Chapitre I Réacteurs polyphasiques non catalytiques

1. Introduction

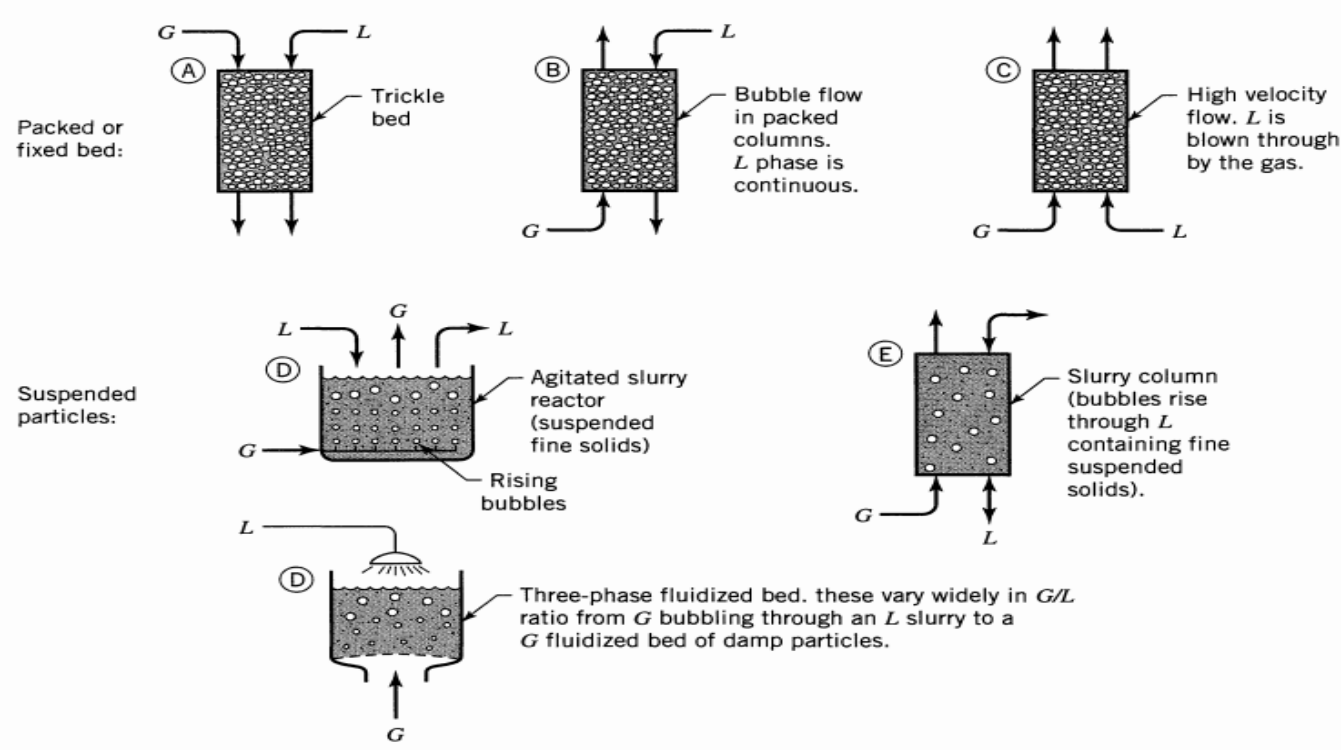
La conception d'un procédé chimique se base sur le calcul des paramètres qui contrôlent les opérations de production dont le but est de produire avec le cout le plus faible, un produit désiré moyennant d'une matière première bien déterminée. Le passage de matière première au produit fini se fait en 3 étapes :

- La première étape, les matières premières subissent une transformation physique, qui permet de les transformer en réactifs,
- Lors de la deuxième étape, les réactifs seront mis en contact sur certaines conditions pour la transformation en produits,
- En fin, les produits seront traités physiquement afin d'aboutir un produit fini.

La première et la troisième étape font intervenir les opérations de séparation, ce sont les opérations unitaires de génie des procédés, alors la deuxième étape constitue l'étape de transformation dans les réacteurs chimiques qui constituent le cœur des procédés chimiques.

Les réacteurs peuvent se classifier selon plusieurs critères ; fermé/ouvert, RCPA /RP, monophasique/polyphasiques, homogène (idéal)/ hétérogène, catalytique/ non catalytique, à co-courant/ à contre -courant …etc.

Les réacteurs polyphasiques se constituent de deux phases réactionnelles ou plus, impliquant des réactions catalytiques ou non catalytiques. De tels processus comprennent le transfert de chaleur et le transfert de masse et d'autres phénomènes de diffusion. Comme par exemple : Les réacteurs à bulles, les réacteurs à pulvérisation, les réacteurs à plateaux, les réacteurs à film tombant, …. (Voire la figure 1).



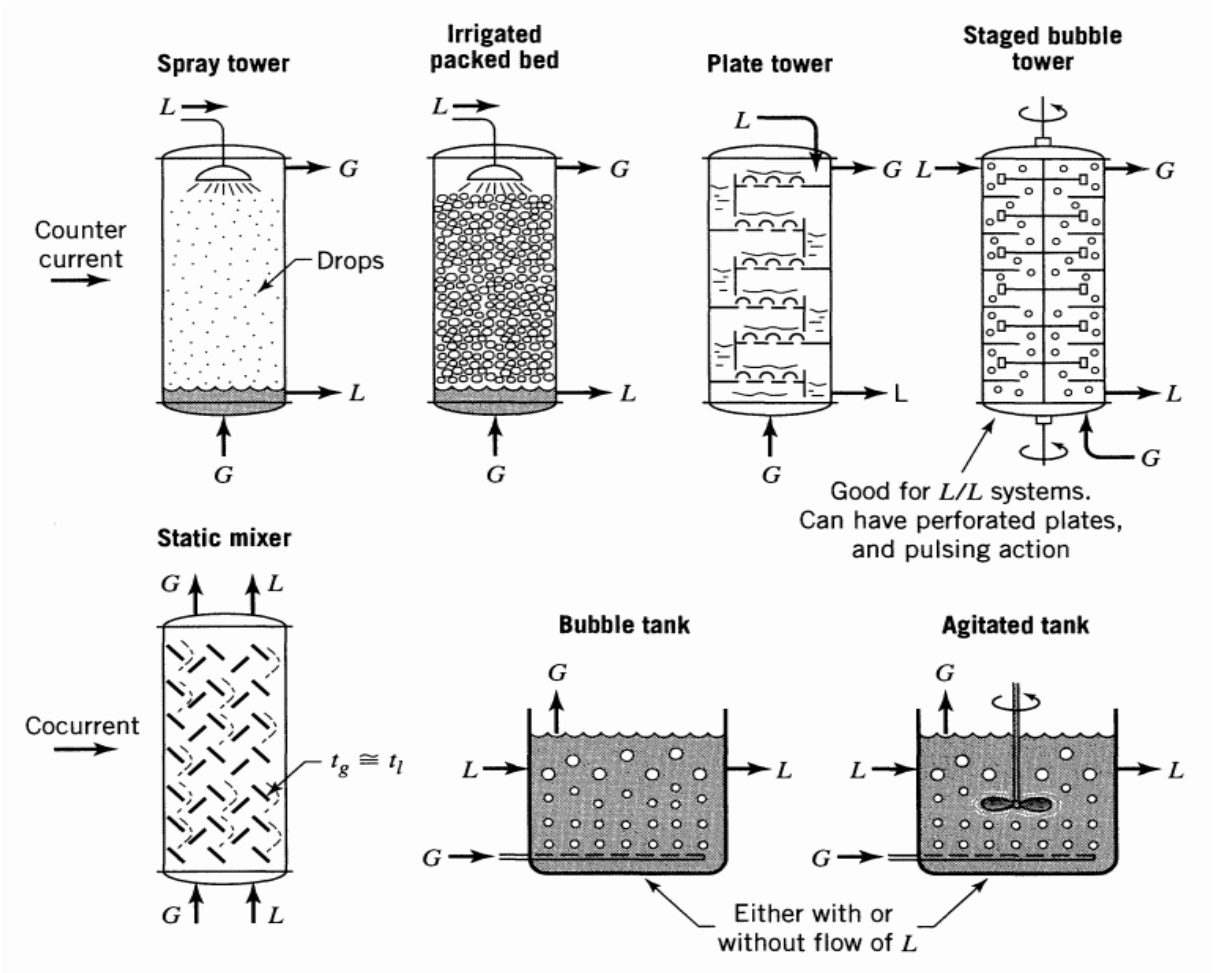


Figure 1 : plusieurs types des réacteurs poly-phasiques

2. Réacteur à deux phases fluides ; G/L, L /L

Les réacteurs à deux phases fluides se constituent en réacteurs gaz-liquide, et réacteurs liquide-liquide immiscibles. Ils correspondent à plusieurs applications industrielles ; telles que les oxydations et l'hydrogénation en phase liquide ou l'absorption d'un gaz par un liquide, par exemple :

- ✓ L'élimination des H_2S et des CO_2 de gaz naturels, par l'utilisation des amines (gaz-liquide),
- ✓ L'élimination de CO_2 de l'hydrogène de synthèse par le lavage avec du soude (gaz-liquide),
- ✓ Sulfonation ou nitration des aromatiques et l'alkylation des paraffines (liquide- liquide).

Le calcul de fonctionnement de ces réacteurs se base sur le transfert de masse entre les deux phases, à savoir l'aire interfaciale entre deux phases, et le coefficient de transfert de masse associé à cette interface. Pour les appareills de séparation, nous avons le choix entre divers modes de circulation des phases : à courant paralléles, à courants croisés ou à contre-courant. ce dernier mode de circulation est généralement mis en œuvre dans les systémes réactionnels.

Les critères de choix d'appareillage se basent sur la rétention en phase liquide, nous trouverons ainsi :

- Les réacteurs à forte rétention, par exemple les colonnes à bulles et les cuves agitées,
- Les réacteurs à rétention moyenne, comme les colonnes à contre-courant (à plateaux ou à garnissage et les réacteurs tubulaire à Co-courant (tube vide ou garni),

- Les réacteurs à faible rétention en liquide ; ces appareils peuvent être très variés tel que les colonnes à pulvérisation (scrubbers), éjecteur ou film tombant.

