

I. Transferts dans les contacteurs polyphasiques

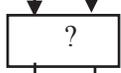
De nombreux contacteurs polyphasiques sont conçus pour permettre le transfert de molécules d'une phase vers l'autre. L'objectif de l'opération peut être la séparation de mélanges homogènes par distillation, absorption ou adsorption, ou la mise en œuvre d'une réaction qui nécessite la présence de plusieurs phases, réaction entre un gaz et un liquide ou catalyse hétérogène. Quel que soit l'objectif visé, la compréhension des caractéristiques de transfert est essentielle dans la modélisation de l'opération. L'analyse des transferts dans les procédés est complexe et a fait l'objet d'ouvrages pédagogiques et encyclopédiques dédiés (2), (5), (13), (14). L'estimation des flux transférés au sein des contacteurs polyphasiques est effectuée par une méthodologie nécessitant la prise en considération de plusieurs échelles spatiales. Ce chapitre décrit de façon aussi générique que possible la méthodologie mise en œuvre afin d'établir un lien entre les phénomènes moléculaires, les caractéristiques microscopiques et les performances macroscopiques d'un contacteur polyphasique. Il convient de garder en mémoire que chaque type de contacteur présente des particularités, nécessitant parfois des adaptations de la démarche.

I.1 Les trois échelles caractéristiques du transfert

La principale résistance au transfert au sein des contacteurs polyphasiques est fréquemment localisée au voisinage des interfaces séparant les phases. Ceci est lié d'une part au fait que les phases sont généralement bien mélangées par des phénomènes de turbulence, et d'autre part à la nature particulière des inclusions, gouttes ou bulles, limitant la valeur de l'aire interfaciale. En effet, la taille caractéristique d'une inclusion est typiquement de l'ordre du millimètre, conduisant à des aires interfaciales spécifiques comprises entre cent et mille mètres carrés d'interface par mètre cube de contacteur. L'échelle spatiale de l'inclusion particulière et des couches limites qu'elle engendre est fondamentale dans l'estimation des transferts en milieu polyphasique. Toutefois, la prise en considération de l'échelle moléculaire et de l'échelle macroscopique sont tout aussi nécessaires. Les spécificités des trois échelles caractéristiques sont présentées et commentées dans le Tableau I-1. Elles peuvent être résumées comme suit.

- i. L'échelle dite moléculaire est l'échelle à laquelle sont estimées les propriétés physicochimiques des fluides, masse volumique, capacité calorifique, viscosité et les propriétés de transfert moléculaire, diffusivité thermique et matérielle. L'estimation des propriétés physicochimiques est effectuée en combinant des considérations théoriques et une approche corrélative. C'est à l'échelle moléculaire que l'on estime les caractéristiques d'équilibre à l'interface des phases, grandeur essentielle dans l'estimation du transfert. Les caractéristiques physicochimiques et d'équilibre sont généralement liées aux lois thermodynamiques.

Tableau I-1 : Échelles caractéristiques de transfert dans un contacteur polyphasique

