

Modélisation de l'oxydation catalytique du glucose dans un réacteur à lit fluidisé triphasé

Azzedine Ben Abdesselam, André Zoulalian

Laboratoire du Génie des Procédés. ENSTIB. Université de Nancy I. BP 239. F-54506 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex. France.

Reçu le 27 octobre 1999, accepté le 21 janvier 2000.

L'oxydation catalytique du glucose permet d'obtenir de l'acide gluconique et d'autres acides. La réaction est envisagée dans un lit fluidisé triphasé gaz-liquide-solide. Des particules solides (alumine) servent de support au catalyseur (platine). Ces particules sont fluidisées par une solution aqueuse de glucose et d'air. Dans les conditions opératoires choisies, la modélisation du réacteur permet de montrer que son fonctionnement est limité par la résistance diffusionnelle interne apparaissant au niveau des particules du catalyseur.

Mots-clés. Réacteur gaz-liquide-solide, fluidisation, oxydation du glucose, acide gluconique.

Modelling of glucose oxidation in a Verfluid type reactor with a three phase fluidized bed. The catalytic oxidation of glucose gives rise to gluconic acid as well as other acids. This oxidation is assayed in a three-phase gas-liquid-solid fluidized bed. The alumina solid particles serving as support to the platinum catalyst are fluidised by an aqueous solution of glucose and by a co-current air flow. By modelling the reaction in the device it was found that the reactor performances are limited by the internal diffusional resistance.

Keywords. Gas-liquid-solid reactors, fluidization, glucose oxidation, gluconic acid.

1. INTRODUCTION

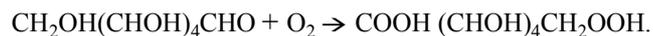
L'oxydation du glucose est réalisée industriellement de manière biologique par l'intermédiaire de micro-organismes ou d'enzymes spécifiques. Ainsi dans son travail de thèse, Belhaj (1985) a étudié la synthèse de l'acide gluconique à partir du glucose sur une membrane enzymatique à base de glucose-oxydase et de catalase, immobilisées sur un support macroporeux constitué de briques concassées. L'avantage des procédés biologiques est lié à la très grande sélectivité de la réaction. Néanmoins, on observe avec la glucose oxydase une diminution de l'activité enzymatique au cours du temps. Aussi, durant ces dernières années plusieurs travaux ont porté sur la recherche de catalyseurs solides permettant d'oxyder les solutions de glucose en acide gluconique. Les réactions gaz-liquide catalysées par un solide connaissent d'importantes applications notamment en pétrochimie, biochimie, chimie et lors du traitement des eaux. Dirx et Van Der Ban (1981) ont étudié l'oxydation du glucose en milieu alcalin sur un catalyseur à base de platine imprégné sur du charbon actif. Ils développent un modèle où l'interaction de l'oxygène sur le platine joue un rôle important. De même, De Wilt *et al.* (1972) sur un catalyseur identique ont développé un modèle

cinétique basé sur des mécanismes d'hydratation et de déshydratation.

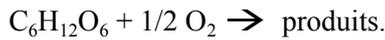
Dans les lits fluidisés, ces réactions sont favorisées par la suspension du solide favorisant ainsi le transfert de chaleur et de masse. En outre, on peut alimenter ou soutirer les particules en continu.

L'intérêt des lits fluidisés réside aussi dans leur simplicité de construction, la distribution uniforme de température et le faible risque de colmatage comparé à celui existant dans des réacteurs à lits fixes.

