

UNIVERSITÉ D'ALGER

8/73

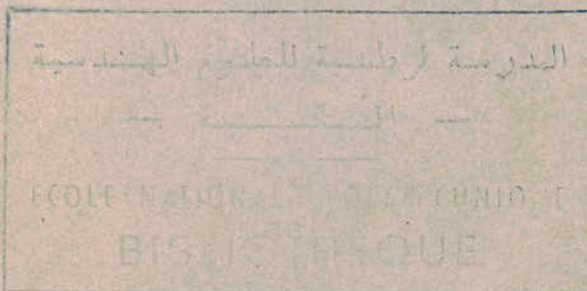
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

1er

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ÉTUDES

*Étude de l'absorbant
à film tombant*



Proposé par:
G. COGNET

Étudié par
A. ZEROUKI

TRANSFERT DE MATIERE AVEC ET SAN S REACTION CHIMIQUE

SUR UN FILM TOMBANT EN ECOULEMENT

LAMINAIRE

A . INTRODUCTION

Le transfert de matière d'une phase à une autre occupe une grande place dans l'industrie chimique.

Notre étude s'inscrit dans le cadre d'une contribution à une meilleure connaissance du phénomène de transfert de matière par absorption.

A.I DIFFUSION.

Quand des particules sont réparties inégalement dans un système d'une ou plusieurs phases, elles se meuvent pour éliminer cette différence de concentration:

"on dit qu'elles diffusent."

I.a. Hypothèses de base de la théorie mathématique.

FICK(1855) proposa pour la diffusion une loi identique à celle de FOURRIER pour la conduction de chaleur.

"Le nombre de particules diffusant à travers un plan parallèle à la surface et situé à la profondeur x est proportionnel au gradient de la substance diffusante en cet endroit."

$$Q(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$$

De même que la vitesse de variation de concentration entre deux plans parallèles situés respectivement à la distance x et $x+dx$ de la surface s'exprime:

$$\frac{\partial C}{\partial t}(x, t) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right)$$

Généralement D est constant
 D : coefficient de diffusion

Et on peut alors écrire:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial C}{\partial x}$$

I.b. Coefficient de diffusion des gaz

Selon la théorie cinétique des gaz "un gaz est constitué par un très grand nombre de molécules individuelles en mouvement. Ces molécules se meuvent au hasard et entrent en fréquente collision les unes contre les autres.

Les vitesses de ces molécules varient donc continuellement de direction et d'intensité.

Hottel (1949) relie ces déplacements au hasard au phénomène de diffusion.

Posons λ : libre parcours moyen dans la direction z (Distance moyenne parcourue par une molécule avant d'entrer en collision avec une autre)

Posons u : vitesse moyenne de déplacement des molécules.

Seulement la moitié des molécules de gauche traversent le plan PQ sans entrer en collision. L'autre moitié reviennent vers la gauche après collision.

Aussi le nombre total de composant A traversant PQ de gauche à droite est :

$$\frac{\lambda}{2} S \left(C - \frac{\lambda}{2} \frac{dC}{dz} \right)$$

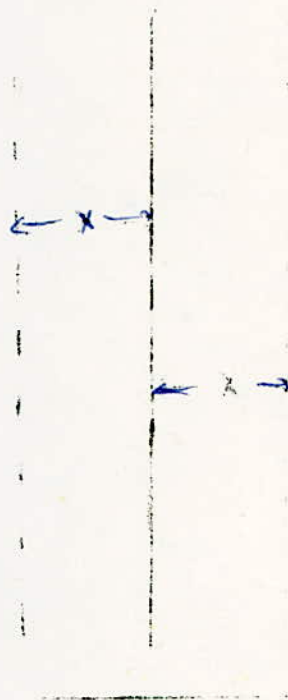
C: concentration de A en PQ.

De même pour les molécules de A passant de droite à gauche. Dans chaque cas le temps nécessaire est $\frac{\lambda}{u}$

Soit en total le nombre de molécules A traversant PQ pendant l'unité de temps :

$$N_{AS} = \frac{\lambda u S}{2} \frac{dC}{dz}$$

Dans le cas d'une diffusion équimoléculaire des composants A et B dans des directions opposées et à T et X_u constants:



$$\begin{aligned} N_a &= -N_b && \text{Le flux de matière résultant de} \\ P_a + P_b &= P && \text{la diffusion.} \end{aligned}$$

Pour un élément de volume de gaz on a

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_a}{\partial t} &= - \frac{\partial N_a}{\partial z} \\ &= \frac{X \cdot u}{2RT} \frac{\partial P_a}{\partial z} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{et } \frac{\partial P_a}{\partial t} &= \frac{X \cdot u}{2} \frac{\partial P_a}{\partial z} \\ &= D \frac{\partial P_a}{\partial z} \end{aligned}$$

On voit ainsi l'origine physique du coefficient de diffusion. Beaucoup d'auteurs ont approfondi ce problème.

Ainsi GILLIAND ET HIRSCHFELDER ont proposé les formules suivantes

$$D = 0,0069 \frac{T^{3/2}}{P(V_a^{1/3} + V_b^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b}}$$

V: volume moléculaire
P: pression totale
M: masse moléculaire

$$D = 1,492 \cdot 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{P \cdot r_{ab}^2 \phi} \sqrt{\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b}}$$

r_{ab} : moyenne arithmétique des rayons des molécules A, B.
 ϕ : fonction de collision de Hirschfelder

I.c. Loi empirique globale.

La résolution extrêmement difficile de la loi de Fick a amené son remplacement par une loi empirique type:

$$N_a = k_1 (C^* - C^0)$$

N_a : Flux spécifique

k_1 : Coefficient global de transfert en phase liquide

$(C^* - C^0)$: Différence de concentration

Dans le cas du phénomène d'absorption:

$$N_a = k_1 S (C^* - C^0)$$

N_a : Quantité de gaz absorbée pendant l'unité de temps.

k_1 : Coefficient global de transfert en phase liquide.

S : Surface d'échange entre le gaz et le liquide

C^* : Concentration du liquide quand il est saturé en solution gazeuse.

C^0 : Concentration moyenne dans la plus grande partie du liquide au cours du temps.

En plus nombreux chercheurs ont mis sur pied des modèles théoriques pour représenter le processus de diffusion.

Ces modèles feront l'objet de la partie suivante.

B . MODELES THEORIQUES REPRESENTANT LE PROCESSUS DE DIFFUSION .

Dans le but de représenter mathématiquement le phénomène de diffusion on se propose d'exposer les différentes théories sur les échanges de matière par absorption .

On étudiera :

Le modèle du double film de LEWIS-WITHMAN .

La théorie de la pénétration de HIGBIE .

La théorie du renouvellement statistique de la surface de DANCKWERTS .

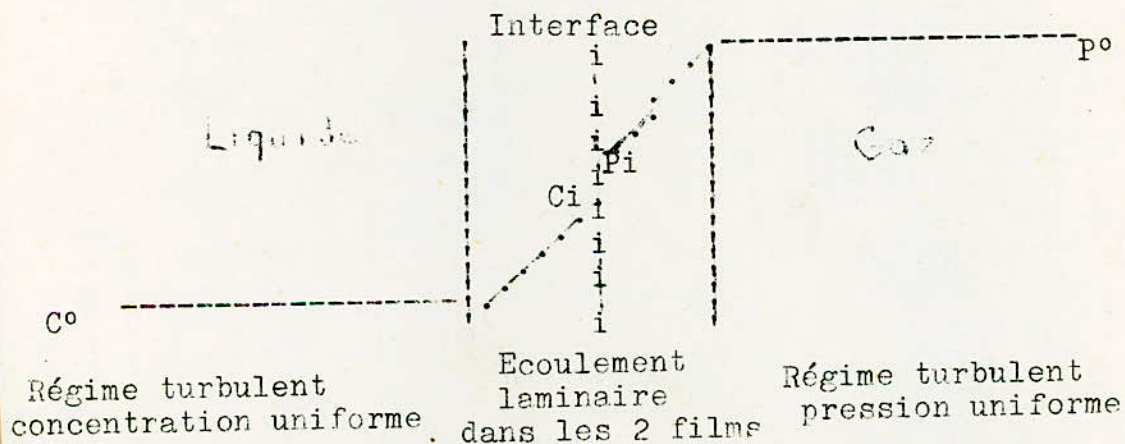
La théorie du film-pénétration de TOOR-MA RCELLO

B . I LE DOUBLE FILM

Ses auteurs ont basé leur modèle sur l'hypothèse fondamentale de l'état stationnaire .

- Diffusion moléculaire dans le double-film.
- Diffusion tourbillonnaire au sein de chaque phase .

I.a Mécanisme schéma .



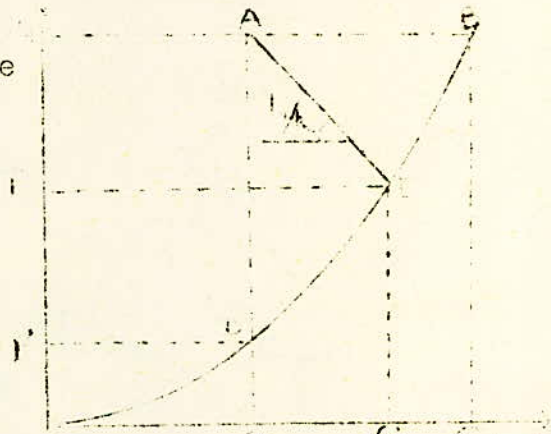
I.b Hypothèses .

Elles sont au nombre de cinq.

- a'. Le transfert par diffusion tourbillonnaire au sein de chaque phase d'où égalisation des concentrations
- b'. Le transfert se fait par diffusion moléculaire au sein de chaque film
- c'. A l'interface l'équilibre thermodynamique est supposé réalisé:
 - Ci: concentration du film liquide en soluté gazeux à la saturation.
- d'. Il n'y pas d'accumulation possible de soluté dans le film: régime permanent.
- e'. Les deux films constituent la totalité de la résistance au processus de diffusion entre les phases.

I.b; Traitement mathématique.

i, o, \wedge : sont les indices correspondant respectivement à l'interface à l'équilibre au sein de chaque phase



On sait que les pressions et les concentrations à l'équilibre sont liées par la loi de Henry:

$$P = H' \cdot C^{\wedge}$$

C^{\wedge} : concentration du liquide quand il est saturé en soluté gazeux. Et lorsque le liquide est en contact avec un gaz de pression P en soluté.

De même qu'on peut écrire :

$$\phi = k_g(p^o - p_i) = k_l(c_i - c^o) = \text{nombre de moles de soluté par unité de surface qui passe du gaz au liquide.}$$

k : coefficient de transfert du film gazeux.
 k_1^{lg} : coefficient de transfert du film liquide.

ϕ est aussi égal à :

$$\phi = K_G(P^o - P^*) = K_L(C^* - C^o)$$

K_L , et K_G sont les coefficients globaux de transfert déterminés en considérant que le phénomène d'échange est situé dans une seule phase.

Dans le cas fréquent de solutions diluées, la courbe d'équilibre est souvent une droite et aussi qui passe par les points I et D (ou I et B)

$$H' = \frac{P_i - P^o}{C_i - C^o} = \frac{P_i - P^o}{C_i - C^o} + \frac{P^o - P^*}{C_i - C^o} = \frac{k_1}{k_g} + \frac{k_1}{K_G}$$

$$\frac{I}{K_G} = \frac{I}{k_g} + \frac{H'}{k_1} \quad \text{et :} \quad \frac{I}{K_L} = \frac{I}{k_1} + \frac{I}{H' \cdot k_g}$$

On définit les résistances au transfert comme les inverses des coefficients de transfert (Conductances) .

$$\frac{I/K_G}{I/k_g} = \frac{k_1 + H' \cdot k_g}{k_1} \quad \text{ou encore:}$$

$$\frac{I/k_g}{I/K_G} = \frac{I}{I + H' \cdot k_g / k_1} \quad \begin{array}{l} \text{Résistance de la phase gazeuse seulement.} \\ \text{Résistance totale en équivalent de phase gazeuse.} \end{array}$$

Si ce rapport est proche de 1 : la phase gazeuse limite le transfert; c'est le cas des gaz très solubles. (H' très petit)

Si H' est très grand $\frac{I}{K_L} \neq \frac{I}{k_1}$: la phase liquide limite le transfert .

