

Introduction

Un réacteur électrochimique est un dispositif dans lequel se produit une réaction sous l'effet d'un apport d'énergie électrique, ou inversement production d'énergie (cas des piles et des batteries).

- i. Les réactions anodiques et cathodiques se produisent au niveau d'interface liquide-solide(ou électrolyte-électrode).
- ii. Il y'a une analogie avec les réacteurs chimiques hétérogènes ce qui permet d'appliquer une méthodologie ainsi que des méthodes de résolutions identiques.
- iii. L'existence d'une force électromotrice et la forme complexe des lois cinétiques aux électrodes constituent, la spécification du réacteur électrochimique.

II.1.Différents modes de fonctionnement

1-selon la circulation du mélange réactionnel :

a-Réacteur fermé :

On charge au départ une quantité donnée d'électrolyte qu'on laisse ensuite évoluer au cours du temps.

Pendant l'opération électrochimique, il n'ya pas d'échange de matière avec le milieu extérieur, il est fréquemment utilisé au laboratoire.(le cas d'une pile ou accumulateur entre dans cette catégorie).

b-Réacteur ouvert ou continu

Il est alimenté en continu par un flux d'électrolyte contenant les réactifs et les produits et les réactifs sont soutirés de manière continue.

Exemple d'une pile combustible.

2-Intervention de la variable temporelle

a-Fonctionnement discontinu ou (transitoire).

Un paramètre de fonctionnement qui dépend de temps. Un réacteur fermé opère nécessairement en régime transitoire.

b-Fonctionnement en régime permanent.

Tous les paramètres de fonctionnement sont stationnaires. Un réacteur ouvert opère en régime permanent stationnaire.

3. Degré de mélangeage des substances à l'intérieur du réacteur

Ce critère se repose sur la nature d'écoulement et le degré de mélangeage des réactifs et produit au sein de l'électrolyte.

a-Réacteur à écoulement piston

-Le mélange progresse par tranche parallèles et indépendantes n'échange pas de matière (diffusion axiale négligeables, à la manière d'un piston dans un cylindre).

-La composition varie d'un point à un autre.

Elle reste constante dans toute la section droite normale à l'écoulement.

b-Réacteur parfaitement agité continu

Il est caractérisé par une composition et un état instantané du mélange réactionnel parfaitement uniforme dans tous le volume d'un réacteur (sauf au voisinage des électrodes). Cette structure hydrodynamique d'écoulement peut être réalisée pratiquement par agitation mécanique (à titre d'exemple).

II.2 Les réacteurs électrochimiques avec différentes configurations d'électrodes :

La disposition des électrodes peut se faire selon deux configurations : monopolaire ou bipolaire. Dans la configuration monopolaire, on a une succession d'anodes et de cathodes reliées respectivement aux bornes positive et négative du générateur. De ce fait, chaque électrode reçoit la même valeur de la tension et une fraction de l'intensité

totale. Dans la configuration bipolaire, seules les deux électrodes externes sont reliées aux bornes du générateur. Pour les autres électrodes intermédiaires, il se forme une anode dans une face et une cathode dans l'autre. La configuration bipolaire est souvent préférée à cause de la simplicité des connexions et des faibles dissipations énergétiques dans le circuit externe.

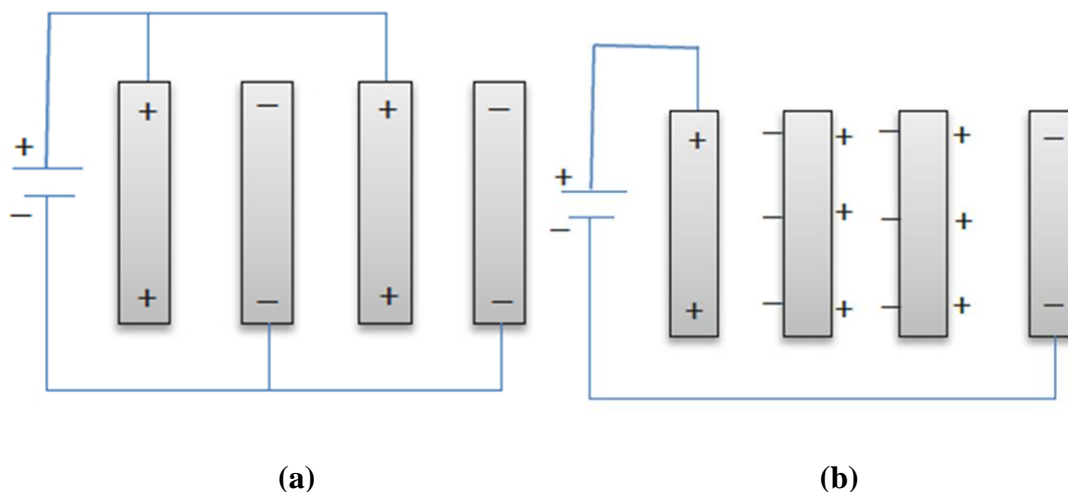


Figure.1. Configuration monopolaire (a) et bipolaire des électrodes (b)

