République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Chimie Industrielle

Réacteurs Polyphasiques

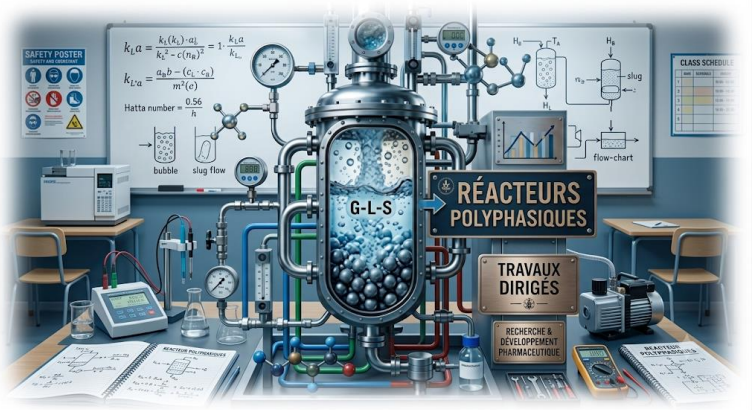
Polycopié Pédagogique : **Travaux Dirigés (TD)**

Destiné aux étudiants de :

Master 1 — Génie Pharmaceutique

Préparée par :

Dr. Wassila GRINE



Année Universities: 2025 / 2026

Programmes officiels des cours

Semestre: 2
Unité d'enseignement: UEF 1.2.2
Matière 2 : Réacteurs polyphasiques
VHS: 45h00 (Cours: 1h30, TD: 1h30)
Crédits: 4
Coefficient:2

Objectifs de l'enseignement:

L'étudiant aura acquis des connaissances concernant le fonctionnement des réacteurs poly-phasiques hétérogènes tels que les absorbeurs, les réacteurs catalytiques, les réacteurs à combustion et autres réacteurs à deux phases hétérogènes.

Connaissances préalables recommandées :

Des connaissances de notions de base en réacteurs homogènes, en cinétique chimique et en phénomènes de transfert sont recommandées.

Contenu de la matière:

Chapitre 1.Réacteurs à deux phases fluide- fluide **(6 Semaines)**

Introduction ; Effet de la réaction chimique sur le transfert de matière(Théorie des deux films ; Réaction de pseudo premier ordre-Nombre de Hatta (Ha) ; Régime de réaction rapide-Facteur d'accélération E ; Régime de réaction instantanée ; Diagramme E en fonction de Ha ; Calculs des réacteurs biphasiques (réacteurs batch, réacteurs piston, réacteurs continus parfaitement agités).

Chapitre 2. Réacteurs fluide-solide catalytique **(6 Semaines)**

1- Diffusion intra particulaire(Nombre de Thièle ; Efficacité).
2- Efficacité et transfert de matière externe(Effet du diamètre du grain de catalyseur ; Transfert de matière externe).
3- Influence de la diffusion interne sur la réaction (Critère de Weisz-Prater) ; Influence du transfert de matière externe sur la réaction (Critère de Mears).
4- Réacteurs à lit fixe. ; Réacteurs à lit fluidisé.

Chapitre 3. Réacteurs fluide- solide non catalytique **(3 Semaines)**

Modèle de la sphère à cœur rétrécissant (shrinkingcore model).

Mode d'évaluation : Contrôle continu: 40% ; Examen: 60%.

Références bibliographiques:

1. Roustan M : Transfert gaz/liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux, Tec § Doc Lavoisier, Paris (2003) ISBN : 2-7430-0605-6
2. Schweich D : génie de la réaction chimique, Tec ! Doc Lavoisier(2001) ISBN : 2-7430-0459-2
3. R.Missen, C.Mims and B .Saville : Chemical reactions engineering and kinetics, John Wiley and Sons, new York (1999)
4. Levinspiel O : chemicalreaction engineering,3ème édition, John Wiley and Sons, New York (1998) ISBN : 0471225424X
5. Villermaux J : Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs, 2ème édition, Tec § Doc Lavoisier, Paris (1993) ISBN : 2-85206-132-5
6. AtkinsonB and MayitunaF : Biochemical engineering and biotechnology hand book, Ed. Mac Millan(1991) ISBN : 978-033342-4032
7. Froment G and Bischoff KB : Chemical reactor, analysis and design : John Wiley and Sons, New York (1979).

Introduction Générale

Ce recueil de travaux dirigés est destiné aux étudiants de **Master 1 en Génie Pharmaceutique**. Il propose une mise en application concrète des concepts fondamentaux du transfert de matière et de la cinétique chimique dans les **Réacteurs Polyphasiques**, en complément des enseignements théoriques indispensables à la compréhension des procédés industriels et pharmaceutiques.

Conformément au programme cadre national (référentiel pédagogique / Canvas) de l'enseignement supérieur, le contenu de ce module est réparti en quatre parties : une partie introductive dédiée au transfert de matière gaz-liquide, suivie de trois parties fondamentales. Cette structure est rigoureusement respectée dans ce recueil, où chaque partie fait l'objet d'une série d'exercices spécifique, assurant ainsi une articulation étroite entre le cours et les applications pratiques.

Abordée lors de séances hebdomadaires de 1h30, chaque série couvre un thème majeur du programme et s'étale sur une période de 3 à 6 semaines. Ce rythme pédagogique favorise une assimilation progressive, un travail personnel de renforcement et une auto-évaluation grâce aux corrigés détaillés fournis.

Chaque série d'exercices est organisée selon une trame pédagogique cohérente :

- **Rappels théoriques (Formulaire)** : un condensé des lois, nombres adimensionnels et corrélations essentielles, avec leurs conditions d'application.
- **Énoncés progressifs** : des exercices graduels et des mises en situation inspirées de cas industriels concrets.
- **Corrigés détaillés** : des solutions complètes explicitant les étapes de calcul et les choix méthodologiques, favorisant l'auto-évaluation et l'autonomie de l'étudiant.

Dr. Wassila GRINE

Université Mohamed Khider – Biskra

Instructions générales

1. Directives aux étudiants

Pour réussir ce module, les étudiants sont tenus de :

- **Réviser le cours** avant chaque séance de travaux dirigés ;
- **Consulter les références bibliographiques** indiquées dans le cours théorique pour approfondir les notions non comprises ;
- **Travailler les exercices d'application** proposés en cours, qui constituent une première étape vers la résolution des séries de TD ;
- **Tenter de résoudre les exercices** avant la séance (les séries sont envoyées une semaine à l'avance) ;
- **Participer activement** aux séances de TD et aux cours magistraux.

2. Méthodologie d'évaluation

Le module **"Réacteurs Polyphasiques"** est évalué selon une répartition de **40% pour le contrôle continu** et **60% pour l'examen final**. La note finale est attribuée sur **20 points** et se décompose comme suit :

2.1. Contrôle continu (14/20)

Élément d'évaluation	Points
Interrogation 1	7
Interrogation 2	7
Sous-total	**14/20**

2.2. Participation, préparation et devoirs (4/20)

Élément d'évaluation	Points
Participation active en séance de TD	1
Préparation et travail personnel	1
Devoir(s) à rendre	2
Sous-total	**4/20**

2.3. Interaction en cours magistral (2/20)

Des questions sont posées à chaque séance de cours magistral. Les étudiants qui répondent correctement cumulent des points (0,25 point par réponse) jusqu'à atteindre un maximum de **2 points** en fin de semestre.

Élément d'évaluation	Points
Participation et interaction en cours	0,25 / réponse
Maximum	**2/20**

2.4. Récapitulatif du contrôle continu (20/20)

Élément d'évaluation	Points
Interrogation 1	7
Interrogation 2	7
Participation en TD, préparation et devoirs	4
Interaction en cours magistral	2
Total Contrôle Continu	**20/20**

2.5. Examen final

L'examen final est noté sur **20 points** et compte pour **60%** de la note finale du module.

2.6. Calcul de la note finale

Composante	Coefficient	Note sur
Contrôle continu	% 40	20
Examen final	% 60	20
Note finale	**100%**	**20/20**

TABLE DES MATIÈRES

Programmes officiels des cours

Introduction Générale

Instructions générales

TD1 : Rappels sur le transfert de matière gaz-liquide **1**

1. Objectifs pédagogiques 1

2. Rappels théoriques 1

TD1 : Rappels sur le transfert de matière gaz-liquide 2

Solution TD1 : Rappels sur le transfert de matière gaz-liquide 5

TD2 : Transfert de matière avec réaction chimique **16**

1. Objectifs pédagogiques 16

2. Rappels théoriques 16

TD2 : Transfert de matière avec réaction chimique 17

Solution TD2 : Transfert de matière avec réaction chimique 22

TD3 : Réacteurs fluide-solide catalytique 30

1. Objectifs pédagogiques 30

2. Rappels théoriques 30

TD3 : Réacteurs fluide-solide catalytique 32

Solution TD3 : Réacteurs fluide-solide catalytique 35

TD4 : Réacteurs Fluide-Solide Non Catalytiques 44

1. Objectifs pédagogiques 44

2. Rappels théoriques 44

TD4 : Réacteurs Fluide-Solide Non Catalytiques 45

Solution TD4 : Réacteurs Fluide-Solide Non Catalytiques 47

Références bibliographiques **51**

TD1 : Rappels sur le transfert de matière gaz-liquide

Durée : 3 Semaines

1. Objectifs pédagogiques

À la fin de cette séance de travaux dirigés, les étudiants seront capables de :

- Exprimer le flux N_A avec les coefficients individuels et globaux.
- Changer les unités des coefficients via la loi de Henry.
- Calculer les compositions à l'interface (x_i, y_i).
- Identifier la résistance contrôleuse (gaz ou liquide).

2. Rappels théoriques

Concept	Formule	Condition
Flux (individuels)	$N_A = k_y(y - y_i)$ et $N_A = k_x(x_i - x)$	y_i, x_i connus
Flux (globaux)	$N_A = K_y(y - y^*)$ et $N_A = K_x(x^* - x)$	y, x dans le cœur des phases
Loi de Henry	$y^* = m \cdot x$ ou $p = H \cdot x$	Équilibre à l'interface
	$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x}$	Courbe d'équilibre
	$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{m \cdot k_y} + \frac{1}{k_x}$	linéaire (m constant)
Résistance du film gazeux	$\%R_{Gaz} = \frac{1/k_y}{1/K_y} \times 100$	$> 70\%$: gaz contrôleur
		$< 30\%$: liquide contrôleur
Détermination de l'interface	$y_i = m \cdot x_i$	Résoudre le système
	$k_y(y - y_i) = k_x(x_i - x)$	pour trouver x_i, y_i
Résistance interfaciale (si présente)	$R_{int} = \frac{1}{K_{y,théo}} - \frac{1}{K_{y,exp}}$	$K_{y,exp} = \frac{N_{A,exp}}{y - y^*}$

Remarque importante : Si la courbe d'équilibre est **non linéaire** (cas de l'Exercice 4 avec SO_2), utiliser la **pente locale** $m = \left(\frac{dy^*}{dx}\right)$ au point considéré au lieu d'un m constant.

TD1 : Rappels sur le transfert de matière gaz-liquide

Exercice 1

On considère le transfert de matière sans réaction chimique entre un réactif gazeux A et un solvant liquide B.

1) Exprimer le flux gazeux transféré de A, NA vers la phase liquide avec les coefficients de transfert de matière locaux ou individuels dans les phases liquide et gazeuse. Mettre en évidence les résistances au transfert de matière côté gaz et côté liquide.

a) En fonction des concentrations de A

b) En fonction de la pression partielle de A dans la phase gazeuse et sa fraction molaire dans la phase liquide

c) En fonction des fractions molaires de A dans les deux phases

d) Quelles sont les relations entre les coefficients de transfert de matière en phase gazeuse et en phase liquide dans les cas a) et b), a) et c) ? (Pression totale P, concentration totale C)

2) Exprimer le flux gazeux transféré de A, NA vers la phase liquide avec les coefficients globaux de transfert de matière dans les phases liquide et gazeuse

a) En fonction des concentrations de A

b) En fonction des fractions molaires de A

c) En fonction des pressions partielles de A dans la phase gazeuse et les concentrations dans la phase liquide

3) Trouver les relations entre les coefficients globaux et locaux dans les 3 cas en supposant que la relation d'équilibre ou de solubilité obéit à la loi de Henry. En déduire les résistances au transfert de matière.

Exercice 2

La courbe d'équilibre d'un soluté gazeux A entre l'air et l'eau est : $\boldsymbol{y=1,2\ x}$

$\boldsymbol{x}$ et $\boldsymbol{y}$: fractions molaires de A dans les phases liquide et gazeuse respectivement.

En un certain point d'un appareil de transfert de masse gaz-liquide (absorbeur), les fractions molaires dans les milieux gazeux et liquide sont : y=0,04 et x=0,025

Les coefficients locaux de transfert de matière sont :

k_y=7,2kmol/(h.m^2.Δy) et k_x=4,6kmol/(h.m^2.Δx)

Calculer :

a) Les concentrations du soluté A en équilibre à l'interface côté gaz et côté liquide

b) Les coefficients globaux de transfert de matière *Ky* et *Kx*

c) Le flux de A transféré *NA* à partir des coefficients locaux et globaux

d) Quelle est la résistance qui contrôle le transfert de matière ?

Exercice 3

Un soluté gazeux A est absorbé dans un absorbeur à film liquide tombant constitué d'eau, à 30°C et une pression totale de 1,45 bar.

Le coefficient de transfert local côté gaz est :

$$k_y = 90{,}3\text{kmol}/(\text{h.m}^2.\Delta\text{y})$$

La résistance au transfert côté gaz constitue 13,6% de la résistance globale.