Si k_1 et k_g ont la même importance on a affaire à un gaz de solubilité intermédiaire et le processus d'absorption est contrôlé par le double film.

Colburn a introduit la notion d'épaisseur équivalente:

$$\phi = K_L (C^* - C^0)$$

$$\text{où : } K_L = \frac{D}{X_L}$$

D : coefficient de diffusion du soluté gazeux .

X_L : épaisseur du film liquide équivalent .

Nombreux sont les auteurs qui ont conclu à l'insuffisance du double film pour interpréter les résultats expérimentaux.

En effet sur le plan des hypothèses , il est difficile d'admettre que la diffusion moléculaire qui commande le double film ne soit pas perturbée par une diffusion tourbillonnaire existant dans presque tout le milieu réactionnel.

De plus le temps de contact gaz-liquide est si court qu'il est presque impossible que l'on atteigne le régime stationnaire. Aussi R.HIGBIE pense qu'il s'agit de régime transitoire, pendant lequel le soluté gazeux pénètre dans le film liquide.

B.II. THEORIE DE LA PENETRATION (HIGBIE) .

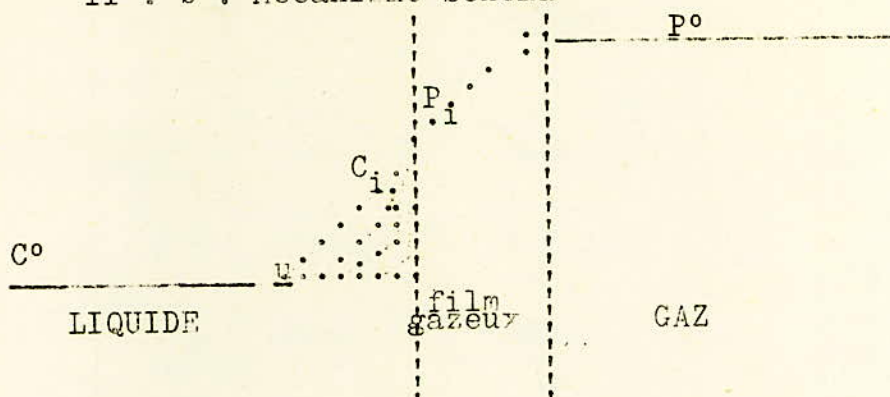
Par suite de l'insuffisance du double film à représenter le mécanisme de diffusion Higbie proposa le modèle suivant:

Le gaz soluble reste en contact avec le liquide sur l'interface pendant le temps θ durant lequel on a pénétration du soluté , et ce suivant les hypothèses suivantes.

II.a Hypothèses de base .

- . La diffusion tourbillonnaire existe au sein de chaque phase . Tous les éléments liquides superficiels sont en contact avec le gaz pendant le même temps de contact θ appelé temps d'exposition .
- Tous les éléments liquides de la surface absorbent le soluté avec la même vitesse qu'une couche liquide immobile et d'épaisseur infinie.
- . La résistance du gaz est nulle.
- . Higbie suppose que la concentration initiale en soluté dans la phase liquide C^0 reste constante au cours du temps.

II . b . Mécanisme schéma



Le processus primaire d'absorption se résume à une pénétration du liquide par les molécules de gaz dissous.

Ce mécanisme ne s'interrompt que lorsque l'on atteint le régime stationnaire .

Higbie conclut à l'existence d'un film liquide immobile pendant un temps θ durant lequel il est en contact avec le gaz.

Les éléments de surface sont alors classés suivant l' "age". L'age d'un élément est le temps pendant lequel il a existé à la surface.

D'où l'introduction d'une fonction de distribution d'age $\phi(t)$.

$\phi(t)$ est constante dans ce cas.

$$\int_0^{\infty} \phi(t) \cdot dt = I_p = \int_0^{\theta} \phi(t) \cdot dt + \int_{\theta}^{\infty} \phi(t) \cdot dt$$

Or : pour $\theta \ll t$ on a $\phi(t) = 0$

$$t \ll \theta : \phi(t) = \frac{I}{\theta}$$

$$\theta \ll t : \phi(t) = 0$$

Posons :

$\phi(t)$: fraction de surface peuplée d'éléments d'age compris entre t et $t+dt$.

$Q(t)$: quantité de gaz absorbée par unité de surface stagnante et au bout du temps t .

N : vitesse moyenne d'absorption par unité de surface d'échange.

On a :

$$N = \int \phi(t) \cdot dQ(t).$$

II.c. Developpement mathématique.

On se propose de résoudre l'équation de Fick compte tenu des conditions initiales et des hypothèses précédemment énumérées.

En un premier temps on cherchera l'expression de K_L

Puis l'expression de N.

Les conditions initiales étant:

$$C = C^0 \quad \text{pour } 0 \leq x \quad \text{et } t=0$$

$$C = C^* \quad \text{pour } x = 0 \quad \forall t \text{ plus grand que zéro}$$

$$C = C^0 \quad \text{pour } x = \infty \quad \forall t \text{ plus grand ou égal à zéro}$$

Et nous cherchons la solution de l'équation:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (I)$$

En posant : $f(x,p)$ = transformée de Laplace de $C(x,t)$
l'équation (I) devient:

$$p \cdot f(x,p) - C^0 = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} f(x,p)$$

Dont la solution est :

$$f(x,p) = \frac{C^0}{p} + \frac{(C^* - C^0)}{p} \exp\left\{ -x \cdot \sqrt{\frac{p}{D}} \right\}$$

Et en revenant à $C(x,t)$

$$C(x,t) = C^0 + (C^* - C^0) \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}$$

On peut alors déterminer la vitesse instantanée d'absorption

$$N = -D \left\{ \frac{\partial C}{\partial x} \right\}_{x=0} \quad \text{d'où : } N = \sqrt{\frac{D}{3 \cdot 14 t}} \cdot (C^* - C^0) \quad (2)$$

et par suite la vitesse moyenne d'absorption est :

$$N = \frac{I}{\theta} \quad N \Delta t = 2(C^{\wedge} - C^{\circ}) \sqrt{\frac{D}{3.14 \cdot \theta}}$$

Par identification avec le double film

$$K_L = 2 \sqrt{\frac{D}{3.14 \theta}}$$

On peut alors calculer $Q(t)$

$$Q(\theta) = 2K_L(C^{\wedge} - C^{\circ})$$

II.d Conclusion

Dans la théorie de Higbie, on a vu que pour qu'un élément superficiel soit changé, il faut qu'il soit exposé pendant un temps θ . Danckwerts suppose qu'il n'y a aucune relation entre le temps d'exposition de l'élément et la probabilité pour qu'il soit mélangé avec le reste du liquide.

Il propose la théorie du renouvellement de surface qui fait l'objet du chapitre suivant.

III. Théorie du renouvellement de surface .

On fait les deux mêmes hypothèses que dans le modèle de Higbie à savoir:

- renouvellement de la surface liquide
- absorption à la même vitesse qu'une couche immobile
- on suppose aussi que la probabilité de remplacement d'un élément de surface est indépendante de son âge.

III.a . Mécanisme d'absorption

On définit une vitesse moyenne de renouvellement égal à s .
Tout groupement de même âge possède quel que soit cet âge une vitesse moyenne de "production de surface": s .

Si on considère la surface formée par les éléments d'âge compris entre $t-dt$ et t . Elle va se diviser en deux parties:

- Une partie donnera les éléments d'âge entre t et $t+dt$.
- L' autre partie est remplacée par des éléments frais

$\phi(t)$ fonction de distribution d'âge
 $\phi(t-dt)dt$: fraction de surface peuplée par les éléments d'âge compris entre $t-dt$ et t

$$\phi(t-dt)dt = \phi(t)dt + sdt.\phi(t-dt)dt$$

Nous aboutissons à l'expression:

$$\frac{d\phi}{\phi} = \frac{d\phi}{\phi} = -s.dt$$

D'où $\phi(t)$

$$\phi(t) = s.exp(-st)$$

III.b Developpement mathématique

Nous savons que :

$$N = \int \phi(t).dQ(t)$$

où dQ est le même que pour Higbie.

$$dQ(t) = \sqrt{\frac{D}{3.14 \cdot \delta}} (C^* - C^0) \cdot dt$$

On trouve pour N

$$N = \sqrt{D \cdot s} (C^* - C^0)$$

On peut imaginer que $\frac{I}{s}$ est la durée de vie moyenne des éléments de surface

$$\frac{I}{s} = t_d \quad t_d \text{ est appelé temps équivalent de diffusion}$$

Et on définit alors :

$$K_L^2 = \frac{D}{t_d}$$

III.C Conclusion.

On a vu que les trois précédentes théories supposaient chacune que le liquide se trouve à la concentration C^0 immédiatement après la couche superficielle (qui peut être un film) et ceci à n'importe quel instant.

En réalité, les éléments ayant réagi à la surface, subissent le phénomène de diffusion en revenant au sein du liquide. Le gaz dissous se répartit également dans toute la masse du liquide; à l'exception de la surface en contact avec le gaz qui est saturée.

Aussi TOOR-MARCELLO rejettent l'hypothèse commune aux précédentes théories (liquide au repos et d'épaisseur infinie et de concentration C^0 fixe)

Ils émettent l'hypothèse que la concentration ne reste constante et égal à C^0 que dans une couche liquide de profondeur L et par suite ce sont les éléments de partie qui renouvelent la surface.

IV . FILM-PENETRATION .

Le gaz dissous pénètre par diffusion turbulente dans un film d'épaisseur L , puis est dispersé dans la masse liquide.

Autrement dit , L est sensiblement égal à l'épaisseur d'un élément macroscopique apporté à la surface par diffusion tourbillonnaire et de concentration C^0 .

Ainsi le film d'épaisseur L est renouvelé périodiquement.

Quant à la répartition de ces éléments TOOR-MARCELLO ne le précisent pas.

IV.a. Hypothèses de base .

Ces hypothèses sont traduites par les conditions initiales suivantes.

$$\left. \begin{array}{l} C = C^0 \text{ pour } x=L \\ C = C_i \text{ pour } x = 0 \end{array} \right\} \forall t.$$

$$C = C^0 \text{ pour } t=0 ; \forall x.$$

IV.c. Developpement mathématique.

Nous allons intégrer l'équation de Fick en tenant compte de ces nouvelles conditions.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (I)$$

Posons : $C' = C - C^0$

$f(x,p)$: transformée de Laplace de $C'(x,t)$

L'équation (I) devient:

$$f'' - \frac{p}{D} f = 0 \quad (I)'$$

Dont la solution est :

$$f(x;p) = \frac{I}{e^{-qL} - e^{qL}} \frac{C_i - C^0}{p} \left(e^{-(L-x)q} - e^{(L-x)q} \right)$$

D'autre part sachant que:

$$C = C_i \text{ pour } x=0 \quad \forall t$$

le flux instantané est

$$N_t \equiv -D \left(\frac{\partial C'}{\partial x} \right)_{x=0}$$

La vitesse moyenne d'absorption s'écrit :

$$N = -D \int_0^{\infty} \left(\frac{\partial C'}{\partial x} \right)_{x=0} \cdot \phi(t) \cdot dt$$

Comme on l'a précisé plus haut les auteurs laissent le choix à l'intéressé pour telle ou telle fonction de distribution d'âge.

Nous allons développer le cas où $\phi(t) = s \cdot e^{-st}$ et nous donnerons les résultats dans le cas où :

$$\phi(t) \begin{cases} = 0 & \text{pour } t < \theta \\ = \frac{I}{\theta} & \text{pour } t \geq \theta \end{cases}$$

! Modèle de Danckwerts

$$N_A = -D \cdot s \left(\frac{\partial}{\partial x} \int_0^{\infty} C' \cdot e^{-st} \cdot dt \right)_{x=0}$$

Par définition $\int_0^{\infty} C' \cdot e^{-st} \cdot dt$ est la transformée de Laplace de $C'(x, t)$.

$$N_A = -s \cdot D \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{x=0}$$

En dérivant l'expression de $f(x, p)$ où on remplace p par s et où on fait $x=0$:

On aboutit à :

$$N_A = \frac{\sqrt{D \cdot s}}{\text{th}(qL)} (C_i - C^0)$$

$$\text{Sachant que } q = \sqrt{\frac{s}{D}} \quad \lim_{q \text{ tend vers } 0} \text{th}(qL) = qL$$

Quand q tend vers 0 s fait de même. Physiquement les éléments liquide séjournent longtemps à la surface car nous avons vu que s représente la vitesse de renouvellement de surface.

$$N_A \text{ tend vers } \frac{\sqrt{D \cdot s}}{L \sqrt{\frac{s}{D}}} (C_i - C^0) = \frac{D}{L} (C_i - C^0)$$

Qui est l'expression du flux moyen dans le cas du double film.