Échelle →	Moléculaire	Microscopique	Macroscopique
OBJET D'ÉTUDE	Milieu considéré homogène, équilibre à l'interface	Inclusion particulaire, gradients au voisinage d'une interface	Contacteur, réacteur ou étage d'un appareillage
DIMENSION (m)	$10^{-10} - 10^{-8}$	$10^{-5} - 10^{-3}$	1 - 10
REPRÉSENTATION SCHEMATIQUE DE L'ÉCHELLE DE TRANSFERT	Libre parcours des molécules de l'espèce désignée par A au sein d'une phase 	Évolution de concentration et de température au voisinage de l'interface de l'inclusion 	Évolution de concentration et de température à l'échelle du contacteur $T_{L-0}, C_{AL-0}, T_{G-0}, C_{AG-0}$  $T_{L-Z}, C_{AL-Z}, T_{G-Z}, C_{AG-Z}$
GRANDEURS DIMENSIONNELLES CARACTÉRISANT LE TRANSFERT	Diffusivités moléculaires : μ_j, D_{Aj}, λ_j Coefficients de diffusion effectifs (en catalyse hétérogène) : D_{A-eff}, λ_{eff} Coefficients de partage : He_A, m_A Fonction de la nature du fluide, de la température et de la pression.	Coefficients de transfert convectif partiels ou globaux : k_{Aj}, h_j, K_{Aj} Fonction des diffusivités moléculaires et des gradients de vitesse au voisinage de l'interface.	Flux de transfert globaux volumiques, coefficients de dispersion axiale, débits des phases : $K_{Aj}a_{LG}, D_{eff-ax-j}$ \dot{V}_L, \dot{V}_G Fonction des coefficients de transfert convectif, de la surface interfaciale, des débits des phases et des caractéristiques de dispersion des phases.
NOMBRES ADIMENSIONNELS ASSOCIÉS	Nombres de Schmidt, Prandtl et Lewis : Sc_{Aj}, Pr_j, Le_j	Nombres de Sherwood, Nusselt et Reynolds : Sh_{Aj}, Nu_j, Re_j	Rapport d'extraction, λ Efficacités, E_{T-j}, η_j Nombres d'unités de transfert et de Péclet : $NUT_{OG}, NUT_{OL}, Pe_{m-ax-j-Z}$
GRANDEURS DE TRANSFERT Estimées par approche théorique ou corrélative	Diffusivités moléculaires et constantes d'équilibre	Coefficients de transfert convectif	Caractéristiques de dispersion, et caractéristiques globales de transfert
REMARQUE	L'indice j , (L ou G), indique la nature de la phase, gaz ou liquide		

- ii. L'échelle dite microscopique est l'échelle des inclusions particulières d'une part et des épaisseurs des couches limites formées au voisinage des interfaces d'autre part. L'échelle microscopique donne accès, connaissant les propriétés physicochimiques des fluides ainsi que les caractéristiques hydrodynamiques locales, à l'estimation des coefficients de transfert de matière et de chaleur aux interfaces. L'estimation des coefficients de transfert est, dans la majorité des cas, effectuée en adoptant une approche corrélative.
- iii. L'échelle dite macroscopique est enfin l'échelle qui tient compte de l'appareillage dans son ensemble. La modélisation à cette échelle permet, connaissant les coefficients de transfert de matière et de chaleur ainsi que les aires interfaciales, d'accéder aux flux globaux de transfert dans le contacteur. Pour ce faire, il convient de décrire les caractéristiques d'uniformité du système étudié par des modèles dédiés, dont la complexité peut être extrêmement variable : réacteur parfaitement agité, réacteur piston avec ou sans dispersion axiale, réacteurs agités multiples avec échanges et courts-circuits.

I.2 Échelle moléculaire : grandeurs de transfert et d'équilibre

I.2.1 Propriétés physiques et propriétés moléculaire de transport, généralités

On peut distinguer les propriétés physiques, comme la masse volumique et la capacité calorifique des propriétés de transport ou diffusivités moléculaires, comme la viscosité dynamique, la conductivité thermique et la diffusivité matérielle.

La prédiction des propriétés physiques et des diffusivités moléculaires est difficile, même lorsqu'il s'agit de corps purs, car les interactions entre les molécules peuvent être complexes. De nombreuses approches théoriques et empiriques permettant leur estimation sont décrites dans des ouvrages de référence (2), (14), (15), (16). Les logiciels de simulation utilisent des bases de données, regroupant les propriétés des corps purs, dont l'évolution avec la température et la pression a été régressée. La base de données de référence dans ce domaine est celle développée par le Design Institute for Physical Properties (DIPPR) de l'AICHE (American Institute of Chemical Engineers). L'estimation des propriétés physiques et des diffusivités moléculaires est encore plus difficile pour des mélanges homogènes. Des règles de mélange, souvent empiriques et spécifiques à la propriété, ont été proposées et sont programmées dans les logiciels de simulation.

