permet d'étudier et de prévoir une grande variété de phénomènes du premier ordre dans un écoulement laminaire. Il conviendrait maintenant de les étendre à des processus non linéaires.

#### REMERCIEMENTS

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans la collaboration efficace et dévouée de Madame Christiane Devillon-Roy qui s'est chargée de l'exécution des calculs numériques sur ordinateur IBM 1800. Nos remerciements vont également à nos collègues les professeurs J. Schenk, G. Tissier et J. P. Malengé pour de fructueuses discussions et les méthodes qu'ils nous ont signalées.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. R. ARIS, On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube, *Proc. R. Soc., Lond.* **A235**, 67-77 (1956).
2. R. ARIS, On the dispersion of a solute by diffusion, convection and exchange between phases, *Proc. R. Soc., Lond.* **A252**, 538-550 (1959).
3. R. ARIS, Diffusion and reaction in flow systems of Turner's structures, *Chem. Engng Sci.* **10**, 80-87 (1959).
4. R. ARIS, The longitudinal diffusion coefficient in flow through a tube with stagnant pockets, *Chem. Engng Sci.* **11**, 194-198 (1959).
5. T. BARON, W. R. MANNING and H. F. JOHNSTONE, Reaction kinetics in a tubular reactor, *Chem. Engng Prog.*, **48**, 125-132 (1952).
6. J. BATAILLE et M. GIAT, Transfert de chaleur ou de masse instationnaire dans une conduite cylindrique circulaire en régime laminaire, *C.R. Acad. Sci. Paris* **261**, 1595-98 (1965).
7. V. J. BERRY, JR., Non-uniform heat transfer to fluids flowing in conduits, *Appl. Sci. Res.* **A4**, 61 (1954).
8. K. B. BISCHOFF, Accuracy of the axial dispersion model for chemical reactors, *A.I.Ch.E. Jl* **14**, 820-821 (1968).
9. R. C. L. BOSWORTH, Distribution of reaction times for laminar flow in cylindrical reactors, *Phil. Mag.* **39**, 847-862 (1948).
10. H. BRAUER, Ingenieurprobleme beim chemischen Reaktor, *Chemie-Ingr.-Tech.*, **39**, 1242-1253 (1967).
11. H. BRAUER and H. SCHLÜTER, Konvektiver Stoffaustausch mit heterogener chemischer Reaktion, *Chemie-Ingr.-Tech.* **37**, 1107-1117 (1965).
12. H. BRAUER and H. SCHLÜTER, Konvektiver Stoffaustausch mit heterogener chemischer Reaktion bei Kolbenströmung und in Kugelschüttungen, *Chemie-Ingr.-Tech.* **38**, 279-287 (1966).
13. A. M. BRODSKII and V. G. LEVICH, The theory of homogeneous-heterogeneous processes in flow-type reactors, *Theor. Found. Chem. Engng* **1**, 107-116 (1967).
14. P. L. CHAMBRÉ and A. ACRIVOS, On chemical surface reactions in laminar boundary layer flows, *J. Appl. Phys.* **27**, 1322-1328 (1956).
15. CHIA-JUNG HSU, A method of solution for mass transfer with chemical reaction under conditions of viscous flow in a tubular reactor, *A.I.Ch.E. Jl* **11**, 938-940 (1965).
16. CHIA-JUNG HSU, An exact mathematical solution for entrance-region laminar heat transfer with axial conduction, *Appl. Sci. Res.* **17**, 359-376 (1967).
17. CHIA-JUNG HSU, Exact solution to entry-region laminar heat transfer with axial conduction and the boundary condition of the third kind, *Chem. Engng Sci.* **23**, 457-468 (1968).
18. D. H. CHUN, Distribution of concentration in flow through a circular pipe, *Int. J. Heat Mass Transfer* **13**, 717-723 (1970).
19. F. A. CLELAND and R. H. WILHELM, Diffusion and reaction in viscous-flow tubular reactor, *A.I.Ch.E. Jl* **2**, 489-497 (1956).
20. G. DAMKÖHLER, Einfluss von Diffusion, Strömung und Wärmetransport auf die Ausbeute bei chemisch-technischen Reaktionen, *Der Chemie-Ingenieur. Ein Handbuch der physikalischen Arbeitsmethoden in chemischen und verwandten Industriebetrieben* (edited by Eucken and Jakob, Band III. *Chemische operationen. Erster Teil*. Akademische Verlagsgesellschaft MBH, Leipzig (1937)).
21. G. DAMKÖHLER, Einflüsse der Strömung, Diffusion und des Wärmeüberganges auf die Leistung von Reaktionsöfen. I. Allgemeine Gesichtspunkte für die Übertragung eines chemischen Prozesses aus dem Kleinen ins Grosse, *Z. Elektrochem.* **42**, 846-862 (1936).
22. J. DAYAN and O. LEVENSPIEL, Longitudinal dispersion in packed beds of porous adsorbing solids, *Chem. Engng Sci.* **23**, 1327 (1968).
23. J. DAYAN and O. LEVENSPIEL, Dispersion in smooth pipes with adsorbing walls, *IEC Fundamentals* **8**, 840 (1969).
24. S. C. R. DENNIS and G. POOTS, A solution of the heat transfer equation for laminar flow between parallel plates, *Q. Appl. Math.* **14**, 231-236 (1956).
25. J. S. DRANOFF, An eigenvalue problem arising in mass and heat transfer studies, *Maths Comput.* **15**, 403-409 (1961).
26. S. FALQUE, Transport de masse dans un tube avec effet catalytique à la paroi, Thèse 3e Cycle, Fac. Sci. Paris, Mécanique des Fluides Aérothermique, (Juin 1968).
27. G. F. FROMENT, Design of fixed-bed catalytic reactors based on effective transport models, *Chem. Engng Sci.* **17**, 849-859 (1962).
28. L. GRAETZ, Über die Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten, *Ann. Phys.* **18**, 79-96 (1883) et **25**, 337-357 (1885).
29. V. HLAVACEK, Aspects in design of packed catalytic reactors, *Ind. Engng Chem.* **62**, 8-26 (1970).