Lorsque q est très grand la vitesse de renouvellement de la surface est très rapide.

$$N_A \text{ tend vers } \sqrt{Ds} (C_i - C^0)$$

Qui est l'expression de la vitesse moyenne de transfert dans le modèle de Danckwerts.

! Modèle de Higbie.

$\phi(t)$ est la fonction de répartition de Higbie
Pour des temps d'exposition très courts

$$N = 2(C^{\wedge} - C^0) \sqrt{\frac{D}{3 \cdot 14 \theta}} \left\{ 1 + \frac{2}{3 \cdot 14} \operatorname{ierfc} \sqrt{\frac{L}{D \cdot \theta}} \right\}$$

$$\operatorname{ierfc} x = \int_x^{\infty} \operatorname{erfc} u \cdot du$$

Les valeurs de ierfc ont été tabulées :

$x = 1$	$\operatorname{ierfc} = 0,05$
$x = 2$	$\operatorname{ierfc} = 0,001$
$x = 3$	$\operatorname{ierfc} = 0,0000\dots$

Généralement θ est très faible.

$$N \text{ est très proche de } 2(C^{\wedge} - C^0) \sqrt{\frac{D}{3 \cdot 14 \theta}}$$

Pour θ très grand N devient

$$N = \frac{D}{L} (C^{\wedge} - C^0) \left(1 + \frac{1}{3} \cdot \frac{L^2}{D \cdot \theta} \right)$$

$$N = \frac{D}{L} (C^{\wedge} - C^0)$$

IV.d. Conclusion.

Toor et marcello ont essayé de montrer que les précédentes théories sont loin de s'opposer mais au contraire elles se complètent.

Et c'est pour cela qu'ils ont un peu combiné les différentes conditions initiales des différents modèles.

En effet les modèles de la pénétration et du double film sont alors présentés comme cas limites du modèle du film-pénétration.

Mais vue la complexité analytique de ce modèle, les intéressés se contentent généralement d'utiliser les précédents modèles.

FILM TOMBANT EN ÉCOULEMENT LAMINAIRE

1. Considérations hydrodynamiques

Les forces de viscosité et les forces de tension superficielles influencent fortement l'écoulement dans un film tombant.

On considère généralement qu'elles s'équilibrent avec le poids du film. Ainsi, le film ne subirait aucune déformation et se comporterait comme une couche solide glissant sur le reste du liquide.

Aussi, dans ce cas idéal, le profil de vitesse est parabolique; les concentrations en soluté dans la masse liquide c_0 , et dans la surface (c_i) restent constantes et uniformes au cours du temps; et ce qui est très important c'est l'inexistence de vagues à la surface liquide.

En réalité, les études expérimentales de ce mode d'écoulement ont conduit à distinguer trois (3) régimes d'écoulement, délimités par la valeur du nombre de Reynolds.

Le nombre de Reynolds est le critère adimensionnel qui compare les forces d'inertie et les forces de viscosité.

On distingue, suivant la valeur prise par le "Reynolds" trois (3) régimes d'écoulement:

$$Re = \frac{\bar{v} \cdot h}{\nu_1} = \frac{Q}{\nu_1}$$

\bar{v} : vitesse moyenne sur une section du film

h : épaisseur du film

ν_1 : viscosité cinématique du liquide

Q : débit volumique par unité de largeur du plan mouillé

$$\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

se simplifiant aisément dans ce cas particulier

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{g}{v_1} = 0$$

Et intégrées entre les conditions aux limites suivantes:

$$\begin{aligned} * \text{ Pour } x=0 &\rightarrow \frac{dv}{dx} = 0 \\ x=-h &\rightarrow v=0 \end{aligned} \quad \text{(origine sur la surface du film)}$$

$$v = \frac{gh^2}{2v_1} \left(1 - \frac{x^2}{h^2} \right)$$

$$\begin{aligned} * \text{ Pour } x=0 &\rightarrow v=0 \\ x=-h &\rightarrow \frac{dv}{dx} = 0 \end{aligned} \quad \text{(origine sur la plaque solide)}$$

$$v = \frac{g}{v_1} \left(hx - \frac{x^2}{2} \right)$$

La vitesse superficielle se déduit facilement de v

$$\bar{v}_s = \frac{g}{v_1} \frac{h^2}{2}$$

De même que la vitesse moyenne:

$$\bar{v} = \frac{1}{h} \int_0^h \frac{g}{v_1} \left(hx - \frac{x^2}{2} \right) dx = \int_{-h}^0 \frac{gh^2}{2v_1} \left(1 - \frac{x^2}{h^2} \right) dx$$

$$\bar{v} = \frac{gh^2}{3v_1}$$

Nous déduisons l'expression de Q ($L^3 T^{-1}$)

$$Q = \frac{gh^3}{3v_1}$$

On peut aussi dire que :

$$k_1 = 2 \sqrt{\frac{D}{3,14 \theta}} \quad (\text{modèle de Higbie})$$

On a la même expression que précédemment multipliée par 0,89 .

Ainsi l'un ou l'autre des modèles conduisent sensiblement aux mêmes résultats.

Il en est de même pour $Q(t)$: la quantité de gaz absorbée par unité d'aire interfaciale pendant le temps de contact t .

$$\frac{Q(t)}{t} \doteq \bar{R}$$

\bar{R} est le taux d'absorption moyen .

Posons q : quantité de gaz totale absorbée dans un appareil d'aire interfaciale dh

$$\bar{R} = \frac{Q(t)}{t} = \frac{q}{dh}$$

Pour exprimer \bar{R} en fonction des grandeurs hydrodynamiques il suffit de mesurer q puis de diviser par l'aire interfaciale.

Rappelons enfin que tout ce qui précède n'est applicable que pour un régime laminaire pur, sans ondes.

C'est à dire :

$$\frac{G_L}{dh} < 250$$

IV. Régime laminaire avec on-des.

L'écoulement est toujours laminaire, mais la surface du film n'est plus verticale mais est ondulée. On se rend parfaitement compte des répercussions directes de ce phénomène sur tous les résultats.

a) Du point de vue transfert de matière les résultats escomptés, à savoir:

- le coefficient de transfert
- l'aire interfaciale de la colonne à garnissage seront erronés car l'aire interfaciale du film n'est plus constante.

b) La hauteur du film devient inconnue, le diamètre et l'épaisseur du film aussi.

Ainsi ce cas est très important, de par le changement le plus complet qu'il apporte au film tombant.

LEVICH a étudié ce cas et propose les formules suivantes; les ondes apparaissent quand:

$$Re \geq 30 \left(\frac{\rho g h}{3,14 \cdot d \cdot h} \right) \text{ plus grand que } 250$$

et ont pour origine les forces de capillarité, de gravité ou une résultante des deux actions.

- C: Vitesse de phase
- T: Période
- k: Nombre d'ondes
- U_m : Vitesse moyenne à travers h_m
- $C = 2,4 U_m$

$$h_m = \left(\frac{2,4 \cdot Q \cdot V_1}{g} \right)^{1/3}$$

Remarquons que h pour le régime laminaire sans ondes est légèrement plus important que dans ce cas.



D. TRANSFERT DE MATIERE AVEC REACTION CHIMIQUE .

D.I. Introduction .

Les chercheurs en génie chimique sont souvent soumis à des problèmes complexes dont les solutions nécessitent le concours de plusieurs disciplines scientifiques .

Tel est le cas de l'absorption avec réaction chimique qui est influencé par au moins les problèmes suivants :

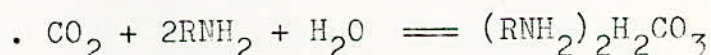
- Absorption physique
- Réaction chimique
- Choix du couple absorbé-absorbant
- Régime de réaction

D. 2 Importance du couple absorbé-absorbant.

Le problème se pose de la manière suivante:

Pour un gaz donné on a le choix entre plusieurs absorbants avec lesquels il réagit chimiquement. Lequel choisir?

Prenons l'exemple de CO_2 :



CO_2 réagit rapidement et d'une manière irréversible avec la soude.

Il réagit suivant une réaction équilibrée avec les solutions de carbonate et bicarbonate ou d'ethanolamine en donnant des produits facilement décomposables par la chaleur .

Il est donc possible de procéder à la régénération de l'absorbant. (Procédé GIRBOTOL)

Danckwerts (I) a réalisé plusieurs expériences avec des couples diverses (ses résultats seront présentés en annexe .

Nous avons réalisé de CO_2 par de la soude et ce à différentes concentrations

Notre choix a été influencé par:

-La facilité du mode opératoire relativement à celui des deux autres expériences.

- le fait que l'on travaille dans des conditions de labo et La facilité de procurer la soude

En effet le mode opératoire est lié au régime de réaction qui sont divisés en trois cas:

- régime lent
- régime rapide
- régime instantané

La réaction $\text{CO}_2\text{-NaOH}$ étant instantanée, elle est alors correctement réalisable dans notre appareil où les temps de contact sont faibles (0,05-0,5 sec)

D.3. Effet de la réaction chimique sur la vitesse d'absorption.

Il est extrêmement rare de rencontrer une absorption physique pure de même qu'une absorption chimique pure .

Les exemples sont nombreux (2)

O_2 ou H_2 dans l'eau
 NH_3)
 SO_2) dans l'eau
 ClOH)

Où les phénomènes d'absorption sont limités par des absorptions de nature aléatoire .

On peut donc dire que la fréquence de l'absorption avec réaction chimique est aussi, sinon, plus importante que l'absorption physique.

L'influence de la réaction chimique est grande sur le coefficient de transfert comme le montre le tableau suivant(2)

Absorbant	$k_g a$ (lb/hr.ft ³ .unit \bar{V}^y)
H_2O	0,05
1N NaHCO_3	0,03
3N Diethanolamine	0,4
2N NaOH	2,3
2N KOH	3,8

Nous remarquons que la réaction chimique accélère le phénomène d'absorption. C'est ainsi que la vitesse d'absorption de CO_2 dans NaOH 2N est quarante fois plus grande que celle de CO_2 dans H_2O .

D.4. Essai d'analyse théorique des phénomènes d'absorption avec réaction chimique.

Lorsque le constituant considéré disparaît par réaction chimique dans le milieu dans lequel il diffuse avec une vitesse v , et appelant C_I la concentration du soluté dissous physiquement, on a :

$$v = \frac{\partial C_I}{\partial t}$$

L'équation du bilan matière devient :

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial y^2} - v \quad .1.$$

Le soluté disparaît aussi par réaction avec le solvant contenu dans la phase liquide.

En appelant C_2 la concentration du solvant absorbant, on peut écrire la vitesse de disparition:

$$v' = - \frac{\partial C_2}{\partial t} \quad \text{par voie chimique.}$$

Suite à l'existence de différents points de concentration dans la phase liquide, un phénomène de diffusion apparaît

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial y^2} - v' \quad .2.$$

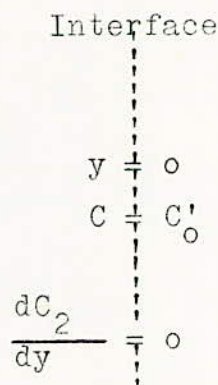
La résolution du système (.1.;.2.) donnera la solution du problème.

Différents auteurs se sont attelés à la résolution de ce système (2), (3); leur conclusion seront rapportées en fin de chapitre.

En reprenant les équations de :

$$D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial y^2} = \frac{\partial C_I}{\partial t} + v$$

Pour la réaction :



On a vu aussi que suivant les différents modèles mathématiques les conditions aux limites changent.