Chapitre II l'étude de la cinétique physique dans les réacteurs fluide-fluide sans réaction chimique

1 Introduction

L'étude de la cinétique physique dans les réacteurs fluide-fluide, se base sur 3 facteurs très importants :

- ✓ **L'expression de taux global** : l'étude du transfert de masse et les taux de produits chimiques participants dans l'expression de taux global.
- ✓ **Solubilité à l'équilibre :** La solubilité des composants réactifs limitera leurs mouvements de phase en phase. Ce facteur influencera certainement la forme de l'équation de la vitesse, car il permettra de déterminer si la réaction a eu lieu en une ou deux phases.
- ✓ **Le schéma de contact** : Dans les systèmes gaz-liquide à contre-courant, les systèmes de contact prédominent. Dans les systèmes liquide-liquide, le débit mélangé (les décanteurs) et la mise en contact sont utilisés en plus du comptage et de la mise en contact simultanée.

2 Théorie de double films ; théorie de Whitman

La conceptualisation la plus simple du processus de transfert gaz-liquide est attribuée à Nernst (1924). Nernst a postulé que près de l'interface il existe un film stagnant. Ce film stagnant est hypothétique puisque nous ne connaissons pas vraiment les détails du profil de vitesse à proximité de l'interface. Dans ce film, le transport est essentiellement régi par la diffusion moléculaire. Par conséquent, la loi de Fick décrit le flux à travers le film.

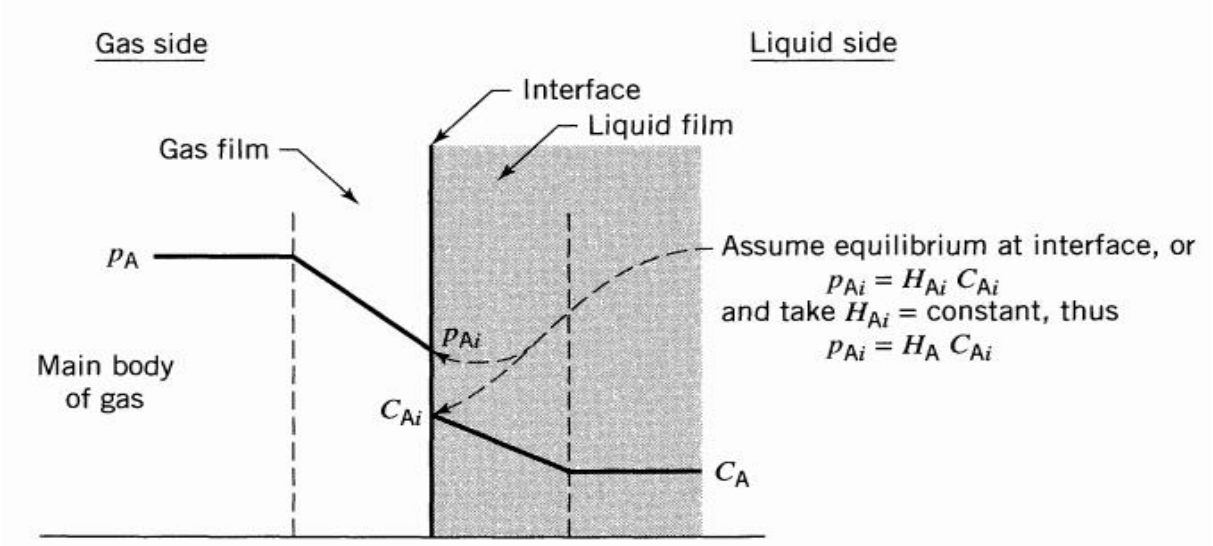


Figure 2 : **représentation de l'équation de vitesse (profiles des concentrations) pour le transfert de masse linéaire basée sur la théorie des deux films.**

Le flux molaire d'espèce A transféré par unité de volume de contacteur est donné par l'expression :

$$\Phi_{A} = k_G \cdot a \cdot \frac{P_{Ag} - P_{Ai}}{\mathbb{R} \cdot T} = k_L \cdot a \cdot (C_{Ai} - C_{AL})$$

où :

- a est l'aire interfaciale par unité de volume de contacteur [$m^2\ m^{-3}$],
- k_L et k_G sont les conductances de transfert pour chaque phase [$m\ s^{-1}$] et selon la théorie de WHITMAN, le transfert dans les films étant régi par la diffusion, $k_L = \frac{D_{Aliq}}{\text{épaisseur du film liquide}}$ et $k_G = \frac{D_{Agaz}}{\text{épaisseur du film gazeux}}$, où D_{Aliq} est le coefficient de diffusion de A dans la phase liquide et D_{Agaz} le coefficient de diffusion de A dans la phase gazeuse.

C_{Ai} et P_{Ai}, concentration à l'interface côté liquide et pression partielle à l'interface côté gaz, sont -en toute première approximation- reliées par la loi de HENRY : $P_{Ai} = He \cdot C_{Ai}$, où He est la constante de HENRY.

Notion fondamentale

Comme il est en pratique impossible de mesurer les concentrations et pressions partielles à l'interface, on utilise plutôt l'expression :

$$\Phi_A = K_G \cdot a \cdot \frac{P_{Ag} - P_A^*}{\mathbb{R} \cdot T} = K_L \cdot a \cdot (C_A^* - C_{AL})$$

où :

- C_A^* est la concentration fictive en équilibre avec P_{Ag},
- P_A^* est la pression fictive en équilibre avec C_{AL},
- K_L et K_G sont les coefficients de transfert globaux pour chaque phase [m s^{-1}].

Les coefficients de transfert globaux s'obtiennent à partir des conductances de transfert selon :

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{\mathbb{R} \cdot T}{He \cdot k_G} \quad \& \quad \frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{He}{\mathbb{R} \cdot T \cdot k_L}$$

Compte tenu de ces expressions,

- lorsque la constante de HENRY He est élevée (ce qui correspond à une faible solubilité du gaz), la résistance au transfert est principalement localisée dans le film liquide ;
- lorsque la constante de HENRY He est faible (ce qui correspond à une forte solubilité du gaz) la résistance au transfert est principalement localisée dans le film gazeux.

D'autres théories existent pour représenter le transfert de matière entre phases. On peut notamment citer la théorie de la pénétration dûe à HIGBIE (1935) et la théorie du renouvellement de l'interface de DANCKWERTS (1951).

On a donc rappelé la forme des expressions des débits de matière et de chaleur en transport externe autour d'un grain, ou plus généralement près d'une interface :

- F = $k_D \cdot surface \cdot \Delta C$ pour le transfert de matière, où k_D est la conductance de transfert de matière ;
- ϕ = $h \cdot surface \cdot \Delta T$ pour le transfert thermique, où h est la conductance (ou coefficient) de transfert thermique.

Tandis que pour la diffusion interne unidirectionnelle dans la direction z à l'intérieur d'une phase ou d'un milieu poreux, les densités de flux s'écrivent :

- N = $-D_e \cdot \dfrac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}z}$ pour le transfert de matière, où D_e = $\dfrac{\epsilon_p \cdot \mathcal{D}}{\tau_p}$ est la diffusivité effective ;
- φ = $-\lambda_e \cdot \dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}$ pour le transfert thermique, où λ_e est la conductivité thermique effective.

Enfin pour le transfert au niveau d'une interface gaz/liquide, le flux volumique vaut :

- $\Phi_A = K_G \cdot a \cdot \dfrac{P_{Ag} - P_A^*}{\mathbb{R} \cdot T} = K_L \cdot a \cdot (C_A^* - C_{AL})$, où K_L et K_G sont les coefficients de transfert globaux pour chaque phase.

On a également vu que l'on dispose dans la littérature soit de valeurs des conductances de transfert et des diffusivités, soit de corrélations pour les estimer (plus ou moins facilement selon les configurations) ; il existe également des méthodes expérimentales -pas toujours très simples à mettre en œuvre- pour y accéder.

Considérons deux phases fluides I et II séparées par une interface. Si les deux phases ne sont pas en équilibre de concentration pour au moins l'un des composés A_i, il y aura migration de ce composé A_i d'une phase vers l'autre avec franchissement de l'interface. Le transfert de A_i prendra fin lorsque les deux phases seront en équilibre de concentration en composé A_i.

Nous allons examiner une situation où le transfert de A_i se fait de la phase I, où sa concentration est C_{iI}, vers la phase II, où sa concentration est C_{iII}; pour plus de commodité dans la présentation, imaginons que les concentrations C_{iI} et C_{iII} soient constantes dans le temps (ce qui revient à considérer soit la situation régnant en un point d'un réacteur à gradient fonctionnant en régime établi, soit celle existant en tout point d'un réacteur parfaitement mélangé en régime établi).

La loi de transfert la plus simple que l'on puisse imaginer pour exprimer le flux de A_i est :

$$N_i = K_{iI}(C_{iI} - C_{iI}^E) \tag{7.1}$$

où N_i est le flux de A_i de la phase I vers la phase II, exprimé dans le système d'unités SI en moles de A_i/s . m^2 d'aire interfaciale (mol/s . m^2).

C_{iI}^E est la concentration **à l'équilibre**, c'est-à-dire, la concentration qui règnerait en phase I si cette dernière était en équilibre avec la phase II, où règne la concentration C_{iII}.

Si on exprime les concentrations C_i en mol/m^3, il vient K_{iI} en m/s.

Le coefficient global de transfert K_{iI} a la dimension d'une **vitesse**. Il est également possible d'exprimer le flux de transfert en se rapportant à la phase réceptrice (ici phase II) puisque, en régime établi, le flux qui quitte la phase I est égal au flux qui atteint la phase II. Ainsi on écrit :

$$N_i = K_{iII}(C_{iII}^E - C_{iII}) \tag{7.2}$$

C^E_{ill} est la concentration en composé A_i qui règnerait en phase II, si celle-ci était en équilibre de concentration avec la phase I où règne la concentration C_{il}.