L'oxydation d'une solution de glucose permet d'obtenir des acides dont les sels sont utilisés en pharmacie ou pour former des complexes avec des ions métalliques constituant ainsi une alternative aux polyphosphates dans la composition des détergents synthétiques. Cette réaction aboutit entre autres à la formation de l'acide gluconique selon la stœchiométrie suivante :



La réaction n'aboutit pas uniquement à la formation de l'acide gluconique car d'autres acides peuvent être formés, mais n'ayant pas pu identifier tous les produits de la réaction, nous nous limiterons dans la suite à la transformation du glucose selon une stœchiométrie globale :



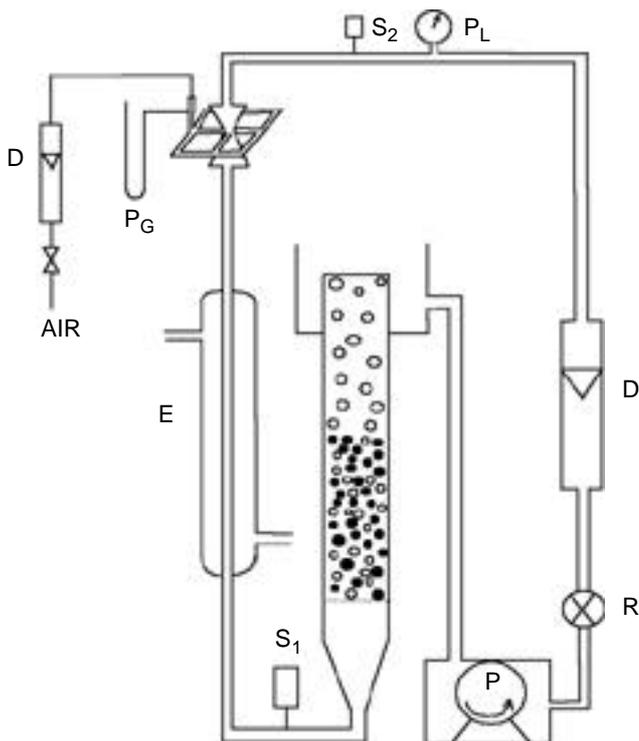
La transformation sera donc uniquement caractérisée par le taux de conversion du glucose X_G .

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1. Montage expérimental

Le montage expérimental Verlifluid schématisé sur le **figure 1** comprend essentiellement trois parties.

1. Le réacteur à lit fluidisé surmonté de la colonne à bulles (diamètre de 0,1 m et hauteur de 1,5 m). La hauteur initiale de particules d'alumine de diamètre 3,2 mm est de 0,4 m.
2. Le venturi à émulsion dans lequel le gaz est introduit au col par l'intermédiaire de 4 orifices.
3. La boucle de recirculation de la solution aqueuse de glucose qui permet, après séparation des phases gazeuse et liquide, de recycler cette dernière par l'intermédiaire d'une pompe.



D = Rotamètre, E = Échangeur, P = Pompe, P_G = Manomètre en U, P_L = Manomètre métallique, R = Robinet à soufflet, S = Sonde à oxygène.

Figure 1. Schéma du dispositif expérimental — *Schematic diagram of the experimental device.*

2.2. Protocole expérimental

La réaction d'oxydation du glucose dans le réacteur a été étudiée dans des conditions où la phase liquide évolue en système fermé et la phase gazeuse en système ouvert. Deux expériences ont été réalisées, elles correspondent à un débit volumique d'air $Q_G = 8,33 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et aux débits liquides de recirculation $Q_L = 3,61 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et $6,38 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. La masse de particules d'alumine imprégnées de platine est de 300 g.

Une régulation du pH permet de le maintenir à une valeur fixe, soit $\text{pH}=10,5$. La solution tampon initiale est obtenue en mélangeant une solution d'hydrogéné-carbonate de sodium 0,1M (NaHCO_3) avec une solution d'hydroxyde de sodium 1M (NaOH). La concentration initiale du glucose dans la solution tampon est voisine de 0,2 M. La température du milieu réactionnel est maintenue constante à 50°C par l'intermédiaire d'une régulation de température.