Dans une certaine section de l'absorbeur :

- Fraction molaire de A dans la phase gazeuse : y_A=0,065
- Fraction molaire de A à l'interface côté liquide : x_{Ai}=0,00201

L'isotherme d'équilibre (solubilité) obéit à la loi suivante :

$$\boldsymbol{p = 3{,}318 \times 104 \times x^*}$$

où :

- $\boldsymbol{p}$: pression partielle de A (mmHg)
- $\boldsymbol{x^*}$: fraction molaire de A à l'équilibre

Calculer :

a) Le coefficient de transfert de matière global Ky $[kmol/(h.m^2.\Delta y)]$

b) Exprimer la courbe d'équilibre en fonction des fractions molaires (déterminer d'abord la valeur de $\boldsymbol{a}$)

c) Le flux d'absorption dans la section considérée

d) La concentration de A dans le milieu liquide de la section considérée

e) Le coefficient global K_x

f) Les gradients local et global en Δp et Δy en phase gazeus

TD1 : Rappels sur le transfert de matière gaz-liquide

Exercice 4

L'isotherme d'équilibre (solubilité) de SO_2 dans l'eau à 30°C est donnée dans le tableau suivant :

$P_{SO_2}\ (mmHg)$	0,6	1,7	4,7	8,1	11,8	19,7	36	52	79
$G_{SO_2}/100g\ H_2O$	0,02	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,50	0,70	1,00

En un point d'une colonne d'absorption, où règne une pression totale de 4,5 bars, les fractions molaires en SO_2 en phase gazeuse et liquide sont respectivement : $y = 0{,}02\ et\ x = 0{,}0014$

Les coefficients de transfert de matière locaux sont :

$k_x = 80 \frac{kmoles}{h.m^2.\Delta x}$ et $k_y = 15 \frac{kmoles}{h.m^2.\Delta y}$

Calculer :

a) Tracer la courbe d'équilibre en fonction des fractions molaires *y=f(x)*

b) Les compositions à l'interface (*xi* et *yi*)

c) Les coefficients de transfert de matière globaux (*Ky* et *Kx*)

d) Le pourcentage de résistance offert par le film gazeux

e) Quelle doit être la valeur du coefficient *kx* si la phase gazeuse présente 60% de la résistance au transfert totale pour le même coefficient *ky* donné ?

Exercice 5

Les coefficients individuels (locaux) de transfert de matière pour l'absorption d'un soluté A dans un solvant sont :

k_y=60 kmol/(h.m^2.Δy) et k_x =35 kmol/(h.m^2.Δx)

L'isotherme de solubilité est : $y = 0{,}8.x$

En une section particulière de l'absorbeur, les compositions de A dans les milieux liquide et gazeux sont respectivement : *x*=0,03 et *y*=0,08

et le flux d'absorption est NA=1,2 kmoles/ (h.m^2)

Y a-t-il une résistance liée à l'interface gaz-liquide (résistance interfaciale) au transfert de matière ? Si oui, calculer son intensité.

Solution TD1 : Rappels sur le transfert de matière gaz-liquide

Exercice 1 : Expressions théoriques du transfert de matière

On considère le transfert de matière sans réaction chimique d'un réactif gazeux A vers un solvant liquide B.

1) Expression du flux local N_A (coefficients locaux)

- **En fonction des concentrations de A (C_{Ag} et C_{AL}):** Le flux s'exprime à travers le film gazeux puis le film liquide :

$$N_A = k_g\left(C_{Ag} - C_{Ai}^g\right) = k_L(C_{Ai}^L - C_{AL})$$

Les résistances locales associées sont :

  - Côté gaz : $R_{\text{gaz, local}} = \frac{1}{k_g}$
  - Côté liquide : $R_{\text{liq, local}} = \frac{1}{k_L}$

- **En fonction des pressions partielles et fractions molaires :**

$$N_A = k_p\left(p_{Ag} - p_{Ai}\right) = k_x(x_{Ai} - x_{AL})$$

- **En fonction des fractions molaires de A dans les deux phases :**

$$N_A = k_y\left(y_{Ag} - y_{Ai}\right) = k_x(x_{Ai} - x_{AL})$$

- **Relations entre les coefficients de transfert :**

  - **Cas a) et b) :** D'après la loi des gaz parfaits ($p_A = C_A RT \Longrightarrow C_A = \frac{p_A}{RT}$) :

$$N_A = k_g\left(C_{Ag} - C_{Ai}^g\right) = \frac{k_g}{RT}\left(p_{Ag} - p_{Ai}\right)$$

Par identification avec $N_A = k_p\left(p_{Ag} - p_{Ai}\right)$, on obtient :

$$k_p = \frac{k_g}{RT}$$

  - **Cas a) et c) :** En phase liquide, $C_A = x_A \cdot C$ (où C est la concentration totale de la phase liquide) :

$$N_A = k_L(C_{Ai}^L - C_{AL}) = k_L \cdot C(x_{Ai} - x_{AL})$$

Par identification avec $N_A = k_x(x_{Ai} - x_{AL})$, on obtient :

$$k_x = k_L \cdot C$$

De même pour la phase gazeuse, en posant la concentration molaire totale du gaz $C_G = \frac{P}{RT}$:

$$k_y = k_g \cdot \frac{P}{RT} = k_g \cdot C_G$$

2) Expression du flux de matière avec les coefficients globaux

- **En fonction des concentrations de A :**

$$N_A = K_G\left(C_{Ag} - C_{Ag}^*\right) = K_L(C_{AL}^* - C_{AL})$$

Où :

– $C_{Ag}^* = m \cdot C_{AL}$ est la concentration en phase gaz en équilibre avec la phase liquide.

– $C_{AL}^* = \frac{C_{Ag}}{m}$ est la concentration en phase liquide en équilibre avec la phase gaz.

- **En fonction des fractions molaires de A :**

$$N_A = K_y\left(y_{Ag} - y_A^*\right) = K_x(x_A^* - x_{AL})$$

- **En fonction des pressions partielles et concentrations :**

$$N_A = K_P\left(p_{Ag} - p_A^*\right) = K_L(C_{AL}^* - C_{AL})$$

3) Relations entre coefficients globaux et locaux (Loi de Henry : $y = m \cdot x$)

Par sommation des résistances en série (film de gaz et de liquide) :

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x} \quad \text{(Résistance globale côté gaz)}$$

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{m \cdot k_y} \quad \text{(Résistance globale côté liquide)}$$

On en déduit que :

- $\frac{1}{k_y}$ et $\frac{1}{k_x}$ représentent les résistances locales respectives des films de gaz et de liquide.
- $\frac{m}{k_x}$ est la résistance du liquide ramenée côté gaz.
- $\frac{1}{m \cdot k_y}$ est la résistance du gaz ramenée côté liquide.

Solution TD1 : Rappels sur le transfert de matière gaz-liquide

Exercice 2 : Calcul des coefficients et flux dans un absorbeur

Données : Loi d'équilibre : $y = 1{,}2\,x \Longrightarrow m = 1{,}2$.

Compositions de fonctionnement : $y_{Ag} = 0{,}04$; $x_{AL} = 0{,}025$.

Coefficients locaux : $k_y = 7{,}2\ \text{kmol}/\left(\text{h.m}^2.\Delta y\right)$; $k_x = 4{,}6\ \text{kmol}/\left(\text{h.m}^2.\Delta x\right)$.

a) Concentrations de A à l'interface (x_{Ai} et y_{Ai})

À l'interface, l'égalité des flux locaux s'écrit :

$$N_A = k_y\left(y_{Ag} - y_{Ai}\right) = k_x(x_{Ai} - x_{AL})$$

Comme la condition d'équilibre est satisfaite à l'interface, $y_{Ai} = 1{,}2 \cdot x_{Ai}$. Remplaçons cette relation dans l'égalité :

$$7{,}2 \cdot (0{,}04 - 1{,}2\,x_{Ai}) = 4{,}6 \cdot (x_{Ai} - 0{,}025)$$

$$0{,}288 - 8{,}64\,x_{Ai} = 4{,}6\,x_{Ai} - 0{,}115$$

$$(8{,}64 + 4{,}6)\,x_{Ai} = 0{,}288 + 0{,}115 \Longrightarrow 13{,}24\,x_{Ai} = 0{,}403$$

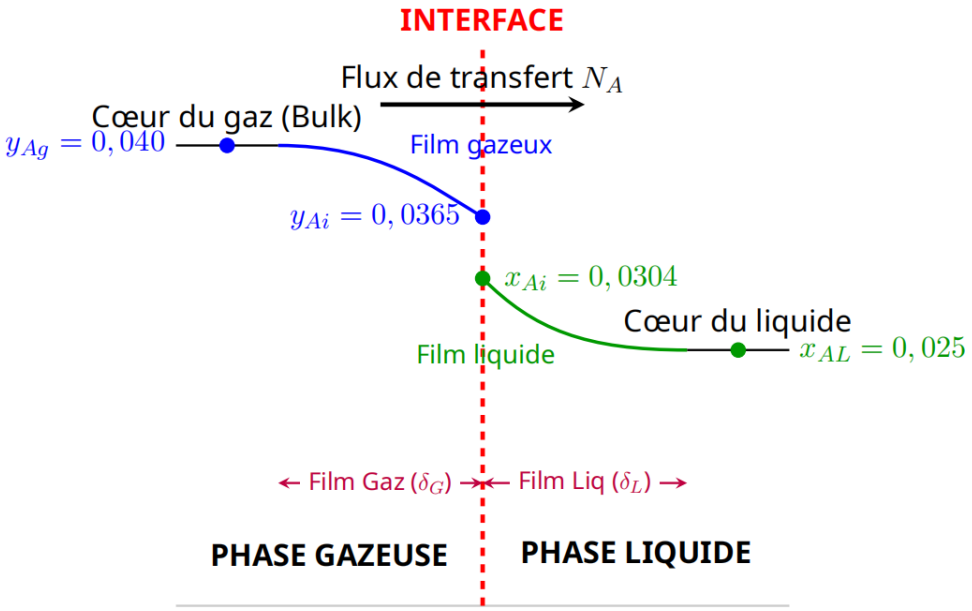
$$\mathbf{x_{Ai} = 0{,}0304}$$

On en déduit la fraction molaire gazeuse interfaciale :

$$y_{Ai} = 1{,}2 \times 0{,}0304 \Longrightarrow \mathbf{y_{Ai} = 0{,}0365}$$

Solution TD1 : Rappels sur le transfert de matière gaz-liquide

Représentation schématique des gradients à l'interface



b) Coefficients globaux de transfert de matière K_y et K_x

- **Calcul de K_y :**

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x} = \frac{1}{7,2} + \frac{1,2}{4,6} = 0,1389 + 0,2609 = 0,3998\ \text{h.m}^2/\text{kmol}$$

$$\mathbf{K_y} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{0,3998}} \approx \mathbf{2,5015}\ \text{kmol}/\left(\text{h.m}^2.\mathbf{\Delta y}\right)$$

- **Calcul de K_x :**

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{m \cdot k_y} = \frac{1}{4,6} + \frac{1}{1,2 \times 7,2} = 0,2174 + 0,1157 = 0,3331\ \text{h.m}^2/\text{kmol}$$

$$\mathbf{K_x} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{0,3331}} \approx \mathbf{3,003}\ \text{kmol}/\left(\text{h.m}^2.\mathbf{\Delta x}\right)$$

c) Calcul du flux N_A transféré

- **À partir des coefficients locaux :**

$$N_A = k_y\left(y_{Ag} - y_{Ai}\right) = 7,2 \times (0,04 - 0,0365) \Rightarrow \mathbf{N_A = 0,0252}\ \text{kmol}/\left(\text{h.m}^2\right)$$

Vérification côté liquide :

$$N_A = k_x(x_{Ai} - x_{AL}) = 4,6 \times (0,0304 - 0,025) \Rightarrow \mathbf{N_A = 0,0248 \approx 0,025}\ \text{kmol}/\left(\text{h.m}^2\right)$$

- **À partir des coefficients globaux :** Côté gaz : $y^* = 1{,}2 \cdot x_{AL} = 1{,}2 \times 0{,}025 = 0{,}03$

  $N_A = K_y(y_{Ag} - y^*) = 2{,}5015 \times (0{,}04 - 0{,}03) \Longrightarrow \mathbf{N_A = 0{,}025}\ \text{kmol/(h.m}^\mathbf{2}\text{)}$

  Côté liquide : $x^* = \frac{y_{Ag}}{1{,}2} = \frac{0{,}04}{1{,}2} = 0{,}0333$

$$N_A = K_x(x^* - x_{AL}) = 3{,}003 \times (0{,}0333 - 0{,}025) \Longrightarrow \mathbf{N_A = 0{,}025}\ \text{kmol/(h.m}^\mathbf{2}\text{)}$$

d) Résistance contrôlant le transfert de matière

La résistance totale du transfert est $R_T = \frac{1}{K_y} = 0{,}3998\ \text{h.m}^2\text{/kmol}$.

- Résistance du film gazeux : $R_y = \frac{1}{k_y} = \frac{1}{7{,}2} = 0{,}1389$ (soit $\frac{0{,}1389}{0{,}3998} \times 100 \approx \mathbf{34{,}7}\%$)
- Résistance du film liquide : $R_x = \frac{m}{k_x} = \frac{1{,}2}{4{,}6} = 0{,}2609$ (soit $\frac{0{,}2609}{0{,}3998} \times 100 \approx \mathbf{65{,}3}\%$)

La résistance dans le film liquide est dominante (65,3%). C'est donc la **phase liquide qui contrôle** le transfert de matière.

Exercice 3 : Absorbeur à film liquide tombant

Données : $T = 30°\text{C}$; $P = 1{,}45$ bar.

$k_g = 90{,}3\ \text{kmol/(h.m}^2\text{.atm)}$ (k_y converti de k_g).

Résistance côté gaz = 13,6% de la résistance globale.

Section considérée : $y_A = 0{,}065$; $x_{Ai} = 0{,}00201$.