La relation d'équilibre entre les concentrations des deux phases sera généralement traduite par une courbe dans un graphique C_{il} en fonction de C_{ill}, comme il apparaît sur la figure 7.1. Cette courbe pourra fréquemment être assimilée à une droite, tout au moins dans le domaine de concentration qui nous intéressera. Ainsi nous aurons l'équation de la droite d'équilibre définie par :

$$C_{ile} = mC_{ille} + p \tag{7.3}$$

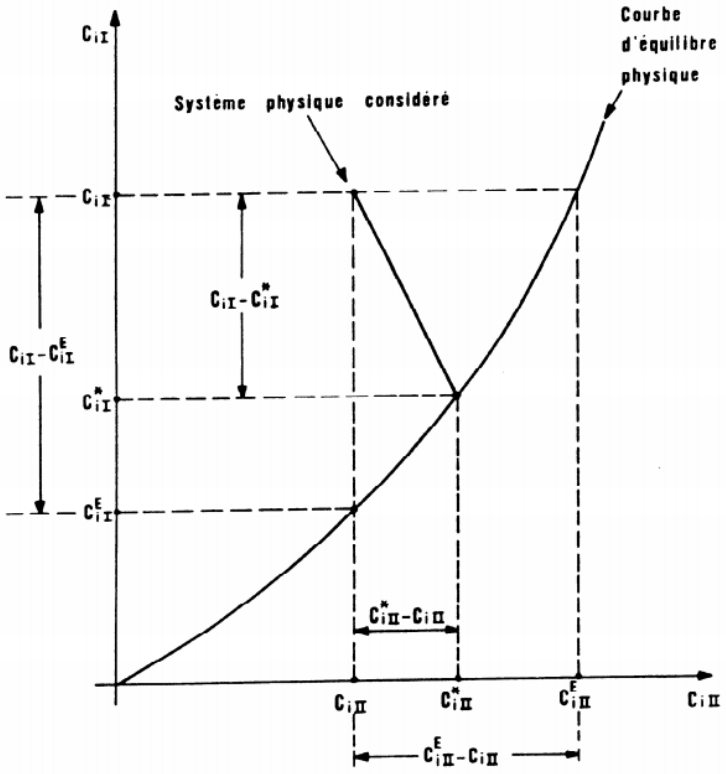


FIG. 7.1 — Illustration des écarts à l'équilibre durant un transfert entre deux phases fluides.

D'après les définitions de C^E_{il} et C^E_{ill} nous aurons alors :

$$C^E_{il} = mC_{ill} + p$$

$$C_{il} = mC^E_{ill} + p \qquad \text{c'est-à-dire} \qquad C^E_{ill} = \frac{C_{il} - p}{m}$$

Il est aisé de montrer que $K_{ill} = mK_{il}$.

Il est encore d'autres expressions du flux. En effet, on admet généralement que l'équilibre est établi exactement à l'interface. Si on appelle C^*_{il} et C^*_{ill} les concentrations à l'interface côté phase I et côté phase II, on peut définir le flux par :

$$N_i = k_{il}(C_{il} - C^*_{il}) \tag{7.4}$$

ou par :

$$N_i = k_{iII}(C^*_{iII} - C_{iII}) \tag{7.5}$$

introduisant ainsi d'autres coefficients de transfert k_{iI} et k_{iII}, que nous serons amenés à appeler coefficients de transfert de film, en phases I et II respectivement, et ayant également la dimension d'une **vitesse**. On peut montrer que :

$$\frac{1}{K_{iI}} = \frac{1}{k_{iI}} + \frac{m}{k_{iII}} \tag{7.6}$$

et :

$$\frac{1}{K_{iII}} = \frac{1}{k_{iII}} + \frac{1}{mk_{iI}} \tag{7.7.}$$

Nous disposons ainsi de quatre modes d'expression du flux qui peuvent être utilisés indifféremment selon les données dont on dispose ou le phénomène particulier que l'on veut mettre en évidence. Dans la suite du texte, pour des raisons de commodité dans la présentation, nous utiliserons surtout l'expression :

$$N_i = k_{iII}(C^*_{iII} - C_{iII}) \tag{7.5}$$

comme expression de base, car nous nous intéresserons essentiellement aux phénomènes se passant en phase II, qui sera la phase réactionnelle. On observe que l'expression du flux fait apparaître un potentiel de transfert constitué par une différence de concentration. Ces potentiels apparaissent clairement sous forme de segments de droite dans la figure 7.1. Le transfert sera d'autant plus intense que le potentiel de transfert sera plus élevé, c'est-à-dire que nous serons loin de l'équilibre.

Plusieurs théories ont été proposées en vue d'expliciter une loi phénoménologique du transfert et en particulier de relier le coefficient de transfert aux caractéristiques physico-chimiques des phases en présence et aux conditions hydrodynamiques de leur écoulement.

Nous ne reprendrons ici que ce qui concerne la théorie des deux films. W. G. WHITMAN a imaginé que la résistance au transfert de masse est localisée dans deux films de chacune des phases, situés de part et d'autre de l'interface, à proximité immédiate de celle-ci. Cette situation est représentée schématiquement sur la figure 7.2 qui se réfère comme précédemment à une situation locale établie avec C_{iI} et C_{iII} invariants en fonction du temps.

Les films sont supposés immobiles et d'épaisseur δ_I et δ_{II}. Par application de la loi de Fick relative au transfert par diffusion moléculaire on écrit :

$$N_i = \mathscr{D}_{iI}\left(\frac{C_{iI} - C^*_{iI}}{\delta_I}\right) = \mathscr{D}_{iII}\left(\frac{C^*_{iII} - C_{iII}}{\delta_{II}}\right)^{(1)} \tag{7.8}$$

$\mathscr{D}_{il}$ et $\mathscr{D}_{ill}$ étant les coefficients de diffusion moléculaire de A_i, en phase I et en phase II respectivement (dimension $L^2\theta^{-1}$ soit m^2/s). On en déduit :

$$k_{il} = \frac{\mathscr{D}_{il}}{\delta_I} \tag{7.9}$$

$$k_{ill} = \frac{\mathscr{D}_{ill}}{\delta_{II}} \tag{7.10}$$

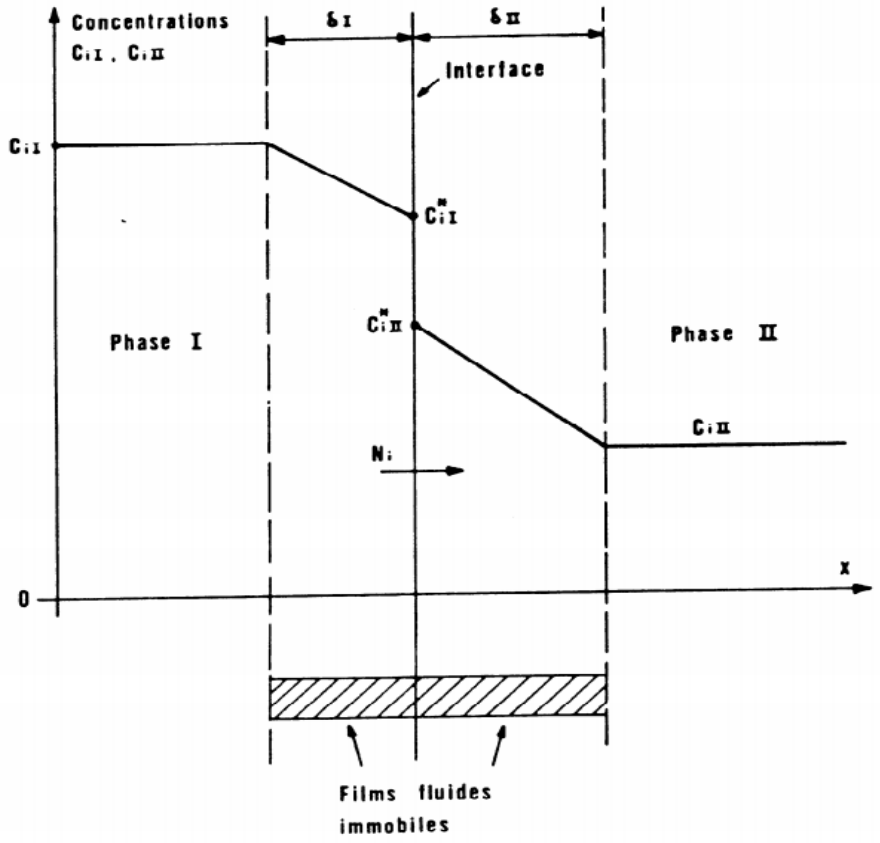


FIG. 7.2 — Théorie des deux films. Schéma indiquant les profils des concentrations de part et d'autre de l'interface.

On peut remarquer que les équations (7.6) et (7.7) traduisent bien l'addition de deux résistances localisées dans chacune des phases fluides.

Note :

Au cas où la phase I est une phase gazeuse, on utilise souvent des pressions particlles p_i au lieu des concentrations C_i. Les expressions des flux deviennent alors :

$$\begin{aligned} N_i &= K_{il}(C_{il} - C^{E}_{il}) = K_{iG}(p_{iG} - p^{E}_{iG}) \\ &= k_{il}(C_{il} - C^{*}_{il}) = k_{iG}(p_{iG} - p^{*}_{iG}) \end{aligned} \tag{7.11}$$

Sachant que, pour des gaz parfaits, $C_i = p_i/RT$, on voit que :

$$\frac{K_{il}}{K_{iG}} = \frac{k_{il}}{k_{iG}} = RT$$

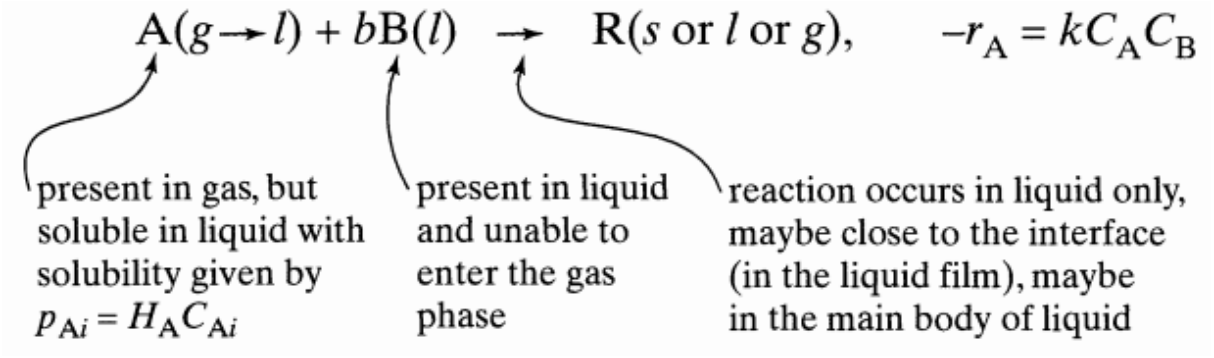
Les dimensions de K_{iG} et k_{iG} sont mol/s.m².Pa.