30. H. HÖNL and W. T. E. VON WOLFF, Quantitative Analyse des Verbrennungsvorganges in einem Kohlerohr I, *Z. Phys. Chem.* **201**, 278–299 (1952).
31. J. L. HUDSON, Diffusion with consecutive heterogeneous reactions, *A.I.Ch.E. Jl* **11**, 943 (1965).
32. S. KAKAÇ and M. R. ÖZGÜ, Analysis of laminar flow forced convection heat transfer in the entrance region of a circular pipe, *Wärme- und Stoffübertragung* **2**, 240–245 (1969).
33. S. KATZ, Chemical reactions catalysed on a tube wall, *Chem. Engng Sci.* **10**, 202–211 (1959).
34. H. A. LAUWERIER, A diffusion problem with chemical reaction, *Appl. Sci. Res.* **A8**, 366–376 (1959).
35. V. G. LEVICH and A. M. BRODSKII, General theory of homo-heterogeneous processes in moving media, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **165**, 607–610 (1965).
36. V. G. LEVICH and A. M. BRODSKII, Theory of homogeneous-heterogeneous radical reactions in turbulent-flow conditions, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **165**, 1115–1118 (1965).
37. R. W. LYCZKOWSKI, D. GIDASPOW and C. W. SOLBRIG, Simultaneous convective diffusion of reactants, products and heat with a surface reaction, *Chem. Engng Prog. Symp. Ser.* **63**, No. 77, 1 (1967).
38. R. MANOHAR, Analysis of laminar-flow heat transfer in the entrance region of circular tubes, *Int. J. Heat Mass Transfer* **12**, 15–22 (1969).
39. W. NUSSELT, Die Abhängigkeit der Wärmeübergangszahl von der Rohrlänge, *Z. Ver. deutsch. Ing.* **54**, 1154–1158 (1910).
40. F. A. PANETH und K. F. HERZFELD, Über freies Methyl und freies Aethyl, *Z. Elektrochem.* **37**, 577–582 (1931).
41. D. PNUELI, A simple approximation to the solution of the Graetz problem for arbitrary wall temperature and heat flux, *Israel J. Technol.* **7**, 357 (1969).
42. A. V. ROXHLENKO and V. A. LAVRENKO, A method for determining the degree of atomization of a gas in a stream and the catalytic efficiency of metallic surfaces in processes involving the recombination of atoms, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **160**, 398–401 (1965).
43. D. E. ROSNER, Convective diffusion as an intruder in kinetic studies of surface catalysed reactions, *AIAA Jl* **4**, 593–610 (1964).
44. R. I. ROTHENBERG and J. M. SMITH, Dissociation and heat transfer in laminar flow, *Can. J. Chem. Engng* **44**, 67–73 (1966).
45. J. SCHENK and J. M. DUMORE, Heat transfer in laminar flow through cylindrical tubes, *Appl. Sci. Res.* **A4**, 39–51 (1954).
46. J. SCHENK, Heat loss of fluids through conduits, *Appl. Sci. Res.* **A4**, 222–224 (1954).
47. J. SCHENK and BONG SWY HAN, Heat transfer from laminar flow in ducts with elliptic cross-section, *Appl. Sci. Res.* **17**, 96–114 (1966).
48. W. R. SCHULZ and D. J. LE ROY, Kinetics of the reactions of atomic hydrogen. Effect of diffusion on the determination of H atom concentration, *Can. J. Chem.* **40**, 2413–2416 (1962).
49. A. SEIFERT und H. SCHMIDT, Stoffaustausch bei heterogener chemischer Reaktion beliebiger Ordnung im Rohrreaktor, *Chemie-Ingr-Tech.* **39**, 593–600 (1967).
