

## ETUDE THEORIQUE DE LA REDUCTION GAZEUSE D'UNE BOULETTE SPHERIQUE POREUSE D'OXYDE

J.-L. FIHEY et F. AJERSCH

Ecole Polytechnique de Montréal, Campus de l'Université de Montréal,  
 C.P. 6079, Succ. "A", Montréal, Québec H3C 3A7, Canada

(Reçu le 30 Janvier 1978)

**Résumé**—Dans ce travail nous donnons une solution analytique au problème de la réduction gazeuse d'une boulette sphérique poreuse d'oxyde. Le modèle permet d'interpréter tous les régimes de réduction entre les deux cas limites: front de réaction topochemique; réaction étendue à toute la boulette. Les phénomènes de transfert de masse dans la phase gazeuse entourant la boulette et dans les pores de la boulette sont caractérisés par un paramètre unique, que nous nommons le module de transfert de masse. L'utilisation de ce module permet d'étendre le domaine d'application du modèle à une grande gamme de débit gazeux.

### NOMENCLATURE

- $a$ , surface solide libre par unité de volume;
- $A$ , espèce gazeuse réductrice;
- $\alpha$ , fraction réduite locale;
- $B$ , espèce gazeuse produite par la réaction;
- $C$ , concentration molaire dans le gaz;
- $C_0$ , concentration en oxygène dans l'oxyde par unité de volume total (solide + pores);
- $D_{eff}$ , coefficient de diffusion effective dans les pores;
- $F$ , fraction réduite globale;
- $F_I$ , fraction réduite globale à la fin de la première étape;
- $k_d$ , coefficient de transfert de masse;
- $K_e$ , constante d'équilibre de la réaction;
- $k_c$ , constante de la réaction chimique;
- $\tilde{K}_F$ , module de transfert de masse;
- $m$ , paramètre homogène à l'inverse d'une longueur;
- $m\hat{r}_0$ , module de Thiele;
- $M_0$ , masse atomique de l'oxygène;
- $N_A, N_B$ , flux molaire des gaz  $A$  et  $B$ ;
- $r$ , rayon;
- $r_0$ , rayon de la boulette;
- $r_i$ , rayon de l'interface entre la zone inerte et la zone active au cours de la deuxième étape;
- $r^*, r_i^*$ , rayons réduits;
- $t$ , temps;
- $t_I$ , durée de la première étape;
- $t_C$ , durée totale de la réduction;
- $\theta$ , paramètre homogène à un temps;
- $x_A, x_B$ , fraction molaire des espèces gazeuses  $A$  et  $B$ ;
- $x_{A,e}, x_{A,g}, x_{A,s}, x_{A,i}$ , fraction molaire de l'espèce  $A$  respectivement à l'équilibre thermodynamique, dans la phase gazeuse, à la surface de la boulette et à l'interface entre la zone inerte et la zone active.

### INTRODUCTION

UNE BOULETTE poreuse d'oxyde peut être considérée comme un agrégat de particules denses d'oxyde (les grains de la boulette) séparées par un réseau de pores interconnectés de telle façon qu'un gaz puisse pénétrer librement dans la boulette.

La réduction des particules sphériques denses a été largement étudiée et on interprète généralement les résultats en utilisant le modèle topochemique notamment proposé par Jost [1]. Selon ce modèle le gaz réducteur ne peut pas tout d'abord pénétrer dans la particule, la réaction débute à la surface et produit une phase poreuse perméable au gaz; ce qui suppose que la densité de l'oxyde est inférieure à celle du métal.

On peut alors distinguer deux zones dans la particule (Fig. 1): le noyau central non réduit et dense; la phase réduite perméable au gaz.

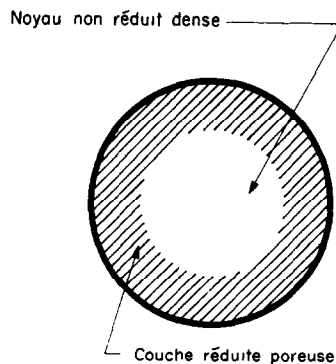


FIG. 1. Réduction d'une particule dense.

Les deux zones sont séparées par une interface sphérique: le front de réaction. Ce modèle permet d'obtenir une solution analytique de la loi de variation de la masse de la boulette en fonction du temps.

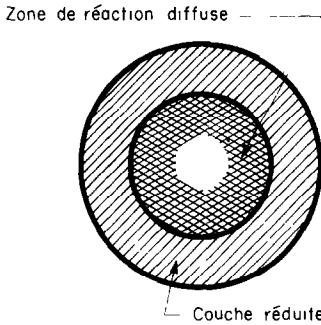


FIG. 2. Réduction d'une particule poreuse.

Dans le cas d'une boulette poreuse (Fig. 2) la transition entre les deux zones n'est plus aussi nette; en effet dès le début de la réaction le gaz peut pénétrer librement dans toute la boulette et l'extension de la zone de réaction est le résultat de la compétition entre deux phénomènes: la diffusion dans les pores de la boulette; la réaction chimique entre les grains et le gaz réactif.

Ce phénomène a été mis en évidence par Thiele en 1939 dans ses travaux sur les catalyseurs solides [2]. Il a défini un module permettant de décider de l'importance relative du taux de transfert de masse par réaction chimique et par diffusion.