Courbe de solubilité : $p = 3{,}318 \times 10^4 \cdot x^*$ (p en mmHg).

a) Calcul de k_y local et du coefficient global K_y

1. **Conversion du coefficient molaire local côté gaz k_y :** Par définition, $k_y = \frac{k_g \cdot P}{RT}$. Avec $R = 0{,}08314\ \text{bar.m}^3\text{/(kmol.K)}$ et $T = 303\ \text{K}$:

$$k_y = \frac{90{,}3 \times 1{,}45}{0{,}08314 \times 303} \approx 5{,}196\ \text{kmol/(h.m}^2\text{.}\Delta y\text{)}$$

2. **Calcul du coefficient global K_y :** Puisque la résistance côté gaz représente 13,6% de la résistance globale :

$$\frac{1/k_y}{1/K_y} = 0{,}136 \Longrightarrow K_y = 0{,}136 \cdot k_y$$

$$K_y = 0{,}136 \times 5{,}196 \Longrightarrow \mathbf{K_y \approx 0{,}7066}\ \text{kmol/(h.m}^\mathbf{2}\mathbf{.\Delta y}\text{)}$$

b) Expression de la courbe d'équilibre en fractions molaires ($y^* = m \cdot x^*$)

Nous devons d'abord convertir la pression totale $P = 1{,}45$ bar en mmHg :

$$P = 1{,}45 \times 750{,}06 \approx 1087{,}59 \text{ mmHg}$$

D'après la loi des pressions partielles $p = y^* \cdot P$:

$$y^* \cdot P = 3{,}318 \times 10^4 \cdot x^* \Longrightarrow y^* = \left(\frac{3{,}318 \times 10^4}{1087{,}59}\right) \cdot x^*$$

$$\mathbf{y^* \approx 30{,}5 \cdot x^*} \quad \text{(la pente d'équilibre m est 30,5)}$$

c) Flux d'absorption N_A dans la section considérée

Le titre molaire à l'interface côté gaz est :

$$y_{Ai} = m \cdot x_{Ai} = 30{,}5 \times 0{,}00201 = 0{,}0613$$

Le flux d'absorption est alors :

$$N_A = k_y(y_A - y_{Ai}) = 5{,}196 \times (0{,}065 - 0{,}0613) \Longrightarrow \mathbf{N_A = 0{,}0192} \text{ kmol/(h.m}^2\text{)}$$

d) Concentration de A dans le milieu liquide de la section (x_A)

Déterminons d'abord k_x à partir de la relation globale de transfert de matière :

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x} \Longrightarrow \frac{1}{0{,}7066} = \frac{1}{5{,}196} + \frac{30{,}5}{k_x}$$

$$1{,}4152 = 0{,}1925 + \frac{30{,}5}{k_x} \Longrightarrow \frac{30{,}5}{k_x} = 1{,}2227 \Longrightarrow k_x = 24{,}95 \text{ kmol/(h.m}^2\text{.}\Delta x\text{)}$$

Utilisons le flux pour déterminer la concentration x_A :

$$N_A = k_x(x_{Ai} - x_A) \Longrightarrow 0{,}0192 = 24{,}95 \times (0{,}00201 - x_A)$$

$$0{,}00201 - x_A = \frac{0{,}0192}{24{,}95} = 0{,}00077 \Longrightarrow \mathbf{x_A \approx 0{,}00124}$$

e) Coefficient global K_x

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{m \cdot k_y} = \frac{1}{24{,}95} + \frac{1}{30{,}5 \times 5{,}196} = 0{,}0401 + 0{,}0063 = 0{,}0464$$

$$\mathbf{K_x = \frac{1}{0{,}0464} \approx 21{,}55} \text{ kmol/(h.m}^2\text{.}\mathbf{\Delta x}\text{)}$$

f) Gradients locaux et globaux gazeux en Δp et Δy

- **Gradients locaux :**

$$\mathbf{\Delta y_{local} = y_A - y_{Ai} = 0{,}065 - 0{,}0613 = 0{,}0037}$$

Sachant que $k_p = \frac{k_g}{RT} = \frac{90{,}3}{0{,}082\times303\times10^{-3}} = 3{,}634\times10^3\ \text{mol}/\left(\text{h.m}^2\text{.atm}\right) = 3{,}634\ \text{kmol}/\left(\text{h.m}^2\text{.atm}\right)$:

$$\mathbf{\Delta p}_{\text{local}} = \frac{\mathbf{N_A}}{\mathbf{k_p}} = \frac{\mathbf{0,0192}}{\mathbf{3,634}} = \mathbf{5,28\times10^{-3}}\ \text{atm}$$

- **Gradients globaux :**

$$\mathbf{\Delta y}^*_{\text{global}} = \frac{\mathbf{N_A}}{\mathbf{K_y}} = \frac{\mathbf{0,0192}}{\mathbf{0,7066}} = \mathbf{0,0272}$$

$$\mathbf{\Delta p}^*_{\text{global}} = \frac{\mathbf{N_A}}{\mathbf{K_p}} = \frac{\mathbf{0,0192}}{\mathbf{0,668}} = \mathbf{0,0287}\ \text{atm}$$

Exercice 4 : Courbe d'équilibre du SO_2 et compositions

Données : $T = 30°\text{C}$; $P = 4{,}5$ bar.

Coordonnées de fonctionnement : $y = 0{,}02$; $x = 0{,}0014$.

$k_x = 80\ \text{kmol}/\left(\text{h.m}^2.\Delta x\right)$; $k_y = 15\ \text{kmol}/\left(\text{h.m}^2.\Delta y\right)$.

a) Conversion des données et Tracé de la courbe d'équilibre $y = f(x)$

La pression totale est $P = 4{,}5$ bar $= 3375{,}3$ mmHg.

3. **Conversion de la phase liquide x :**

$$n_{\text{eau}} = \frac{100}{18} = 5{,}556\ \text{mol} \quad ; \quad n_{SO_2} = \frac{G_{SO_2}}{64}$$

$$x = \frac{n_{SO_2}}{n_{SO_2} + 5{,}556}$$

4. **Conversion de la phase gaz y :**

$$y = \frac{p_{SO_2}}{P_{\text{total}}}$$

Le tableau converti est présenté ci-dessous :

Données d'équilibre du système SO_2-Eau à 30°C et 4,5 bar.

p_{SO_2} (mmHg)	G_{SO_2} $(g/100gH_2O)$	n_{SO_2} (mol)	$x \times 10^4$	$y \times 10^3$
0,6	0,02	0,00031	0,56	0,178
1,7	0,05	0,00078	1,41	0,504
4,7	0,10	0,00156	2,81	1,39
8,1	0,15	0,00234	4,22	2,40
11,8	0,20	0,00313	5,62	3,50
19,7	0,30	0,00469	8,43	5,84
36,0	0,50	0,00781	14,04	10,7
52,0	0,70	0,01094	19,65	15,4
79,0	1,00	0,01563	28,01	23,4

b) Compositions à l'interface (x_i et y_i)

À l'interface, la droite opératoire locale (droite de liaison) passant par le point opératoire $M(0{,}0014; 0{,}02)$ de pente $-\frac{k_x}{k_y}$ s'écrit :

$$\frac{y - y_i}{x - x_i} = -\frac{k_x}{k_y} = -\frac{80}{15} = -5{,}33$$

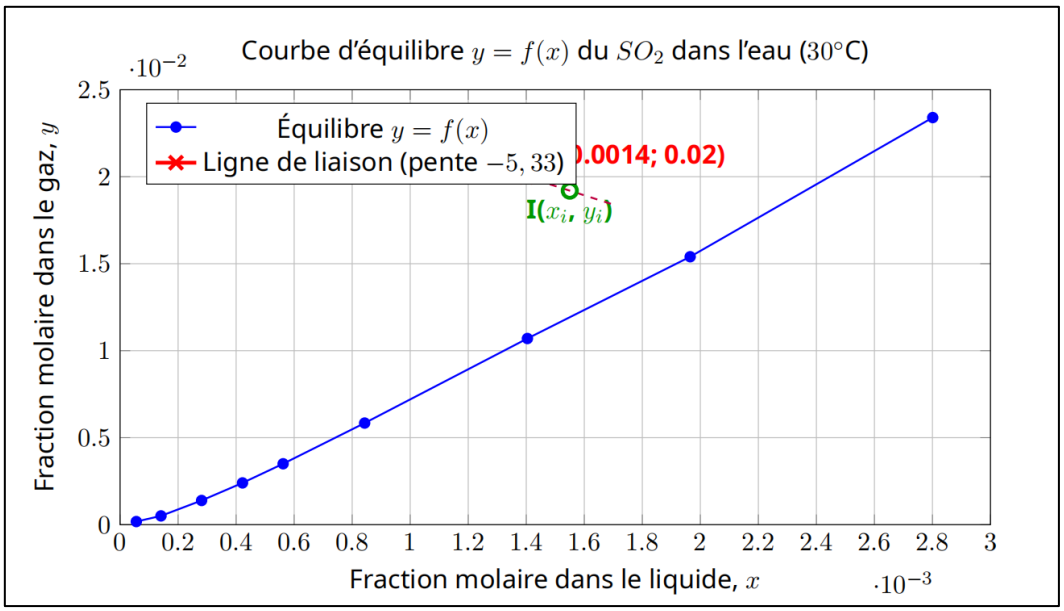
$$\Longrightarrow y_i = -5{,}33 \cdot x_i + 0{,}02746$$

En cherchant le point d'intersection de cette ligne avec la courbe d'équilibre (par interpolation linéaire entre les points de la courbe) :

$$\mathbf{x_i \approx 0,00155} \quad ; \quad \mathbf{y_i \approx 0,0192}$$

Solution TD1 : Rappels sur le transfert de matière gaz-liquide

Représentation graphique de l'équilibre et de l'interface



c) Coefficients de transfert de matière globaux K_y et K_x

Calculons la pente locale de la courbe de solubilité m autour de l'interface :

$$m = \frac{0{,}0154 - 0{,}0107}{0{,}001965 - 0{,}001404} = \frac{0{,}0047}{0{,}000561} \approx 8{,}25$$

- **Coefficient global K_y :**

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x} = \frac{1}{15} + \frac{8{,}25}{80} = 0{,}0667 + 0{,}1031 = 0{,}1698$$

$$\mathbf{K_y = \frac{1}{0,1698} \approx 5,89\ \text{kmol/(h.m}^2\text{.}\Delta\mathbf{y})}$$

- **Coefficient global K_x :**

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{m \cdot k_y} = \frac{1}{80} + \frac{1}{8{,}25 \times 15} = 0{,}0125 + 0{,}00808 = 0{,}02058$$

$$\mathbf{K_x = \frac{1}{0,02058} \approx 48,59\ \text{kmol/(h.m}^2\text{.}\Delta\mathbf{x})}$$

d) Pourcentage de résistance offert par le film gazeux

La résistance globale côté gaz est $R_T = \frac{1}{K_y} = 0{,}1698\ \text{h.m}^2/\text{kmol}$. La résistance du film gazeux est $R_{\text{gaz}} = \frac{1}{k_y} = \frac{1}{15} = 0{,}0667\ \text{h.m}^2/\text{kmol}$.

$$\%R_{\text{gaz}} = \frac{R_{\text{gaz}}}{R_T} \times 100 = \frac{0{,}0667}{0{,}1698} \times 100 \approx \mathbf{39{,}3\%}$$

e) Nouvelle valeur de k_x pour une résistance gazeuse de 60%

On souhaite que la résistance gazeuse constitue 60% de la résistance totale, pour le même coefficient $k_y = 15$:

$$\frac{R_{\text{gaz}}}{R'_T} = 0{,}60 \Longrightarrow R'_T = \frac{1/15}{0{,}60} = 0{,}1111\ \text{h.m}^2/\text{kmol}$$

D'après l'équation de sommation des résistances :

$$R'_T = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k'_x} \Longrightarrow 0{,}1111 = \frac{1}{15} + \frac{8{,}25}{k'_x}$$

$$\frac{8{,}25}{k'_x} = 0{,}1111 - 0{,}0667 = 0{,}0444 \Longrightarrow \mathbf{k'_x} = \frac{\mathbf{8{,}25}}{\mathbf{0{,}0444}} \approx \mathbf{185{,}8}\ \text{kmol}/(\text{h.m}^2.\mathbf{\Delta x})$$

Exercice 5 : Analyse de la résistance interfaciale

Données : $k_y = 60\ \text{kmol}/(\text{h.m}^2.\Delta y)$; $k_x = 35\ \text{kmol}/(\text{h.m}^2.\Delta x)$.

Loi d'équilibre : $y^* = 0{,}8\,x \Longrightarrow m = 0{,}8$.

Section considérée : $x = 0{,}03$; $y = 0{,}08$.

Flux réel expérimental : $N_{A,\text{réel}} = 1{,}2\ \text{kmol}/(\text{h.m}^2)$.

1) Calcul de la concentration en équilibre avec le cœur de la phase liquide (y^*)

$$y^* = 0{,}8 \times 0{,}03 = 0{,}024$$

2) Calcul de la résistance totale globale réelle (expérimentale)

$$R_{T,\text{réel}} = \frac{y - y^*}{N_{A,\text{réel}}} = \frac{0{,}08 - 0{,}024}{1{,}2} = \frac{0{,}056}{1{,}2} \approx \mathbf{0{,}0467}\ \text{h.m}^2/\text{kmol}$$

3) Calcul de la résistance globale théorique (sans résistance interfaciale)

$$R_{T,\text{théorique}} = \frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x} = \frac{1}{60} + \frac{0{,}8}{35} = 0{,}0167 + 0{,}0228 \approx \mathbf{0{,}0395}\ \text{h.m}^2/\text{kmol}$$

Solution TD1 : Rappels sur le transfert de matière gaz-liquide

4) Conclusion sur la présence d'une résistance à l'interface

Puisque la résistance expérimentale globale réelle est supérieure à la résistance théorique calculée :

$$R_{T,\text{réel}} > R_{T,\text{théorique}} \quad (0{,}0467 > 0{,}0395)$$

5) Comparaison du Flux Théorique ($N_A^{\text{théorique}}$) avec le Flux Réel ($N_{A,\text{réel}}$)

Calculons le flux théorique maximum de transfert de matière $N_A^{\text{théorique}}$ qui s'établirait en l'absence de toute résistance interfaciale. En écrivant l'égalité théorique des flux locaux à l'interface :

$$N_A^{\text{théorique}} = k_y\left(y - y_{i,\text{th}}\right) = k_x\left(x_{i,\text{th}} - x\right)$$

À l'équilibre interfacial parfait : $y_{i,\text{th}} = m \cdot x_{i,\text{th}} = 0{,}8 \cdot x_{i,\text{th}}$. Remplaçons cette relation dans l'égalité précédente :

$$60 \cdot \left(0{,}08 - 0{,}8 \cdot x_{i,\text{th}}\right) = 35 \cdot \left(x_{i,\text{th}} - 0{,}03\right)$$

$$4{,}8 - 48 \cdot x_{i,\text{th}} = 35 \cdot x_{i,\text{th}} - 1{,}05$$

$$(48 + 35) \cdot x_{i,\text{th}} = 4{,}8 + 1{,}05 \Longrightarrow 83 \cdot x_{i,\text{th}} = 5{,}85$$

$$\mathbf{x_{i,th} \approx 0,0705 \Longrightarrow y_{i,th} = 0,8 \times 0,0705 \approx 0,0564}$$

On obtient le flux théorique maximum attendu :

$$N_A^{\text{théorique}} = k_y\left(y - y_{i,\text{th}}\right) = 60 \times (0{,}08 - 0{,}0564) \Longrightarrow \mathbf{N_A^{\text{théorique}} \approx 1,42}\ \text{kmol}/\left(\text{h.m}^2\right)$$

Comparaison :

$$N_{A,\text{réel}} = 1{,}2\ \text{kmol}/\left(\text{h.m}^2\right) \quad < \quad N_A^{\text{théorique}} = 1{,}42\ \text{kmol}/\left(\text{h.m}^2\right)$$

6) Calcul de l'intensité de la résistance interfaciale ($R_{\text{interface}}$)

L'intensité de cette résistance se calcule par différence :

$$R_{\text{interface}} = R_{T,\text{réel}} - R_{T,\text{théorique}} = 0{,}0467 - 0{,}0395 \Longrightarrow \mathbf{R_{\text{interface}} \approx 0,0072}\ \text{h.m}^2/\text{kmol}$$

On peut exprimer le coefficient de transfert interfacial correspondant (K_i) :

$$K_i = \frac{1}{R_{\text{interface}}} = \frac{1}{0{,}0072} \approx \mathbf{140}\ \text{kmol}/\left(\text{h.m}^2\right)$$

TD2 : Transfert de matière avec réaction chimique

Durée : 3 Semaines

1. Objectifs pédagogiques

À la fin de cette séance de travaux dirigés, les étudiants seront capables de :

- Calculer le nombre de Hatta (Ha) à partir des données de diffusion et de cinétique.
- Déterminer le facteur d'accélération (E) et le régime de réaction.
- Calculer le flux d'absorption (N_A) selon le régime identifié.