Chapitre III l'étude de la cinétique de transfert de masse accompagné d'une réaction chimique

1 Introduction

Les réactions hétérogènes fluides-fluides sont des sortes des réactions très importantes, se déroulent entre liquide/gaz, liquide/liquide (immiscibles). Ces réactions sont très répandues dans l'industrie chimique. Un exemple de réaction liquide-liquide est la nitration des matières organiques avec un mélange d'acides nitrique et sulfurique pour former des matériaux tels que la nitroglycérine, la chloration du benzène liquide. Dans le champ inorganique, nous trouvons la fabrication de l'amidure de sodium, un solide, à partir de gaz ammoniac et sodium liquide.

Ces réactions peuvent également aussi être réalisées pour faciliter le retrait d'un composant indésirable d'un fluide. Ainsi, l'absorption d'un gaz dissous par l'eau peut être accélérée en ajoutant un matériau approprié à l'eau qui réagir avec le soluté absorbé.



Nous étudierons maintenant les perturbations apportées au phénomène de transfert de masse par le déroulement de la réaction chimique. Il semble en effet assez évident que la réaction chimique, venant modifier le profil des concentrations à proximité de l'interface, affecte de ce fait le flux de transfert vers la phase où se déroule la réaction.

2 Réaction irréversible et isotherme dans une seule phase et transfert en direction de la phase réactionnelle

Soit une phase I contenant un composé A_1 et une phase II contenant un composé A_2. On supposera que le composé A_1 est transféré de la phase I vers la phase II et que dans cette dernière se déroule la réaction irréversible :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightarrow \nu_3 A_3 \qquad (7.12)$$

La vitesse de la réaction dans la phase II, à l'endroit où règnent les concentrations C_{1II} et C_{2II}, pourra s'exprimer de la manière classique en moles par seconde et par m^3 de phase réactionnelle :

$$r = f(C_{1II}, C_{2II}) \qquad (\text{mol/m}^3.\text{s}) \qquad (7.13)$$

Il y a lieu de souligner que cette expression de vitesse sera considérée comme valable en tout point de la phase II, c'est-à-dire aussi bien dans le film au voisinage de l'interface, qu'au cœur de la phase réactionnelle II.

Pour la suite nous serons amenés à considérer trois notations distinctes pour la concentration C_{iII} :

– soit C_{iII}, désignant la concentration de A_i en un point quelconque de la phase II, comme il apparaît par exemple dans l'expression de vitesse précédente;

– soit C_{iIIb} désignant la concentration de A_i **au cœur** de la phase II, au delà du film;

– soit $C_{iII}(x)$ désignant la concentration de A_i en un point du film situé à la distance x de l'interface. Nous aurons bien entendu :

$$C_{iII}(\delta_{II}) = C_{iIIb}$$

L'indice II pourra être omis, car le traitement qui suit ne se rapporte qu'à la phase réactionnelle II.

Examinons une situation telle que celle représentée dans la figure 7.3, le composé A_1 étant transféré de la phase I vers la phase II. Dès franchissement de l'interface, A_1 participe à la réaction avec A_2. Les composés A_2 et A_3 sont supposés ne pas franchir l'interface et donc ne pas diffuser dans la phase I. La figure 7.3 indique la forme des profils de concentration pour une situation locale où règnent les concentrations $C_{1\text{IIb}}$, $C_{1\text{IIb}}$, $C_{2\text{IIb}}$, $C_{3\text{IIb}}$, invariantes dans le temps.

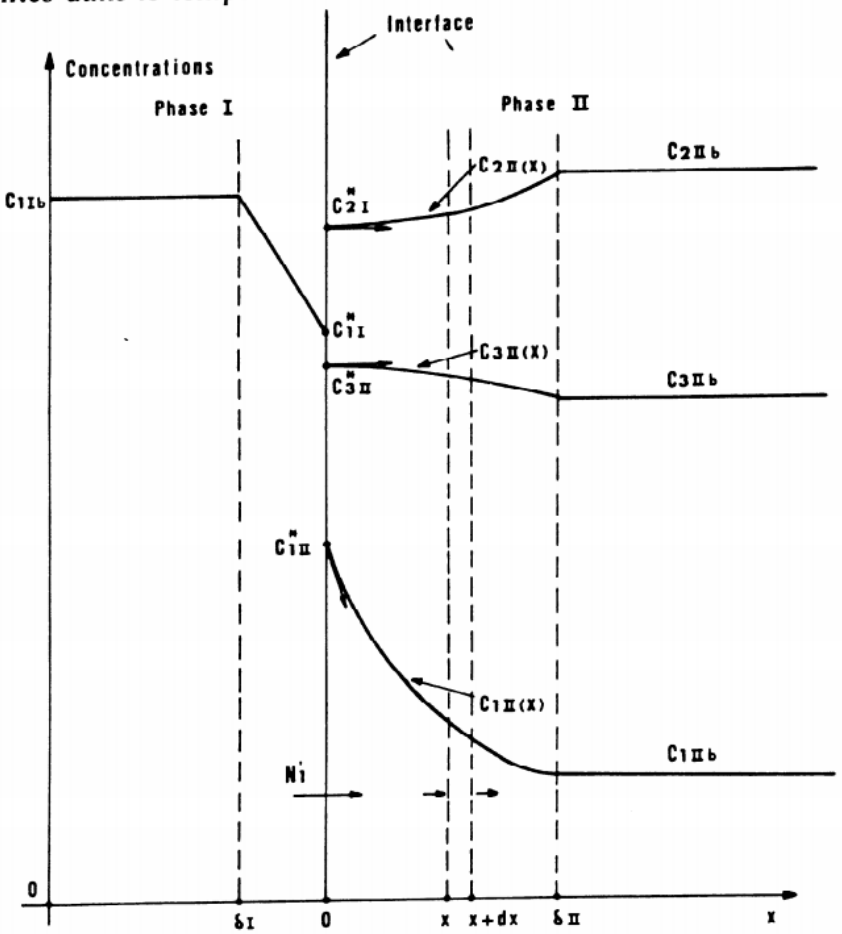


FIG. 7.3 – Profils de concentration des constituants A_1, A_2, A_3 dans le film de phase II, dans le cas d'un transfert du constituant A_1 participant à la réaction chimique en phase II répondant à la relation stœchiométrique :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightarrow \nu_3 A_3$$

Écrivons un bilan matière pour un composé A_i, pour une tranche de film d'épaisseur dx et pour une section unitaire d'aire interfaciale, en appliquant la loi de Fick relative à la diffusion moléculaire dans les milieux quasi-immobiles :

flux de A_i entrant à l'abscisse x + quantité de A_i apparaissant (ou disparaissant) par unité de temps = flux de A_i sortant à l'abscisse $x + dx$

$$-\mathscr{D}_i\left[\frac{dC_i(x)}{dx}\right]_x + \nu_i r\, dx = -\mathscr{D}_i\left[\frac{dC_i(x)}{dx}\right]_{x+dx} \tag{7.14}$$

Si l'on fait tendre dx vers 0, nous pouvons écrire pour chaque composé A_i :

$$\mathscr{D}_i\left(\frac{d^2C_i(x)}{dx^2}\right) + \nu_i r = 0 \tag{7.15}$$

Les conditions aux limites seront :

$$C_i(0) = C_i^* \qquad \text{pour } x = 0 \tag{7.16}$$

$$C_i(\delta) = C_{ib} \qquad \text{pour } x = \delta \tag{7.17}$$

Rappelons que δ est selon la théorie des deux films l'épaisseur du film de phase II définie par $\mathscr{D}_1/k_1 = \mathscr{D}_2/k_2 = \ldots \mathscr{D}_i/k_i$, ($k_1$, k_2, k_i étant les coefficients de transfert de film côté phase II définis pour le cas du transfert **sans réaction chimique**).

Examinons alors le cas d'une réaction irréversible, d'ordre 1 par rapport à chacun des deux réactifs [$r = kC_1(x)C_2(x)$] et où l'on peut considérer que $C_2(x)$ = constante dans le film = C_{2b} (nous verrons plus loin ce que recouvre cette hypothèse).

La solution générale de (7.15) s'écrit :

$$C_1(x) = \beta_1 \exp[\rho x] + \beta_2 \exp[-\rho x] \qquad \text{avec } \rho = \sqrt{\frac{-\nu_1 k C_{2b}}{\mathscr{D}_1}}$$

Les conditions limites permettent de calculer β_1 et β_2 :

$$\beta_1 + \beta_2 = C_1^*$$

$$\beta_1 \exp[\rho\delta] + \beta_2 \exp[-\rho\delta] = C_{1b}$$

et la concentration $C_1(x)$ dans le film :

$$C_1(x) = \frac{C_{1b} \operatorname{sh}[\rho x] + C_1^* \operatorname{sh}[\rho(\delta - x)]}{\operatorname{sh}[\rho\delta]} \tag{7.18}$$

Le gradient de $C_1(x)$ dans le film s'exprime alors par :

$$\frac{dC_1(x)}{dx} = \frac{\rho C_{1b} \operatorname{ch}[\rho x] - \rho C_1^* \operatorname{ch}[\rho(\delta - x)]}{\operatorname{sh}[\rho\delta]} \tag{7.19}$$

Nous pouvons en déduire le flux traversant l'interface en écrivant :

$$[N_1']_{x=0}^{(2)} = -\mathscr{D}_1\left[\frac{dC_1(x)}{dx}\right]_{x=0} = \frac{\mathscr{D}_1}{\delta}\frac{\rho\delta \operatorname{ch}[\rho\delta]}{\operatorname{sh}[\rho\delta]}\left[C_1^* - \frac{C_{1b}}{\operatorname{ch}[\rho\delta]}\right]$$

De la même manière, on peut calculer le flux à l'autre extrémité du film, pour $x = \delta$:

$$[N_1']_{x=\delta} = -\mathscr{D}_1\left(\frac{dC_1(x)}{dx}\right)_{x=\delta} = k_1 \frac{\rho\delta}{\operatorname{th}[\rho\delta]}\left[\frac{C_1^*}{\operatorname{ch}[\rho\delta]} - C_{1b}\right]$$

Le groupement $\rho\delta = \sqrt{-\nu_1 k C_{2b} \mathscr{D}_1}/k_1$ est un nombre sans dimensions, que l'on appelle habituellement nombre de Hatta (Ha) pour rappeler que les calculs ci-dessus ont été établis pour la première fois par ce savant japonais.