Mais son modèle ne peut pas être appliqué directement à l'étude de la réduction d'un oxyde du fait de la grande différence qui existe entre les deux types de réaction.

La réaction catalytique ne modifie pas, du moins idéalement, la nature physique et chimique du solide, alors que la réduction conduit à la formation d'une nouvelle phase inerte vis-à-vis du réducteur.

De nombreux travaux ont porté sur le développement de modèles tenant compte de l'extension de la zone de réaction dans une zone plus ou moins grande de la boulette et applicables à la réduction. Wilson [3] et Crank [4,5] ont donné des solutions mathématiques sous la forme de séries infinies; d'autres auteurs [6,11] se sont servis des techniques de résolution par ordinateur pour fournir des solutions numériques à partir de modèles où les grains ont des formes géométriques simples, notamment des sphères.

La difficulté majeure de ce genre de solution, soulignée par Szekely et Sohn [12], réside dans le travail important de programmation requis pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

Pour surmonter cette difficulté, ils ont montré que l'on pouvait approximer les résultats numériques de l'ordinateur par une équation simple, et ils ont défini un module de réaction solide-gaz, analogue au module de Thiele, contenant tous les paramètres intervenant dans le système: coefficient de diffusion, constante de réaction chimique, porosité, et des facteurs caractéristiques de la géométrie de la boulette et des grains.

Une solution analytique a été proposée par Ishida et Wen [13] sur la base du modèle établi par

Ausman et Watson [14] pour décrire la combustion d'une boulette poreuse de carbone. Cependant cette solution n'est pas utilisée à l'heure actuelle par les différents auteurs dans leur interprétation des résultats expérimentaux sur la réduction des boulettes poreuses, peut-être à cause de sa complexité apparente.

Dans ce travail nous allons développer une solution analytique du problème de la réduction gazeuse d'une boulette sphérique poreuse d'oxyde où nous mettrons en évidence les résultats importants pour l'étude expérimentale.

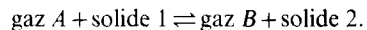
Les différents paramètres seront regroupés en deux modules, le module de Thiele et un nouveau module caractéristique du transfert de masse dans la phase gazeuse autour de la boulette ainsi que dans les pores de la boulette que nous nommerons le module de transfert de masse.

Ce dernier module nous permettra d'étendre le domaine d'application du modèle aux réductions à très faible débit gazeux.

#### LES DEUX ETAPES DE LA REDUCTION

Soit une boulette sphérique de rayon  $r_0$  plongée dans un flux gazeux contenant le réactif  $A$  et le produit de la réaction  $B$ .

Le gaz  $A$  diffuse à travers les pores de la boulette et réagit avec les grains d'oxyde selon une réaction que nous supposons équimolaire:



Il faut distinguer deux étapes dans la réduction (Fig. 3):

Au cours de la première étape, le degré de réduction varie en fonction du rayon, mais l'oxyde n'est pas complètement réduit en surface.

La deuxième étape débute lorsque la zone de réaction commence à progresser vers le centre de la boulette. On peut alors distinguer deux zones dans la

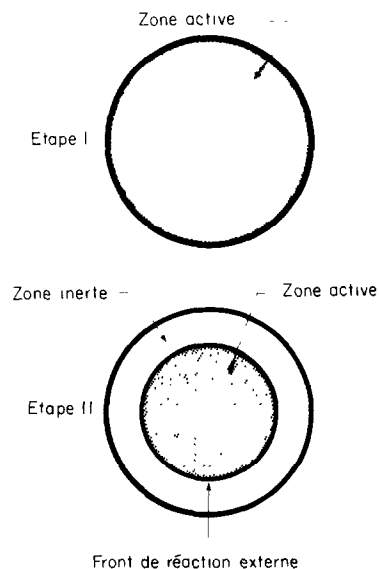


FIG. 3. Les deux étapes de la réduction d'une boulette poreuse d'oxyde

boulette: une zone externe totalement réduite donc inerte; une zone interne active.

La surface sphérique séparant ces deux zones constitue le front de réaction externe.

#### ETUDE DE LA PREMIERE ETAPE

Pour étudier la première étape de la réduction, nous allons utiliser le modèle de Thiele avec les notations de Bird *et al.* [15].

Rappelons tout d'abord les hypothèses de ce modèle: la température est uniforme dans la boulette; les pores sont interconnectés et uniformes et la surface libre reste inchangée; le gaz diffuse dans la structure poreuse sous l'influence d'un gradient de concentration uniquement; il n'est pas nécessaire de faire une hypothèse sur la position réelle de la réaction dans le grain. On se contentera de définir un taux de réaction par unité de surface du grain; la réaction chimique suit une loi cinétique du premier ordre.

Pour pouvoir appliquer le modèle à la première étape de la réduction d'un oxyde, nous devons utiliser une hypothèse complémentaire: les paramètres caractéristiques du système (constante de réaction chimique, coefficient de diffusion, porosité, surface libre) restent inchangés au fur et à mesure que la réaction progresse.