2. Rappels théoriques

Concept	Formule	Condition d'utilisation
Nombre de Hatta	$Ha = \frac{\sqrt{D_A \cdot k_1}}{k_L}$	Toujours calculer en premier
Facteur d'accélération	$E = \frac{Ha}{\tanh(Ha)}$	Si $Ha \gg 3 \Rightarrow E \approx Ha$
Pseudo-premier ordre	$k_1 = k_2 \cdot C_B$	Si C_B est en large excès
Régime lent	$Ha < 0{,}3$	$N_A = k_L \cdot C_{Ai}$
Régime modéré	$0{,}3 < Ha < 3$	$N_A = k_L \cdot C_{Ai} \cdot E$
Régime rapide	$Ha > 3$	$N_A = C_{Ai}\sqrt{D_A \cdot k_1}$
Régime instantané	$Ha \gg 3$	$N_A = k_L \cdot C_{Ai} \cdot E$
		$E = 1 + \frac{D_B}{D_A} \cdot \frac{C_{B0}}{b \cdot C_{Ai}}$

Remarque : Le facteur d'accélération E représente le rapport entre le flux avec réaction chimique et le flux sans réaction :

$$E = \frac{N_A^{avec\ réaction}}{N_A^{physique}} = \frac{N_A}{k_L \cdot C_{Ai}}$$

TD2 : Transfert de matière avec réaction chimique

Exercice 1

1- On considère une réaction gaz liquide :

$$\boldsymbol{A(g) + B(l) \rightarrow C(l)}$$

Si cette réaction suit une cinétique de 1er ordre par rapport à $\boldsymbol{A}$:

$$\boldsymbol{r_A = k \cdot C_A}$$

- Établir le bilan de matière par rapport à $\boldsymbol{A}$ dans le film liquide
- En déduire le profil de concentration de $\boldsymbol{A}$, $\boldsymbol{C_A(x)}$ dans le film liquide
- Exprimer le flux diffusionnel $\boldsymbol{N_A}$ qui traverse l'interface
- Quelle est alors l'expression du nombre de Hatta ($\boldsymbol{Ha}$) dans le cas d'une réaction de 1er1*er* ordre par rapport à $\boldsymbol{A}$
- Exprimer l'expression du facteur d'accélération $\boldsymbol{E}$ et en déduire sa valeur dans le cas d'une réaction rapide de 1*er* ordre se déroulant dans le film liquide

2- On considère la réaction gaz liquide d'absorption d'un composé gazeux $\boldsymbol{A}$ par un solvant $\boldsymbol{B}$, dans un réacteur agité en continu à 25∘C et 1 atm.

$$\boldsymbol{A(g) + B(l) \rightarrow C(l)}$$

L'aire de contact $\boldsymbol{a}$ est égale à $0.5 \cdot 10^{-2}$ m^2, le débit de $\boldsymbol{A}$ transféré dans $\boldsymbol{B}$ est égal à 0,2412 *mol/h*.

La réaction est rapide de 1er ordre par rapport à $\boldsymbol{A}$

- Calculer la densité de flux d'absorption $\boldsymbol{N_A}$ de $\boldsymbol{A}$ dans $\boldsymbol{B}$ en mol/cm^2·s
- Quelle est la concentration de $\boldsymbol{A}$ liquide $\boldsymbol{C_A}$ à l'extérieur du film liquide
- Calculer le facteur d'accélération $\boldsymbol{E}$ et en déduire le nombre de Hatta ($\boldsymbol{Ha}$)
- En déduire la valeur de la constante cinétique $\boldsymbol{k}$ de la réaction chimique.

Données :

- Coefficient de diffusion de $\boldsymbol{A}$ dans $\boldsymbol{B}$ =$1{,}5 \cdot 10^{-5}\ cm^2/s$
- Coefficient de transfert de matière : $\boldsymbol{k_L} = 2{,}03 \cdot 10^{-3}\ cm/s$
- Solubilité de $\boldsymbol{A}$ dans $\boldsymbol{B}$ =$9{,}44 \cdot 10^{-2}$ mol/L

Exercice 2

I - Absorption de CO_2 dans une amine tertiaire

TD2 : Transfert de matière avec réaction chimique

Du CO_2 contenu dans de l'air à une concentration de **1%** est absorbé par une solution de **1 mol/l** de triéthanolamine (**TEA**), sachant que la stœchiométrie de la réaction est la suivante :

$$\boldsymbol{CO_2 + R_3N \rightarrow produits}$$

Dans les conditions expérimentales, la réaction est **du premier ordre par rapport à CO_2**, irréversible et isotherme, de constante cinétique :

$k = 0.0039\, m3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

1. Quel est le régime de réaction et pourquoi ?
2. Calculer le flux spécifique d'absorption de CO_2.

Données :

- k_L=3×10^{-4} m/s
- $a = 400\, m^{-1}$
- $D_{CO_2} = 1.5 \times 10^{-9}\, m^2/s$
- $D_{TEA} = 1.5 \times 10^{-9}\, m^2/s$
- Solubilité de CO_2 dans l'eau pure : $C_{CO2,eau} = 50\, mol/m^3$

Influence de la présence d'amine sur la solubilité :

$$\boldsymbol{C_{CO2,amine} = C_{CO2,eau}[1 - 6.93 \times 10^{-5} C_{TEA}]}$$

Où C_{TEA} est exprimé en **mol/m³**.

II - Absorption de CO_2 dans une solution de NaOH

On considère la réaction du CO_2 avec NaOH, **du premier ordre par rapport à CO_2 et du premier ordre par rapport à OH^-**.

La stœchiométrie de la réaction est :

$$\boldsymbol{CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O}$$

Si du **CO_2 pur** est absorbé par une solution de **NaOH 0.5 M**, déterminer le **régime de la réaction gaz-liquide**.

Données :

- Diffusivité de $D_{CO_2} = 1.7 \times 10^{-9}\, m^2/s$
- Diffusivité de NaOH: $D_{NaOH} = 2.9 \times 10^{-9}\, m^2/s$
- Constante d'Henry : $He = 1.63 \times 10^3 atm\ (par\ fraction\ molaire)$

- Coefficient de transfert de matière : k_L=8×10^{-6} m/s

  Constante de réaction : $k = 4000\, L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

  III - Absorption de CO_2 par la monométhanolamine (MEA)

  On considère l'absorption de CO_2 par une solution **1M de monométhanolamine (MEA)** dans une colonne à plateaux.

  Données :

- Pression partielle du CO_2 : $p_{CO2} = 1.83 \times 10^{-3}\, atm$
- Pression totale : $P = 1\, atm$
- Température : 20∘C
- Solubilité de CO_2 : $C_{CO2,eau} = 38.4 \times 10^{-3}\, \frac{kmol}{m^3}$
- Diffusivité de CO_2 : $D_{CO_2} = 1.83 \times 10^{-9}\, m^2/s$
- Diffusivité de MEA : $D_{\mathrm{MEA}} = 0.94 \times 10^{-9}\, m^2/s$

  Constante cinétique : $k = 4013\, m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
- Aire interfaciale spécifique : $a = 30\, m^2/m^3$
- Coefficient de transfert de matière : k_L=5×10^{-4} m/s
- La réaction est **du premier ordre par rapport à CO_2 et du premier ordre par rapport à MEA**.

  La réaction chimique est :

$$\boldsymbol{CO_2 + 2RNH_2 \rightarrow RNHCOO^- + RNH_3^+}$$

  Déterminer le **régime de réaction** et calculer le **flux d'absorption**.

Exercice 3

Réaction gaz-liquide en mode discontinu dans un réacteur agité

On souhaite réduire la concentration C_B d'un réactif B en phase liquide dans un réacteur parfaitement agité en y faisant barboter un gaz A, qui réagit selon la réaction :

$$\boldsymbol{A(g) + B(l) \rightarrow produits\ (liquides)}.$$

La réaction est **d'ordre un en chacun des réactifs A et B** et la constante de vitesse k vaut :

$$k = 420\, m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$$

Les diffusivités des deux réactifs A et B sont identiques et égales à :

$$D_A = D_B = 2 \times 10^{-4}\, m^2/s$$

La conductance de transfert liquide kLkL vaut :

$$k_L = 1\times10^{-4}\ \text{m/s}$$

L'aire interfaciale spécifique a est estimée à :

$$a = 500\ \frac{m^2}{m^3}$$

Le coefficient de Henry pour la solubilité de l'espèce ***A*** en solution est :

$$He = 3500\ \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

On souhaite réduire la concentration de l'espèce B de :

$$C_{B0} = 1000\,\frac{mol}{m^3}\, a`\ C_{Bf} = 100\ \frac{mol}{m^3}$$

Question

Calculer le temps nécessaire dans les deux cas suivants :

1. **Cas 1 :** Gaz pur en A, sous une pression de **1 bar**.
2. **Cas 2 :** Gaz contenant **1% de A**, toujours maintenu à une pression totale de **1 bar**. Le produit $\boldsymbol{k_G a}$ a été estimé à :
   $k_G a = 5\times10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$.

Exercice 4

Du dioxyde de carbone doit être éliminé d'un courant d'air par réaction avec une solution contenant 0,4 kmol/m³ de NaOH à 298 K (25°C) et une pression totale P=110 kN/m^2 (1,1 bar). Pour mettre en œuvre la réaction, on utilise une colonne remplie d'anneaux Raschig de 25 mm. La colonne a :

- Diamètre intérieur : D=0,8 m
- Hauteur de garnissage : H=4 m

L'air entre dans la colonne à un débit de **0,015 kmol/s (total)** avec une fraction molaire en CO_2 égale à **0.008**. La solution de NaOH est fournie à la colonne avec un débit tel que **sa concentration ne change pas substantiellement** en traversant la colonne.

-Calculer la **fraction molaire de CO_2 dans l'air à la sortie de la colonne**.

- Une colonne garnie est-elle le réacteur le mieux adapté à cette opération ?

Données :

- Aire interfaciale effective pour le garnissage de 25 mm : $a = 280\, m^2/m^3$
- Coefficient de transfert de matière dans le film liquide : k_L=1.3 ×10^{-4} m/s
- Coefficient de transfert de matière dans le film gazeux : $k_G a$=0.052 kmol ·m^{-3}·s^{-1}· bar^{-1}.
- Solubilité de CO_2 (loi de Henry) : $P_{CO2} = He \cdot C^*_{CO2}$ avec $He = 32\, bar \cdot m^3/kmol$
- Diffusivité de CO_2 : $D_{CO_2} = 0.19 \times 10^{-8}\, m^2/s$
- Constante de vitesse de la réaction $\boldsymbol{CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-}$: $k_2 = 1.35 \times 10^4\, m^3/(kmol \cdot s)$
- Dans les conditions de la réaction, on peut la considérer comme **pseudo-premier ordre par rapport à CO_2**

Exercice 5

Une usine chimique rejette à l'atmosphère un débit de **200 m³/heure** d'un gaz (supposé parfait) contenant **15 % en volume de SO_2 (polluant)**. Pour éliminer ce polluant, on utilise un réacteur chimique du type : **colonne à garnissage**. Dans cette colonne, le **SO_2** est absorbé à l'aide d'une **solution aqueuse de soude 1N**. Sachant que la réaction du **SO_2** et de la soude peut être considérée comme **une réaction instantanée de surface**, calculez la **fraction molaire en SO_2 à la sortie de la colonne**. On supposera que **l'écoulement est du type piston dans les deux phases**.