La vitesse d'absorption de A_1 par unité de temps et par unité d'aire interfaciale, en présence de la réaction chimique, s'écrira :

$$[N'_1]_{x=0} = k_1 \frac{\text{Ha}}{\text{th [Ha]}} \left[C_1^* - \frac{C_{1b}}{\text{ch [Ha]}} \right] \tag{7.20}$$

Si l'on se souvient que le flux sans réaction chimique peut s'exprimer par :

$$[N_1]_{x=0} = k_1(C_1^* - C_{1b})$$

le rapport des flux **avec** et **sans** réaction chimique s'écrira :

$$E = \frac{[N'_1]_{x=0}}{[N_1]_{x=0}} = \frac{\text{Ha}}{\text{th [Ha]}} \frac{1 - \dfrac{C_{1b}}{C_1^* \text{ ch [Ha]}}}{1 - \dfrac{C_{1b}}{C_1^*}} = \frac{\text{Ha}}{\text{th [Ha]}} \frac{1 - \dfrac{\mathscr{N}_3}{\text{ch [Ha]}}}{1 - \mathscr{N}_3} \tag{7.21}$$

$\mathscr{N}_3$ étant le nombre sans dimensions C_{1b}/C_1^*.

L'altération apportée au transfert de masse par la réaction chimique ne deviendra sensible que pour Ha $\geqslant 0{,}3$.

Il est intéressant d'examiner la valeur du flux de A_1 atteignant l'extrémité du film ($x = \delta$) et de rapporter sa valeur à celle du flux pénétrant dans le film ($x = 0$).

En faisant :

$$\mathscr{F} = \frac{[N'_1]_{x=\delta}}{[N'_1]_{x=0}}$$

on obtient :

$$\mathscr{F} = \frac{C_1^* - C_{1b} \text{ ch [Ha]}}{C_1^* \text{ ch [Ha]} - C_{1b}} = \frac{1 - \mathscr{N}_3 \text{ ch [Ha]}}{\text{ch [Ha]} - \mathscr{N}_3} \tag{7.22}$$

• Si Ha est inférieur à 0,3 (c'est-à-dire si la réaction est **lente**), ch [Ha] tend vers 1 et $\mathscr{F}$ tend vers 1. Il n'y a pratiquement pas de réaction dans le film, celle-ci se déroulant essentiellement au cœur de la phase II. Le flux d'absorption par unité d'aire interfaciale est proche de :

$$[N'_1]_{x=0} \approx [N_1]_{x=0} = k_1(C_1^* - C_{1b}) \qquad [cf. \text{ équation (7.5)}]$$

c'est-à-dire $E \approx 1$.

• Si Ha est > 5 (c'est-à-dire si la réaction est **rapide**) on peut admettre que $\mathscr{N}_3$ sera faible; la réaction se passera quasi entièrement dans le film. Dans ces conditions :

$$\mathscr{F} \approx \frac{1}{\text{ch [Ha]}}$$

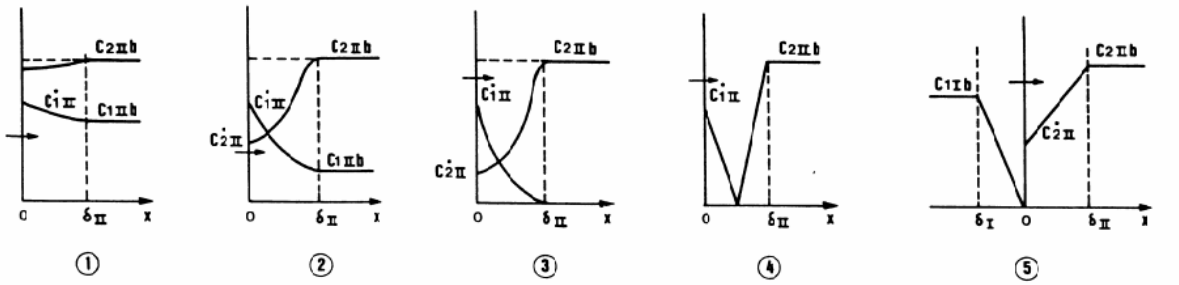
On note que la fraction du composé transféré qui atteint la frontière du film devient insignifiante dès que Ha atteint la valeur 5. Dans ces conditions $E \approx$ Ha.

Le flux d'absorption par unité d'aire interfaciale s'écrira alors :

$$[N'_1]_{x=0} \approx k_1 \text{ Ha } C_1^* = \sqrt{-\nu_1 k C_{2b} \mathscr{D}_1}\, C_1^* \qquad (7.23)$$

• Si $0{,}3 < \text{Ha} < 5$ nous sommes dans une situation intermédiaire relevant de l'expression (7.20).

Divers régimes possibles pour un transfert de masse entre deux phases accompagnées d'une réaction chimique dans la phase II :



① ② ③ ④ ⑤

Réaction lente	Réaction à vitesse modérée	Réaction rapide	Réaction instantanée	Réaction de surface
Ha < 0,3	0.3 < Ha < 5	Ha > 5	Ha > 5 et $\text{Ha}/\mathscr{M}^2 > 10$	Ha > 5 et $\text{Ha}/\mathscr{M}^2 > 10$ et $\frac{C_{2IIb}}{C_{1Ib}} > \frac{k_{1I}\sqrt{\nu_2 \mathscr{D}_{1II}}}{k_{1II}\sqrt{\nu_1 \mathscr{D}_{2II}}}$
E = 1	$E = f(\text{Ha}, \mathscr{M}^2)$	$E = f(\text{Ha}, \mathscr{M}^2)$	$E = 1 + \mathscr{M}^2$	
$[N'_1] = k_{1II}(C'_{iII} - C_{1IIb})$	$[N'_1] = k_{1II} E (C'_{iII} - C_{1IIb})$	$[N'_1] = k_{1II} E (C'_{iII} - C_{1IIb})$	$[N'_1] = k_{1II} C'_{1II} (1 + \mathscr{M}^2)$	$[N'_1] = k_{1I} C_{1Ib}$
		Si $\text{Ha}/\mathscr{M}^2 < 0.1$ $E = \text{Ha}$ $[N'_1] = k_{1II}\,\text{Ha}\,(C'_{iII} - C_{1IIb})$		

Les divers régimes étudiés sont représentés sur la figure 7.8. On y a ajouté les valeurs des nombres adimensionnels caractéristiques.

La distinction entre ces divers régimes aura bien évidemment une importance particulière lors du choix d'un appareillage pour réaliser une transformation désirée.

Ainsi, pour les cas relevant du régime 1 de la figure 7.8 où la réaction se déroule essentiellement au cœur de la phase II, il n'y aura pas avantage à développer l'aire interfaciale, mais par contre il faudra accroître autant que possible la proportion de phase II dans le réacteur, appelée **rétention** en phase II, ε_{II}.

Dans les cas correspondant aux régimes 3, 4, 5 au contraire, il faudra minimiser la rétention en phase II et développer au maximum l'aire interfaciale spécifique $\mathscr{A}$.

Nous reviendrons sur ces critères de choix lorsque nous parlerons des divers types d'appareillages utilisables en pratique.

3 Calcul de flux local des composés transférés de la phase I en phase II

Nous supposons que les données suivantes ont pu être recueillies : $\mathscr{A}$, ε_{II}, k_{1I}, k_{1II}, C_{1Ib}, C_{2IIb}, ν_1, ν_2, $\mathscr{D}_{1II}$, $\mathscr{D}_{2II}$ ainsi que la relation d'équilibre :

$$C_{1Ie} = mC_{1IIe} + p \text{ dans le domaine de concentration considéré}$$

On commence par calculer Ha :

$$\text{Ha} = \frac{\sqrt{-\nu_1 k C_{2IIb} \mathscr{D}_{1II}}}{k_{1II}}$$

On estime une première valeur de E en faisant par exemple $E_{(1)} = \text{Ha}$. On écrit :

$$[N'_1]_{x=0} = k_{1I}(C_{1Ib} - C^*_{1I}) = E_{(1)} k_{1II}(C^*_{1II} - C_{1IIb})$$

avec :

$$C^*_{1I} = mC^*_{1II} + p$$

On retrouve que $\frac{\Phi_2}{\Phi_1} = \frac{\text{flux maximal de réaction}}{\text{flux maximal transférable dans le film}} = \frac{\sqrt{k \cdot C_B{}^n \cdot D_A}}{k_L} = Ha.$

Lorsque le nombre de HATTA est faible (classiquement $Ha < 0,3$), la réaction au sein du liquide est très lente. Afin de favoriser la réaction, il faut un grand volume liquide ; il n'est pas utile de promouvoir le transfert gaz/liquide et donc de générer une grande aire interfaciale. C'est le régime chimique*.

Au contraire, lorsque le nombre de HATTA est grand (classiquement $Ha > 3$), la réaction au sein du liquide est rapide et a lieu essentiellement dans le film liquide. Pour favoriser la réaction, il faut générer une grande aire interfaciale afin de promouvoir le transfert gaz/liquide ; il n'est pas utile d'avoir un grand volume liquide. C'est le régime diffusionnel*.