2.3. Détermination de la constante de vitesse de réaction

La mesure a été effectuée dans un réacteur fermé agité isotherme $T = 50^\circ\text{C}$ et à un $\text{pH} = 10,5$ (**figure 2**). Le catalyseur finement broyé (diamètre des particules $d_p < 50 \mu\text{m}$) est dispersé dans une solution tampon où la concentration en glucose est voisine de 0,2 M. La masse M_c du catalyseur est de 3,9 g et le volume V_L de la solution est de $0,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. L'air est introduit par l'intermédiaire d'un dispositif de bullage. Les acides formés sont neutralisés par une solution d'hydroxyde de sodium délivrée par le régulateur de pH. Les valeurs de consigne atteintes, les prises d'échantillon sont effectuées toutes les trente minutes et le glucose est analysé par spectrophométrie d'absorption à 340 nm.

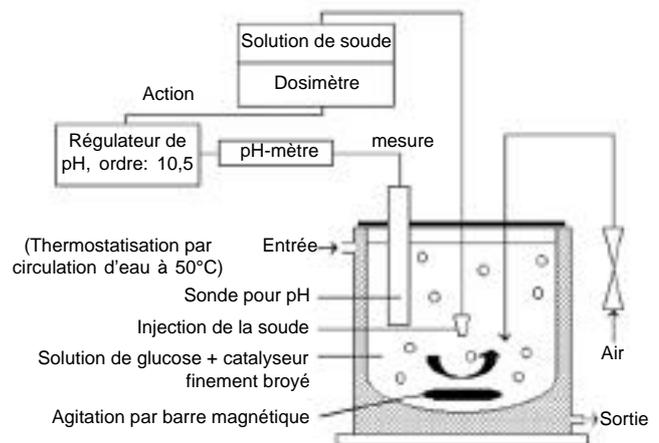


Figure 2. Schéma du dispositif réactionnel de mesure cinétique — *Outline of the kinetic measurement device.*

3. RÉSULTATS

3.1. Détermination de la constante de vitesse de réaction k_M

Les résultats des mesures cinétiques sont représentés à la **figure 3**.

Le taux de conversion du glucose est tel que

$$X_G = (n_{GO} - n_G) / n_{GO} = (C_{GO} - C_G) / C_{GO}$$

où n_{GO} et n_G désignent le nombre de moles de glucose respectivement à l'instant initial et à l'instant t , et où C_{GO} et C_G désignent les concentrations du glucose à l'instant initial et à l'instant t .

Pour estimer la valeur de la constante de vitesse de la réaction nous émettons les hypothèses suivantes :

- Les résistances diffusionnelles externe et interne au niveau du catalyseur finement broyé sont négligeables.
- La loi de vitesse exprimée par unité de masse du catalyseur (M) est du premier ordre par rapport à la concentration en glucose (C_G) et du premier ordre par rapport à la concentration en oxygène dissous (C_L).
- La concentration en oxygène dissous dans la phase liquide est égale à la concentration à saturation soit

$$C_L^* = 0,1724 \text{ mole} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Par suite, le bilan de matière du glucose évoluant en système fermé s'écrit :

$$dn_G/dt = - k_M C_L^* C_G M c \quad (1)$$

où k_M désigne la constante de vitesse de réaction.

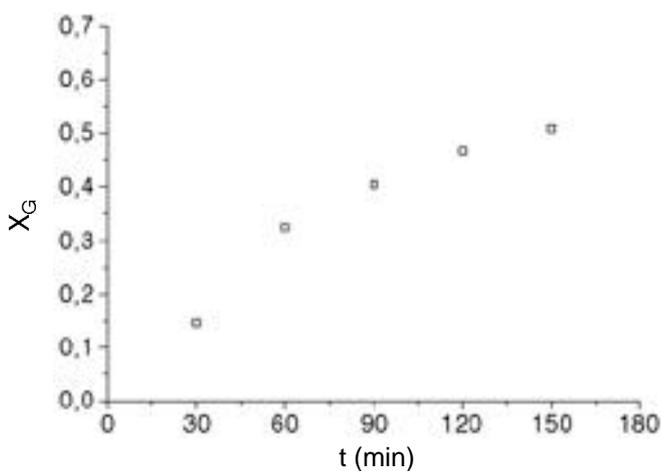


Figure 3. Variation du taux de conversion de glucose (X_G) en fonction du temps de séjour (t) dans le réacteur de mesure cinétique — *Variation of the glucose conversion ratio (X_G) versus the staytime (t) in the closed reactor.*