Dans ce chapitre, le mode d'estimation des différentes propriétés est illustré par des exemples. Bien entendu, ces exemples ne sauraient représenter ni la variété ni la complexité des méthodologies d'estimation des grandeurs physiques décrites dans la littérature scientifique. Malgré la complexité, quelques caractéristiques globales peuvent être mentionnées. Pour ce faire, l'ordre de grandeur des principales propriétés des gaz et des liquides est consigné dans le Tableau I-2. Les nombres adimensionnels associés, nombres de Schmidt, Prandtl et Lewis, sont également définis et leur ordre de grandeur est spécifié.

Tableau I-2 : Ordres de grandeur des propriétés physicochimiques et moléculaires

Grandeur ou paramètre	Symbole ou définition	Ordre de grandeur			Remarques
		Gaz ; $j = G$	Liquide ; $j = L$	Rapport G / L	
MASSE VOLUMIQUE	ρ_j	0,5 – 5 kg m ⁻³	500 – 1000 kg m ⁻³	5 10 ⁻⁴ – 10 ⁻²	Variable avec P et T pour les gaz ; peu variable pour les liquides.
CAPACITÉ CALORIFIQUE MASSIQUE	c_{pj}	800 – 1500 (H ₂ : 10 ⁴) J kg ⁻¹ K ⁻¹	2000 (H ₂ O : 4180) J kg ⁻¹ K ⁻¹	0,2 – 0,75	Peu variable ; valeurs proches pour les gaz et les liquides sauf H ₂
VISCOSITÉ DYNAMIQUE	μ_j	10 ⁻⁵ – 5 10 ⁻⁵ Pa s	10 ⁻⁴ – 10 ⁻² Pa s	10 ⁻³ – 10 ⁻²	Variation avec T : augmentation pour les gaz, diminution pour les liquides.
VISCOSITÉ CINÉMATIQUE	$\nu_j = \frac{\mu_j}{\rho_j}$	5 10 ⁻⁶ – 5 10 ⁻⁵ m ² s ⁻¹	5 10 ⁻⁷ – 5 10 ⁻⁵ m ² s ⁻¹	5 – 50	Variable avec P et T pour les gaz ; variable avec T pour les liquides.
CONDUCTIVITÉ THERMIQUE	λ_j	0,01 – 0,04 W m ⁻¹ K ⁻¹	0,1 – 0,2 (H ₂ O : 0,6) W m ⁻¹ K ⁻¹	0,01 – 0,2	Peu variable ; plus faible pour un gaz que pour un liquide.
DIFFUSIVITÉ THERMIQUE	$\alpha_j = \frac{\lambda_j}{\rho_j c_{pj}}$	5 10 ⁻⁶ – 5 10 ⁻⁵ m ² s ⁻¹	10 ⁻⁷ – 1,5 10 ⁻⁷ m ² s ⁻¹	30 – 300	Très peu variable pour des liquides ; variable pour les gaz avec P et T .
DIFFUSIVITÉ MATÉRIELLE D'UN COMPOSÉ A	D_{Aj}	5 10 ⁻⁶ – 5 10 ⁻⁵ m ² s ⁻¹	2 10 ⁻¹⁰ – 5 10 ⁻⁸ m ² s ⁻¹	10 ³ – 10 ⁵	Variable avec T et P ; plus élevé pour les gaz que pour les liquides.
NOMBRE DE SCHMIDT D'UN COMPOSÉ A	$Sc_{Aj} = \frac{\nu_j}{D_{Aj}}$	0,5 – 2	10 ² – 10 ⁴	10 ⁻⁴ – 10 ⁻²	Élevé pour des liquides ; proche de l'unité pour les gaz.
NOMBRE DE PRANDTL	$Pr_j = \frac{\nu_j}{\alpha_j}$	0,5 – 2	3 – 15	0,015 – 1	Peu élevé pour des liquides ; proche de l'unité pour les gaz.
NOMBRE DE LEWIS D'UN COMPOSÉ A	$Le_{Aj} = \frac{\alpha_j}{D_{Aj}}$	0,5 – 2	30 – 300	10 ⁻³ – 0,1	Assez élevé pour les liquides ; proche de l'unité pour les gaz.