En réalité, tous ces paramètres varient au cours de la réduction mais cette variation peut être négligée en première approximation dans un système poreux. La résolution du système formé par les équations de bilan de masse et de diffusion (1) et (2) nous fournit le profil de fraction molaire (3) du gaz réactif et le flux en tout point de la boulette (4):

$$\frac{\partial N_A}{\partial r} = -4\pi r^2 a k_r \left(1 + \frac{1}{K_e}\right) C(x_A - x_{A,e}) \quad (1)$$

$$N_A = -4\pi r^2 C D_{\text{eff}} \frac{\partial x_A}{\partial r} \quad (2)$$

$$\frac{x_A - x_{A,e}}{x_{A,s} - x_{A,e}} = \frac{1}{r^*} \frac{\sinh(\hat{m}r_0 r^*)}{\sinh(\hat{m}r_0)} \quad (3)$$

$$N_A = -(x_{A,s} - x_{A,e}) 4\pi C r_0 D_{\text{eff}} \times \frac{\hat{m}r_0 r^* \cosh(\hat{m}r_0 r^*) - \sinh(\hat{m}r_0 r^*)}{\sinh(\hat{m}r_0)} \quad (4)$$

avec

$$\hat{m}r_0 = r_0 \left[ \frac{a k_r \left(1 + \frac{1}{K_e}\right)}{D_{\text{eff}}} \right]^{1/2} \quad (5)$$

En particulier à la surface de la boulette le flux molaire vaut:

$$N_A|_{r_0} = -(x_{A,s} - x_{A,e}) 4\pi C r_0 \times D_{\text{eff}} [\hat{m}r_0 \coth(\hat{m}r_0) - 1] \quad (6)$$

La fraction molaire à la surface de la boulette  $x_{A,s}$  peut être déterminée par l'étude du transfert de masse entre la phase gazeuse et la boulette.

Le transfert de masse est généralement représenté par une équation approchée contenant le coefficient de transfert de masse que l'on calcule à l'aide de relations empiriques telles que la relation de Frössling:

$$N_A = -4\pi r_0^2 k_d C(x_{A,g} - x_{A,s}) \quad (7)$$

$C$  = concentration globale molaire de la phase gazeuse (=  $p/RT$  pour un gaz parfait).

Pour déterminer  $x_{A,g}$ , observons ce qui se passe sur la Fig. 5. Un flux  $N_A^0$  du gaz  $A$  pur est introduit dans le réacteur et une partie de ce flux,  $N_A$ , pénètre dans la boulette après avoir traversé cette mince couche gazeuse que l'on appelle la couche limite et qui est le siège de l'échange entre la phase gazeuse et la boulette, après réaction un flux  $N_B$  sort de la boulette.

On suppose que la distribution du flux est symétrique autour de la boulette (ce qui est le cas en régime laminaire) et que l'on peut faire l'hypothèse du régime quasi permanent. On peut alors écrire pour une réaction équimolaire en tout point de la couche limite:

$$N_B = -N_A \quad (8)$$

On en déduit la fraction molaire de chaque espèce dans la phase gazeuse au voisinage de la couche limite:

$$x_{A,g} = 1 - \frac{|N_A|}{|N_A^0|} = 1 + \frac{N_A}{N_A^0} \quad (9)$$

$$x_{B,g} = \frac{|N_A|}{|N_A^0|} = -\frac{N_A}{N_A^0} \quad (10)$$

Exprimons le flux molaire à la surface à l'aide des équations (6), (7) et (9):

$$N_A/r_0 = \frac{1 - x_{A,e}}{\frac{1}{4\pi r_0 C D_{\text{eff}} [\hat{m}r_0 \coth(\hat{m}r_0) - 1]} + \frac{1}{4\pi r_0^2 k_d C} + \frac{1}{N_A^0}} \quad (11)$$

Nous introduisons ici un nouveau paramètre sans dimension:

$$\hat{K}_F = \frac{1}{\frac{1}{N_A^0} + \frac{1}{4\pi r_0^2 k_d C} + \frac{1}{4\pi r_0 C D_{\text{eff}}}} \quad (12)$$

Ce nouveau module  $\hat{K}_F$  est le module de transfert de masse, il nous sera très utile pour évaluer l'influence du transfert de masse en phase gazeuse sur la cinétique de réduction.

$\hat{K}_F$  représente le rapport:

$$\frac{\text{capacité de transfert dans la phase gazeuse}}{\text{capacité de transfert dans les pores}}$$

et l'expression du flux se simplifie sous la forme:

$$N_A/r_0 = - \frac{(1-x_{A,e})}{1 + \frac{\hat{m}r_0 \coth(\hat{m}r_0) - 1}{\hat{K}_F}} \times 4\pi r_0 CD_{\text{eff}}(\hat{m}r_0 \coth \hat{m}r_0 - 1). \quad (13)$$

Le flux est donc constant au cours de la première étape.

**FRACTION REDUITE LOCALE. FRACTION REDUITE GLOBALE**

Pour déterminer la durée de la première étape il nous faut savoir à quel moment l'oxyde sera totalement réduit en surface, pour cela nous définissons le paramètre  $\alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ) qui représente la fraction réduite locale,  $\alpha$  est une fonction du rayon et du temps.

La transition entre les deux étapes correspond au moment où  $\alpha = 1$  à la surface de la boulette.