50. S. N. SINGH, Heat transfer by laminar flow in a cylindrical tube, *Appl. Sci. Res.* **A7**, 325–340 (1958).
51. R. L. SOLOMON and J. L. HUDSON, Heterogeneous and homogeneous reactions in a tubular reactor, *A.I.Ch.E. Jl* **13**, 545–550 (1967).
52. D. L. ULRICHSON and R. A. SCHMITZ, Chemical reaction in the entrance length of a tubular reactor, *IEC Fundamentals* **4**, 2 (1965).
53. D. L. ULRICHSON and R. A. SCHMITZ, Laminar-flow heat transfer in the entrance region of circular tubes, *Int. J. Heat Mass Transfer* **8**, 253–258 (1965).
54. J. P. VIGNES et P. J. TRAMBOUZE, Diffusion et réaction chimique dans un réacteur tubulaire en régime laminaire, *Chem. Engng Sci.* **17**, 73–86 (1962).
55. R. E. WALKER, Chemical reaction and diffusion in a catalytic tubular reactor, *Physics Fluids* **4**, 1211–1216 (1961).
56. C. G. WAN and E. N. ZIEGLER, On the axial dispersion approximation for laminar flow reactors, *Chem. Engng Sci.* **25**, 723–727 (1970).
57. E. H. WISSLER and R. S. SCHECHTER, A further note on a diffusion problem with chemical reaction, *Appl. Sci. Res.* **A10**, 198–204 (1961).
58. E. H. WISSLER, On the applicability of the Taylor–Aris axial diffusion model to tubular reactor calculations, *Chem. Engng Sci.* **24**, 527–539 (1969).
59. H. WISE and C. M. ABLOW, Diffusion and heterogeneous reaction. I. The dynamics of radical reactions, *J. Chem. Phys.* **29**, 634–639 (1958).
60. B. J. WOOD and H. WISE, Diffusion and heterogeneous reaction. II. Catalytic activity of solids for hydrogen-atom recombination, *J. Chem. Phys.* **29**, 1416–1417 (1958).
61. H. MOTZ and H. WISE, Diffusion and heterogeneous reaction. III. Atom recombination at a catalytic boundary, *J. Chem. Phys.* **32**, 1893–1894 (1960).
62. H. WISE and C. M. ABLOW, Diffusion and heterogeneous reaction. IV. Effects of gas-phase reaction and convective flow, *J. Chem. Phys.* **35**, 10–18 (1961).
63. H. WISE, C. M. ABLOW and D. J. SCHOTT, Diffusion and heterogeneous reaction. V. Transition from a surface- to a diffusion-controlled process during atom recombination, *J. Chem. Phys.* **39**, 2063–2067 (1963).
64. H. WISE, C. M. ABLOW and K. M. SANCIER, Diffusion and heterogeneous reaction. VI. Surface recombination in the presence of distributed atom sources, *J. Chem. Phys.* **41**, 3569–3573 (1964).
65. C. M. ABLOW, H. MOTZ and H. WISE, Diffusion and heterogeneous reaction. VII. Effect of different catalyst geometries, *J. Chem. Phys.* **43**, 10–14 (1965).
66. C. M. ABLOW and H. WISE, Diffusion and heterogeneous reaction. VIII. Kinetic considerations of surface reactions, *J. Chem. Phys.* **46**, 3424–3428 (1967).
67. Y. RAJAPAKSE and H. WISE, Diffusion and heterogeneous reaction. IX. Theoretical analysis of nonsteady steady kinetics, *J. Chem. Phys.* **48**, 3361–3364 (1968).
68. R. S. YOLLES and H. WISE, Diffusion and heterogeneous reaction. X. Diffusion coefficient measurements of atomic oxygen through various gases, *J. Chem. Phys.* **48**, 5109–5113 (1968).