I.2.1.1 COMPARAISON DES DIFFUSIVITÉS MOLÉCULAIRES

Les gaz transmettent les trois extensités, matière, chaleur et quantité de mouvement par un même mécanisme, décrit en première approximation par la théorie cinétique des gaz, et donc dans les mêmes proportions, ce qui implique que les diffusivités correspondantes sont du même ordre de grandeur : $\nu_G \cong \alpha_G \cong D_{AG}$. Ceci conduit à des valeurs des nombres de Schmidt, de Prandtl et de Lewis de l'ordre de l'unité : $Sc_{AG} \cong Pr_G \cong Le_{AG} \cong 1$. La valeur de ces nombres est indépendante de la pression et varie peu avec la température.

On observe des différences importantes dans le mécanisme de transfert des extensités au sein d'un liquide et les diffusivités moléculaires sont donc très différentes les unes des autres : $\nu_L > \alpha_L \gg D_{AL}$. Ceci conduit à des valeurs des nombres de Schmidt, Lewis et Prandtl très différentes de l'unité : $Sc_{AL} \gg Le_{AL} > Pr_L > 1$.

Le coefficient de diffusion matériel dépend de la taille de la molécule à transférer, les petites molécules diffusant plus rapidement. Pour des petites molécules à température ambiante dans l'eau, le nombre de Schmidt est d'environ mille. Ce nombre décroît fortement avec la température, dont l'augmentation induit à la fois une diminution de la viscosité et une augmentation de la diffusivité matérielle.

I.2.1.2 COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS DES GAZ ET DES LIQUIDES

Plusieurs observations peuvent être faites, permettant de mieux comprendre les caractéristiques des systèmes polyphasiques.

- i. Les liquides sont environ mille fois plus denses que les gaz. De ce fait, l'inertie des écoulements gaz-liquide est principalement liée à l'écoulement de la phase liquide.
- ii. Les capacités calorifiques massiques des gaz et des liquides ont des ordres de grandeur comparables alors que les capacités calorifiques volumiques des liquides sont environ mille fois plus élevées que celles des gaz. De ce fait, la chaleur est absorbée ou évacuée, dans un mélange polyphasique, par la phase liquide.
- iii. La conductivité thermique des gaz est environ dix fois plus faible que celle des liquides. De ce fait, lors du transfert de chaleur entre phases, les gradients interfaciaux sont beaucoup plus prononcés côté gaz.
- iv. Enfin, dans les conditions typiques, la diffusivité de la matière au sein d'un gaz est entre 10^3 et 10^4 fois plus élevée que celle observée au sein d'un liquide. De ce fait, en l'absence de réaction chimique, les gradients matériels sont fréquemment observés côté liquide, plus rarement côté gaz.

I.2.2 Masse volumique

La masse volumique, dont la définition et certaines méthodes d'estimation sont présentées dans le Tableau I-3, quantifie la masse d'un fluide contenue dans un volume unitaire. Elle peut être exprimée par le rapport entre la masse molaire et le volume molaire du fluide. La masse volumique est généralement désignée ρ . Sa valeur, est fonction de la température et, notamment pour les gaz, de la pression. Dans le système international elle est exprimée en kilogramme par mètre cube.