Données :

T = 30 °C ; P = 1 Atmosphère

Coefficient de transfert de matière de CO_2 en phase gazeuse : **$k_1g = 0.6 \times 10^{-6}$ Kmole/(Pa·m²·s)**

Diamètre de la colonne : **D = 0.35 mètre**

Hauteur de la colonne : **H = 6 mètres**

Débit volumique de la phase liquide : **Q^L = 0.5 m³/s**

Aire interfaciale d'échange gaz-liquide : **a = 150 m^{-1}**

Solution TD2 : Transfert de Matière avec Réaction Chimique

Exercice 1

1. Partie Théorique

On considère la réaction d'absorption gaz-liquide suivante :

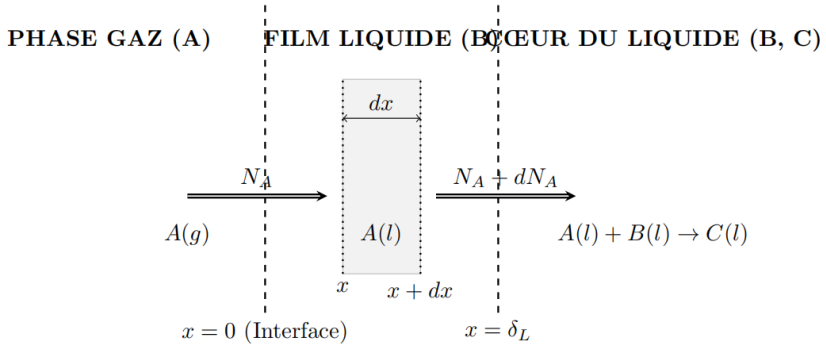
$$A(g) + B(l) \rightarrow C(l)$$

La cinétique est du 1er ordre par rapport à A :

$$r_A = k \cdot C_A$$

1.1. Bilan de matière par rapport à A dans le film liquid

Schéma 1 : Film Liquide



Pour établir le bilan matière dans le film liquide de dimension δ_L, on isole un volume de contrôle de surface S et d'épaisseur dx. En régime permanent, le bilan sur l'espèce A s'écrit :

$$\text{(Flux entrant)} - \text{(Flux sortant)} - \text{(Génération)} = \text{(Accumulation)}$$

$$(S \cdot N_A)|_x - (S \cdot N_A)|_{x+dx} - (S \cdot dx \cdot r_A) = 0$$

En divisant par $S \cdot dx$ et en passant à la limite $dx \rightarrow 0$, on obtient :

$$-\frac{dN_A}{dx} - k \cdot C_A = 0$$

D'après la première loi de Fick, le flux diffusionnel s'écrit $N_A = -D_A \frac{dC_A}{dx}$. En remplaçant N_A dans l'équation du bilan, on obtient :

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} - k \cdot C_A = 0$$

1.2. Profil de concentration de A, $C_A(x)$, dans le film liquide

L'équation différentielle obtenue est du second ordre à coefficients constants. Posons $\alpha^2 = \frac{k}{D_A}$.

L'équation devient:

$$\frac{d^2C_A}{dx^2} - \alpha^2 C_A = 0$$

La solution générale de cette équation différentielle est :

$$C_A(x) = A\sinh(\alpha x) + B\cosh(\alpha x)$$

Conditions aux limites :

1. À l'interface gaz-liquide ($x = 0$) : $C_A = C_{Ai}$ (Concentration à l'interface, solubilité).
2. À l'interface film-cœur du liquide ($x = \delta_L$) : $C_A = C_{AL}$ (Concentration au sein du liquide).

Évaluation des constantes :

- À $x = 0$:

$$C_{Ai} = A\sinh(0) + B\cosh(0) \Rightarrow B = C_{Ai}$$

- À $x = \delta_L$:

$$C_{AL} = A\sinh(\alpha\delta_L) + C_{Ai}\cosh(\alpha\delta_L) \Rightarrow A = \frac{C_{AL} - C_{Ai}\cosh(\alpha\delta_L)}{\sinh(\alpha\delta_L)}$$

Le profil de concentration exact est donc :

$$C_A(x) = \left(\frac{C_{AL} - C_{Ai}\cosh(\alpha\delta_L)}{\sinh(\alpha\delta_L)}\right)\sinh(\alpha x) + C_{Ai}\cosh(\alpha x)$$

1.3. Expression du flux diffusionnel N_A traversant l'interface

Le flux transféré à travers l'interface ($x = 0$) est donné par :

$$N_A|_{x=0} = -D_A \left.\frac{dC_A}{dx}\right|_{x=0}$$

On dérive $C_A(x)$:

$$\frac{dC_A}{dx} = A \cdot \alpha\cosh(\alpha x) + B \cdot \alpha\sinh(\alpha x)$$

À $x = 0$, $\left.\frac{dC_A}{dx}\right|_{x=0} = A \cdot \alpha$, donc :

$$N_A|_{x=0} = -D_A \cdot \alpha \left(\frac{C_{AL} - C_{Ai}\cosh(\alpha\delta_L)}{\sinh(\alpha\delta_L)} \right)$$

En réarrangeant pour avoir une expression positive (flux entrant) :

$$N_A|_{x=0} = \frac{D_A \cdot \alpha}{\sinh(\alpha\delta_L)} (C_{Ai}\cosh(\alpha\delta_L) - C_{AL})$$

1.4. Expression du nombre de Hatta (Ha)

Le nombre de Hatta est défini par :

$$Ha = \alpha\delta_L = \sqrt{\frac{k}{D_A}} \cdot \delta_L$$

Or, selon la théorie du film, le coefficient de transfert de matière k_L est donné par $k_L = \frac{D_A}{\delta_L}$, donc :

$$Ha = \frac{\sqrt{k \cdot D_A}}{k_L}$$

1.5. Expression du facteur d'accélération E

$$E = \frac{N_A(\text{avec réaction})}{N_A(\text{physique})} = \frac{N_A|_{x=0}}{k_L(C_{Ai} - C_{AL})}$$

En remplaçant l'expression de $N_A|_{x=0}$ et en notant que $\frac{D_A\alpha}{k_L} = Ha$:

$$E = \frac{Ha}{\sinh(Ha)} \cdot \frac{C_{Ai}\cosh(Ha) - C_{AL}}{C_{Ai} - C_{AL}}$$

Cas d'une réaction rapide se déroulant totalement dans le film ($C_{AL} = 0$) :

$$E = \frac{Ha}{\sinh(Ha)} \cdot \frac{C_{Ai}\cosh(Ha)}{C_{Ai}} = \frac{Ha\cosh(Ha)}{\sinh(Ha)} = \frac{Ha}{\tanh(Ha)}$$

2. Application Numérique

Données : $T = 25°C$, $P = 1$ atm, $a = 50$ cm^2, $F_A = 0.2412$ mol/h, $D_A = 1.5 \times 10^{-5}$ cm^2/s, $k_L = 2.03 \times 10^{-3}$ cm/s, $C_{Ai} = 9.44 \times 10^{-5}$ mol/cm^3.

2.1. Calcul de la densité de flux d'absorption N_A

$$F_A = \frac{0.2412}{3600} \text{ mol/s} = 6.7 \times 10^{-5} \text{ mol/s}$$

$$N_A = \frac{F_A}{a} = \frac{6.7 \times 10^{-5}}{50} = 1.34 \times 10^{-6} \text{ mol/(cm}^2 \cdot \text{s)}$$

2.2. Concentration C_{AL} à l'extérieur du film

Puisque la réaction est rapide, le réactif A est entièrement consommé dans le film :

$$C_{AL} \approx 0$$

2.3. Calcul du facteur d'accélération E et déduction de Ha

$$E = \frac{N_A}{k_L \cdot C_{Ai}} = \frac{1.34 \times 10^{-6}}{(2.03 \times 10^{-3}) \times (9.44 \times 10^{-5})} \approx 7$$

Comme $E \geq 3$, $\tanh(Ha) \to 1$, donc :

$$E \approx Ha \Rightarrow Ha = 7$$

2.4. Calcul de la constante cinétique k

$$k = \frac{(Ha \cdot k_L)^2}{D_A} = \frac{(7 \times 2.03 \times 10^{-3})^2}{1.5 \times 10^{-5}} \approx 13.46 \text{ s}^{-1}$$

Exercice 2

Partie I - Absorption de CO_2 dans une amine tertiaire (TEA)

Réaction de pseudo-premier ordre : $CO_2 + R_3N \to$ produits. **Données :** $y_{CO_2} = 0.01$, $C_{BL} = 1000$ mol/m^3, $k = 0.0039$ m$^3 \cdot$ mol$^{-1} \cdot$ s^{-1}, $k_L = 3 \times 10^{-4}$ m/s, $a = 400$ m^{-1}, $D_{CO_2} = 1.5 \times 10^{-9}$ m^2/s, $C_{CO_2,\text{eau}} = 50$ mol/m^3.

1. Régime de la réaction

$$Ha = \frac{\sqrt{k \cdot C_{BL} \cdot D_{CO_2}}}{k_L} = \frac{\sqrt{0.0039 \times 1000 \times 1.5 \times 10^{-9}}}{3 \times 10^{-4}} \approx 0.255$$

Comme $Ha < 0.3$, la réaction est très lente. Rapport R (avec $\epsilon_L \approx 0.8$) :

$$R = \frac{k \cdot C_{BL} \cdot \epsilon_L}{k_L \cdot a} = \frac{0.0039 \times 1000 \times 0.8}{3 \times 10^{-4} \times 400} = 26$$

Puisque $R \gg 1$, $C_{AL} \approx 0$. **Conclusion :** Régime lent avec résistance localisée dans le film ($E = 1$).

2. Calcul du flux spécifique d'absorption

Solubilité corrigée : $C_{CO_2,\text{amine}} = 50 \times [1 - 6.93 \times 10^{-5} \times 1000] = 46.535$ mol/m^3.

Solution TD2 : Transfert de Matière avec Réaction Chimique

$$C_{Ai}^* = 46.535 \times 0.01 \approx 0.465 \text{ mol/m}^3$$

$$\Phi_A = k_L \cdot a \cdot C_{Ai}^* = (3 \times 10^{-4}) \times 400 \times 0.465 \approx 0.0558 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Partie II - Absorption de CO_2 dans une solution de NaOH

Réaction : $CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$ avec $C_{BL} = 0.5$ mol/L.

1. Calcul du nombre de Hatta (Ha)

$$Ha = \frac{\sqrt{4000 \times 0.5 \times 1.7 \times 10^{-9}}}{8 \times 10^{-5}} \approx 23$$

Puisque $Ha = 23 > 2$, la réaction se déroule complètement dans le film.

2. Calcul de E_{AL} et Régime

$$E_{AL} = 1 + \frac{D_B \cdot C_{BL}}{z \cdot D_A \cdot C_{Ai}^*} = 1 + 12.54 = 13.54 \quad (\text{avec } C_{Ai}^* \approx 0.0344 \text{ mol/L})$$

On a $2 < Ha < 10 \cdot E_{AL}$ ($2 < 23 < 135.4$). **Régime de réaction rapide**.

Partie III - Absorption de CO_2 par la MEA

Données : $C_{BL} = 1000$ mol/m^3, $z = 2$, $k = 4013$ m$^3 \cdot$ mol$^{-1} \cdot$ s^{-1}, $D_A = 1.83 \times 10^{-9}$ m^2/s, $D_B = 0.94 \times 10^{-9}$ m^2/s, $k_L = 5 \times 10^{-4}$ m/s.

1. Concentration interfaciale (C_{Ai}^*)

$$C_{Ai}^* = 38.4 \times \frac{1.83 \times 10^{-3}}{1} \approx 0.07027 \text{ mol/m}^3$$

2. Détermination du régime

$$Ha = \frac{\sqrt{4013 \times 1000 \times 1.83 \times 10^{-9}}}{5 \times 10^{-4}} \approx 171.4$$

$$E_{AL} = 1 + \frac{0.94 \times 10^{-9} \times 1000}{2 \times 1.83 \times 10^{-9} \times 0.07027} \approx 3655.7$$

Puisque $2 < Ha \ll E_{AL}$, nous sommes en **régime rapide du pseudo-premier ordre** ($E \approx Ha$).

3. Calcul du flux d'absorption (N_A)

$$N_A = k_L \cdot Ha \cdot C_{Ai}^* = (5 \times 10^{-4}) \times 171.4 \times 0.07027 \approx 6.02 \times 10^{-3} \text{ mol/(m}^2 \cdot \text{s)}$$

Solution TD2 : Transfert de Matière avec Réaction Chimique

Exercice 3

Bilan réacteur discontinu : $-\frac{dC_B}{dt} = N_A \cdot a$. **Données :** $k = 420$, $D_A = D_B = 2 \times 10^{-9}$ m^2/s, $k_L = 10^{-4}$ m/s, $a = 500$, $He = 3500$, $C_{B0} = 1000$, $C_{Bf} = 100$, $P = 10^5$ Pa.

1. Cas 1 : Gaz pur en A ($P_A = 1$ bar)

$$C_{Ai}^* = \frac{10^5}{3500} \approx 28.57 \text{ mol/m}^3$$

Régime : À $t = 0$, $Ha \approx 289.8$ et $E_{AL} \approx 36$. À t_f, $Ha \approx 91.65$ et $E_{AL} \approx 4.5$. Puisque $Ha \gg E_{AL}$, le **régime est instantané** ($E = E_{AL}$).

Temps de séjour (t_s) :

$$t_s = \frac{1}{a \cdot k_L} \ln\left(\frac{C_{Ai}^* + C_{B0}}{C_{Ai}^* + C_{Bf}}\right) = \frac{1}{500 \times 10^{-4}} \ln\left(\frac{28.57 + 1000}{28.57 + 100}\right) \approx 41.59 \text{ s}$$

2. Cas 2 : Gaz contenant 1% de A

$$C_{Ai}^* = \frac{1000}{3500} \approx 0.2857 \text{ mol/m}^3$$

Régime : $E_{AL}(0) \approx 3501$ et $E_{AL}(t_f) \approx 351$. On a $2 < Ha \ll E_{AL}$, le régime devient **rapide (pseudo-premier ordre)** ($E \approx Ha$).