En posant $n_G = n_{G0} (1 - X_G)$ et $C_G = n_G / V_L$, l'intégration de (1) conduit à :

$$\ln(1 - X_G) = - k_M C_L^* (M_C / V_L) t. \quad (2)$$

La représentation de $\ln(1 - X_G)$ en fonction du temps est sensiblement linéaire et à partir de la pente de cette droite déterminée par la méthode des moindres carrés, on obtient :

$$k_M = 4,9 \cdot 10^{-5} \text{ (m}^6 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}.$$

Le calcul du critère de Thiele modifié

$$= \frac{k_M C_L^* M_C d_p^2}{36 V_L D_e} \quad 1/2$$

et de la fraction de résistance externe

$$f_e = \frac{k_s C_L^* M_C d_p}{6 V_L k_s}$$

au niveau des particules broyées, confirme que les résistances diffusionnelles de transferts interne et externe sont négligeables. Dans l'évaluation des deux grandeurs précédentes, la diffusivité effective du glucose au niveau des particules de catalyseur D_e est supposée comprise entre $0,1 D_M$ et $1 D_M$, où D_M est le coefficient de diffusion moléculaire du glucose en phase aqueuse. A 50°C , le coefficient de diffusion moléculaire, évalué par les corrélations de la littérature est de l'ordre de $1,25 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Le coefficient de transfert de matière caractéristique de la résistance externe, soit k_s , est estimé à partir de la corrélation de Boon-Long *et al.* (1978). On obtient $k_s = 2,08 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

3.2. Modélisation du réacteur

La réaction d'oxydation du glucose est ensuite effectuée dans le réacteur Verlifluid, la phase liquide d'un volume total $V_L = 31,28 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ évoluant en système fermé. Les résultats obtenus sont représentés sur la **figure 4** pour les deux débits liquides et le débit gazeux cités précédemment.

Le calcul de la fraction de résistance externe f_e au niveau du catalyseur de diamètre 3,2 mm montre que la résistance diffusionnelle externe reste négligeable.

En revanche, le calcul du critère de Thiele interne montre que le fonctionnement du catalyseur peut être diffusionnel. Pour confirmer ce point, nous modélisons le réacteur avec les hypothèses suivantes :

- la phase liquide est saturée en oxygène et la résistance diffusionnelle externe liquide-solide est négligeable ;

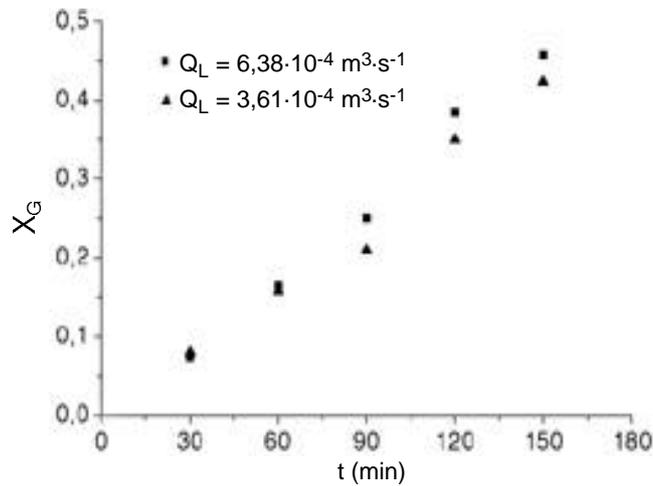


Figure 4. Taux de conversion X_G du glucose dans le réacteur Verlifluid pour deux débits liquides de recirculation étudiés (Q_L) — *Glucose conversion ratio X_G in the Verlifluid reactor for the two liquid flowrates (Q_L).*

– la réaction est du premier ordre par rapport au glucose et à l’oxygène dissous.