Pour la théorie de la pénétration :

$$t=0 \begin{cases} C_2 = C_{20} \\ C_I = C_{I0} \end{cases} ; \text{ et } y \longrightarrow \infty \begin{cases} C_2 = C_{20} \\ C_I = C_{I0} \end{cases} \quad \& \quad \begin{cases} \frac{dC_I}{dy} = 0 \\ \frac{dC_2}{dy} = 0 \end{cases}$$

Pour le double film

$$y = \delta \begin{cases} C_2 = C_{20} \\ C_I = C_{I0} \end{cases} ; \text{ et pour } y \longrightarrow \infty \text{ mêmes conditions que pour la pénétration}$$

Quand $C_{I0} = C_I^*$: concentration en soluté quand $v=0$

$$D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial y^2} dy = \int \frac{\partial C}{\partial t} dy + \int v \cdot dy$$

En utilisant les conditions initiales de la pénétration

$$- D_I \left(\frac{\partial C_I}{\partial y} \right)_{y=0} = N'_A - \int \frac{\partial C}{\partial t} dy - \int v \cdot dy$$

Chaque terme du second membre a une signification

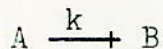
N'_A : Vitesse instantanée d'absorption chimique

$\frac{\partial C}{\partial t} dy$: Vitesse de accumulation de l'absorbé

$v \cdot dy$: Vitesse totale de réaction

Pour constant :
$$N'_A = \left(\frac{\partial C}{\partial t} + v \right) dy \quad .3.$$

D.4.I Réaction irréversible du premier ordre



de : Enutilisant la théorie de la pénétration pour la résolution

$$\frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - k \cdot C = \frac{\partial C}{\partial t} \quad .I.$$

$$\left. \begin{array}{l} C = C^{\wedge} \text{ pour } y=0 \\ C = C^{\circ} \text{ Pour } y \rightarrow \infty \end{array} \right\} \quad \forall t \text{ et } C = C^{\circ} \text{ pour } t=0 \quad \forall y$$

Si $f(y,s)$ est la transformée de Laplace de $C(y,t)$
La solution de .I. est :

$$f = \frac{C^{\circ} + C^{\wedge} \left(\frac{k+s}{s} - C^{\circ} \right) \exp(-y/\sqrt{(k+s)/D})}{k+s}$$

En utilisant la fonction de distribution de Danckwerts

$$\phi(t) = se^{-st}$$

On aboutit à N'_A

$$N'_A = \left(C^{\wedge} - C^{\circ} \left(\frac{s}{s+k} \right) \right) \sqrt{D(k+s)}$$

Comme s et k ont la même unité on peut les comparer.

Si k est très petit devant s on aboutit à l'expression de N'_A prévue par le modèle de Danckwerts

$$N'_A = \sqrt{D \cdot s} (C^{\wedge} - C^{\circ})$$

D.4.2 Réaction irréversible du second ordre (2)

Sherwood et Pigford considèrent que la concentration est uniforme pour tous les composants en phase liquide sauf pour le soluté absorbé.

Sa concentration décroît de C'_0 (à l'interface) jusqu'à C_0 (dans la masse liquide).

Généralement on néglige, dans le cas d'une réaction instantanée, l'absorption physique devant l'absorption chimique.

$$D_1 \frac{\partial C_1}{\partial y} = \frac{\partial C_1}{\partial t} \quad \text{pour } x < \lambda$$

$$D_2 \frac{\partial C_2}{\partial y} = \frac{\partial C_2}{\partial t} \quad \text{pour } x > \lambda$$

Conditions initiales :

- $t=0 \quad C_1 = 0 \quad \text{et} \quad C_2 = C_{20}$
- $y=0 \quad C = C'_0$
- $y \rightarrow \infty : C_2 = C_{20}$

Pour $x = \lambda$ la réaction :



On a :

$$-q D_1 \frac{\partial C_1}{\partial y} = D_2 \frac{\partial C_2}{\partial y}$$

Le plan $y = \lambda$ est appelé plan de réaction. Les flux de matière des deux réactifs qui diffusent satisfont aux conditions stoechiométriques de la réaction.

Souvent le plan de réaction change de position on est alors "en conditions aux limites mobiles".

La solution du problème est :

$$C_1 = C'_{10} + A_1 \operatorname{erf} \frac{y}{2\sqrt{D_2 t}}$$

En réalité ,

$$E = \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^{1-m} + \left(\frac{D_2}{D_1} \right)^m \cdot \frac{C_{20}}{qC_{10}}$$

En effet Astarita expose clairement le sens de cette dernière équation.

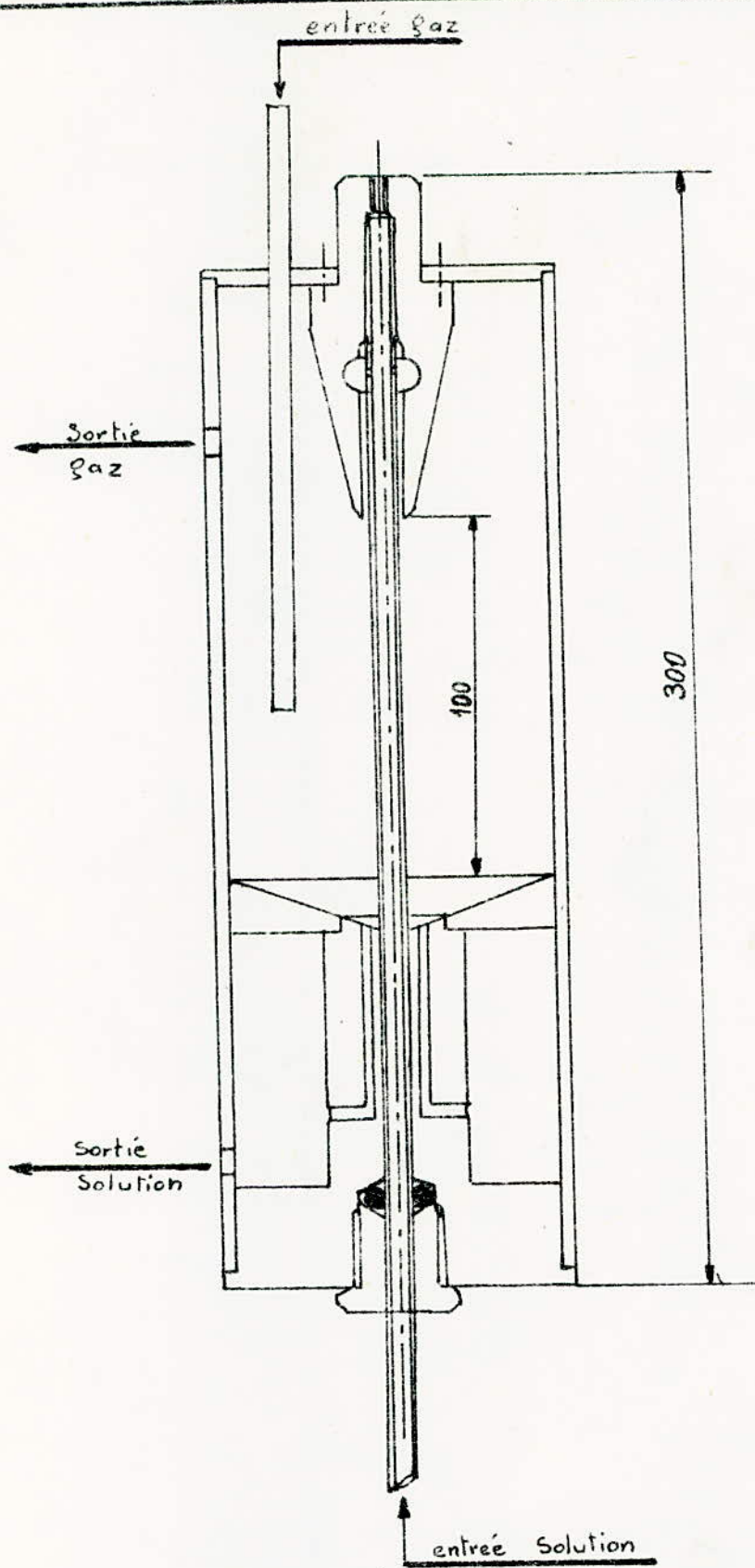
Les études expérimentales de FRIEDLANDER et LITT (5) sur les transferts de masse réalisés à l'aide d'une surface solide en écoulement laminaire ont conduit à

$$m = \frac{2}{3}$$

D'une manière générale le flux spécifique s'écrit :

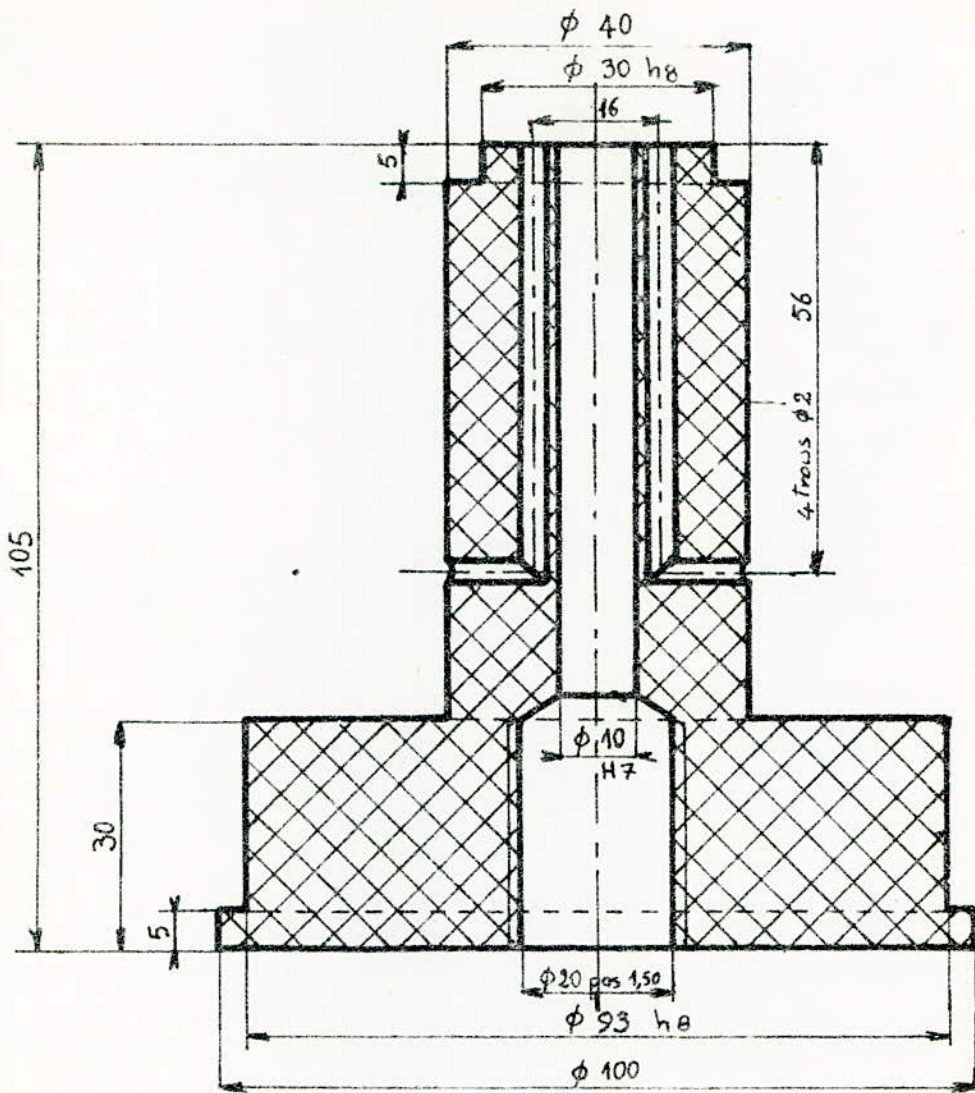
$$N_A = \sigma k_1 (C^* - BC^0 + \delta)$$

Les valeurs de σ , R , δ ont été tiré de (6).