Temps de séjour (t_s) :

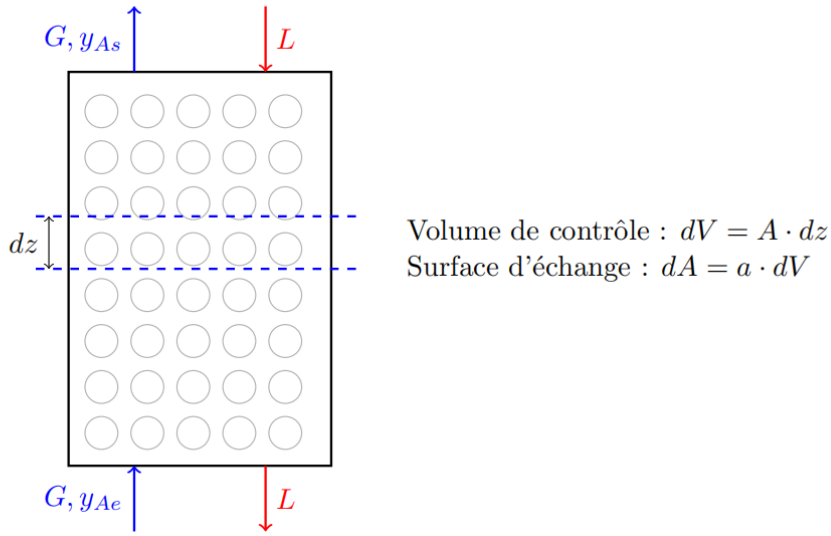
$$2\left(\sqrt{C_{B0}} - \sqrt{C_{Bf}}\right) = a \cdot C_{Ai}^* \cdot \sqrt{k \cdot D_A} \cdot t_s$$

$$t_s = \frac{2\left(\sqrt{1000} - \sqrt{100}\right)}{500 \times 0.2857 \times \sqrt{420 \times 2 \times 10^{-9}}} \approx 330.3 \text{ s} \quad (\approx 5.5 \text{ min})$$

Solution TD2 : Transfert de Matière avec Réaction Chimique

Exercice 4

Schéma 2 : Colonne d'absorption



Données : $C_{BL} = 0.4$ kmol/m^3, $D = 0.8$ m, $H = 4$ m, $G = 0.015$ kmol/s, $y_{Ae} = 0.008$, $a = 280$, $k_L = 1.3 \times 10^{-4}$, $k_G a = 0.052$, $He = 32$, $D_A = 0.19 \times 10^{-8}$, $k_2 = 1.35 \times 10^4$.

1. Régime de la réaction

$$k' = k_2 \cdot C_{BL} = 5400 \text{ s}^{-1} \Rightarrow Ha = \frac{\sqrt{0.19 \times 10^{-8} \times 5400}}{1.3 \times 10^{-4}} \approx 24.64$$

$Ha > 3 \Rightarrow$ **Régime rapide** ($E = Ha = 24.64$).

2. Coefficient global ($K_G a$)

$$\frac{1}{K_G a} = \frac{1}{k_G a} + \frac{He}{E \cdot k_L \cdot a} = \frac{1}{0.052} + \frac{32}{24.64 \times 1.3 \times 10^{-4} \times 280} \approx 54.91$$

$$K_G a = \frac{1}{54.91} \approx 0.01821 \text{ kmol/(m}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{bar)}$$

3. Fraction molaire de sortie (y_{As})

Section $A = \frac{\pi(0.8)^2}{4} \approx 0.5026$ m^2.

$$\ln\left(\frac{y_{Ae}}{y_{As}}\right) = \frac{K_G a \cdot P_T \cdot A \cdot H}{G} = \frac{0.01821 \times 1.1 \times 0.5026 \times 4}{0.015} \approx 2.6708$$

$$y_{As} = 0.008 \times e^{-2.6708} \approx 5.53 \times 10^{-4}$$

4. Conclusion

La colonne garnie est parfaitement adaptée grâce à sa grande aire interfaciale, permettant une réduction drastique du CO_2 de 0.008 à ≈ 0.00057.

Exercice 5

Données : $T = 303.15$ K, $P = 101325$ Pa, $Q_G = 0.0555$ m^3/s, $y_{Ae} = 0.15$, $D = 0.35$ m, $H = 6$ m, $a = 150$, $k_G = 0.6 \times 10^{-6}$.

1. Débit molaire total du gaz (G)

$$G = \frac{P \cdot Q_G}{R \cdot T} = \frac{101325 \times 0.0555}{8314 \times 303.15} \approx 0.002233 \text{ kmol/s}$$

2. Régime de la réaction

Réaction instantanée de surface $\Rightarrow P_{Ai} \approx 0 \Rightarrow N_A = k_G \cdot y_A \cdot P$.

3. Bilan de matière

Section $A_c = \frac{\pi(0.35)^2}{4} \approx 0.09621$ m^2.

$$\ln\left(\frac{y_{Ae}}{y_{As}}\right) = \frac{k_G \cdot P \cdot a \cdot A_c \cdot H}{G}$$

4. Application Numérique

$$\frac{k_G \cdot P \cdot a \cdot A_c \cdot H}{G} = \frac{(0.6 \times 10^{-6}) \times 101325 \times 150 \times 0.09621 \times 6}{0.002233} \approx 2357.4$$

$$y_{As} = 0.15 \times e^{-2357.4} \approx 0$$

Conclusion : Le SO_2 est totalement éliminé (épuré à 100%) bien avant le sommet de la colonne.

TD3 : Réacteurs fluide-solide catalytique

Durée : 6 Semaines

1. Objectifs pédagogiques

À la fin de cette séance de travaux dirigés, les étudiants seront capables de :

- Calculer le coefficient de transfert externe de matière (k_c) à l'aide des corrélations (Sherwood, Reynolds, Schmidt).
- Déterminer le module de Thiele (ϕ) et le facteur d'efficacité (η).
- Identifier la présence d'une limitation par la diffusion interne ou externe.
- Calculer la diffusivité effective (D_e) à partir de la porosité et de la tortuosité.

2. Rappels théoriques

Concept	Formule	Condition d'utilisation
Nombre de Reynolds	$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_p}{\mu}$	Calculer en premier pour les corrélations
Nombre de Schmidt	$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$	À calculer avec Re pour obtenir Sh
Nombre de Sherwood	$Sh = \frac{k_c \cdot d_p}{D}$	Corrélation : $Sh = 2 + 1{,}8 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$
Coefficient de transfert externe	$k_c = \frac{Sh \cdot D}{d_p}$	Utiliser pour calculer le flux externe
Surface spécifique externe	$a = \frac{6(1-\varepsilon)}{d_p}$	Pour calculer le flux total sur le lit
Flux maximal externe	$N_A = k_c \cdot a \cdot V \cdot (C_b - C_s)$	C_s : concentration à la surface du grain
Diffusivité effective	$D_e = \frac{D_m \cdot \varepsilon_p}{\tau}$	Utiliser pour la diffusion interne dans les pores
Module de Thiele (sphère)	$\phi = \frac{d_p}{6} \cdot \sqrt{\frac{k}{D_e}}$	$L = \frac{d_p}{6}$ pour une sphère
Module de Thiele modifié	$\phi' = \phi \cdot \sqrt{\frac{1}{\eta}}$	Utiliser lorsque η est inconnu
Facteur d'efficacité	$\eta = \frac{\tanh(\phi)}{\phi}$	Pour une réaction d'ordre 1 en régime isotherme
Régime cinétique	$\phi \ll 1$	$\eta \approx 1$: pas de limitation interne

Régime diffusionnel	$\phi \gg 1$	$\eta \approx \frac{1}{\phi} \ll 1$: limitation interne
Vitesse de réaction observée	$r_{obs} = \eta \cdot k \cdot C_s$	Pour une réaction d'ordre 1

Remarque : Le volume des grains est relié au volume du lit par : $V_{grains} = V \cdot (1 - \varepsilon)$

TD3 : Réacteurs fluide-solide catalytique

Exercice 1

Un lit fixe de catalyseur, de volume $V = 0{,}8\,m^3$ et de porosité externe $\varepsilon = 0{,}4$, est traversé par un fluide à la vitesse superficielle $u = 0{,}5\ m/s^{-1}$.

Les particules sont sphériques, de diamètre $d_p = 5mm$.

Le fluide a les propriétés suivantes :

- Masse volumique : $\rho = 1000\ kg/m^3$
- Viscosité : $\mu = 6 \times 10^{-3} Pa.s$
- Concentration du réactif dans le fluide : $C_b = 100\ mol/m^3$
- Diffusivité moléculaire : $D = 9 \times 10^{-10}\, m^2/s$

La réaction, très rapide, a lieu à la surface externe des grains.

Données :

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D} = 2 + 1.8.R_e^{1/2}.Sc^{1/3} \quad , \quad Re = \frac{\rho\, u\, d_p}{\mu} \quad , \quad Sc = \frac{\mu}{\rho\, D}$$

Questions :

a) Calculer le coefficient de transfert externe de matière $\boldsymbol{k_c}$.

b) Calculer le flux maximal de réactif pouvant être transféré à travers la couche limite externe pour l'ensemble du lit.

Exercice 2

Un réactif gazeux se décompose à raison de $8\ mol \cdot s^{-1}$ dans un lit catalytique de volume $V = 0{,}5\, m^3$ (Porosité externe $\varepsilon = 0{,}4$) à $T = 600K$ sous une pression $P = 1bar$.

Le lit est constitué de grains sphériques de diamètre $d_p = 15mm$.

- La diffusivité effective du réactif dans les grains est : $D_e = 2 \times 10^{-6}\, m^2/s$

Données :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31 J.mol^{-1}.K^{-1}$
- Pour une particule sphérique : $L = \frac{d_p}{6}$

TD3 : Réacteurs fluide-solide catalytique

Questions :

a) Calculer la vitesse de réaction par unité de volume de grain, notée r_{obs}, puis la concentration C_s à la surface du grain (en supposant qu'elle est égale à la concentration dans le fluide en vrac).

b) Déduire la valeur du module de Thièle modifié $\phi s'$. Y-a-t-il une limitation par la diffusion interne ?

Exercice 3

Soit la réaction d'oxydation du méthanol en formaldéhyde dans un réacteur catalytique à lit fixe :

$$\mathbf{CH_3OH + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow HCHO + H_2O}$$

Le catalyseur est de type Fe–Mo, sous forme de billes sphériques. La réaction est d'ordre 1 et isotherme.

Données :

- Diamètre des grains : $d_p = 0{,}3\ cm$
- Surface spécifique : $Sp = 10^7 cm^2/g$
- Masse volumique du grain : $\rho_p = 1{,}1 g/cm^3$
- Porosité interne : $\varepsilon_p = 0{,}66$
- Tortuosité : $\tau = 4$
- Diffusivité moléculaire : $D_m = 0{,}5\ cm^2/s$
- Constante cinétique : $k_m = 5 \times 10^{-4}\ m^3/kg.s$

Questions :

1. Calculer la diffusivité effective D_e.
2. Estimer le module de Thièle $\emptyset$ et le facteur d'efficacité η.

TD3 : Réacteurs fluide-solide catalytique

Exercice 4

On considère la réaction catalytique en phase gazeuse :

$$\boldsymbol{A \longrightarrow B}$$

à température constante $T = 150℃$ et pression $P = 1\,atm$. La réaction est d'ordre 1, de constante cinétique $k = 100\ s^{-1}$. Le catalyseur est sphérique, de rayon R.

Données :

- Rayon moyen des pores : $r_p = 10\ nm$
- Diffusivité moléculaire de A : $D_{\mathrm{m}} = 0{,}05\ cm^2/s$
- Tortuosité : $\tau = 4$
- Porosité interne : $\varepsilon_p = 0{,}5$
- Masse molaire de A : $M_A = 84 g/mol$

Questions :

1. Déterminer la diffusivité effective *De* de *A*.
2. Lorsque le facteur d'efficacité $\eta \ll 1$, quel est le régime de la réaction catalytique ?
3. Si on suppose pour la réaction précédente un facteur d'efficacité $\eta = 0{,}1$, quel est alors le rayon R du catalyseur que l'on doit utiliser ?
4. L'hypothèse d'une limitation par la diffusion interne est-elle vérifiée ?

Solution TD3 : Réacteurs fluide-solide catalytique

Exercice 1 : Transfert externe de matière

Données :

- Volume du réacteur : $V = 0.8\ \text{m}^3$
- Porosité du lit : $\epsilon = 0.4$
- Vitesse linéaire du fluide : $u = 0.5\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
- Diamètre des particules : $d_p = 5\ \text{mm} = 5 \times 10^{-3}\ \text{m}$
- Masse volumique du fluide : $\rho = 1000\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- Viscosité dynamique du fluide : $\mu = 6 \times 10^{-3}\ \text{Pa} \cdot \text{s}$
- Concentration du fluide en vrac : $C_b = 100\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
- Coefficient de diffusion moléculaire : $D = 9 \times 10^{-10}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

a) Calcul du coefficient de transfert externe k_D

1. Calcul du nombre de Reynolds (Re)

Le nombre de Reynolds particulaire est défini par :

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_p}{\mu}$$

Application numérique :

$$Re = \frac{1000 \times 0.5 \times 5 \times 10^{-3}}{6 \times 10^{-3}} = \frac{2.5}{6 \times 10^{-3}} \approx 417$$

2. Calcul du nombre de Schmidt (Sc)

Le nombre de Schmidt compare la diffusivité de la quantité de mouvement à la diffusivité massique :

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$$

Application numérique :

$$Sc = \frac{6 \times 10^{-3}}{1000 \times 9 \times 10^{-10}} = \frac{6 \times 10^{-3}}{9 \times 10^{-7}} \approx 6667$$

3. Calcul du nombre de Sherwood (Sh)

On utilise la corrélation empirique fournie pour un lit fixe :

$$Sh = 2.0 + 1.8 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}$$

Calcul des termes intermédiaires :

$$Re^{1/2} = \sqrt{417} \approx 20.42$$

$$Sc^{1/3} = (6667)^{1/3} \approx 18.82$$

D'où :

$$Sh = 2 + 1.8 \times 20.42 \times 18.82 \approx 2 + 691.7 \approx 693.7 \approx 693$$

4. Calcul du coefficient de transfert k_D

$$k_D = \frac{Sh \cdot D}{d_p}$$

Application numérique :

$$k_D = \frac{693 \times 9 \times 10^{-10}}{5 \times 10^{-3}} \approx 1.25 \times 10^{-4}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_D = 1.25 \times 10^{-4}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

b) Calcul du flux maximal de matière à travers la couche limite externe

1. Surface d'échange par unité de volume du lit (a)

Pour des particules sphériques, l'aire interfaciale spécifique est :

$$a = \frac{6 \cdot (1 - \epsilon)}{d_p}$$

Application numérique :

$$a = \frac{6 \times (1 - 0.4)}{5 \times 10^{-3}} = \frac{3.6}{5 \times 10^{-3}} = 720\ \text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$$