Tableau I-3 : Définition, estimation et corrélation de la masse volumique

Grandeur	Expression et exemples
DÉFINITION DE LA MASSE VOLUMIQUE D'UN FLUIDE D'INDICE j	$\rho_j = \frac{M_j}{V_j} = \frac{M_{mol}}{V_{mol-j}}, \text{ kg m}^{-3}$ M_j Masse, kg ; V_j Volume, m ³ M_{mol} Masse molaire, kg mol ⁻¹ ; V_{mol-j} Volume molaire, m ³ mol ⁻¹
MASSE VOLUMIQUE D'UN GAZ	$\rho_G = \frac{M_{mol}P}{ZRT}$ Z Facteur de compressibilité, - N.B. : Pour un gaz parfait ($T > T_{critiques}$, $P < 10$ bar) on a $Z = 1$.
CORRÉLATION DE LA MASSE VOLUMIQUE DE L'EAU LIQUIDE (BANQUE DE DONNÉES DIPPR)	$\rho_L = \frac{A}{B^{1+(1-T/C)^D}}, \text{ kg m}^{-3} ; \quad T \text{ en K} \quad 273 < T < 648, \text{ K}$ pour $P_{vap} < 1$ bar : $P = 1$ bar ; pour $P_{vap} > 1$ bar : $P = P_{vap}$ $A = 0,14395$; $B = 0,0112$; $C = 649,727$; $D = 0,05107$ $T = 273$ K : $\rho_L = 1014,4$ kg m ⁻³ ; $T = 293$ K : $\rho_L = 1002,1$ kg m ⁻³ $T = 353$ K : $\rho_L = 962,0$ kg m ⁻³ ; $T = 373$ K : $\rho_L = 947,4$ kg m ⁻³
MASSE VOLUMIQUE DE SOLVANTS ORGANIQUES	$T = 20$ °C ; $P = 1$ bar ; ρ_L en kg m ⁻³ Acide acétique : 1049 Acétone : 790 Éthanol : 789 Isopropanol : 786 Méthanol : 792 Octane : 700
MÉLANGES IDÉAUX EN FONCTION DES TITRES VOLUMIQUES, MOLAIRES OU MASSIQUES N.B. : Absence de volume molaire d'excès.	$\rho_{mél} = \frac{\sum M_i}{\sum V_i} = \frac{\sum \rho_i V_i}{V_{total}} = \sum \rho_i x_{i-vol} ; \quad \rho_{mél} = \frac{M_{mol-mél}}{\sum \frac{M_{mol-i}}{\rho_i} x_{i-mol}}$ $\rho_{mél} = \frac{M_{tot}}{\sum \frac{M_i}{\rho_i}} = \frac{1}{\sum \frac{x_{i-mass}}{\rho_i}} ; \quad M_{mol-mél} = \sum x_{i-mol} M_{mol-i}$ x_{i-vol} ; x_{i-mol} ; x_{i-mass} Titres volumiques, molaires et massiques N.B. : Pour un gaz parfait on a $x_{i-vol} = x_{i-mol}$ et $\rho_{G-mél} = \frac{M_{mol-mél}P}{RT}$

Il ne faut pas confondre masse volumique et densité. La densité, qui est sans dimension, est définie par le rapport de la masse volumique d'un corps à la masse volumique d'un corps de référence. Pour les liquides, le corps de référence est l'eau pure à 4 °C, correspondant à une masse volumique de 10^3 kg m^{-3} . Dans le cas de gaz ou de vapeur, le corps de référence est l'air à la même température et sous la même pression que le gaz ou la vapeur considérée. Des exemples de corrélation et de valeurs de la masse volumique de corps purs sont reportés dans le Tableau I-3. Le mode d'estimation de la masse volumique d'un mélange idéal est explicité. Les relations peuvent être commentées comme suit.

- i. La masse volumique des gaz et des vapeurs est estimée par des modèles thermodynamiques : loi des gaz parfaits ou de gaz réels.
- ii. Pour les liquides, afin d'atteindre une bonne précision, on utilise des corrélations.
- iii. La masse volumique de nombreux liquides à température ambiante est comprise entre 700 et 1200 kg m^{-3} . Elle dépend très peu de la pression.
- iv. Dans beaucoup de cas pratiques, la masse volumique des gaz est deux à trois ordres de grandeurs plus faible que celle des liquides.
- v. La masse volumique des mélanges liquides idéaux peut être exprimée en fonction des masses volumiques et des masses molaires des corps purs, pondérées par les titres volumiques, massiques ou molaires.

I.2.3 Capacité calorifique massique

La capacité calorifique massique est l'énergie qu'il faut apporter à une masse unitaire d'un corps pour augmenter sa température d'un Kelvin. C'est une caractéristique thermodynamique du fluide, qui s'exprime dans le système international en $\text{J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$.