On définit également :

- le rapport R = $\frac{\text{flux maxi de } A \text{ consommable par réaction}}{\text{flux maxi de } A \text{ absorable physiquement}} = \frac{k \cdot C_{BL}{}^n \cdot \epsilon_L}{k_L \cdot a}$; si R est petit la réaction est lente par rapport à ce qui peut être absorbé ; inversement, si R est supérieur à 10, la concentration en gaz dissous dans le liquide peut être considéré comme nulle ;
- le nombre de DAMKÖHLER, qui est le rapport entre le temps caractéristique du transfert de matière ($\frac{1}{k_L \cdot a}$) et le temps de contact entre les phases dans le réacteur (qui n'est autre que le temps de passage $\frac{V_{réacteur}}{Q_v}$) ; ainsi $Da = k_L \cdot a \cdot \frac{V_{réacteur}}{Q_v}$, où Q_v est le débit volumique total (gaz + liquide). Si Da est petit (typiquement $<< 1$), le temps de passage est trop court par rapport au phénomène de transfert de matière.

Dans certains cas, plusieurs réactifs présents dans une même phase peuvent réagir avec le composé présent dans l'autre phase. Par exemple, certaines réactions en phase liquide conduisent à la formation de plusieurs sous-produits dont certains peuvent ensuite réagir avec le réactif présent en phase gazeuse. Cela a pour effet d'accélérer le phénomène de transfert de matière. Ainsi, le calcul du nombre de HATTA doit prendre en compte la contribution de l'ensemble des constituants i du système. Ce calcul devient alors : $Ha = \frac{\sqrt{D_A \cdot \sum_i (k_i \cdot C_i)}}{k_L}$ où k_i est la constante de vitesse de réaction entre le composé i en phase liquide et le composé A initialement présent en phase gazeuse.

Le type de régime réactionnel est directement lié aux cinétiques de réaction. Ces dernières peuvent être fonction des conditions expérimentales :

- la température,
- le pH,
- la concentration des réactifs.

La modification de ces conditions peut ainsi entraîner une modification au niveau du phénomène de transfert.

Régimes de réactions gaz / liquide et choix du contacteur

$$\text{nombre de HATTA} : Ha = \frac{\sqrt{k \cdot {C_{BL}}^n \cdot D_A}}{k_L}$$

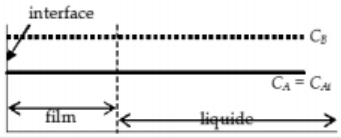
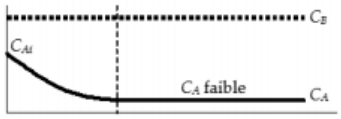
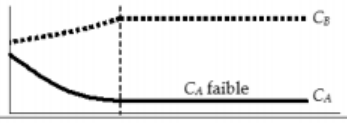
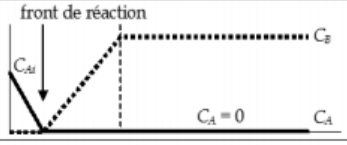
$$\text{rapport} : \mathcal{R} = \frac{k \cdot {C_{BL}}^n \cdot \epsilon_L}{k_L \cdot a}$$

$$\text{nombre de DAMKOLER} : Da = \frac{k_L \cdot a \cdot V_{réacteur}}{Q_v}$$

$$\text{facteur d'accélération} : E_A = \frac{k \cdot {C_{BL}}^n \cdot \epsilon_L}{k_L \cdot a}$$

Le tableau ci-dessous répertorie les différents régimes, en précisant pour chacun :

- l'expression du flux molaire par unité de volume de réacteur,
- la valeur ou l'expression du facteur d'accélération,
- la forme des profils de concentration
- et le contacteur approprié.

	régime	flux par unité de volume de réacteur	facteur d'accélération	profils de concentration	réacteur approprié
Ha < 0,3 et $R + \frac{1}{Da} << 1$	réaction très lente et uniquement dans le liquide (transfert dans le film facile)	$\Phi = k \cdot \varepsilon_L \cdot C_{AL} \cdot {C_{BL}}^n$	$E_A < 1$ $\left(E_A = \frac{k \cdot {C_{BL}}^n \cdot \varepsilon_L}{k_L \cdot a}\right)$		colonne à bulle
Ha < 0,3 et $R + \frac{1}{Da} >> 1$	réaction qui peut être assez rapide dans le liquide (si $R + \frac{1}{Da} >> 1$) mais lente dans le film	$\Phi = k_L \cdot a \cdot C_{Ai}$	$E_A \approx 1$		colonne à bulle OU cuve agitée
0,3 < Ha < 3	réaction modérément rapide (qui a lieu à la fois dans le film et dans le liquide)	$\Phi = k_L \cdot a \cdot E_A \cdot C_{Ai}$	$E_A \approx \frac{Ha}{th\ Ha}$		cuve agitée (injection gaz en bas)
3 < Ha < E_{Ai} si Ha < $E_{Ai}/2$	réaction rapide et essentiellement dans le film pseudo-premier ordre	$\Phi = k_L \cdot a \cdot Ha \cdot C_{Ai}$ $= a \cdot \sqrt{k \cdot D_A \cdot {C_B}^n} \cdot C_{Ai}$	$E_A > 1$ $E_A \approx Ha$		colonne à garnissage ou à plateaux
E_{Ai} < Ha < 5.E_{Ai}	réaction rapide dans le film	$\Phi = k_L \cdot a \cdot E_A \cdot C_{Ai}$	Van Krevelen		colonne OU mélangeur statique OU éjecteur/Venturi
Ha > 5.E_{Ai} si Ha > 10.E_{Ai}	réaction instantanée qui a lieu sur un plan dans le film (front de réaction) réaction instantanée à l'interface	$\Phi = k_L \cdot a \cdot E_{Ai} \cdot C_{Ai}$ $\approx k_L \cdot a \cdot \frac{D_B \cdot C_{BL}}{\nu \cdot D_A}$	$E_A \approx E_{Ai}$		colonne OU éjecteur/Venturi

Régimes réactionnels gaz/liquide.

Ainsi le transfert de matière, étape clé des réactions gaz/liquide, peut être considérablement modifié par la réaction chimique elle-même. Ce phénomène est fonction de nombreux paramètres.

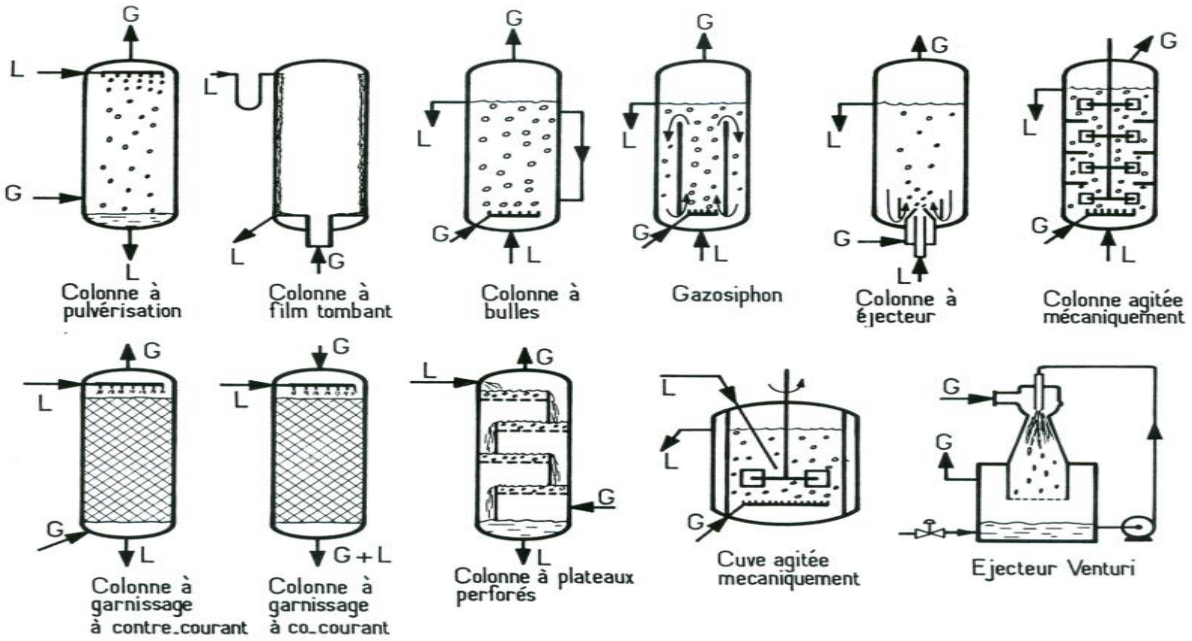
Le régime réactionnel, caractérisé par le nombre de HATTA, dépend de l'importance de ce phénomène d'accélération. La détermination de ce nombre adimensionnel permet ensuite de choisir un contacteur gaz/liquide adapté, c'est-à-dire une installation dont les caractéristiques de transfert (coefficient de transfert, aire interfaciale, taux de rétention liquide) sont adaptées au problème. Le principe de fonctionnement et les performances des principaux réacteurs gaz/liquide seront présentés dans la partie suivante.

II. Réacteurs gaz/liquide

Le choix et le dimensionnement d'un réacteur gaz/liquide se fait en fonction de nombre paramètres : cinétiques réactionnelles, volumes des fluides, temps de réaction souhaité, propriét physico-chimiques des fluides. Les caractéristiques de chaque contacteur permettent de choisir mieux adapté. Celles-ci sont :

- la nature de la phase dispersée et de la phase continue. La phase continue désigne la pha dont la fraction est supérieure à 50% ; la phase dispersée est celle dont la fraction inférieure à 50%.
- la rétention de phase dispersée ϵ, définie comme le rapport du volume de cette phase et volume total. Par exemple, si la phase gazeuse est la phase dispersée, $\epsilon_G = \frac{V_{gaz}}{V_{liq} + V_{gaz}}$
- le diamètre des inclusions (taille des bulles ou des gouttes dans le mélange diphasique).
- l'aire spécifique d'échange (rapport de l'aire de l'interface et du volume du réacteur).
- les coefficients de transfert k_L et k_G, représentant les conductances de transfert au niveau l'interface. Ces coefficients dépendent de la taille des inclusions, mais aussi des conditio hydrodynamiques, et donc du contacteur utilisé.
- le coefficient volumique de transfert $K_L \cdot a$, plus facile à déterminer que le précédent.