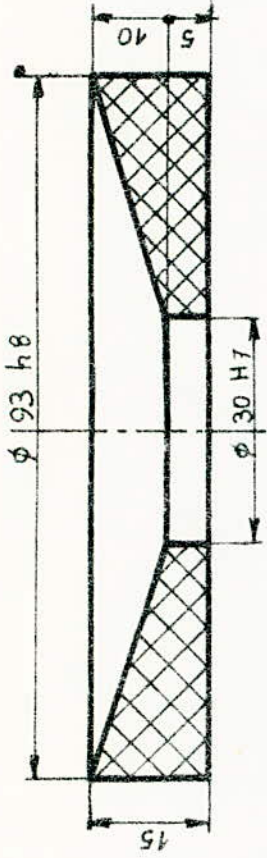
ABSORBEUR A FILM TOMBANT

Echelle $\frac{1}{2}$



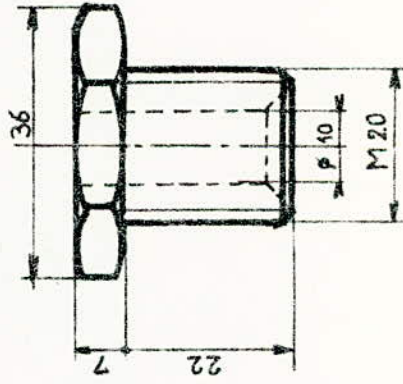
RECEPTEUR DE LA SOLUTION

Echelle 1 En Plexis



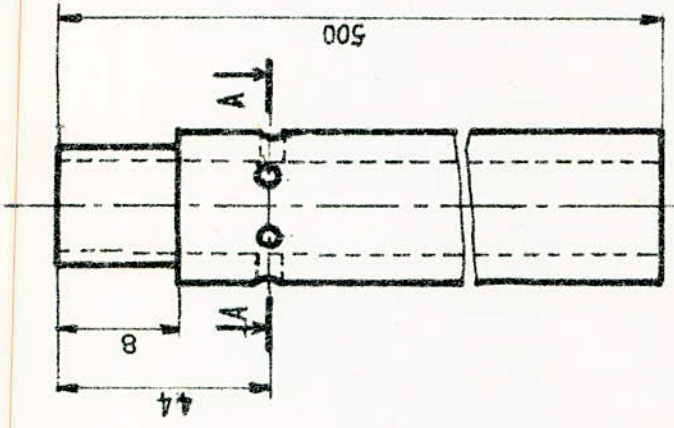
PLAQUE DE RECEPTION

Echelle 1 En Plexis

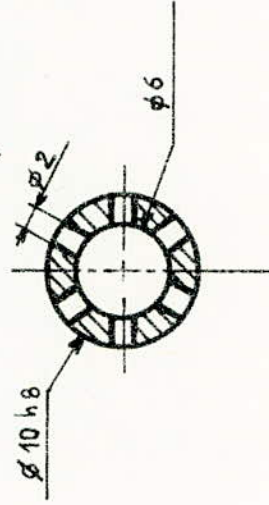


ECROU PRESSE - ETOUPE

Echelle 1 En Plexis



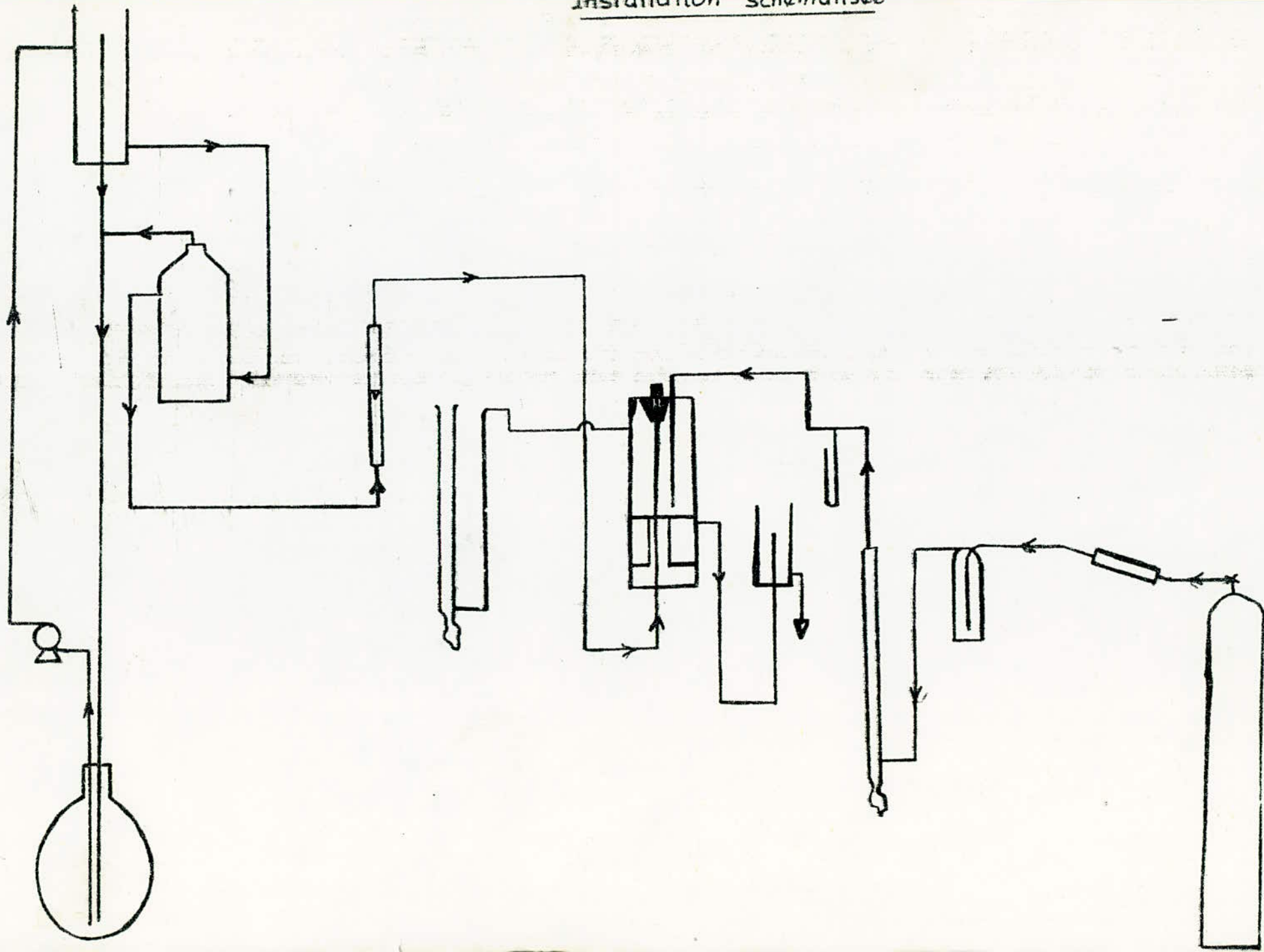
Coupe AA



TUBE D'AMENEE DE LA SOLUTION

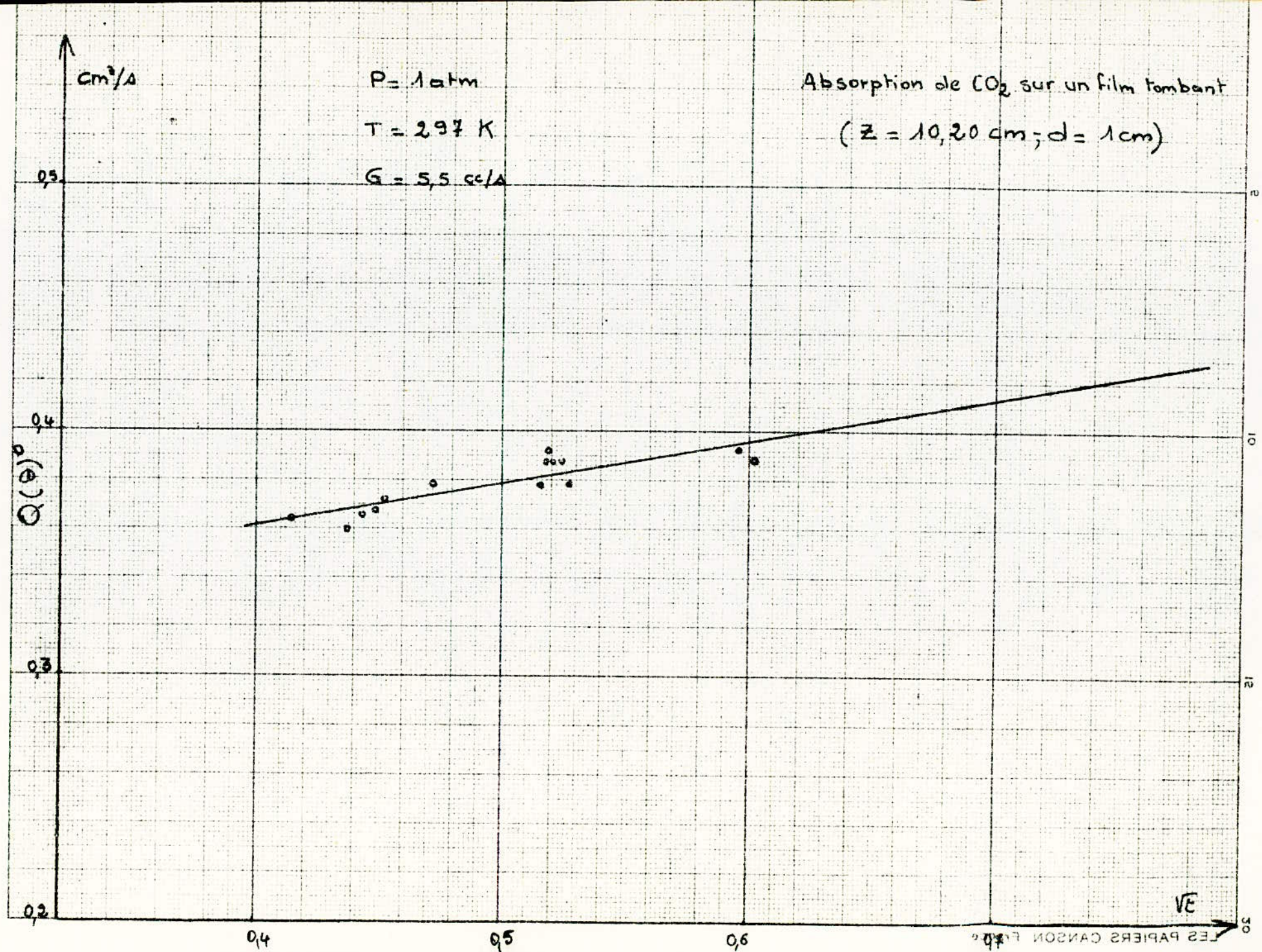
Echelle 2 En Acier Inoxy

Installation schématisée



Absorption physique de CO₂ par H₂O

Débit liquide cm ³ /s	\sqrt{E} $\Delta^{1/2}$	Q(θ) cm ³ /s
1,33	0,612	0,385
1,51	0,596	0,393
1,83	0,525	0,388
2,06	0,524	0,387
2,33	0,521	0,385
2,43	0,518	0,384
2,80	0,516	0,378
3,16	0,498	0,370
3,50	0,476	0,364
3,70	0,472	0,378
4,10	0,453	0,372
4,30	0,448	0,368
4,55	0,443	0,366
4,70	0,437	0,360
5,05	0,413	0,364



Première Expérience

$$C_{30} = 0,025 M$$

Débit liquide cm ³ /s	\sqrt{E} sec ^{1/2}	$Q(\theta)^1$ cm ³ /s	$Q(\theta)^0$ cm ³ /s	$H_a \cdot 10^3$	E
1,33	0,6155	1,500	0,402	0,3130	3,73
1,51	0,5693	1,240	0,393	0,2890	3,16
1,83	0,5530	1,100	0,390	0,2810	2,82
2,06	0,5319	0,980	0,385	0,2700	2,55
2,33	0,5257	0,915	0,384	0,2650	2,40
2,43	0,5018	0,882	0,380	0,2550	2,32
2,80	0,4789	0,869	0,375	0,2430	2,31
3,16	0,4658	0,844	0,372	0,2370	2,26
3,50	0,4572	0,820	0,368	0,2320	2,23
3,70	0,4414	0,793	0,367	0,2250	2,16
4,10	0,4329	0,805	0,366	0,2200	2,20
4,30	0,4270	0,762	0,365	0,2170	2,08
4,55	0,4220	0,748	0,364	0,2140	2,05
4,70	0,4120	0,706	0,361	0,2060	1,95