Étant donné que l'on opère en général à pression quasi constante, c'est la capacité calorifique massique isobare, désignée par c_p qui est communément utilisée dans l'établissement des bilans de chaleur. Différents éléments caractérisant la capacité calorifique massique et molaire des corps purs et des mélanges sont rassemblés dans le Tableau I-4. Ces éléments peuvent être commentés comme suit.

- i. La capacité calorifique est définie par la variation de l'enthalpie du système avec la température.
- ii. La plupart des corrélations proposées dans la littérature permettent d'estimer la capacité calorifique molaire.
- iii. Pour les gaz parfaits, la capacité calorifique molaire est uniquement fonction du nombre d'atomes dont sont constituées les molécules.
- iv. La capacité calorifique massique de nombreux liquides organiques est d'environ $2000 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, celle de leurs vapeurs est environ deux fois plus faible. La capacité

calorifique massique de l'eau, liquide et vapeur, est environ deux fois plus élevée que celle des composés organiques.

- v. La capacité calorifique massique varie lentement avec la température.
- vi. La capacité calorifique massique des mélanges peut être estimée en pondérant les capacités calorifiques massiques des corps purs par leurs titres massiques.

Tableau I-4 : Définition, estimation et corrélation de la capacité calorifique

Grandeur	Expression et exemple
DÉFINITION DE LA CAPACITÉ CALORIFIQUE MOLAIRE ISOBARE D'UN FLUIDE D'INDICE j	$c_{Pj-mol} = \left(\frac{\partial H_{mol-j}}{\partial T} \right)_P, \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ H_{mol-j} Enthalpie molaire, J mol ⁻¹
CAPACITÉ CALORIFIQUE MASSIQUE ISOBARE	$c_{Pj-mass} = c_{Pj} = \frac{c_{Pj-mol}}{M_{mol-j}}, \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
CAPACITÉ CALORIFIQUE MOLAIRE DE GAZ DIATOMIQUES	$c_{PG-mol} = \frac{7}{2} R$ N.B. : Pour un gaz parfait.
CORRÉLATION DE LA CAPACITÉ CALORIFIQUE MOLAIRE DE L'EAU LIQUIDE	$c_{PL-mol} = 72,43 + 0,0104 \times T$ T en K ; $278 < T < 418$; c_{PL-mol} en J mol ⁻¹ K ⁻¹
CORRÉLATION DE LA CAPACITÉ CALORIFIQUE MOLAIRE DE L'EAU VAPEUR (15)	$c_{PG-mol} = 33,6 + 0,01924 \times T$ $+ 1,055 \times 10^{-5} T^2 - 3,596 \times 10^{-9} T^3$ T en K ; c_{PG-mol} en J mol ⁻¹ K ⁻¹
CAPACITÉ CALORIFIQUE MASSIQUE DE QUELQUES COMPOSÉS PURS À L'ÉTAT LIQUIDE ET VAPEUR	$T = 298 \text{ K}$; c_{Pj} en J kg ⁻¹ K ⁻¹ État / Composé Acide acétique Éthanol Eau Liquide ($P : 1 \text{ bar}$) 2072 2431 4188 Vapeur ($P : \text{saturante}$) 1107 1422 1867
CAPACITÉ CALORIFIQUE MASSIQUE DE MÉLANGES INDICES : j phase ; i composé	$c_{pj-mol} = \sum c_{Pj-mol-i} x_{i-mol}$ $c_{pj-mass} = c_{pj} = \sum c_{Pj-i} x_{i-mass}$

I.2.4 Viscosité dynamique

La viscosité, qui traduit le frottement d'un fluide sur lui-même, se manifeste chaque fois que les couches voisines d'un même fluide sont en mouvement relatif, c'est-à-dire lorsqu'il s'établit un gradient de vitesse. La force de frottement peut être figurée par l'énergie par unité de longueur nécessaire pour déplacer un objet qui frotte sur un autre. La viscosité peut être considérée comme le frottement interne qui résulte du glissement d'une couche