Sur la figure ci-dessous sont schématisés les différents types de réacteurs gaz/liquide.



Types de réacteurs gaz/liquide.

Le tableau ci-dessous propose des données quantitatives sur les principaux réacteurs gaz/liquide

	Rétention en liquide [1] ε_L (%)	Rétention en gaz [1] ε_G (%)	Transfert de film côté gaz k_G (m/s)	Transfert de film côté liquide k_L (m/s)	Aire interfaciale [1] $\mathcal{A}$ (m^{-1})	[1] $k_L\mathcal{A}$ (s^{-1})	Puissance volumique injectée [1] $\mathcal{P}/V$ (kW/m^3)	Volume [2] V (m^3)
Colonnes à bulles	> 60	< 40	$(1–5)\cdot10^{-2}$	$(1–5)\cdot10^{-4}$	50–500	0,01–0,2	0,01–1	0,01–3 000
Appareils à agitation mécanique	> 70	< 30	$(1–5)\cdot10^{-2}$	$(1–5)\cdot10^{-4}$	100–4 000	0,005–0,8	0,5–10	0,002–300
Colonnes à plateaux	4–25	75–95	$(1–5)\cdot10^{-2}$	$(1–5)\cdot10^{-4}$	200–500	0,01–0,1	0,01–0,2	0,01–1 000
	5–30 [2]	70–95 [2]			40–100 [2]	0,002–0,02	0,002–0,04	
Colonnes à garnissage à contre-courant	2–20	> 80	$(1–5)\cdot10^{-2}$	$(0,5–2)\cdot10^{-4}$	50–300	0,002–0,1	0,01–0,2	0,01–1 000
Colonnes à garnissage à cocourant	2–95	5–98	$(0,3–5)\cdot10^{-2}$	$(0,4–6)\cdot10^{-4}$	10–2 000	0,01–1	0,05–10	0,01–400
Film tombant	1–15	> 85	$(0,3–5)\cdot10^{-2}$	$(0,4–6)\cdot10^{-4}$	300–600 [1] 3 – 100 [2]	0,01–1	0,05–10 [3]	0,1–200
Éjecteur venturi	2–10	> 90	$(1–5)\cdot10^{-2}$	$(1–10)\cdot10^{-4}$	50–5 000	0,1–0,8	< 100	0,01–100
Colonne à pulvérisation	2–20	> 80	$(0,5–2)\cdot10^{-2}$	$(1–15)\cdot10^{-4}$	10–500	0,001–0,02		0,01–400
Mélangeur statique	> 50	< 50	$(1–5)\cdot10^{-2}$	$(5–20)\cdot10^{-4}$	200–1 000	0,1–2	< 100	< 10
Tubes horizontaux	0–100	0–100	$(0,5–4)\cdot10^{-2}$	$(1–10)\cdot10^{-4}$	50–700	0,005–0,7		

Colonne à bulles

Une colonne à bulles classique est un cylindre vertical de un à quelques mètres, rempli de liquide, à la base duquel un distributeur permet d'injecter le gaz sous forme de bulles. Elles ont un rapport hauteur sur diamètre généralement compris entre 3 et 10. Des installations de plus grandes dimensions et de forme différente peuvent être rencontrées, comme par exemple les cuves d'ozonation des usines de traitement de l'eau. La tête de la colonne est parfois élargie pour faciliter le désengagement du gaz. Les injections de gaz se font par des tubes perforés, par des plateaux perforés ou plus rarement par des éléments en métal fritté (du fait du risque d'encrassement). En général, la circulation des fluides se fait à contre-courant. Le liquide peut être introduit de façon continue ou discontinue.

Selon les débits de liquide et de gaz utilisés et la nature des fluides, plusieurs régimes peuvent être observés :

- le régime homogène : le gaz progresse sous forme de fines bulles d'un diamètre compris entre un et quelques millimètres ;
- le régime hétérogène : de plus grosses bulles se forment en sortie de distributeur ;
- le régime de bouchons : des bulles dont le diamètre correspond au diamètre interne de la colonne sont observées. Dans ce cas, les capacités de transfert sont fortement affectées.

La vitesse superficielle du gaz (rapport débit gazeux sur section de la colonne) est inférieure à 30 cm s^{-1}.

La viscosité du liquide et sa tension de surface ont un grand effet sur la taille des bulles. Il faut éviter le moussage (il faut réduire la vitesse du gaz s'il se produit).

Le taux de rétention du liquide est supérieur à 70% et l'aire interfaciale est de 100 à 500 m^2 m^{-3}.

La perte de charge est importante côté gaz (évidemment liée à la hauteur de liquide), en revanche la dépense énergétique de l'installation est globalement faible.

On peut mettre en place un gazosiphon pour mieux homogénéiser la phase liquide.

Cuve agitée

Dans ce contacteur, le gaz est introduit sous un agitateur ayant pour rôle de disperser la phase gazeuse dans le liquide. Plus la dispersion est fine, plus l'aire interfaciale est grande et le transfert de matière favorisé. Ce réacteur peut être équipé de plusieurs étages d'agitation. Il peut fonctionner en continu ou en discontinu.

On utilise un mobile à fort taux de cisaillement (par exemple une turbine RUSHTON).

L'alimentation du gaz se fait le plus souvent par un tube perforé disposé en couronne sous la turbine.

La vitesse du gaz ne dépasse guère 10 cm s^{-1}.

L'aire interfaciale peut aller, selon la puissance d'agitation, de 200 à 2000 m^2 m^{-3} pour 1 à 5 kW m^{-3}.

La rétention gazeuse est habituellement comprise entre 5 et 20%.

Ce type de réacteur est efficace lorsqu'une forte rétention liquide est nécessaire. Il présente cependant l'inconvénient d'avoir une partie mobile.

Colonne à plateaux

Ce contacteur est formé d'une succession de plateaux dont la base est perforée afin de laisser passer la phase gazeuse. Le liquide est introduit en tête de colonne et le gaz en fond de colonne (écoulement à contre-courant).

Le taux de rétention du liquide est de l'ordre de 70 à 80% et l'aire interfaciale est de 100 à 500 m^2 m^{-3}.

Les déversoirs permettent d'augmenter la hauteur de liquide, et donc la rétention du liquide, sur chaque plateau. Il est de plus possible d'y immerger un serpentin pour l'échange thermique.

Enfin ce type de réacteur autorise la présence de solide en suspension.

Colonne à garnissage

Dans ce contacteur, un film liquide est généré par l'écoulement gravitaire du liquide le long d'éléments solides introduits dans la colonne, appelés garnissage. Cela permet de créer une interface importante entre le liquide et le gaz, qui circule généralement à contre-courant. Cette interface dépend notamment du type de garnissage utilisé : en vrac (empilement de petits mobiles) ou garnissage structuré. La géométrie des garnissages est étudiée pour optimiser l'aire de contact entre les deux phases.

La rétention liquide est faible (habituellement comprise entre 5 et 15%), car le liquide ruisselle sur le garnissage.

L'aire interfaciale représente généralement 50 à 80% de la surface volumique du garnissage.

Ce type de réacteur est bien adapté pour les faibles diamètres. L'écoulement y est proche du piston.

Colonne à pulvérisation

Dans ce type de contacteur, le liquide est introduit en tête de colonne sous forme de fines gouttes par un pulvérisateur. Le gaz est lui injecté en bas de colonne pour réaliser un écoulement à contre-courant.

Les colonnes à pulvérisation de liquide sont utiles pour les réactions très rapides, mais leur coût de fonctionnement est élevé.

Réacteur tubulaire co-courant

Ce type de réacteur est moins efficace que le contre-courant pour le transfert, mais il ne pose pas de problème d'engorgement.

L'aire interfaciale est particulièrement importante : de 10^3 à 10^4 m^2 m^{-3}.

Éjecteur

L'éjecteur est un contacteur gaz/liquide encore peu utilisé au niveau industriel. Il présente pourtant des caractéristiques intéressantes, dont une surface spécifique très élevée. Ce contacteur est basé sur le passage d'un liquide dans un convergent qui permet de créer un phénomène d'aspiration (effet VENTURI). Le gaz aspiré, entre alors en contact avec le fluide moteur. Selon le débit de gaz utilisé, le contact entre les deux phases sera plus ou moins intense.

Les éjecteurs les plus couramment rencontrés sont de type éjecteur VENTURI : ils se composent d'un enchaînement convergent–divergent qui permet un mélange intime des deux phases, tout en limitant les pertes de charge. Il existe aussi les éjecteurs tubulaires (la partie divergente a été remplacée par un tube cylindrique) qui génèrent des pertes de charge plus importantes, mais permettent d'obtenir des caractéristiques encore plus intéressantes pour le transfert de matière.

L'éjecteur est un contacteur gaz/liquide compact et ne présentant pas de pièce en mouvement. Il génère de fortes turbulences, qui sont favorables au transfert, mais entraîne des pertes de charge relativement importantes.

Les éjecteurs sont utiles pour les réactions très rapides, mais leur coût de fonctionnement est élevé.

Gazosiphon

Les gazosiphons sont utilisés lorsqu'un temps de séjour long est nécessaire, pour des débits gazeux élevés et lorsqu'il faut un transfert thermique efficace.

Colonne à film tombant

Les réacteurs à film tombant sont utilisés pour des réactions rapides et fortement exothermiques ou lorsque le liquide est particulièrement visqueux.

Mélangeur statique

Le mélangeur statique est constitué de garnitures relativement complexes provoquant des mouvements de rotation et des divisions de flux, générant ainsi une aire interfaciale importante. Le gaz est introduit en amont de l'écoulement à l'aide d'une buse. L'écoulement se fait à co-courant.

Le mélangeur statique est compact et ne présente pas de pièce en mouvement. Les configurations peuvent en général être modifiées. Il est possible de travailler dans une large gamme de débit, et l'investissement pour ce type de contacteur est modéré. Par contre, il induit des pertes de charge.

Les mélangeurs statiques sont intéressant pour les temps de séjour courts et permettent un bon transfert de chaleur.

La perte de charge générée est modérée à importante. La présence de solide en suspension y est tolérable.