Pour déterminer le profil de  $\alpha$  nous considérons l'élément de volume sphérique d'épaisseur  $\Delta r$  (Fig. 4). Dans un temps infiniment petit  $dt$  la masse

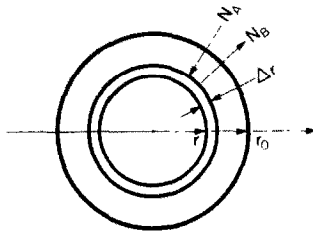


FIG. 4. Schéma de base pour la détermination de la fraction réduite locale.

d'oxyde  $\Delta m$  comprise dans cet élément de volume subit une variation  $d(\Delta m)$  due à un départ d'oxygène.

$$d(\Delta m) = 4\pi r^2 \Delta r C_0 M_0 (\alpha_{t+dt} - \alpha_t). \quad (14)$$

Le flux produit dans l'élément de volume sphérique d'épaisseur  $\Delta r$  peut être représenté par:

$$N_B/r - N_B/r + \Delta r = - \frac{1}{M_0} \frac{d(\Delta m)}{dt} \quad (15)$$

$$N_B/r - N_B/r + \Delta r = - 4\pi r^2 \Delta r C_0 \frac{\partial \alpha}{\partial t}. \quad (16)$$

On identifie à l'équation du bilan de masse (1)

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{ak_r \left(1 + \frac{1}{K_e}\right) C(x_{A,s} - x_{A,e})}{C_0} \times \frac{1 \sinh(\hat{m}r_0 r^*)}{r^* \sinh(\hat{m}r_0)}. \quad (17)$$

Nous allons intégrer cette équation avec les conditions initiales  $t = 0, \alpha = 0$ , après avoir remplacé

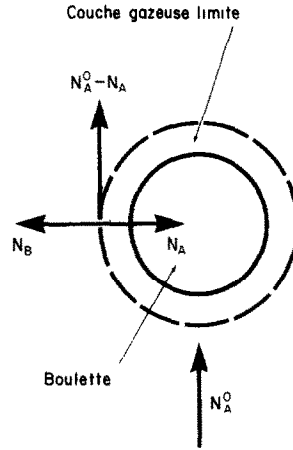


FIG. 5. Influence de la réaction sur la concentration en phase gazeuse.

$x_{A,s}$  par sa valeur déduite des équations (6) et (13):

$$x_{A,s} = \frac{1 + x_{A,e} \frac{\hat{m}r_0 \coth(\hat{m}r_0) - 1}{\hat{K}_F}}{1 + \frac{\hat{m}r_0 \coth(\hat{m}r_0) - 1}{\hat{K}_F}} \quad (18)$$

$$\alpha = \frac{1 \sinh(\hat{m}r_0 r^*)}{r^* \sinh(\hat{m}r_0)} \frac{t}{t_I} \quad (19)$$

$t_I$  est la durée de la première étape:

$$t_I = \frac{6\theta}{\hat{m}r_0^2} \left(1 + \frac{\hat{m}r_0 \coth(\hat{m}r_0) - 1}{\hat{K}_F}\right) \quad (20)$$

où  $\theta$  est un paramètre homogène à un temps:

$$\theta = \frac{C_0 r_0^2}{6D_{\text{eff}} C(1 - x_{A,e})}. \quad (21)$$

La fraction réduite globale  $F$  est reliée au flux sortant de la boulette:

$$N_A/r_0 = -N_B/r_0 = -4/3\pi r_0^3 C_0 \frac{dF}{dt} \quad (22)$$

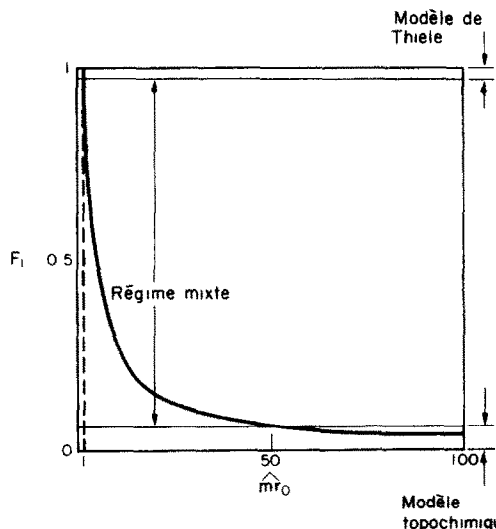


FIG. 6. Fraction réduite globale au cours de la première étape en fonction du module de Thiele.

après intégration, on obtient :

$$F = F_I \frac{t}{t_I} \quad (23)$$

où  $F_I$  est la fraction réduite à la fin de la première étape :

$$F_I = 3 \frac{(\hat{m}r_0 \coth \hat{m}r_0 - 1)}{\hat{m}r_0^2} \quad (24)$$

$F_I$  est uniquement fonction du module de Thiele (Fig. 6). Pour de faibles valeurs de  $\hat{m}r_0$  ( $\hat{m}r_0 < 1$ ) la première étape est prépondérante par contre lorsque  $\hat{m}r_0$  devient grand ( $\hat{m}r_0 > 50$ ) la fraction réduite au cours de la première étape tend à devenir négligeable.

#### ETUDE DE LA DEUXIEME ETAPE

Pour traiter ce cas, nous allons utiliser l'approximation de l'état quasi permanent, selon laquelle le profil de concentration entre le centre de la boulette et l'interface mobile est identique à chaque instant à celui qui existerait si l'interface était fixe, ceci parce que le déplacement des espèces gazeuses est beaucoup plus rapide que le déplacement de l'interface.