En représentant le grain de catalyseur par le modèle pseudohomogène de la sphère, les bilans de matière du glucose s’écrivent :

– à l’intérieur du grain :

$$D_e \left[\frac{d^2 C_G}{dr^2} + \left(\frac{2}{r} \right) \frac{dC_G}{dr} \right] - C_G / t = -k_M C_L C_{G_a} \quad (3)$$

avec comme conditions limites

$$C_G = C_{G_0} \quad \text{à} \quad r = R = d_p / 2$$

$$\frac{dC_G}{dr} = 0 \quad \text{à} \quad r = 0 \quad (\text{centredugrain}) ;$$

– au niveau de la phase liquide extérieure aux particules de catalyseur :

$$V_L dC_G / dt = -D_e S \left(\frac{dC_G}{dr} \right)_r = d_p / 2 \quad (4)$$

où V_L et S représentent respectivement le volume total de liquide et la surface totale externe des grains de catalyseur

avec comme condition initiale

$$C_G = C_{G_0} \quad \text{à} \quad t = 0.$$

Une équation similaire devrait être écrite pour la concentration en oxygène dissous au niveau de la particule de catalyseur, soit :

$$D_e \left[\frac{d^2 C_L}{dr^2} + \left(\frac{2}{r} \right) \frac{dC_L}{dr} \right] - C_L / t = -\frac{1}{2} k_M C_L C_{G_a} \quad (5)$$

où D_e désigne la diffusivité effective de l’oxygène dissous dans le grain de catalyseur.

Pour estimer un ordre de grandeur du critère de Thiele et vérifier le fonctionnement diffusionnel du catalyseur, la résolution des équations (3) et (4) est effectuée en supposant que la concentration en oxygène dissous C_L est constante et égale à C_L^* et en évaluant le flux de glucose transformé au sein du catalyseur en régime pseudostationnaire (le terme d’accumulation de l’équation (3), C_G / t , est supposé nul).

Tous calculs effectués, on aboutit à :

$$\ln \left(C_G / C_{G_0} \right) = -\frac{3k_M C_L^* M_C}{V_L} \frac{\coth 3}{3} - \frac{1}{9} t. \quad (6)$$

La relation donnant $\ln (C_G/C_{G_0})$ en fonction du temps est sensiblement linéaire pour les deux débits liquides étudiés (Figure 5) et elle ne dépend pratiquement pas du débit liquide, ce qui confirme que

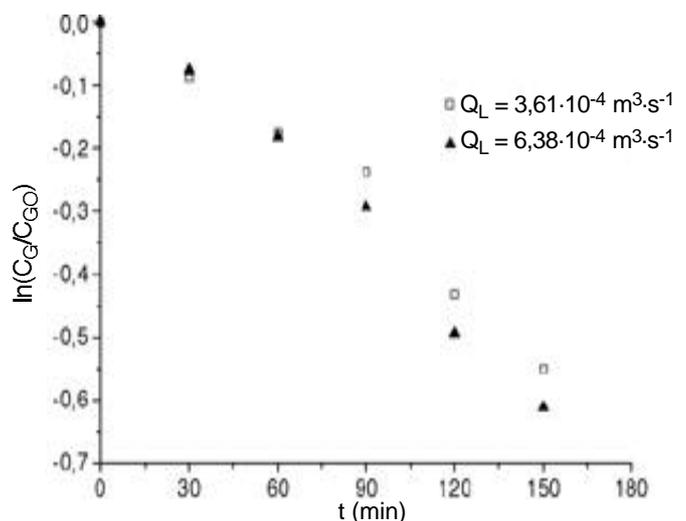


Figure 5. Variation du $\ln (C_G/C_{G_0})$ en fonction du temps de séjour (t) dans le réacteur Verlifluid pour les deux débits liquides (Q_L) — *Variation of $\ln (C_G/C_{G_0})$ versus staytime in the Verlifluid reactor for the two liquid flow rates (Q_L).*