2. Surface d'échange totale du lit (A_{tot})

$$A_{tot} = a \cdot V$$

Application numérique :

$$A_{tot} = 720 \times 0.8 = 576\ \text{m}^2$$

3. Calcul du flux de transfert maximal (N_{max})

Le flux maximal théorique se produit lorsque la concentration à la surface externe du catalyseur est nulle ($C_s \approx 0$) :

$$N_{\max} = k_D \cdot C_b \cdot A_{\text{tot}}$$

Application numérique :

$$N_{\max} = (1.25 \times 10^{-4}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}) \times (100\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}) \times 576\ \text{m}^2$$

$$N_{\max} = 7.2\ \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

Exercice 2 : Diffusion interne - Module de Thiele modifié

Données:

- Débit de décomposition observé : $F_{\text{obs}} = 8\ \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
- Volume total du lit : $V = 0.5\ \text{m}^3$
- Porosité du lit : $\epsilon = 0.4$
- Température de réaction : $T = 600\ \text{K}$
- Pression totale : $P = 10^5\ \text{Pa}$
- Diamètre des grains (sphères) : $d_p = 15\ \text{mm} = 0.015\ \text{m}$
- Diffusivité effective : $D_e = 2 \times 10^{-6}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8.314\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

a) Calcul de la vitesse de réaction par unité de volume de grain r_{obs} et de la concentration de surface C_s

1. Volume de la phase solide (grains catalytiques) (V_{grains})

$$V_{\text{grains}} = V \cdot (1 - \epsilon)$$

Application numérique :

$$V_{\text{grains}} = 0.5 \times (1 - 0.4) = 0.3\ \text{m}^3$$

2. Vitesse de réaction par unité de volume de grain (r_{obs})

La vitesse volumique observée r_{obs} rapporte le débit de réaction au volume réel du solide :

$$r_{\text{obs}} = \frac{\text{Débit de décomposition}}{V_{\text{grains}}}$$

Application numérique :

$$r_{\text{obs}} = \frac{8}{0.3} \approx 26.67\ \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Remarque importante :

La vitesse r_{obs} est la vitesse globale mesurée expérimentalement. Elle intègre déjà les effets de la résistance diffusionnelle interne s'ils existent. Son utilisation permet d'évaluer le degré de limitation sans connaître a priori la constante cinétique intrinsèque k.

3. Concentration à la surface du grain (C_s)

En supposant l'absence de limitation par le transfert de matière externe (résistance du film externe négligeable), la concentration à la surface du grain C_s s'identifie à la concentration au sein du fluide en vrac (C_b). D'après la loi des gaz parfaits :

$$C_s = \frac{P}{R \cdot T}$$

Application numérique :

$$C_s = \frac{10^5}{8.314 \times 600} = \frac{10^5}{4988.4} \approx 20.05 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \approx 20 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

b) Calcul du module de Thiele modifié et conclusion

1. Longueur caractéristique pour une géométrie sphérique (L)

La longueur caractéristique est le rapport entre le volume du grain et sa surface externe :

$$L = \frac{V_p}{S_p} = \frac{\frac{4}{3}\pi R_p^3}{4\pi R_p^2} = \frac{R_p}{3} = \frac{d_p}{6}$$

Application numérique :

$$L = \frac{0.015}{6} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ m}$$

2. Définition et calcul du module de Thiele modifié ($\phi_s{}'$)

Le module de Thiele modifié (parfois noté sous la forme du critère de Weisz-Prater) est défini par :

$$\phi_s{}' = \frac{r_{obs} \cdot L^2}{D_e \cdot C_s}$$

Calcul du terme géométrique au carré :

$$L^2 = (2.5 \times 10^{-3})^2 = 6.25 \times 10^{-6} \text{ m}^2$$

Calcul numérique du module :

$$\phi_s{}' = \frac{26.67 \times 6.25 \times 10^{-6}}{(2 \times 10^{-6}) \times 20} = \frac{166.69 \times 10^{-6}}{40 \times 10^{-6}} = \frac{166.69}{40} \approx 4.17$$

$$\phi_s{}' \approx 4.17$$

3. Interprétation et conclusion

- Si $\phi_s{}' \ll 1$: Régime chimique pur (la diffusion interne est extrêmement rapide, pas de limitation).
- Si $\phi_s{}' \gg 1$: Forte limitation diffusionnelle interne (la diffusion dans les pores limite la vitesse globale).

Puisque $\phi_s{}' = 4.17 \gg 1$, la réaction est **fortement limitée par la diffusion interne** du réactif dans les pores du catalyseur. Le facteur d'efficacité η est donc très inférieur à 1, et le profil de concentration en réactif décroît fortement vers le centre du grain.

Remarque sur le critère de Weisz-Prater (C_{WP}) :

Dans la littérature, ce critère s'exprime souvent en fonction du rayon du grain $R_p = d_p/2$:

$$C_{\mathrm{WP}} = \frac{r_{\mathrm{obs}} \cdot R_p^2}{D_e \cdot C_s}$$

Comme $R_p = 3L$, on a $C_{\mathrm{WP}} = 9 \cdot \phi_s{}'$. Les deux expressions sont proportionnelles et mènent systématiquement à la même conclusion physique.

Exercice 3 : Diffusion effective, module de Thiele et facteur d'efficacité

1) Calcul de la diffusivité effective D_e

La diffusivité effective dans un solide poreux s'exprime en fonction de la diffusivité moléculaire D_m, de la porosité interne de la particule ϵ_p et de la tortuosité des pores τ par la relation :

$$D_e = \frac{\epsilon_p}{\tau} \cdot D_m$$

Données :

- Porosité du grain : $\epsilon_p = 0.66$
- Tortuosité : $\tau = 4$

- Diffusivité moléculaire : $D_m = 0.5\ \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 5 \times 10^{-5}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Application numérique :

$$D_e = \frac{0.66}{4} \times 0.5 = 0.165 \times 0.5 = 0.0825\ \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_e = 8.25 \times 10^{-6}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

2) Calcul du module de Thiele et du facteur d'efficacité η

a) Constante cinétique par unité de volume de grain (k_v)

La constante de vitesse massique est $k_m = 5 \times 10^{-4}\ \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La constante ramenée au volume de particule s'obtient en la multipliant par la masse volumique du poreux ρ_p :

$$k_v = k_m \cdot \rho_p$$

Avec $\rho_p = 1.1\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3} = 1100\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$:

$$k_v = \left(5 \times 10^{-4}\ \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\right) \times (1100\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

$$k_v = 0.55\ \text{s}^{-1}$$

b) Module de Thiele pour une sphère (cinétique d'ordre 1)

Pour une géométrie sphérique de diamètre $d_p = 0.3\ \text{cm} = 0.003\ \text{m}$ (soit un rayon $R_p = 1.5 \times 10^{-3}\ \text{m}$), le module de Thiele ϕ est défini par :

$$\phi = R_p \cdot \sqrt{\frac{k_v}{D_e}} = \frac{d_p}{2} \cdot \sqrt{\frac{k_v}{D_e}}$$

Calcul de la racine :

$$\frac{k_v}{D_e} = \frac{0.55}{8.25 \times 10^{-6}} \approx 6.67 \times 10^4\ \text{m}^{-2} \Longrightarrow \sqrt{\frac{k_v}{D_e}} \approx 258.2\ \text{m}^{-1}$$

Calcul du module :

$$\phi \approx (1.5 \times 10^{-3}\ \text{m}) \times (258.2\ \text{m}^{-1}) \approx 0.387$$

$$\phi \approx 0.387$$

c) Facteur d'efficacité pour une sphère (η)

Pour une particule sphérique et une réaction du premier ordre, la solution analytique exacte pour le facteur d'efficacité est :

$$\eta = \frac{3}{\phi} \cdot \left(\frac{1}{\tanh(\phi)} - \frac{1}{\phi} \right)$$

Avec $= 0.387$:

- $\tanh(0.387) \approx 0.3687$
- $\frac{1}{\tanh(0.387)} \approx 2.712$
- $\frac{1}{\phi} = \frac{1}{0.387} \approx 2.584$
- Terme entre parenthèses : $2.712 - 2.584 \approx 0.128$
- Préfacteur : $\frac{3}{0.387} \approx 7.752$

D'où :

$$\eta \approx 7.752 \times 0.128 \approx 0.99$$

$$\eta \approx 0.99$$

Interprétation physique

Les valeurs obtenues ($\phi \approx 0.387 < 1$ et $\eta \approx 0.99 \approx 1$) prouvent que le système fonctionne sous un **régime chimique pur**. La vitesse de diffusion interne est très supérieure à la vitesse de réaction ; le réactif pénètre donc totalement et uniformément jusqu'au centre de la particule sans subir de gradient de concentration significatif.

Exercice 4 : Diffusion interne et rayon du catalyseur

1) Détermination de la diffusivité effective D_e

a) Vitesse moyenne moléculaire du réactif A ($\bar{v}$)

La théorie cinétique des gaz fournit la vitesse moyenne d'agitation thermique d'une molécule de masse molaire $M_A = 84\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.084\ \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ à la température $T = 150\ °\text{C} = 423\ \text{K}$:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_A}}$$

Application numérique :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \times 423}{\pi \times 0.084}} \approx \sqrt{\frac{28134.58}{0.26389}} \approx \sqrt{106613.3} \approx 326.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

b) Diffusivité de Knudsen (D_K)

Pour des pores cylindriques très étroits de rayon moyen $r_p = 10 \text{ nm} = 10^{-8} \text{ m}$, les collisions molécules-parois prédominent. La diffusivité de Knudsen s'écrit :

$$D_K = \frac{2}{3} \cdot r_p \cdot \bar{v}$$

Application numérique :

$$D_K = \frac{2}{3} \times 10^{-8} \times 326.5 \approx 2.18 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

c) Diffusion mixte (Relation de Bosanquet)

Lorsque les collisions molécules-molécules (diffusion ordinaire D_m) et molécules-parois (D_K) se produisent simultanément, la diffusivité globale du mélange D se calcule par :

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_K}$$

Donnée : $D_m = 0.05 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 5 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{5 \times 10^{-6}} + \frac{1}{2.18 \times 10^{-6}} = 200\,000 + 458\,715 = 658\,715 \text{ s} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$D = \frac{1}{658\,715} \approx 1.52 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

d) Diffusivité effective dans le poreux (D_e)

$$D_e = \frac{\epsilon_p}{\tau} \cdot D$$

Avec une porosité interne $\epsilon_p = 0.5$ et une tortuosité $\tau = 4$:

$$D_e = \frac{0.5}{4} \times 1.52 \times 10^{-6} = 0.125 \times 1.52 \times 10^{-6} \approx 1.9 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_e \approx 1.9 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

2) Régime de la réaction lorsque $\eta \ll 1$

Lorsque le facteur d'efficacité est très faible ($\eta \ll 1$), la vitesse de diffusion interne est très lente devant la vitesse de réaction chimique. Le réactif est consommé immédiatement à la périphérie du grain et n'a pas le temps de diffuser vers le centre. Le régime est qualifié de **régime de forte limitation diffusionnelle interne**.

3) Calcul du rayon du grain R pour avoir $\eta = 0.1$

En régime de forte limitation diffusionnelle ($\phi \gg 1$), l'expression du facteur d'efficacité pour une sphère se simplifie asymptotiquement en :

$$\eta \approx \frac{3}{\phi} \Longrightarrow \phi \approx \frac{3}{\eta}$$

Pour $= 0.1$:

$$\phi = \frac{3}{0.1} = 30$$

Or, le module de Thiele pour une sphère s'écrit $\phi = R \cdot \sqrt{\frac{k}{D_e}}$, d'où le rayon théorique :

$$R = \phi \cdot \sqrt{\frac{D_e}{k}}$$

Donnée cinétique intrinsèque : $k = 100\ \text{s}^{-1}$.

$$R = 30 \times \sqrt{\frac{1.9 \times 10^{-7}}{100}} = 30 \times \sqrt{1.9 \times 10^{-9}}$$

$$\sqrt{1.9 \times 10^{-9}} \approx 4.36 \times 10^{-5}\ \text{m}$$

$$R \approx 30 \times 4.36 \times 10^{-5} \approx 1.31 \times 10^{-3}\ \text{m}$$

$$R \approx 1.31\ \text{mm}$$

4) Vérification de l'hypothèse de limitation diffusionnelle

Avec un rayon de particule de 1.31 mm, le module de Thiele obtenu est $\phi = 30$. Comme $\phi = 30 \gg 1$, la condition limite d'approximation de la tangente hyperbolique ($\tanh(30) \approx 1$) est rigoureusement exacte. L'hypothèse de fonctionnement sous un régime fortement limité par la diffusion interne est donc **parfaitement validée**

TD4 : Réacteurs Fluide-Solide Non Catalytiques

Durée : 3 Semaines

1. Objectifs pédagogiques

À la fin de cette séance de travaux dirigés, les étudiants seront capables de :

- Calculer les temps caractéristiques de conversion (τ_{ext}, τ_{diff}, τ_{chim}) pour les trois régimes limitants purs.
- Identifier l'étape qui contrôle la vitesse globale de la réaction (transfert externe, diffusion interne, ou réaction chimique).
- Déterminer le temps de conversion (t) en régime mixte pour un taux de conversion donné.
- Analyser l'effet de la température et de la taille des particules sur le régime limitant et la productivité du réacteur.

2. Rappels théoriques

Concept	Formule	Condition d'utilisation
Temps caractéristique - Transfert externe	$\tau_{ext} = \frac{\rho_m \cdot R_0}{\nu \cdot k_D \cdot C_e}$	Résistance externe (film gazeux)
Temps caractéristique - Diffusion interne	$\tau_{diff} = \frac{\rho_m \cdot R_0^2}{\nu \cdot 6 \cdot D_e \cdot C_e}$	Résistance dans la couche de cendres
Temps caractéristique - Réaction chimique	$\tau_{chim} = \frac{\rho_m \cdot R_0}{\nu \cdot k_s \cdot C_e}$	Résistance à la surface du cœur
Temps de conversion en régime mixte	$t = \tau_{ext} \cdot X_B + \tau_{diff} \cdot \left(1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)\right) + \tau_{chim} \cdot \left(1 - (1 - X_B)^{1/3}\right)$	X_B : taux de conversion du solide
Temps de conversion complète	$\tau_{total} = \tau_{ext} + \tau_{diff} + \tau_{chim}$	Pour $X_B = 1$
Régime externe	$\tau_{ext} \gg \tau_{diff}, \tau_{chim}$	L'étape la plus lente contrôle la vitesse globale
Régime diffusionnel	$\tau_{diff} \gg \tau_{ext}, \tau_{chim}$	
Régime chimique	$\tau_{chim} \gg \tau_{ext}, \tau_{diff}$	

TD4 : Réacteurs Fluide-Solide Non Catalytiques

Exercice 1

On considère la combustion d'une particule sphérique de carbone pur dans l'air :

$$\mathbf{C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}}$$

La particule conserve son volume externe constant (formation d'une couche de cendres). Le modèle du cœur rétrécissant (SCM) s'applique.