Si  $r_i$  est le rayon de l'interface séparant la zone inerte de la zone active et  $x_{A,i}$  la fraction molaire de  $A$  à cet interface, il suffit de substituer  $r_i$  à  $r_0$  et  $x_{A,i}$  à  $x_{A,e}$  dans l'équation (3) et on obtient le profil de fraction molaire pour  $0 < r < r_i$ .

$$\frac{x_A - x_{A,e}}{x_{A,i} - x_{A,e}} = \frac{r_i^* \sinh(\hat{m}r_0 r^*)}{r^* \sinh(\hat{m}r_0 r_i^*)} \quad (25)$$

de même pour le flux :

$$N_A = -(x_{A,i} - x_{A,e}) 4\pi r_0 C D_{\text{eff}} r_i^* \times \frac{\hat{m}r_0 r^* \cosh(\hat{m}r_0 r^*) - \sinh(\hat{m}r_0 r^*)}{\sinh(\hat{m}r_0 r_i^*)} \quad (26)$$

en particulier à l'interface :

$$N_A / r_i = -(x_{A,i} - x_{A,e}) 4\pi r_0 C D_{\text{eff}} \times r_i^* [\hat{m}r_0 r_i^* \coth(\hat{m}r_0 r_i^*) - 1]. \quad (27)$$

L'équation donnant la dérivée partielle de la fraction réduite locale par rapport au temps est obtenue de la même façon à partir de l'équation (17) :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{m^2 D_{\text{eff}} C}{C_0} (x_{A,i} - x_{A,e}) \times \frac{r_i^* \sinh(\hat{m}r_0 r^*)}{\sinh(\hat{m}r_0 r_i^*)} \frac{1}{r^*}. \quad (28)$$

On ne peut pas intégrer cette équation directement car  $x_{A,i}$  et  $r_i$  sont fonction du temps, mais on remarque que le membre de droite de l'équation (28) est le produit d'une fonction de  $r^*$  et d'une fonction de  $t$  :

$$\psi(r^*) = \frac{\sinh(\hat{m}r_0 r^*)}{r^*} \quad (29)$$

$$\Phi(t) = \frac{m^2 D_{\text{eff}} C}{C_0} (x_{A,i} - x_{A,e}) \frac{r_i^*}{\sinh(\hat{m}r_0 r_i^*)} \quad (30)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \psi(r^*) \Phi(t). \quad (31)$$

On intègre entre les limites  $t_I$  et  $t$  :

$$\alpha = \psi(r^*) \int_{t_I}^t \Phi(t) dt + f(r^*) \quad (32)$$

$\alpha$  doit vérifier les conditions frontières suivantes :

$$\text{pour } r = r_i, \quad \alpha = 1 \quad (33)$$

$$\text{pour } r_i = r_0 \quad \text{et} \quad t = t_I$$

$$\alpha_{\text{Etape I}} = \alpha_{\text{Etape II}}. \quad (34)$$

La première condition frontière nous donne

$$\int_{t_I}^t \Phi(t) dt = [1 - f(r_i^*)] \frac{r_i^*}{\sinh(\hat{m}r_0 r_i^*)} \quad (35)$$

et l'application de la deuxième condition nous permet de trouver l'expression de  $\alpha$  pour  $0 < r^* < r_i^*$  :

$$\alpha = \frac{\sinh(\hat{m}r_0 r^*)}{r^*} \cdot \frac{r_i^*}{\sinh(\hat{m}r_0 r_i^*)}. \quad (36)$$

Nous avons représenté le profil de  $\alpha$  pour les deux étapes de la réduction, il nous a fallu utiliser deux paramètres pour le déplacement du profil, le temps adimensionnel  $t/t_I$  dans la première étape et le rayon réduit  $r_i^*$  dans la deuxième étape.

On distingue trois cas (Fig. 7a-c)

pour  $\hat{m}r_0 < 1$ ,  $F_I \approx 1$ , contrôle chimique de la réduction : la première étape est prépondérante, toute la boulette réagit ; la modèle de Thiele peut interpréter ce cas,

pour  $\hat{m}r_0 > 50$ ,  $F_I > 0.06$ , contrôle par diffusion : la deuxième étape est prépondérante, on a un front de réaction topo-chimique. Le modèle topo-chimique peut interpréter ce cas,

pour  $1 < \hat{m}r_0 < 50$ , contrôle mixte : il faut utiliser notre modèle pour interpréter ce cas qui n'est pas accessible aux deux modèles précédents.

A partir de l'équation (36) nous pouvons déterminer la vitesse d'avancement du front de réaction externe, en effet si on dérive cette équation :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{\sinh(\hat{m}r_0 r^*)}{r^*} \times \frac{\sinh(\hat{m}r_0 r_i^*) - \hat{m}r_0 r_i^* \cosh(\hat{m}r_0 r_i^*)}{[\sinh(\hat{m}r_0 r_i^*)]^2} \frac{dr_i^*}{dt}. \quad (37)$$