69. K. M. SANCIER and H. WISE, Diffusion and heterogeneous reaction. XI. Diffusion coefficient measurements for gas mixture of atomic and molecular hydrogen, *J. Chem. Phys.* **51**, 1434–1438 (1969).
70. R. S. YOLLES, L. McCULLEY and H. WISE, Diffusion and heterogeneous reaction. XII. Measurements of O–O<sub>2</sub> diffusion as a function of temperature, *J. Chem. Phys.* **52**, 723–728 (1970).
71. H. R. DAVIS and G. V. PARKINSON, Mass transfer from small capillaries with wall resistance in the laminar flow regime, *Appl. Sci. Res.* **22**, 20–30 (1970).
72. J. VILLERMAUX, Réaction et diffusion dans un réacteur cylindrique, Rapport interne, Département de Génie Chimique, ENSIC, Nancy (1970).

## DIFFUSION IN A CYLINDRICAL REACTOR

**Abstract**—The subject of this paper is a study of diffusion occurring simultaneously with first order homogeneous and heterogeneous chemical reactions in a fluid flowing in a tubular reactor. A particular emphasis is laid on the rate of decay of concentration far from the entrance of the tube as determined by three dimensionless numbers viz.  $a = k_1 R^2/D$ ,  $b = KR/D$ ,  $P = u_m R/D$  and by the velocity profile  $f(r/R)$ . A method for the exact numerical computation of the first eigenvalue is proposed, and approximate additivity relations between transfer resistances and conductances are established in terms of the Sherwood numbers. The exact solutions, especially in the case of a parabolic flow profile, are represented by two semi-empirical relations relying respectively on the deviation from the plug flow solution, and on the formalism of Taylor-Aris. Criteria are given which allow the determination of the processes controlling the decay of concentration. The results are applied to the interpretation of experiments on the deactivation of unstable particles in a flowing gas.

## DIFFUSION IN EINEM ZYLINDRISCHEN REAKTOR

**Zusammenfassung**—Gegenstand dieser Veröffentlichung ist die Untersuchung der Diffusion, die im Zusammenhang mit homogenen und heterogenen chemischen Reaktionen erster Ordnung in der Strömung durch einen Rohrreaktor auftritt. Besonderes Augenmerk wurde dabei gelegt auf die Abnahmerate der Konzentration weit entfernt vom Rohreintritt, wobei diese durch drei dimensionslose Kennzahlen, nämlich  $a = k_1 R^2/D$ ,  $b = KR/D$  und  $P = u_m R/D$  und das Geschwindigkeitsprofil  $f(r/R)$  bestimmt wird. Es wird eine Methode für die exakte Berechnung des ersten Eigenwertes angegeben. Angenäherte Zusatzbeziehungen zwischen Übergangswiderständen werden als Funktionen von Sherwood-Zahlen entwickelt. Die exakten Lösungen, speziell für parabolisches Geschwindigkeitsprofil, werden durch zwei halb-empirische Beziehungen wiedergegeben, die auf der Abweichung von der Lösung für die Pfropfenströmung und auf dem Formalismus von Taylor-Aris beruhen. Es sind Kriterien angegeben, die es gestatten, die Prozesse vorherzubestimmen, indem der Abbau der Konzentration kontrolliert wird. Die Ergebnisse wurden benutzt, um Experimente über die Deaktivierung von instabilen Partikeln in einem strömenden Gas zu interpretieren.

## ДИФУЗИЯ В ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

**Аннотация**—В статье исследуется диффузия, происходящая одновременно с гомогенными и гетерогенными химическими реакциями первого рода в трубчатом реакторе. Особое внимание уделяется скорости распада концентрации далеко от входа в трубу, определяемой тремя безразмерными числами, а именно  $a = K, R^2/D$ ,  $B = RR/D$ ,  $P = U_m R/D$  и профилем скорости  $f(r/R)$ . Предложен метод точного численного расчёта первого собственного значения и установлены приближённые соотношения аддитивности между сопротивлением переноса и проводимостью в числах Шервуда. Точные решения, особенно в случае параболического профиля течения, представлены двумя полуэмпирическими соотношениями, основанными, соответственно на отклонение от решения для стержневого течения и на формализме Тейлора-Ариса. Даются критерии, которые позволяют определить процесс, управляющий распадом концентрации. Результаты использованы для толкования экспериментов по деактивации неустойчивых частиц в движущемся газе.