Deuxième Expérience

$$C_{80} = 0,477 M$$

Débit liquide cm ³ /s	\sqrt{E} sec ^{1/2}	$Q(\theta)^1$ cm ³ /s	$Q(\theta)^0$ cm ³ /s	$H a \cdot 10^2$	E
1,33	0,462	2,531	0,391	0,2268	6,473
1,51	0,458	2,628	0,390	0,2248	6,738
1,83	0,439	2,388	0,386	0,2155	6,187
2,06	0,425	2,400	0,384	0,2126	6,25
2,33	0,397	2,551	0,382	0,2086	6,67
2,43	0,383	2,57	0,381	0,1949	6,74
2,80	0,376	2,75	0,379	0,1846	7,25
3,16	0,364	2,72	0,377	0,1787	7,21
3,50	0,356	2,61	0,376	0,1747	6,94
3,70	0,351	2,60	0,374	0,1723	6,95
4,10	0,347	2,70	0,372	0,1703	7,25
4,30	0,269	2,20	0,370	0,1320	5,94
4,55	0,243	2,00	0,358	0,1193	6,25
4,70	0,230	2,02	0,366	0,1129	5,51
5,05	0,212	1,95	0,352	0,1040	5,53

Deuxième Expérience

$$C_{80} = 0,477 M$$

\sqrt{E} $s^{1/2}$	t A	\bar{v} cm/s	$R \cdot 10^2$ cm	Re
0,462	0,213	31,26	2,93	101,30
0,458	0,209	31,86	2,96	104,31
0,439	0,193	34,50	3,08	117,53
0,433	0,187	35,61	3,13	123,28
0,425	0,181	36,79	3,18	129,40
0,397	0,157	42,42	3,42	160,47
0,383	0,146	45,66	3,55	179,29
0,376	0,141	47,23	3,61	186,59
0,364	0,132	50,45	3,73	208,14
0,356	0,127	52,44	3,80	220,41
0,351	0,123	54,14	3,86	231,15
0,347	0,120	55,50	3,91	240,02
0,269	0,072	82,50	5,05	516,68
0,243	0,059	112,88	5,58	696,70
0,230	0,053	125,66	5,89	818,66
0,212	0,045	148,00	6,39	1046

Troisième Expérience

$$C_{80} = 1 \text{ M}$$

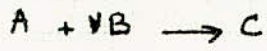
Débit liquide cm^3/s	\sqrt{t} $\text{sec}^{1/2}$	$Q(\theta)^1$ cm^3/s	$Q(\theta)^0$ cm^3/s	$Ha \cdot 10^2$	E
3,16	0,3881	5,798	0,360	0,3170	16,06
3,50	0,3751	5,351	0,357	0,3064	15,00
3,70	0,3680	5,586	0,356	0,3006	15,69
4,10	0,3550	5,099	0,354	0,290	14,40
4,30	0,3500	5,621	0,353	0,286	15,32
4,55	0,3440	5,344	0,352	0,281	15,17
4,70	0,3400	5,150	0,351	0,277	14,67
5,05	0,3320	4,920	0,250	0,271	14,06
10	0,2630	5,020	0,336	0,214	14,94
11,50	0,2520	4,600	0,329	0,205	14,15

Troisième Expérience

$C_{80} = 1 \text{ M}$

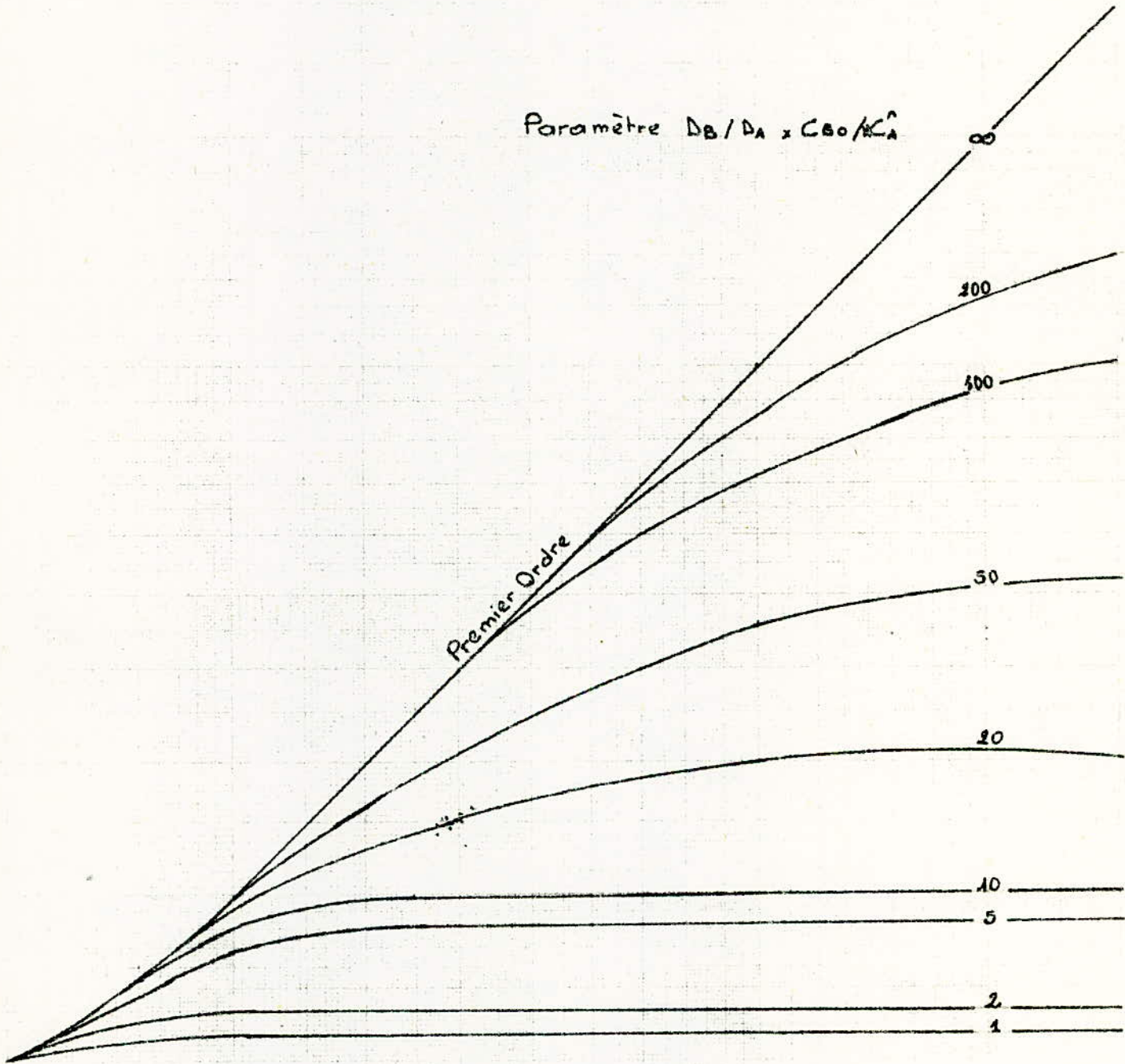
\sqrt{E} $\Delta^{1/2}$	t Δ	\bar{v} cm/Δ	$R. 10^3$ cm	Re
0,3881	0,1506	44,20	3,60	165,64
0,3751	0,1407	47,33	3,727	183,80
0,368	0,1354	49,18	3,80	193,73
0,355	0,1260	52,85	3,94	216,97
0,352	0,1225	54,36	3,99	226
0,344	0,1183	56,29	4,06	238,13
0,340	0,1156	57,61	4,11	246,72
0,332	0,1102	60,43	4,21	265,09
0,263	0,0692	96,24	5,31	532,49
0,252	0,0635	104,98	5,54	605,43

Réaction irréversible du Second Ordre



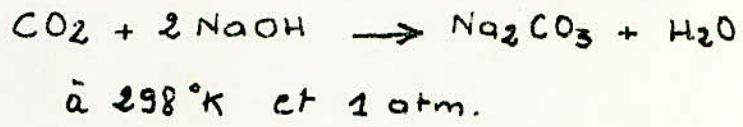
Paramètre $D_B/D_A \times C_{B0}/C_A^0$

Premier Ordre

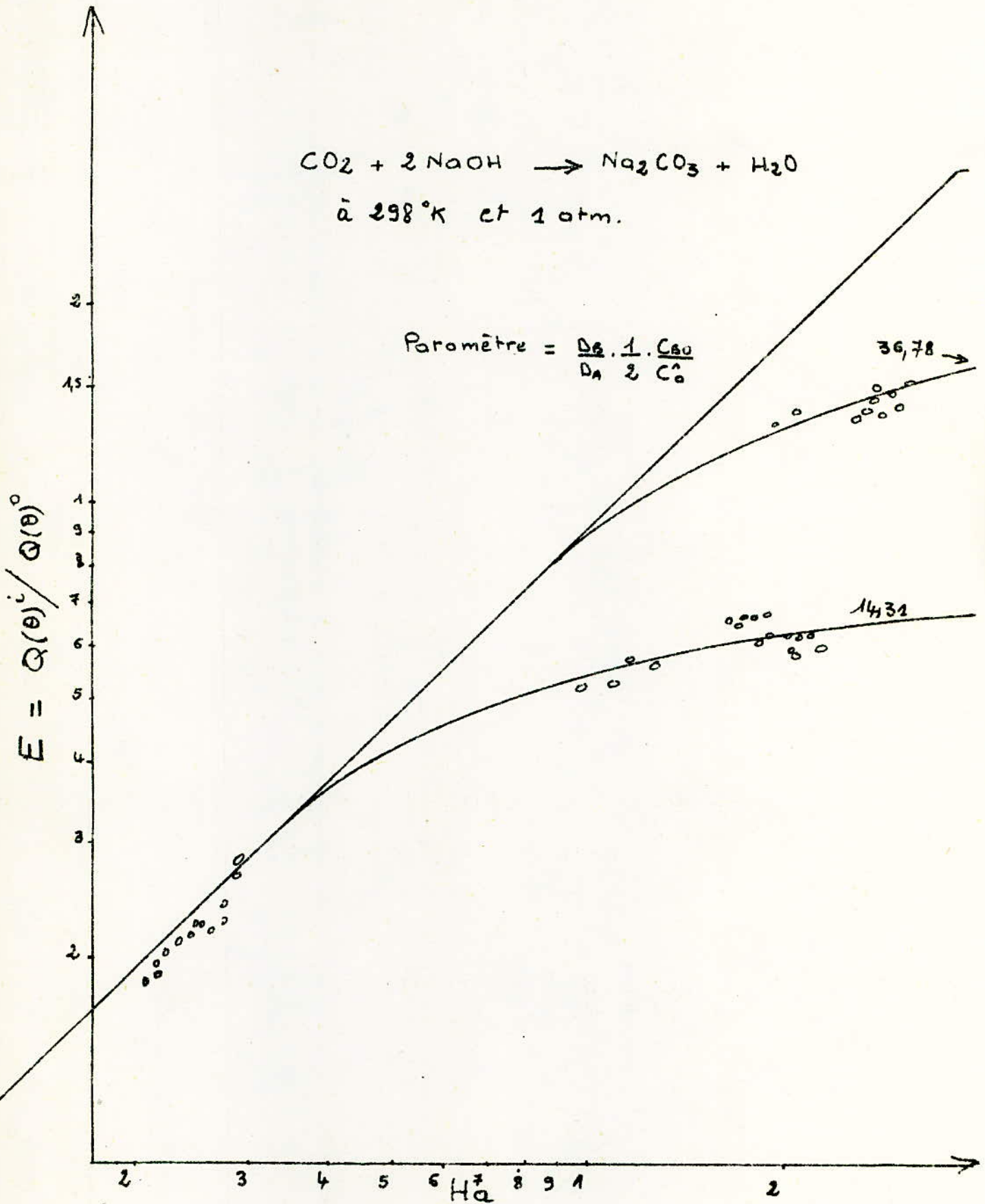


H_a

! Réaction infiniment rapide



$$\text{Paramètre} = \frac{D_2 \cdot 1 \cdot C_{\text{NaOH}}}{D_1 \cdot 2 \cdot C_0}$$



TABEAU II

Transfert de masse		Théorie du film	Théorie de la pénétration (Dauwertz)
Sans réaction $N_A = k_0(a_0 - a_2)$		$h_1 = \frac{D}{L}$	$k_p = \sqrt{D\alpha}$
Avec réaction chimiques (*) $N_A = cA_0(a_0 - \beta a_2 + \gamma)$	$A \rightarrow B$ $-\frac{da}{dt} = k$	$\gamma = \frac{kL^2}{D}$	$\gamma = \frac{k}{\alpha}$
	$A \rightarrow B$ $-\frac{da}{dt} = ka$	$\sigma = \frac{L\sqrt{\frac{k}{D}}}{1 + \left(L\sqrt{\frac{k}{D}}\right)}$ $\beta = \frac{1}{cA_0\left(L\sqrt{\frac{k}{D}}\right)}$	$\sigma = \sqrt{\frac{\alpha + k}{\alpha}}$ $\beta = \sqrt{\frac{\alpha}{\alpha + k}}$
	$A \rightleftharpoons B$ très rapide $\frac{\delta}{\alpha} = K$	$\sigma = 1 + \frac{D_B}{D_A} K$	$\sigma = \sqrt{\left(1 + \frac{D_B}{D_A} K\right)(1 + K)}$
	$A + \nu B \rightarrow C$ très rapide	$\sigma = 1 + \frac{D_B}{D_A} \frac{\delta_2}{\nu a_0}$	

(*) Si non indiquées les valeurs de σ , β et γ sont les suivantes : $\sigma = 1$, $\beta = 1$, $\gamma = 0$.