On identifie à l'équation (28)

$$\frac{m^2 D_{\text{eff}} C}{C_0} r_i^* (x_{A,i} - x_{A,e}) = [1 - \hat{m}r_0 r_i^* \coth(\hat{m}r_0 r_i^*)] \frac{dr_i^*}{dt} \quad (38)$$

pour déterminer  $x_{A,i}$ , on applique l'équation de Fick dans la zone inactive,

$$N_A = -4\pi r^2 D_{\text{eff}} C \frac{\partial x_A}{\partial r} \quad (39)$$

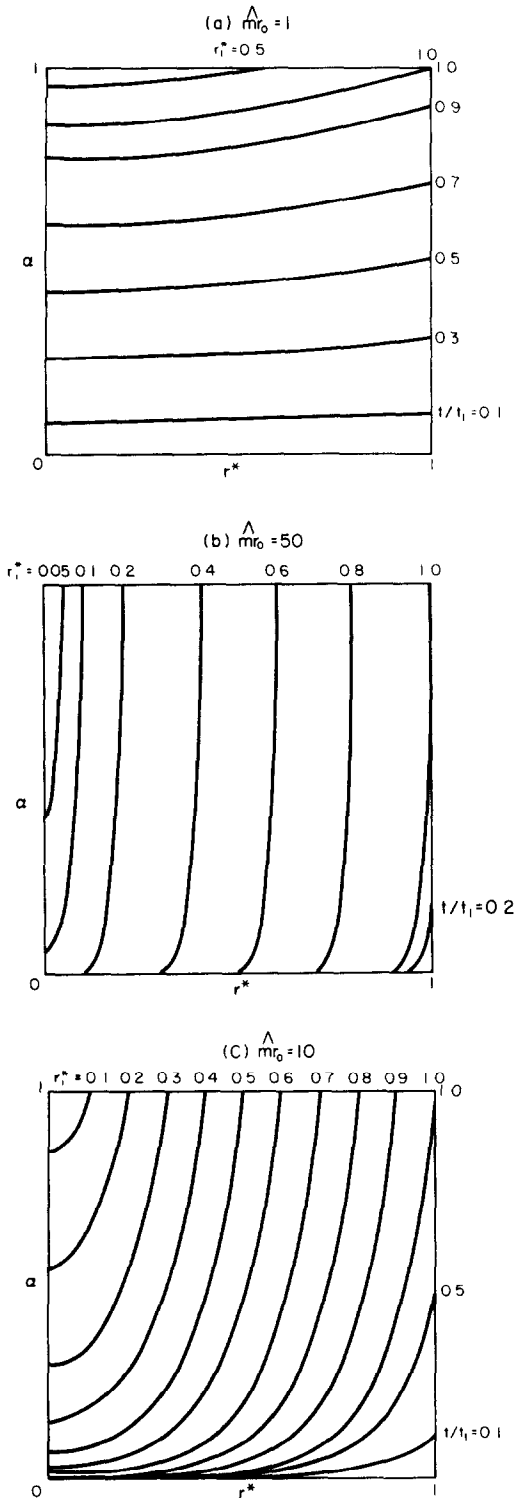


FIG. 7. Déplacement du profil de fraction réduite locale au cours de la réduction: (a)  $\hat{m}r_0 = 1$ ; (b)  $\hat{m}r_0 = 50$ ; (c)  $\hat{m}r_0 = 10$

l'hypothèse du régime quasi permanent nous permet d'intégrer par rapport à la distance seulement pour obtenir l'expression du flux dans la phase réduite:

$$N_A = \frac{4\pi r_0 r_i}{r_0 - r_i} D_{\text{eff}} C (x_{A,s} - x_{A,i}) \quad (40)$$

On remplace  $x_{A,s}$  par son expression (équation 18) et on identifie à l'équation du flux à l'interface (27):

$$x_{A,i} - x_{A,e} = \frac{1 - x_{A,e}}{1 + [\hat{m}r_0 r_i^* \coth(\hat{m}r_0 r_i^*) - 1] \left[ 1 + \left( \frac{1}{\hat{K}_F} - 1 \right) r_i^* \right]} \quad (41)$$

On remplace  $x_{A,i} - x_{A,e}$  par cette expression dans l'équation (38) et on intègre entre les limites  $(t, 1)$  et  $(t, r_i^*)$

$$-\frac{\hat{m}r_0^2}{6\theta} [t]_{t_i}^t = \left\{ \hat{m}r_0^2 \frac{r_i^{*2}}{2} - \hat{m}r_0 r_i^* \coth(\hat{m}r_0 r_i^*) + \left( \frac{1}{\hat{K}_F} - 1 \right) \times \left[ \hat{m}r_0^2 \frac{r_i^{*3}}{3} + r_i^* - \hat{m}r_0 r_i^{*2} \coth(\hat{m}r_0 r_i^*) \right] \right\}_1^{r_i^*} \quad (42)$$

Avant de développer cette équation, nous allons déterminer la fraction réduite globale en fonction de  $r_i^*$ .

$$N_A/r_i = -N_B/r_i = -4/3\pi r_0^3 C_0 \frac{dF}{dt} \quad (43)$$

soit

$$4/3\pi r_0^3 C_0 \frac{dF}{dt} = (x_{A,i} - x_{A,e}) 4\pi r_0 C D_{\text{eff}} \times r_i^* [\hat{m}r_0 r_i^* \coth(\hat{m}r_0 r_i^*) - 1] \quad (44)$$

On simplifie à l'aide de l'équation (38):

$$dF = -\frac{3}{\hat{m}r_0^2} [\hat{m}r_0 r_i^* \coth(\hat{m}r_0 r_i^*) - 1]^2 dr_i^* \quad (45)$$