Données:

- $R_0 = 0{,}5 \times 10^{-3}$ m
- $\rho_m = 125000$ mol/m^3
- $C_e = 8{,}6$ mol/m^3
- $k_D = 2$ m/s
- $D_e = 10^{-6}$ m^2/s
- $k_s = 2 \times 10^{-3}$ m/s
- $\nu = 1$

Questions:

1. Calculer les temps caractéristiques de conversion complète $\boldsymbol{\tau_{ext}}$, $\boldsymbol{\tau_{diff}}$ et $\boldsymbol{\tau_{chim}}$ pour les trois régimes limitants purs (utiliser les relations du cours).
2. Comparer les trois temps caractéristiques obtenus et identifier l'étape qui contrôle la vitesse globale de la réaction. Justifier votre réponse.
3. Déterminer le temps $\boldsymbol{t}$ nécessaire pour atteindre un taux de conversion de $\boldsymbol{X_B = 0,5}$ en régime mixte (utiliser l'équation du cours).
4. Si la température du réacteur diminue, la constante cinétique $\boldsymbol{k_s}$ chute à $\mathbf{10^{-4}}$ **m/s**. Recalculer le nouveau τ_{chim} et le nouveau temps t pour $\boldsymbol{X_B = 0,5}$. Commenter l'effet de la température sur le choix du régime limitant.

Exercice 2

Le grillage des concentrés de zinc est une étape clé dans la métallurgie extractive. La réaction de transformation du sulfure de zinc en oxyde de zinc s'écrit :

$$\mathbf{2\,ZnS_{(s)} + 3\,O_{2(g)} \rightarrow 2\,ZnO_{(s)} + 2\,SO_{2(g)}}$$

TD4 : Réacteurs Fluide-Solide Non Catalytiques

Les particules solides sont sphériques et conservent leur taille initiale grâce à la formation d'une couche poreuse d'oxyde de zinc (ZnO). Le modèle du cœur rétrécissant (**SCM**) est applicable.

Données:

- $R_0 = 4 \times 10^{-3}$ m
- $\rho_m = 40000$ mol/m^3
- $C_e = 10$ mol/m^3
- $k_D = 0{,}02$ m/s
- $D_e = 10^{-5}$ m^2/s
- $k_s = 0{,}05$ m/s
- $\nu = \frac{2}{3}$

Questions:

5. Calculer les temps caractéristiques $\boldsymbol{\tau_{ext}}$, $\boldsymbol{\tau_{diff}}$ et $\boldsymbol{\tau_{chim}}$. Vérifier que les résultats sont bien :

$$\boldsymbol{\tau_{ext} = 400\,s} \quad ; \quad \boldsymbol{\tau_{diff} = 1600\,s} \quad ; \quad \boldsymbol{\tau_{chim} = 480\,s}$$

6. On remplace les particules de $R_0 = 4$ mm par des particules plus fines de rayon $R_0 = 1$ mm, toutes les autres données restant inchangées.
   a. Recalculer les nouveaux temps caractéristiques $\boldsymbol{\tau_{ext}}$, $\boldsymbol{\tau_{diff}}$ et $\boldsymbol{\tau_{chim}}$.
   b. En déduire le nouveau régime limitant.
   c. Calculer le temps de conversion complète τ_{total} en régime mixte pour ces nouvelles particules.
7. À partir de vos résultats, expliquer l'intérêt industriel de réduire la taille des particules solides dans les réacteurs fluide-solide. Quel est l'effet sur la productivité du réacteur ?

Solution TD4 : Réacteurs Fluide-Solide Non Catalytiques

Corrigé Exercice N°01

1. Calcul des temps caractéristiques

Pour le régime externe (film fluide) :

$$\tau_{ext} = \frac{\rho_m \cdot R_0}{3 \cdot \nu \cdot k_D \cdot C_e} = \frac{125000 \times (0{,}5 \times 10^{-3})}{3 \times 1 \times 2 \times 8{,}6} = \frac{62{,}5}{51{,}6} \approx 1{,}21\ \text{s}$$

Pour le régime interne (diffusion dans les cendres) :

$$\tau_{diff} = \frac{\rho_m \cdot R_0^2}{6 \cdot \nu \cdot D_e \cdot C_e} = \frac{125000 \times (0{,}5 \times 10^{-3})^2}{6 \times 1 \times 10^{-6} \times 8{,}6} = \frac{0{,}03125}{5{,}16 \times 10^{-5}} \approx 605{,}6\ \text{s}$$

Pour le régime chimique (réaction de surface) :

$$\tau_{chim} = \frac{\rho_m \cdot R_0}{\nu \cdot k_s \cdot C_e} = \frac{125000 \times (0{,}5 \times 10^{-3})}{1 \times (2 \times 10^{-3}) \times 8{,}6} = \frac{62{,}5}{0{,}0172} \approx 3633{,}7\ \text{s}$$

2. Identification du régime limitant

On constate que :

$$\tau_{chim} \gg \tau_{diff} \gg \tau_{ext}$$

$$\mathbf{3633,7\ s \gg 605,6\ s \gg 1,21\ s}$$

Le temps caractéristique chimique est très supérieur aux autres. Par conséquent, la **réaction chimique de surface** constitue l'étape limitante de la vitesse globale de la réaction. La résistance chimique contrôle la cinétique du procédé.

3. Temps pour $X_B = 0{,}5$ en régime mixte

L'équation du régime mixte est :

$$t = \tau_{ext} \cdot X_B + \tau_{diff} \cdot \left[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)\right] + \tau_{chim} \cdot \left[1 - (1 - X_B)^{1/3}\right]$$

Avec $X_B = 0{,}5$:

$$(1 - X_B) = 0{,}5$$

$$(1 - X_B)^{1/3} = 0{,}5^{1/3} = 0{,}7937$$

$$(1 - X_B)^{2/3} = 0{,}5^{2/3} = 0{,}63$$

Calculons chaque contribution :

Contribution externe :

$$t_{ext} = 1{,}21 \times 0{,}5 = 0{,}605\ \text{s}$$

Contribution interne :

$$t_{diff} = 605{,}6 \times [1 - 3(0{,}63) + 2(0{,}5)] = 605{,}6 \times [1 - 1{,}89 + 1] = 605{,}6 \times 0{,}11$$

$$= 66{,}6\ \text{s}$$

Contribution chimique :

$$t_{chim} = 3633{,}7 \times [1 - 0{,}7937] = 3633{,}7 \times 0{,}2063 = 750{,}2\ \text{s}$$

Temps total :

$$t = 0{,}605 + 66{,}6 + 750{,}2 = 817{,}4\ \text{s}$$

$$\boxed{t \approx 817{,}4\ \text{s} \quad \text{(soit environ 13,6 min)}}$$

4. Effet de la diminution de température

Si $k_s = 10^{-4}$ m/s :

$$\tau_{chim} = \frac{125000 \times (0{,}5 \times 10^{-3})}{1 \times (10^{-4}) \times 8{,}6} = \frac{62{,}5}{0{,}00086} = 72674{,}4\ \text{s}$$

Recalcul de t pour $X_B = 0{,}5$:

$$t = 0{,}605 + 66{,}6 + 72674{,}4 \times 0{,}2063 = 0{,}605 + 66{,}6 + 14993 = 15060{,}2\ \text{s}$$

$$\boxed{t \approx 15060\ \text{s} \quad \text{(soit environ 4,18 h)}}$$

Commentaire :

Une baisse de température provoque une augmentation considérable du temps de réaction (de 13,6 min à 4,18 h). La réaction chimique, qui suit la loi d'Arrhenius, est fortement dépendante de la température. La résistance chimique devient encore plus limitante, ce qui rend le régime chimique encore plus prépondérant. Ce résultat montre l'importance du contrôle de la température dans les réacteurs industriels.

Corrigé Exercice N°02

1. Calcul et vérification des temps caractéristiques

Rappel de la réaction :

$$2ZnS_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2ZnO_{(s)} + 2SO_{2(g)}$$

Calcul du temps externe :

Solution TD4 : Réacteurs Fluide-Solide Non Catalytiques

$$\tau_{ext} = \frac{\rho_m \cdot R_0}{3 \cdot \nu \cdot k_D \cdot C_e} = \frac{40000 \times (4 \times 10^{-3})}{3 \times \frac{2}{3} \times 0{,}02 \times 10} = \frac{160}{0{,}4} = 400\ \text{s}$$

$$\boxed{\tau_{ext} = 400\ \text{s}}$$

Calcul du temps interne :

$$\tau_{diff} = \frac{\rho_m \cdot R_0^2}{6 \cdot \nu \cdot D_e \cdot C_e} = \frac{40000 \times (4 \times 10^{-3})^2}{6 \times \frac{2}{3} \times 10^{-5} \times 10} = \frac{0{,}64}{0{,}0004} = 1600\ \text{s}$$

$$\boxed{\tau_{diff} = 1600\ \text{s}}$$

Calcul du temps chimique :

$$\tau_{chim} = \frac{\rho_m \cdot R_0}{\nu \cdot k_s \cdot C_e} = \frac{40000 \times (4 \times 10^{-3})}{\frac{2}{3} \times 0{,}05 \times 10} = \frac{160}{0{,}3333} = 480\ \text{s}$$

$$\boxed{\tau_{chim} = 480\ \text{s}}$$

Les valeurs sont bien vérifiées.

Diagnostic du régime limitant :

$$\tau_{diff} = 1600\ \text{s} > \tau_{chim} = 480\ \text{s} > \tau_{ext} = 400\ \text{s}$$

La **diffusion dans la couche de cendres** est l'étape limitante.

2. Effet de la réduction de la taille ($R_0 = 1\ \text{mm} = 10^{-3}\ \text{m}$)

Avec $R_0 = 10^{-3}$ m :

$$\tau_{ext} = \frac{40000 \times 10^{-3}}{3 \times \frac{2}{3} \times 0{,}02 \times 10} = \frac{40}{0{,}4} = 100\ \text{s}$$

$$\tau_{diff} = \frac{40000 \times (10^{-3})^2}{6 \times \frac{2}{3} \times 10^{-5} \times 10} = \frac{0{,}04}{0{,}0004} = 100\ \text{s}$$

$$\tau_{chim} = \frac{40000 \times 10^{-3}}{\frac{2}{3} \times 0{,}05 \times 10} = \frac{40}{0{,}3333} = 120\ \text{s}$$

Les nouveaux temps :

$$\boxed{\tau_{ext} = 100\ \text{s} \quad ; \quad \tau_{diff} = 100\ \text{s} \quad ; \quad \tau_{chim} = 120\ \text{s}}$$

Nouveau régime limitant :

Les trois temps sont du même ordre de grandeur (100 à 120 s). Aucune résistance ne domine nettement. Le système opère en **régime mixte**.

Régime mixte

Temps de conversion complète :

$$\tau_{total} = \tau_{ext} + \tau_{diff} + \tau_{chim} = 100 + 100 + 120 = 320\,\text{s}$$

$\tau_{total} = 320\,\text{s}$ (soit environ 5,33 min)

3. Intérêt industriel de la réduction de la taille des particules

- Avec $R_0 = 4\,\text{mm}$: $\tau_{total} = 400 + 1600 + 480 = 2480\,\text{s}$ (environ **41,33 min**).
- Avec $R_0 = 1\,\text{mm}$: $\tau_{total} = 320\,\text{s}$ (environ **5,33 min**).

La réduction de la taille des particules de 4 mm à 1 mm a permis de diviser le temps de conversion complète par environ **7,75**.

Conclusion :

La diminution de la taille des particules solides présente un intérêt industriel majeur :

- Elle réduit considérablement le temps de réaction.
- Elle augmente la surface spécifique disponible pour l'échange de matière.
- Elle améliore la productivité du réacteur (débit de traitement plus élevé).
- Elle permet de passer d'un régime limité par la diffusion interne à un régime mixte, moins contraignant.

C'est pourquoi les procédés industriels utilisent des broyeurs et des lits fluidisés pour réduire la taille des solides et optimiser la conversion.

Bibliographies

1. **LEVENSPIEL, Octave.** *Chemical Reaction Engineering*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, 1999.
2. **FROMENT, Gilbert F., BISCHOFF, Kenneth B., and De WILDE, Juray.** *Chemical Reactor Analysis and Design*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2011.
3. **VILLERMAUX, Jacques.** *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*, Ed. Tec & Doc - Lavoisier, Paris, 1993.
4. **ROUSTAN, Michel.** *Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux*, Ed. Tec & Doc - Lavoisier, Paris, 2003.
5. **SCHWEICH, Daniel.** *Génie de la réaction chimique*, Traité de génie des procédés, Ed. Tec & Doc - Lavoisier, Paris, 2001.
6. **TRAMBOUZE, Pierre, and EUZEN, Jean-Paul.** *Les réacteurs chimiques : de la conception à la mise en œuvre*, Ed. Technip, Paris, 2002.
7. **VAN KREVELEN, D. W., and HOFTIJZER, P. J.** *Kinetics of gas-liquid reactions. Part I: General theory*, Recueils Trav. Chim. Pays-Bas, 67, 563, 1948.
8. **LEWIS, W. K., and WHITMAN, W. G.** *Principles of Gas Absorption*, Industrial & Engineering Chemistry, 16 (12), 1215-1220, 1924.
9. **LIETO, Joseph.** *Le génie chimique à l'usage des chimistes*, Ed. Lavoisier, Paris, 2004.
10. **FOGLER, H. Scott.** *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 4th Edition, Library of Congress, 2006.