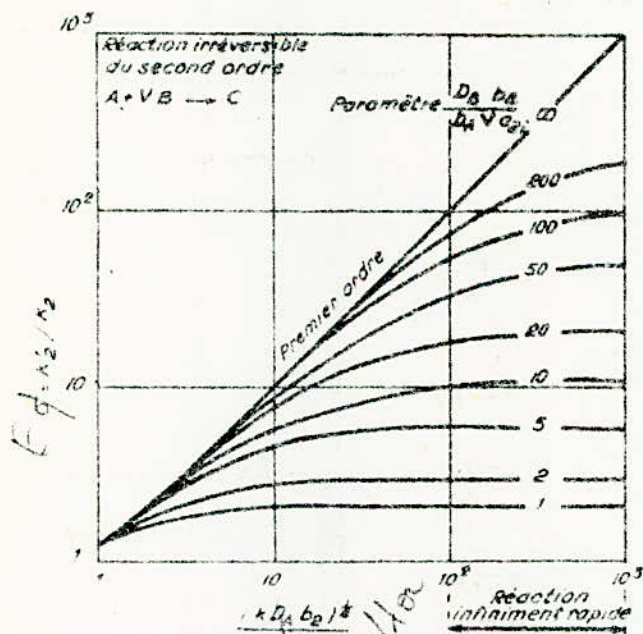


Fig. 5 — Coefficient de correction, σ , dans le cas d'une réaction du deuxième ordre.

C. Transfert de chaleur en présence de réaction chimique.

Nous traiterons, à titre d'exemple, le cas d'une réaction d'ordre zéro, en nous servant de la théorie du film pour décrire le transfert.

Soit donc une phase 2 dans laquelle a lieu la réaction d'ordre zéro $A \rightarrow B$, qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur Q (cal mol). La phase 2 reçoit de plus de la chaleur venant d'une phase 1 avec laquelle elle est en contact. En l'absence de réaction chimique le flux de chaleur venant de la phase 1, s'écrit :

$$q = h_2 (T_2 - T_1)$$

avec $h_2 = \lambda/L$, L étant l'épaisseur du film.

La cinétique de la réaction s'écrit :

$$-\frac{da}{dt} = k_0 \cdot e^{-E/RT}$$

La conduction de la chaleur à travers le film sera décrite par l'équation suivante :

$$\lambda \frac{dT}{dx} = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot Q \quad (30)$$

Table 1. Solutions for various reactions given by previous workers

Reactions	Φ
$A \rightleftharpoons E$	$\Phi = (1 - q_1) \frac{1 + r_s K}{1 + r_s K \frac{\tanh \sqrt{M_1}}{\sqrt{M_1}}}$
	$M_1 = M \left(1 + \frac{1}{r_s K} \right)$
$A \rightleftharpoons E$ (instantaneous)	$\Phi_a = (1 - q_1)(1 + r_s K)$
$A \rightleftharpoons 2E$ (instantaneous)	$\Phi_a = (1 - q_1) \left(1 + \frac{r_s \sqrt{(K/A_1)}}{2(1 + \sqrt{q_1})} \right)$
$A + B \rightleftharpoons E$	$\Phi = (1 - q_1) + r_a(q_n - b_1)$
	$\Phi = (1 - q_1) \frac{1 + Kr_s \left[B_1 + \frac{B_1 - B_0}{A_1 - A_0} A_0 (1 - \operatorname{sech} \sqrt{M_3}) \right]}{1 + Kr_s B_1 \frac{\tanh \sqrt{M_3}}{\sqrt{M_3}}}$
	$M_3 = k_1 \left(\frac{B_1}{D_1} + \frac{1}{K D_1} \right) x_1^2$
$A + B \rightleftharpoons E$ (instantaneous)	$\Phi_a = (1 - q_1) \left(1 + \frac{r_a B_0}{A_1 + \frac{r_a}{Kr_s}} \right)$
$\gamma_a A + \gamma_b B \rightleftharpoons \gamma_c E + \gamma_f F$ (instantaneous)	$\Phi_a = (1 - q_1) \left(1 + \frac{r_s c_1 - q_f}{v_s (1 - q_1)} \right)$
	$b_1 = q_n - \frac{v_n r_n}{v_s r_n} (c_1 - q_f)$
	$f_1 = q_f + \frac{v_s c_1}{v_s r_s} (e_1 - q_1)$
	$K = \frac{E_s^2 F_s^2}{A_s^2 B_s^2}$
$\gamma_a A \rightarrow$	$\Phi = \frac{\sqrt{M}(1 - q_1 \operatorname{sech} \sqrt{M})}{\tanh \sqrt{M}}$
$\gamma_a A + \gamma_b B \rightarrow$	$\Phi = (1 - q_1) \left(1 + \frac{r_n q_n - b_1}{v_n (1 - q_1)} \right)$
	$\Phi = \frac{\sqrt{M_4}(1 - q_1 \operatorname{sech} \sqrt{M_4})}{\tanh \sqrt{M_4}}$
	$M_4 = M \left(\frac{b_1}{q_n} \right)^2$

TABLE 2—Chemical systems which have been used for evaluation of effective interfacial area in fluid-fluid contactors

No.	Solute gas	Absorbent	Viscosity of absorbent at 25°C (cP)	Ionic strength (g ion/l)	KINETICS OF THE REACTION			Remarks
					Order w.r.t. conc. of Solute	Order w.r.t. conc. of Reactant or catalyst in the absorbent	Rate constant	
<i>(A) GAS-LIQUID SYSTEMS</i>								
1.	Pure CO ₂ or CO ₂ diluted with air	Carbonate buffer containing arsenite or hypochlorite as catalyst	1-2.5	1-5	1	1 (catalyst)	1-10,000 l/g mole s. Roberts and Danckwerts, (17). Sharma and Danckwerts (18) Sharma and Danckwerts (19)	Pseudo-first order rate constant could be conveniently varied by changing catalyst conc. without significantly changing the physical properties of the absorbent. There is practically no gas-side resistance. Danckwerts' plot could be made <i>Recommended</i>
2.	CO ₂ diluted with air	1. Aqueous amines 2. Amines in non-aqueous solvents such as isopropanol, n-butanol, tert-butanol, ethylene and diethylene glycol, etc.	1-7	—	1	1	5-40,000 l/g mole s. Sharma and Mashekar (20) Mashekar and Sharma (21) Sharma (22)	Rate constant could be varied over a wide range by selecting proper amines which are readily available. Gas-side resistance important when the pseudo-first order rate constant exceeds 4000 sec ⁻¹ . In the case of some amines pure CO ₂ could be used. Viscosity of the solution could be increased by increasing amine conc. Effect of physical properties of the absorbent could be investigated in some cases by using non-aqueous solvents. Effect of ionic strength could be investigated by addition of electrolytes <i>Recommended</i>
3.	CO ₂ diluted with air	Aqueous lithium, sodium and potassium hydroxide	1-5	0.5-6	1	1	5000-10,000 l/g mole s. Pinsent, Pearson and Roughton (23) Barrett (24) Nijssing and Kramers (25)	Very convenient system to use. Gas-side resistance important. Glycerol should not be added to increase the viscosity as it changes the kinetics of the system. 2N NaOH has practically the same viscosity as 4N KOH, but the ionic strength of KOH solution is twice that of NaOH solution. This system cannot be easily used when α values are higher than 10 cm ² /cm ³ because of evolution of heat. Lithium carbonate has limited solubility in water but lithium hydroxide is highly soluble. The effect of solids over a wide range of solids concentration can be conveniently studied. <i>Recommended</i>
4.	CO ₂ diluted with air	Aqueous barium hydroxide	1	0.1-0.6	1	1	5000 l/g mole s. Pinsent <i>et al.</i> (23) Effect of ionic strength on k_2 assumed to be equal to that due to Na ⁺	CO ₂ partial pressure should be less than 0.03 atm. The effect of formation of solids <i>in situ</i> could be conveniently studied <i>Recommended</i>
5.	CO ₂ diluted with air	Aqueous sodium sulphide	1-2	1.5 to 9	1	1	5000-6000 l/g mole s. Jhaveri and Sharma, (26)	A wide variation in ionic strength could be conveniently used. <i>Recommended for specific cases</i>
6.	COS diluted with air or other inert gas	Aqueous amine solutions	1-3	—	1	1	1 to 1000 l/g mole s. Sharma (22)	COS is toxic and is not readily available <i>Not recommended</i>
6a.	Pure O ₂ or oxygen in air	Aq. acidic or neutral solution of cuprous chloride	1-4	1-12	1	2	50-1000 (l/g mole) ² sec ⁻¹ Jhaveri and Sharma (2) Jhaveri and Sharma (26)	Pseudo first order rate constant could be conveniently varied keeping physical properties of the absorbent practically same. Ionic strength could be conveniently varied by changing HCl conc. keeping viscosity of absorbent practically same. No gas-side resistance.