la résistance principale ne se situe ni au niveau du transfert gaz-liquide, ni au niveau du transfert liquide-solide. Une valeur moyenne du critère de Thiele peut être estimée à partir de la représentation graphique, soit :

$$= 0,813$$

La valeur du critère de Thiele voisine de 1 confirme le fonctionnement diffusionnel interne du catalyseur. À partir de cette valeur du critère de Thiele, on peut évaluer une valeur de la diffusivité effective du glucose au sein des particules d'alumine. On trouve une valeur de D_e égale à $0,35 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ qui se situe bien entre les valeurs $1 D_M$ et $0,1 D_M$, soit $1,25 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $0,125 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. En définitive, cette cohérence justifie les hypothèses effectuées lors de la modélisation du réacteur Verlifluid.

4. CONCLUSION

L'oxydation catalytique du glucose dans le réacteur Verlifluid sur un catalyseur à base de platine imprégné sur particules d'alumine est telle que la transformation est essentiellement limitée par les résistances diffusionnelles internes au sein du catalyseur. La mise en œuvre de cette même réaction dans des réacteurs triphasés à lits fixes (Kifani, 1987 ; Tahraoui, 1990) a montré que le réacteur Verlifluid est plus performant que les réacteurs à lits fixes car le transfert gaz-liquide est supérieur à ceux observés dans les lits fixes, d'où la justification d'une concentration en oxygène dissous proche de la concentration de saturation. Toutefois, les résistances diffusionnelles internes pénalisent la sélectivité de la réaction d'oxydation en acide gluconique. Le choix d'un réacteur triphasé à suspension mécaniquement agité sera plus avantageux pour la production d'acide gluconique dans le cas du catalyseur étudié (diminution des résistances diffusionnelles internes tout en maintenant un transfert

gaz-liquide élevé). En définitive, le réacteur Verlifluid sera adapté à toute réaction catalytique triphasée où le transfert gaz-liquide est limitant. Il pourrait convenir aux traitements biologiques aérobies d'eaux usées, car il permet d'assurer une bonne oxygénation du milieu tout en évitant le colmatage du milieu dû au développement des microorganismes. En effet, le mouvement des particules empêche le colmatage, contrairement à ce que l'on peut observer au niveau d'un lit fixe.

Bibliographie

- Belhaj SM. (1985). *Conception, analyse et modélisation d'un réacteur d'oxydation enzymatique triphasé à enzymes immobilisées*. Thèse de doctorat d'État, Université de Technologie de Compiègne, France.
- Ben Abdesselam A. (1990). *Étude et modélisation d'un réacteur à lit fluidisé triphasé du type Verlifluid*. Thèse de doctorat INPL, Nancy, France
- Boon-Long S., Laguerie C., Couderc JP. (1978). Mass transfer from suspended solids to a liquid in agitated vessels. *Chem. Eng. Sci.* **33**, p. 843.
- De Wilt HGJ., Hessel S., Van Der Ban S. Part II (1972). Oxidation of glucose to k-gluconate. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **11** (4), p. 374.
- Dirkx JMH., Van Der Ban S. (1981). The oxidation of glucose with platinum on carbon as catalyst. *Catalysis* **67**, 1.
- Kifani F. (1987). *Étude et modélisation d'un réacteur catalytique triphasé Verlifix en vue de son optimisation*. Thèse de doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne, France.
- Tahraoui K. (1990). *Hydrodynamique, transferts de matière, mise en œuvre d'une réaction catalytique dans un réacteur triphasé Verlifix muni d'un venturi à jet*. Thèse de doctorat INPL, Nancy, France.

(7 réf.)