On intègre entre les limites  $(1, F_1)$  et  $(r_i^*, F)$ :

$$F = F_1 + \frac{3}{\hat{m}r_0^2} - \frac{3}{\hat{m}r_0} \coth \hat{m}r_0 + 1 - \frac{3}{\hat{m}r_0^2} r_i^{*2} + \frac{r_i^{*2}}{\hat{m}r_0} \coth(\hat{m}r_0 r_i^*) - r_i^{*3} \quad (46)$$

On introduit cette valeur dans l'équation (42) pour obtenir la relation  $t(r_i^*)$ :

$$t = \theta \left\{ \frac{6}{\hat{m}r_0^2} - \frac{6}{\hat{m}r_0} [\coth \hat{m}r_0 - r_i^* \coth(\hat{m}r_0 r_i^*)] + 2 \left( \frac{1}{\hat{K}_F} - 1 \right) F + 2F_1 + 3(1 - r_i^{*2}) \right\} \quad (47)$$

Nous n'avons pas pu obtenir directement la relation  $F(t)$ , il nous a fallu utiliser  $r_i^*$  comme paramètre intermédiaire.

Nous pouvons déterminer la durée totale de la réaction à l'aide de l'équation (47) sachant qu'à la fin de la réduction  $F = 1$  et  $r_i^* = 0$

$$t_c = \theta \left[ 1 + \frac{2}{\hat{K}_F} + \frac{6}{\hat{m}r_0^2} \right] \quad (48)$$

A partir des équations obtenues pour les deux étapes, nous avons tracé deux séries de courbes de  $F$  en fonction du temps réduit  $t/t_c$  en faisant varier les paramètres  $\hat{K}_F$  et  $\hat{m}r_0$  pour démontrer leur effet sur la cinétique de réduction. Nous avons tout d'abord étudié l'influence de  $\hat{K}_F$  (Fig. 8a) pour une réduction du type topochemique ( $\hat{m}r_0 > 50$ ). Lorsque  $\hat{K}_F$  devient négligeable, on obtient une relation linéaire ce qui correspond à un contrôle de la réduction par transfert de masse en phase gazeuse.

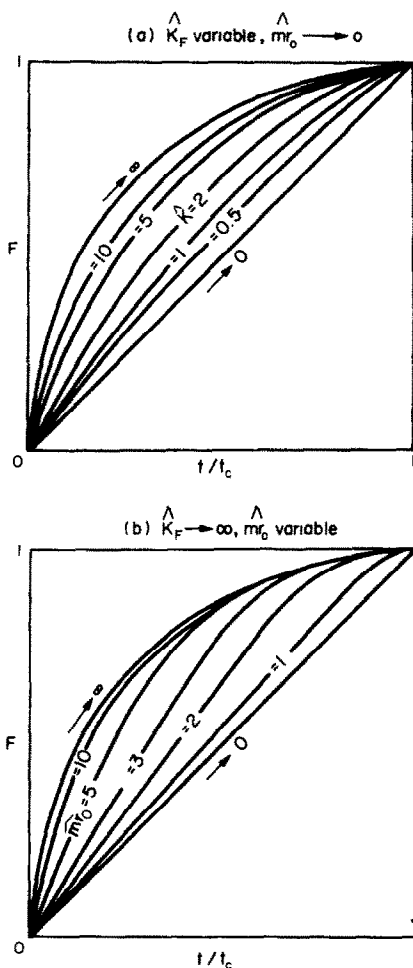


FIG. 8. Fraction réduite en fonction du temps réduit  $t/t_c$ : (a)  $\hat{m}r_0 \rightarrow \infty$ ;  $\hat{K}_F$  variable; (b)  $\hat{K}_F \rightarrow \infty$ ;  $\hat{m}r_0$  variable.

Remarquons que si  $\hat{m}r_0$  est grand, l'équation (47) se simplifie sous la forme:

$$\frac{t}{t_c} = 1 - \frac{3}{\left(1 + \frac{2}{\hat{K}_F}\right)} r_i^{*2} - 2 \frac{\left(\frac{1}{\hat{K}_F} - 1\right)}{\left(1 + \frac{2}{\hat{K}_F}\right)} r_i^{*3} \quad (49)$$

qui est l'équation du modèle topochemique lorsque la réaction est contrôlée par diffusion. Donc, dans ce cas, les deux modèles sont identiques.

Par contre, ils diffèrent totalement lorsque la

réaction chimique contrôle la réduction. En effet, dans le modèle topochemique, la zone de réaction reste toujours limitée à une interface sphérique tandis qu'en milieu poreux, la réaction s'étend rapidement à toute la boulette.

Nous avons par ailleurs étudié l'influence de  $\hat{m}r_0$  sur la forme des courbes de réduction (Fig. 8b). En général, les courbes sont formées d'une première partie linéaire (première étape) suivie d'une deuxième partie où elles décroissent de plus en plus vite.

#### EN CONCLUSION

Nous avons développé une solution analytique de la réduction gazeuse d'une boulette sphérique poreuse d'oxyde applicable à une grande gamme de débits gazeux.

La réduction s'effectue en deux étapes, durant la première étape la variation de poids est linéaire en fonction du temps, la boulette se comporte comme un catalyseur, au cours de la deuxième étape le rayon de la zone active décroît constamment laissant une zone externe complètement réduite.