No.	Solute gas	Absorbent	Viscosity of absorbent at 25°C (cP)	Ionic strength (g ion/l)	KINETICS OF THE REACTION		Remarks	
					Order w.r.t. conc. of Solute	Order w.r.t. conc. of Reactant or catalyst in the absorbent		
<i>6a continued</i>								
7.	O ₂ in air or O ₂ with N ₂	Aqueous alkaline dithionite	0.3 to 2. could be increased to 7 by using glycerol or triethanolamine	0.5 to 3	0	1 when dithionite conc. < 0.07 g mole/l 2 when dithionite conc. > 0.09 g mole/l	2-30 sec ⁻¹ Jhaveri and Sharma (14)	By keeping neutral conditions the effect of formation of solids <i>in situ</i> could be investigated. System is corrosive and only glass, glass lined, PVC and perspex could be used as material of construction. Danckwerts plot could be made. <i>Recommended for laboratory studies</i> Dithionite is rather expensive. Range of rate constants limited. Interesting system from academic point of view. Viscosity can be increased by using glycerol, triethanolamine etc. <i>Recommended for laboratory studies</i>
8.	O ₂ in air	Sulphite solution catalysed by cobalt ions	1 to 3	0.5 to 4	0.2	1	Pseudo first order rate constant 1-50,000 sec ⁻¹ Ref. (3-10)	Kinetics of the reaction not established unambiguously. System sometimes shows induction period. Rate constant could be varied over a wide range by changing the conc. of cobalt catalyst. Large quantity of heat evolved. Values of specific mass transfer rate should always be obtained for the solutions used as quality of sulphite, cobalt salts and even water is likely to be important. Viscosity of the absorbent cannot be varied over a wide range. It is possible to use absorbent of high viscosity and ionic strength. Solution corrosive <i>Recommended for specific cases</i>
9.	Isobutylene in C ₄ fraction or air	Aqueous H ₂ SO ₄ (conc. by wt) 55, 72%	4 to 10	24 to 35	1		100 to 200,000 s ⁻¹ Gehlawat and Sharma (27)	It is possible to use absorbent of high viscosity and ionic strength. Solution corrosive <i>Recommended for specific cases</i>

(B) LIQUID-LIQUID SYSTEMS

(a) Alkaline Hydrolysis of Esters

Type of Ester	Range of concentration of alkali used	Second order rate constant, l/g mole s	Remarks	References
1. Formate esters, HCOOR' (where, R', C ₂ H ₅ , C ₄ H ₉ , C ₆ H ₁₃ , etc.)	0.2M to 6M	5 to 100	—	Nanda and Sharma (28) Fernandes and Sharma (29)
2. Chloroacetic acid esters (a) ClCH ₂ COOR' (b) Cl ₂ CHCOOR' (c) Cl ₃ CCOOR'	0.5M to 2M	30 to 100 600 to 1000 1500 to 5000	—	Nanda and Sharma (30)
3. Oxalic acid esters (where, R', CH ₃ , C ₂ H ₅ , C ₄ H ₉) COOR' COOR'	1M to 2M	4000 to 8000	Sodium salt of these esters is insoluble in water and hence the effect of solid formation <i>in situ</i> could be conveniently studied	Sharma and Sharma (31)
(b) Reaction between CS ₂ and aqueous amines Dimethylamine, piperidine etc.	—	3 to 10 l/g mole sec	—	Kothari (32)

No.	Apparatus	Systems used	Range of k_L values cm/sec $\times 10^4$	Range of a values, cm ² /cm ³	Remarks	References
ABSORPTION						
FILM TYPE ABSORBERS						
1. <i>Packed Columns</i>						
(a)	4 in column, 1 in ceramic R.R.	CO ₂ -carbonate buffer catalysed by arsenite	0.5 to 2	0.2 to 2	Danckwerts' plot used	Richards, Ratchli and Danckwerts (53)
(b)	18 in column, 1 1/2 in ceramic R.R.	CO ₂ -carbonate buffer catalysed by hypochlorite	0.3 to 1.5	0.3 to 1.5	—	Danckwerts and Gillham (34)
(c)	4 in column, 1/2 in ceramic R.R., 7/8 in ceramic P.R., 6 in column, 1 in steel P.R., 9 in column, 1 in ceramic R.R., ceramic P.R., ceramic I.S.	CO ₂ -NaOH	0.3 to 1	0.2 to 3.5	Conservative values of specific rate of absorption employed	Manford-Dobble (35)
(d)	12.1 cm column, 1/2 in and 1 in Porcelain R.R.	CO ₂ -NaOH CO ₂ -KOH	0.3 to 2	0.2 to 2	—	Yoshida and Miura (36)
(e)	2 in, 4 in, 8 in column 1/2 in ceramic R.R., 1/2 in ceramic I.S.	CO ₂ -NaOH CO ₂ -MEA	0.3 to 1	0.3 to 2.5	—	Vidwans and Sharma (37)
(f)	2 in column, 1 in ceramic RR	O ₂ -aq. CuCl soln. O ₂ -aq. dithionite soln. t-butylene-H ₂ SO ₄ soln (40 to 70% w/wt) CO ₂ -MEA	0.3 to 0.8	0.1 to 2.5	Pseudo-first order rate constant varied from 100 to 10 ⁵ sec ⁻¹	Juaveri and Sharma (38)
(g)	8 in column, 1 in metal R.R. and Berl saddles	CO ₂ -NaOH	—	0.5 to 2	Data analysed by Danckwerts and Sharma (1)	Teller and Ford (39)
(h)	18 in and 30 in, various types and sizes of packings	CO ₂ -NaOH	—	0.4 to 3.5	ditto	U.S. Stoneware Co. (40)
(i)	12 in column, 1 in ceramic RR	O ₂ -Na ₂ SO ₃ Cobalt catalysed	—	—	Values small by factor 1/2 Order with respect to oxygen probably 2 rather than 1 as assumed by authors	deWaal and van Mameren (41) deWaal and Beck (42)
(j)	Bowl and cone contactor 10 cm dia column	NaOH-CO ₂	1 to 2	0.25 to 0.75	—	Kaji and Sharma (43)
ABSORBERS WITH GAS DISPERSED AS FINE BUBBLES IN LIQUID						
1. <i>Bubble columns</i>						
	2 1/2 in, 4 in, 8 in and 16 in columns, Batch, co-current and countercurrent columns	CO ₂ -LiOH CO ₂ -NaOH CO ₂ -KOH CO ₂ -Ba(OH) ₂ CO ₂ -Aq. amine CO ₂ -Amines (in organic solvents) O ₂ -dithionite O ₂ -aq. CuCl soln. isobutylene-H ₂ SO ₄	1 to 4	1 to 10	Effects of presence of solids generated <i>in situ</i> and an immiscible phase investigated	Mashekar and Sharma (20), (21); Gohlawal and Sharma (27)
2. <i>Packed bubble columns</i>						
	7.6 cm to 30.5 cm column	O ₂ -Na ₂ SO ₃ -cobalt catalysed	1 to 4	1 to 3	—	Carleton, Flain, Rennie and Valentin (44) Mashekar and Sharma (21)
3. <i>Two phase co-current horizontal reactor</i>						
	10 cm to 20 cm diam column	O ₂ -CuCl CO ₂ -NaOH	—	1 to 10	Depending on regime of two phase flow either gas or liquid could be the dispersed phase	Wales (16), Gregory and Scott (45)
4. <i>Two phase co-current flow in helically coiled tubes of varying diameter</i>						
		CO ₂ -NaOH	—	1 to 10	ditto Conditions for the validity of pseudo-nth order reaction not satisfied	Banerjee, Scott and Rhodes (46)
5. <i>Plate columns</i>						
A. <i>Bubble cap plate columns</i>						
(a)	4 in dia, 6 in dia, 9 in \times 9 in square column	CO ₂ -NaOH CO ₂ -LiOH CO ₂ -Ba(OH) ₂ CO ₂ -alkanolamines CO ₂ -NaOH	1 to 4	1 to 4	—	Mehra (47), Sharma, Mashekar and Mehra (48)
(b)	2 ft dia column	CO ₂ -NaOH	—	1 to 3	Gas-side resistance not considered	Porter, King and Vaishney (49)

No.	Apparatus	Systems used	Range of k_L values cm/sec $\times 10^3$	Range of a values cm ² /cm ³	Remarks	References
	(c) 4 ft dia column	CO ₂ -Monoethanolamine	—	—	Data analysed by Danckwerts and Sharma (1)	Kohi (50)
B.	Sieve plate column					
	(a) 12 in dia column	CO ₂ -NaOH	—	1-5	Gas side resistance not properly considered	Harris and Roper (51) Barrett (24)
	(b) 4 × 4 cm } rectangular 5 × 15 cm } columns	CO ₂ -NaOH	—	—	Gas side resistance not properly considered	Rodinov and Vinter (52) Rodinov and Vinter (53)
	(c) 3-15 cm dia columns	CO ₂ -KOH	—	—	—	—
	(d) 6 cm dia column	CO ₂ -NaOH	—	—	—	—
C.	Plate columns without downcomers					
	1. 4 in column, plates with 14 to 30% free area, Grid, rod and perforated types of plates	CO ₂ -NaOH	1 to 4	1 to 2	—	Rodinov and Vinter (54) Sharma and Gupta (55) Sharma and Kaji (56)
	2. 4 × 4 cm } rectangular 5 × 15 cm } columns 3-15 cm dia columns	CO ₂ -Ba(OH) ₂ CO ₂ -NaOH CO ₂ -KOH	—	—	—	—
D.	Grid columns					
	1. 6 cm dia column	CO ₂ -NaOH CO ₂ -KOH	—	—	—	Rodinov and Vinter (57)
6.	Mechanically agitated contactors					
	(a) 2-2 to 570 l vessels with turbine, paddle and propeller agitators	O ₂ -Na ₂ SO ₃ catalysed by cobalt ions	—	2 to 20	Kinetics of reaction uncertain probably 2nd order in O ₂ than 1st order in O ₂ as assumed by authors	Westertorp, van Dierendock and de Krom (58)
	25, 37.5 and 58.5 cm dia vessels	NaOH-CO ₂	—	1 to 3	—	Yoshida and Miura (59) Nardini and Nancetti (60) Mehta and Sharma (61)
	15.5 to 25 cm dia vessels	ditto	—	—	—	—
	(b) 2 to 200 l vessels with turbine, paddle and propeller agitators	CO ₂ -Ba(OH) ₂ CO ₂ -NaOH CO ₂ -alkanolamines O ₂ -aq. dithionite O ₂ -CuCl NaOH-CO ₂ Ca(OH) ₂ -CaO-CO ₂	—	2 to 30	Effect of solids generated <i>in situ</i> investigated	—
7.	Three phase fluidised bed columns		1 to 3	1 to 5	Reacting and non-reacting solids used, Ca(OH) ₂ has limited solubility in water	Sharma and Mashelkar (20) Ramachandran and Sharma (62)
ABSORBERS WITH LIQUID DISPERSED IN GAS						
	1. Spray column					
	3 in, 8 in, 16 in column, different types of nozzles used	CO ₂ -NaOH O ₂ -Dithionite	0.1 to 0.5	0.2 to 1.5	—	Mehta and Sharma (63)
EXTRACTION						
	1. Spray column					
	2 in and 3 in columns	Alkaline hydrolysis of formate esters and esters of i-alkyl substituted acetic acid CS ₂ -dimethylamine	0.1 to 1	1 to 10	Effect of viscosity of continuous and dispersed phase investigated	Nanda and Sharma (28) Sharma and Nanda (64) Puranik and Sharma (65) Kothari (32)
	2. Packed column					
	3 in and 4 in columns	ditto	0.3 to 1	1 to 5	—	Puranik and Sharma (65)
	3. Mechanically agitated contactors					
	(a) Rotating disc contactor	ditto	0.3 to 1	2 to 10	—	Nanda (66)
	2 in and 4 in columns	—	—	—	—	—
	(b) Miscro Column, 4 in column	ditto	0.2 to 1	100 to 300	—	Fernandes (67)
	(c) Agitated contactors, 2 to 500 l capacity turbine, paddle, propeller agitators investigated	ditto	0.5 to 0.3	50 to 800	—	Fernandes and Sharma (29)
	4. Air-agitated liquid-liquid contactors					
	2 in to 8 in dia columns	ditto	0.1 to 0.3	10 to 100	—	Fernandes and Sharma (13)

Resolution de l'equation
de Fick.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

Soit $f(x, p)$ la transformée de Laplace de
 $c(x, t)$.

La transformée de Laplace de

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = p f(x, p) - c_0$$

Et l'equation (1) devient

$$p \cdot f(x, p) - c_0 = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} f(x, p) \quad (2)$$

Posons

$$w = c_0 - p \cdot f(x, p)$$

(2) devient

$$w'' - \frac{p}{D} w = 0 \quad (3)$$

w est alors de la forme

$$w = K e^{\sqrt{p/D} x}$$

La solution de (3) :

$$w = k_1 e^{rx} + k_2 e^{-rx}$$

ou encore

$$f(x, p) = \frac{c_0}{p} - \frac{k_1}{p} e^{x\sqrt{p/D}} - \frac{k_2}{p} e^{-x\sqrt{p/D}}$$

$f(x, p)$ étant défini quel que soit x , il faut que la solution générale ne contienne pas le terme $e^{x\sqrt{p/D}}$.

$$\Rightarrow f(x, p) = \frac{c_0}{p} - \frac{k}{p} e^{-x\sqrt{p/D}}$$

Pour déterminer k , nous savons que :

$$\forall t > 0 \quad \text{pour } x=0 : C = C^{\wedge}$$

$$\text{et } f(0, p) = \frac{C^{\wedge}}{p}$$

$$\Rightarrow f(x, p) = \frac{c_0}{p} + \frac{(C^{\wedge} - c_0)}{p} e^{-x\sqrt{p/D}}$$

L'image de la fonction $g(p) = e^{-x\sqrt{p/D}}$

$$\text{est } H(t) = \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$