Comme il n'y a pas de partie mobile, la fabrication dans un matériau très résistant à la corrosion est possible pour un coût raisonnable.

Notion fondamentale : Choix du type de réacteur

Pour une réaction très lente (Ha < 0,02), il est inutile d'avoir beaucoup d'aire interfaciale : la rétention liquide ϵ_L doit être importante, on favorisera une colonne à bulles.

Pour une réaction lente à modérément rapide (0,02 < Ha < 3), il faut à la fois de l'aire interfaciale et de la rétention liquide : une cuve agitée mécaniquement, avec injection de gaz à la base, sous l'agitateur, est toute indiquée.

Pour une réaction rapide dans le film (Ha > 3), la rétention liquide ne sert à rien ; en revanche il faut une aire interfaciale élevée : colonnes à garnissage, colonnes à plateaux, laveur Venturi etcolonne à spray seront bien adaptées.

Série des exercices

EXERCICE 1

Un mélange de CO_2 et de N_2 se trouve dans un récipient à 25 °C, chaque espèce possède une pression partielle de 1 bar. Calculer la concentration molaire, la concentration massique, la fraction molaire et la fraction massique de chaque espèce.

Exercice 2

Le gaz d'oxygène est maintenu à des pressions de 2 et 1 bar sur les deux côtés d'une membrane en caoutchouc d'épaisseur 0,5 mm. Si le système se trouve à 25 ° C, déterminer :

a) le flux molaire par diffusion d'O_2 à travers la membrane,
b) les concentrations molaires d'O_2 des deux côtés de la membrane.

Exercice 3

Un réservoir contient 30 m^3 d'air à 400 K et $1{,}013.10^5$ Pas. Sachant que la composition molaire de l'air est de 20 % d'oxygène et 80 % d'azote, déterminez :

a. La masse totale du mélange ;
b. La concentration massique de l'azote ;
c. La masse volumique du mélange ;
d. La pression partielle de l'oxygène.

Exercice 4

La composition molaire du GNL commercial est : 94,9 %⟶ méthane, CH_4 ;
4,0 %⟶ éthane, C_2H_6 ; 0,6 %⟶ propane, C_3H_8 ; 0,5 %⟶ dioxyde de carbone, CO_2. Déterminez:

1. La fraction massique du méthane.
2. La masse molaire moyenne du mélange GNL. c)
3. La masse volumique du mélange gazeux lorsqu'il est à 193 K et sous une pression de 1,013.105 Pa ;
4. La pression partielle du méthane lorsque la pression totale dans le système est 1,013.105 Pa. e) La fraction massique du propane en ppm (parts par million).

Exercice 5

Air with gaseous A bubbles through a tank containing aqueous B. Reaction occurs as follows:

$$\mathrm{A}(g \rightarrow l) + 2\mathrm{B}(l) \rightarrow \mathrm{R}(l), \quad -r_\mathrm{A} = kC_\mathrm{A}C_\mathrm{B}^2, \quad k = 10^6\ \mathrm{m^6/mol^2 \cdot hr}$$

For this system

$k_{\mathrm{A}g}a = 0.01\ \mathrm{mol/hr \cdot m^3 \cdot Pa}$ $\quad f_l = 0.98$

$k_{\mathrm{A}l}a = 20\ \mathrm{hr^{-1}}$ $\quad H_\mathrm{A} = 10^5\ \mathrm{Pa \cdot m^3/mol}$, very low solubility

$\mathscr{D}_{\mathrm{A}l} = \mathscr{D}_{\mathrm{B}l} = 10^{-6}\ \mathrm{m^2/hr}$ $\quad a = 20\ \mathrm{m^2/m^3}$

For a point in the absorber-reactor where

$$p_\mathrm{A} = 5 \times 10^3\ \mathrm{Pa} \quad \text{and} \quad C_\mathrm{B} = 100\ \mathrm{mol/m^3}$$

1. déterminez les résistances à la réaction en % dans le film gaz, dans le liquide et dans le cœur de la phase de la solution.
2. déterminez la zone de la réaction.
3. déterminer le comportement dans le film liquide (qu'il s'agisse du pseudo réaction de premier ordre, du transport physique instantané,
4. calculez la vitesse de la réaction (mol/m^3 h).

Exercice 6

Gaseous A absorbs and reacts with B in liquid according to

$$A(g \rightarrow l) + B(l) \rightarrow R(l), \qquad -r_A = kC_AC_B$$

in a packed bed under conditions where

$k_{Ag}a = 0.1$ mol/hr · m^2 of reactor · Pa $\qquad f_l = 0.01$ m^3 liquid/m^3 reactor

$k_{Al}a = 100$ m^3 liquid/m^3 reactor · hr $\qquad \mathscr{D}_{Al} = \mathscr{D}_{Bl} = 10^{-6}$ m^2/hr

$a = 100$ m^2/m^3 reactor

At a point in the reactor where $p_A = 100$ Pa and $C_B = 100$ mol/m^3 liquid

1. Calculez la vitesse de la réaction in mol/ m^3h
2. Décrivez les caractéristiques suivantes : la résistance majeure ; dans le film gaz, dans le film liquide et dans le cœur de la phase solution.
3. Le comportement dans le film liquide (pseudo premier ordre, instantanée, second ordre et le transport physique) pour les cas suivants de la vitesse de la réaction et les constantes de la loi d'Henry :

k, m^3 liquid/mol · hr	H_A, Pa · m^3 liquid/mol
10	10^5
10^6	10^4
10	10^3
10^{-4}	1
10^{-2}	1
10^8	1

Exercice 7

Refaire l'exercice 5, en supposant que la concentration C_B est très petite, C_B =1.

Exercice 8

At high pressure CO_2 is absorbed into a solution of NaOH in a packed column. The reaction is as follows:

$$\underset{(A)}{CO_2} + 2\underset{(B)}{NaOH} \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \text{ with } -r_{Al} = kC_AC_B$$

Find the rate of absorption, the controlling resistance, and what is happening in the liquid film, at a point in the column where $p_A = 10^5$ Pa and $C_B = 500$ mol/m^3.

Data: $k_{Ag}a = 10^{-4}$ mol/m$^2 \cdot$ s $\cdot$ Pa $\quad H_A = 25\,000$ Pa $\cdot$ m^3/mol

$k_{Al} = 1 \times 10^{-4}$ m/s $\quad \mathscr{D}_A = 1.8 \times 10^{-9}$ m^2/s

$a = 100$ m^{-1} $\quad \mathscr{D}_B = 3.06 \times 10^{-9}$ m^2/s

$k = 10$ m^3/mol $\cdot$ s $\quad f_l = 0.1$

Exercice 9

Hydrogen sulfide is absorbed by a solution of methanolamine (MEA) in a packed column. At the top of the column, gas is at 20 atm and it contains 0.1% of H_2S, while the absorbent contains 250 mol/m^3 of free MEA. The diffusivity of MEA in solution is 0.64 times that of H_2S. The reaction is normally regarded as irreversible and instantaneous.

$$\underset{(A)}{H_2S} + \underset{(B)}{RNH_2} \rightarrow HS^- + RNH_3^+$$

For the flow rates and packing used

$k_{Al}a = 0.03$ s^{-1}

$k_{Ag}a = 60$ mol/m$^3 \cdot$ s $\cdot$ atm

$H_A = 1 \times 10^{-4}$ m$^3 \cdot$ atm/mol, Henry's law constant for H_2S in water.

1. Trouvez la vitesse de l'absorption de H_2S dans la solution de MEA.

On souhaite réduire la concentration d'une impureté A dans l'air de 0,1% à 0,02% par réaction avec un réactif B en phase liquide dans une colonne à garnissage, selon la réaction : A + B = produits (liquides).

La réaction est d'ordre un en chacun des réactifs A et B et la constante de vitesse vaut 10 m^3 mol^{-1} s^{-1} Les diffusivités des deux réactifs A et B sont identiques et égales à 2 10^{-9} m^2 s^{-1}.

La conductance de transfert liquide vaut 1 10^{-4} m s^{-1}, l'aire interfaciale est estimée à 500 m^2 m^{-3}, et le coefficient de Henry pour la solubilité de l'espèce A en solution est de 5000 Pa m^3 mol^{-1}.

Le produit $k_G \cdot a$ est estimé à 2 10^{-4} mol m^{-3} s^{-1} Pa^{-1}.

L'espèce A est diluée dans de l'air alimenté à pression atmosphérique ($P = 1\ 10^5$ Pa et $P_{A1} = 100$ Pa à l'entrée du réacteur ; $P_{A2} = 20$ Pa en sortie du réacteur) et température ambiante ($T = 20°$ C). L'alimentation se fait à contre-courant, avec une concentration en B :$C_{B2} = 800$ mol m^{-3}.

Le débit d'alimentation du liquide est Q_L = 1 L s^{-1} et celui du gaz $Q_G = 200$ L s-1.

Question

Quelle taille doit avoir l'installation ? Calculer le temps de passage.

On souhaite réduire la concentration C_B d'un réactif B en phase liquide dans un réacteur parfaitement agité en y faisant buller un gaz A, qui réagit selon la réaction : A + B = produits (liquides). La réaction est d'ordre un en chacun des réactifs A et B et la constante de vitesse vaut 200 m^3 mol^{-1} s^{-1}.

Les diffusivités des deux réactifs A et B sont identiques et égales à 2 10^{-9} m^2 s^{-1}.

La conductance de transfert liquide k_L vaut 1 10^{-4} m s^{-1}, l'aire interfaciale a est estimée à 500 m^2 m $^{-3}$, et le coefficient de Henry pour la solubilité de l'espèce A en solution He est de 3500 Pa m^3 mol^{-1} . On souhaite réduire la concentration de l'espèce B de $C_{B0} = 1000$ mol m^{-3} à $C_{B\infty} = 100$ mol m^{-3} .

Question

Calculer le temps nécessaire :

1. dans le cas d'un gaz pur en A, sous une pression de 1 bar,
2. dans le cas d'un gaz contenant 1% de A, toujours maintenu à une pression de 1 bar, le produit $k_G \cdot a$ est estimé à 5 10^{-4} mol m^{-3} s^{-1} Pa^{-1}.