II.3.Généralités sur les bilans de matières dans les réacteurs idéaux

Les réactions électrochimiques sont lieux en phase liquide dans des conditions généralement douces de températures et de pression

- i. L'hypothèse du fluide iso-volume (la masse volumique constante)
- ii. Ce qui constitue une excellente approximation facilitant les calculs.
- iii. Un procédé met en jeu 2 réactions électrochimiques dont l'une seulement présente un intérêt précis (l'autre s'apparente à une réaction parasite)
- iv. Dans la suite nous supposons que la réaction recherchée est une réduction électrochimique cathodique.

Pour un mécanisme de type général :



La vitesse r de la transformation hétérogène peut être exprimée de la manière suivante (par rapport à l'unité de surface).

$$v = -\frac{1}{v_1} \cdot \frac{R_{A1}}{S} = -\frac{1}{v_2} \cdot \frac{R_{A2}}{S} = \frac{1}{v_1} \cdot \frac{P_{A1}}{S} \dots \quad (1)$$

Ou R_{xi} la vitesse algébrique de production molaire du constituant xi et S l'aire de l'électrode de travail.

Si $j = i/Ae$ densité de courant.

$$v = \frac{j}{n.F} \rho_F \quad (2)$$

ρ_F le rendement de Faraday ρ_F

II.2.1. Bilan de matière dans un réacteur à écoulement piston

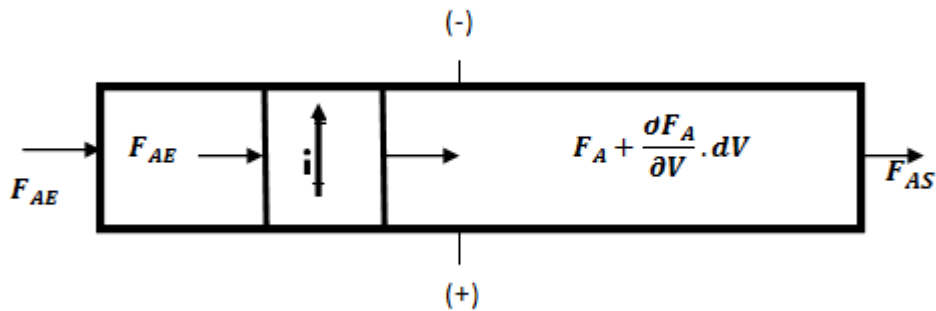


Figure. 2. Bilan de matière au sein d'un réacteur à écoulement piston

Ecrivons le bilan de matière du constituant A dans un élément de volume dV fixe par rapport au réacteur.

Le bilan instantané en flux s'écrit :

$$\underbrace{F_{AE}} = \underbrace{F_{AE} + \frac{\partial F_A}{\partial V} \cdot dV}_{\text{flux de sortie}} + \underbrace{\frac{j}{nF} \rho_F dS}_{\text{Disparition par réaction}} + \underbrace{\frac{\partial C_A}{\partial t} \cdot dV}_{\text{Accumulation}} \quad (3)$$

Flux d'entrée flux de sortie Disparition par réaction Accumulation

dS l'air élémentaire cathodique comprise dans le volume dV d'électrolyte et j la densité de courant locale et on suppose que $\rho_F = 100\%$.

Après simplification, l'équation (3) s'écrit encore

$$\frac{\partial F_A}{\partial V} + \nu a_e + \frac{\partial C_A}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

Pour une espèce non réactive

$$\frac{\partial F_i}{\partial V} + \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (5)$$

En régime permanent $\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$

donc le bilan de conservation de A devient

$$\frac{\partial F_A}{\partial V} + \nu a_e = 0 \quad (6)$$

Soit encore, en introduisant le taux de conversion X_{AS} tel que

$$F_A = F_{AE}(1 - X_A) \quad (7)$$

$$F_{AE} \frac{dX_A}{dV} = \nu a_e \quad (8)$$

Le volume V nécessaire pour obtenir un taux donné à la sortie s'obtient par intégration :

$$V = \frac{F_{AE}}{a_e} \cdot \int_0^{X_{AS}} \frac{dX_A}{\nu} \quad (9)$$

Qui correspond au temps de passage :

$$\tau = \frac{V}{Q_V} = \frac{C_{AE}}{a_e} \cdot \int_0^{X_{AS}} \frac{dX_A}{\nu} \quad (10)$$