L'importance relative de chaque étape est déterminée par la valeur du module de Thiele  $\hat{m}r_0$ . Si  $\hat{m}r_0 < 1$ , la première étape est prépondérante, toute la boulette réagit. Si  $\hat{m}r_0 > 50$  la deuxième étape est prépondérante, le front de réaction est topochemique. Nous avons montré par ailleurs que les conditions de transfert de masse peuvent être caractérisées par un paramètre unique, le module de transfert de masse  $\hat{K}_F$ .

Remerciements—Nous remercions le docteur Edna A. Dancy pour avoir lu l'article et fait des commentaires pertinents.

#### BIBLIOGRAPHIE

1. W. Jost, On a problem of diffusion and simultaneous gas flow, *Chem. Engng Sci.* **2**, 199–202 (1953).
2. E. W. Thiele, Relation between catalytic activity and size of particle, *Ind. Engng Chem.* **31**, 583–592 (1939).
3. A. H. Wilson, A diffusion problem in which the amount of diffusing substance is finite—I, *Phil. Mag.* **39**, 48–58 (1948).
4. J. Crank, A diffusion problem in which the amount of diffusing substance is finite—IV. Solution for small values of the time, *Phil. Mag.* **39**, 362–376 (1948).
5. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, pp. 337–351. Clarendon Press, Oxford (1975).
6. J. Szekely et J. W. Evans, A structural model for gas–solid reactions with a moving boundary, *Chem. Engng Sci.* **25**, 1091–1107 (1970).
7. J. Szekely et J. W. Evans, Studies in gas–solid reactions: Part I. A structural model for the reaction of porous oxides with a reducing gas, *Met. Trans.* **2**, 1691–1698 (1971).
8. J. Szekely et J. W. Evans, Studies in gas–solid reactions: Part II. An experimental study of nickel oxide reduction with hydrogen, *Met. Trans.* **2**, 1699–1710 (1971).
9. J. Szekely, J. W. Evans et H. Y. John, *Gas–Solid Reactions*, pp. 125–172. Academic Press, New York (1976).
10. A. Calvelo et J. M. Smith, Intrapellet transport in gas–solid non-catalytic reactions, *Proc. Chem.* (1970).

11. A. McNabb, G. D. McAdam et E. Bradford, A coupled diffusion model for the reduction of agglomerates of iron oxide granules, *Met. Trans.* **6B**, 593–600 (1975).
12. H. Y. Sohn et J. Szekely, Structural model for gas–solid reactions with a moving boundary. III. General dimensionless representation of the irreversible reaction between a porous solid and a reactant gas, *Chem. Engng Sci.* **27**, 763–778 (1972).
13. J. M. Ausman et C. C. Watson, Mass transfer in a catalytic pellet during regeneration, *Chem. Engng Sci.* **17**, 323–329 (1962).
14. M. Ishida et C. Y. Wen, Comparison of kinetic and diffusional models for solid–gas reactions, *AI Ch.E. JI* **14**, 311–317 (1968).
15. R. B. Bird, W. E. Stewart et E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena* John Wiley, New York (1960).

#### THEORETICAL STUDY OF THE REDUCTION OF A SPHERICAL POROUS PELLET OF OXIDE MATERIAL USING A GAS

**Abstract**—This study presents an analytic solution to the problem of the reduction of a spherical porous pellet of oxide material using a gas. The mathematical model allows continuous analysis between the two limiting cases: topochemical reaction with a specific reaction front; reaction occurring throughout the pellet. The mass transport in the gaseous phase surrounding the pellet as well as within the pores of the pellet are characterized by a single parameter which we define as the mass transport parameter. The use of this parameter extends the application of the model to a wide range of gas flow rates.

#### THEORETISCHE STUDIE ÜBER DIE REDUKTION EINES SPHÄRISCHEN, PORÖSEN KÖRPERS AUS OXIDMATERIAL MITTELS GAS

**Zusammenfassung**—In dieser Studie wird eine analytische Lösung des Problems der Reduktion eines sphärischen, porösen Körpers aus Oxidmaterial durch ein Gas angegeben. Das mathematische Modell gestattet kontinuierliche Berechnungen zwischen den beiden Grenzfällen: örtliche chemische Reaktion mit einer spezifischen Reaktionsfront; Reaktion, die im ganzen Körper verläuft. Sowohl in der Gasphase, die den Körper umgibt, als auch in den Poren des Körpers wird der Stofftransport durch einem einzigen Parameter, der als Stofftransport-Parameter definiert wird, beschrieben. Die Benutzung dieses Parameters erweitert die Anwendung des Modells auf einem weiten Bereich des Gasdurchsatzes.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УНОСА ГАЗОМ МАТЕРИАЛА С ПОРИСТОГО ШАРИКА

**Аннотация** — Представлено аналитическое решение задачи уноса газом массы с пористого шарика, изготовленного из окисного материала. Разработанная математическая модель позволяет проводить непрерывный анализ между двумя предельными случаями: топомической реакцией со специфическим реагирующим фронтом и реакцией, проходящей в объеме шарика. Перенос массы в окружающей шарик газовой фазе, так же как и внутри пор, характеризуется одним параметром, который назван параметром переноса массы. Его использование даёт возможность применить модель в более широком диапазоне скоростей течения газа.