II.2.2. Bilan de matière pour réacteur électrochimique parfaitement agité continu

La cellule est traversée par un débit volumique Q_v d'électrolyte supposé constant entre l'entrée et la sortie

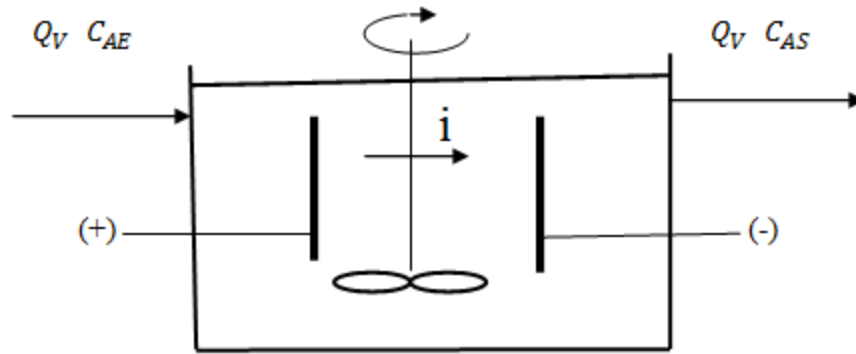


Figure.3. Vue schématique d'un réacteur parfaitement agité

Q_V : le débit volumique

F_i : désigne le débit molaire d'un constituant i ,

Les bilans de conservation de matière s'écrivent en régime permanent :

- Pour une espèce inactive ne participe pas aux mécanismes électrochimiques

$$F_{iE} = F_{iS} \quad (11)$$

- Pour une espèce électro-active qui participe au mécanisme électrochimique tel que A :

$$F_{AE} = F_{AS} + F_{A(\text{réaction})} \quad (12)$$

$$F_{AE} = F_{AS} + \frac{j}{nF} \rho_F S \quad (13)$$

On suppose que $\rho_F = 100\%$

$$F_{AS} = F_{AE}(1 - x_A) \quad (14)$$

$$F_{AS} - F_{AE} = F_{AE} \cdot x_A \quad (15)$$

Par identification avec l'équation (13)

$$F_{AE} \cdot x_A = \frac{j}{nF} S \quad (16)$$

$$F_{AE} \cdot x_A = \nu S \quad (17)$$

D'autre part

$$F_{AE} = Q_V \cdot C_A \quad (18)$$

D'où

$$Q_V \cdot C_A \cdot x_A = \nu S \quad (19)$$

En divisant les deux membres de cette expression par le volume V de la phase liquide, on fait apparaître une grandeur importante τ

$$\tau = \frac{V}{Q_V} \quad (20)$$

τ est le temps de passage du mélange réactionnel (space time), qui s'identifie fréquemment au temps de séjour moyen de l'électrolyte dans l'électrolyte.

On obtient directement le temps de passage τ nécessaire pour obtenir un taux de conversion x_{AS} donné.

$$\tau = \frac{C_{AE} x_{AS}}{a_e \nu} \quad (21)$$

Et $a_e = S/V$ Surface spécifique de l'électrode.

II.3. Conception et modélisation et dimensionnement des réacteurs opérant au courant limite de diffusion dans des conditions de productions maximales.

L'examen de ce cas particulier est important puisqu'il conduit à une définition de la taille minimale des électrodes pour assurer un taux de conversion donné x_{AS} de l'espèce réactive A.

Réacteur agité continu en régime permanent.

Le calcul est effectué sur la base des hypothèses suivantes :

- Opération est isotherme et le fluide iso-volume.
- Le rendement de Faraday de la réaction cathodique-clé : $A + ne^- \rightarrow B$ est 100%.
- La distribution du courant et la taille du réacteur sont telles que chaque point de la cathode opère au courant limite.
- Le coefficient de transfert de matière K_d entre l'électrode et l'électrolyte est indépendant de la position ($K_d = \overline{K_d}$).

D'après l'équation (21) :

$$\tau = \frac{C_{AE} x_{AS}}{a_e v}$$

Avec
$$v = \frac{j_l}{n.F} \rho_F \quad (\rho_F = 100\%)$$

Le courant de diffusion est donnée par la relation

$$j = nFK_d (C_{AS} - C_{AE}) \quad (23)$$

Au courant limite $C_{AE} = 0$

Donc
$$j_l = nF\overline{K_d} (C_{AS}) \quad (24)$$

$$\frac{j_l}{n.F} = \overline{K_d} (C_{AS}) \quad (25)$$

$$\tau = \frac{C_{AE} x_{As}}{a_e \frac{j_l}{n.F}} \quad (26)$$

$$\tau = \frac{C_{AE} x_{As}}{a_e \overline{K_d} C_{As}} \quad (27)$$

$$x_{As} = \frac{\tau \cdot a_e \overline{K_d} C_{As}}{C_{AE}} \quad (28)$$

D'autre part $1 - x_{As} = \frac{C_{As}}{C_{AE}} = \frac{F_{As}}{F_{AE}}$ (29)

D'où

$$x_{As} = \frac{F_{AE} - F_{As}}{F_{AE}} = \frac{\tau \cdot a_e \overline{K_d}}{1 + \tau \cdot a_e \overline{K_d}} \quad (30)$$

x_{As} ne dépend que du paramètre adimensionnel $(\tau \cdot a_e \overline{K_d})$ ou $\tau = V/q_V$

Réacteur d'un écoulement piston

$$x_{As} = 1 - \exp(-\tau \cdot a_e \overline{K_d}) \quad (31)$$

Le réacteur piston possède des performances supérieures que le réacteur parfaitement agité.

II.4.3 Influence du recyclage continu de l'électrolyte sur les performances d'une cellule opérant en fonctionnement continu.

Soit un réacteur opérant en fonctionnement continu, on recycle une certaine fraction (r) du débit de mélange réactionnel à la sortie (figure.).

Si r désigne le taux de recyclage de la solution, le bilan de conservation de A au nœud à l'entrée s'écrit :

$$r = \frac{\dot{Q}_V}{Q_V} \quad (32)$$

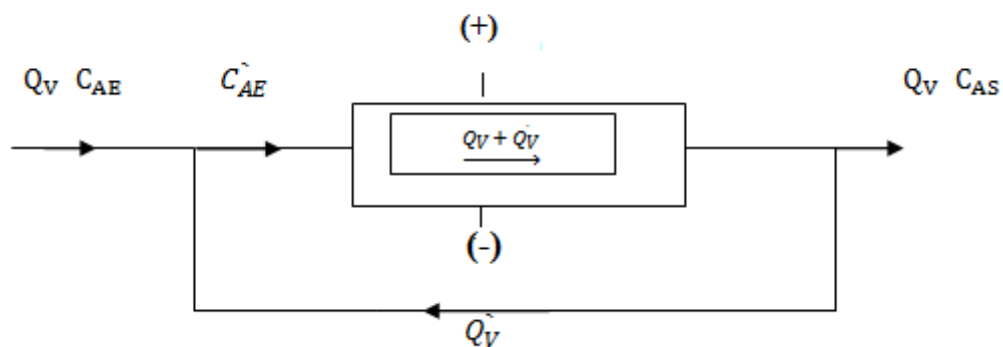
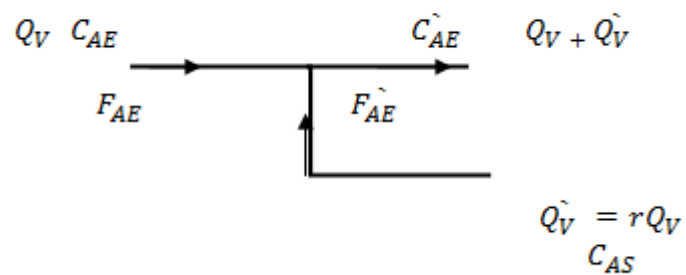


Figure.4. Réacteur piston avec un recyclage de l'électrolyte



$$F_{AE} + F_{AE}^{\dot{}} = F_T \quad (33)$$

$$Q_V C_{AE} + Q'_V C_{AE} = (Q_V + rQ_V) C'_{AE} \quad (34)$$

$$Q_V C_{AE} + rQ_V C_{AE} = Q_V (1 + r) C'_{AE} \quad (35)$$

$$C_{AE} + rC_{AE} = (1 + r) C'_{AE} \quad (36)$$

$$C_{AS} = C_{AE}(1 - x_A) \Rightarrow C_{AE} = \frac{C_{AS}}{(1-x_A)} \quad (37)$$

Après simplification de l'équation on obtient

$$x_{AS} = 1 - \frac{1}{(1+r) \exp\left[\frac{K_d S}{Q_V (1+r)}\right]} \quad (38)$$

D'une manière générale, le recyclage de l'électrolyte constitue une technique efficace d'accroissement des performances d'une cellule opérant en continu, lorsque le taux de conversion de l'espèce électroactive clésoit parceque le débit à traiter est trop important, soit parceque la surface d'électrode disponible est insuffisante.

On notera cependant que l'accroissement du taux de recyclage r et donc de la cellule sera nécessairement limité par des contraintes d'ordre technologique (pertes de charge de l'électrolyte, vitesse maximale de pompage...) dépendent du type de l'installation considéré.