

TRANSFERT DE MATIERE LIQUIDE-PARTICULE DANS
UNE COLONNE GARNIE

par

Yvan LEMAY

Thèse présentée à l'École des Etudes Supérieures
comme exigence partielle pour l'obtention du grade
de

MAITRISE EN SCIENCES APPLIQUEES

au

Département de Génie Chimique
Université d'Ottawa

1974

REMERCIEMENTS

L'auteur désire remercier les docteurs G. Pineault et J. A. Ruether, co-directeurs de recherches, pour leurs conseils judicieux et la disponibilité dont ils ont fait preuve tout au long de ce travail. Les remerciements vont aussi aux autres professeurs et étudiants du département de génie chimique pour tous les encouragements et conseils qu'ils ont donnés. Enfin, l'auteur tient à remercier les techniciens qui ont fabriqué et maintenu en bon état l'équipement utilisé lors des expériences.

SOMMAIRE

Le transfert de matière, liquide-particule, a été étudié dans une colonne garnie sous un écoulement à co-courant en régime pulsé.

Une substance fluorescente, la Rhodamine B, fut utilisée comme traceur. Elle était dissoute de façon homogène à l'intérieur des sphères d'acide benzoïque qui se dissolvaient dans la phase liquide, l'eau, coulant dans la colonne en présence d'air.

Le transfert de matière était mesuré par la quantité de traceur dans l'eau et un coefficient de transfert de matière, k_S , fut calculé. Les valeurs de k_S ainsi obtenues furent mises en graphique sur papier logarithmique en fonction de l'énergie dissipée et trois droites de pentes différentes furent obtenues pour trois différents débits d'air.

L'équation suivante,

$$k_S = 5.5 \times 10^{-5} \left[\left(\frac{-\Delta P}{\Delta L} \right) \frac{V_L}{L_G} \frac{1}{L \rho_L} \right]^{1/4}$$

basée sur les valeurs expérimentales, permet d'établir une corrélation unique entre le coefficient de transfert de matière solide-liquide et l'énergie dissipée par unité de masse de liquide en régime pulsé.

Cette équation est dimensionnelle et elle ne s'applique qu'avec les unités standards internationales.

TAB L E D E S M A T I E R E S

| | <u>Page</u> |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------|
| SOMMAIRE | ii |
| LISTE DES FIGURÉS | vi |
| LISTE DES TABLEAUX | vii |
| NOMENCLATURE | viii |
| CHAPITRE I | 1 |
| Introduction | 1 |
| CHAPITRE II | 2 |
| Travaux antérieurs | 2 |
| 2.1 Types d'écoulement dans une colonne à garnissage | 2 |
| 2.1.1 Différence entre opération à co-et contre-courant | 2 |
| 2.1.2 Les différents régimes à co-courant | 3 |
| 2.1.2.1 Description des quatre régimes à co-courant | 3 |
| 2.1.2.2 Utilisation du régime pulsé | 4 |
| 2.1.3 Le régime pulsé | 4 |
| 2.1.3.1 Description du régime pulsé | 4 |
| 2.1.3.2 Perte de charge | 5 |
| 2.1.3.3 Rétention et temps de résidence | 6 |
| 2.2 Transfert de matière liquide-solide dans une colonne à garnissage | 9 |
| 2.2.1 Avec un écoulement à une phase | 9 |
| 2.2.2 Coefficient de transfert global pour un écoulement biphasé | 9 |
| 2.3 La fluorométrie | 10 |
| 2.3.1 Choix du traceur | 10 |

| | <u>Page</u> |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 2.3.2 Mécanisme de la fluorescence | 11 |
| 2.3.3 Fonctionnement d'un fluorimètre à filtres | 11 |
| CHAPITRE III | 13 |
| Coefficient de Transfert de Matière | 13 |
| 3. Détermination du coefficient de transfert de matière k_S | 13 |
| 3.1 Bilan différentiel | 14 |
| CHAPITRE IV | 18 |
| Procédure Experimentale | 18 |
| 4.1 Fabrication des sphères d'acide benzoïque | 18 |
| 4.2 Description du montage expérimental | 21 |
| 4.3 Appareils de mesure | 26 |
| 4.4 Procédure expérimentale | 27 |
| 4.4.1 Procédure expérimentale de la 1 ^{ère} série d'essais | 27 |
| 4.4.2 Procédure expérimentale de la 2 ^{ième} série d'essais | 28 |
| CHAPITRE V | 29 |
| Discussion des Résultats | 29 |
| 5.1 Vérification de l'utilisation d'un traceur en transfert de matière | 29 |
| 5.2 Débits utilisés en régime pulsé | 30 |
| 5.3 Variation du rayon des sphères et durée des essais | 30 |
| 5.4 Résultats de la 1 ^{ère} série d'essais | 31 |
| 5.5 Influence des débits sur la valeur de k_S | 35 |
| 5.6 Variation de k_S en fonction de l'énergie dissipée par unité de masse de liquide | 36 |

| | <u>Page</u> |
|----------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 5.7 Calcul de l'épaisseur des films liquides | 37 |
| 5.8 Résultats et discussion de la 2 ^{ième} série d'essais | 40 |
| | |
| CHAPITRE VI | 42 |
| Conclusion et Recommendations | 42 |
| | |
| APPENDICE A | 43 |
| Courbes de calibration du fluorimètre | 44 |
| | |
| APPENDICE B | 46 |
| Courbes de calibration des rotamètres | 47 |
| | |
| APPENDICE C | 49 |
| Lectures Expérimentales | 50 |
| | |
| APPENDICE D | 53 |
| Exemple de Calcul | 54 |
| | |
| BIBLIOGRAPHIE | 56 |

LISTE DES FIGURES

| <u>Figure</u> | | <u>Page</u> |
|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 1 a. : | Variation de la fraction liquide de la pulsation en fonction du rayon | 8 |
| 1 b. : | Schéma représentant un écoulement pulsé | 8 |
| 2 : | Schéma des plaques pour fabriquer des sphères | 20 |
| 3 : | Schéma du montage expérimental | 23 |
| 4 : | Schéma du distributeur | 25 |
| 5 : | Courbe typique du potentiographe lors d'un essai | 32 |
| 6 : | Variation du coefficient de transfert de matière en fonction de l'énergie dissipée par unité de volume | 34 |
| 7 : | Variation du coefficient de transfert de matière en fonction de l'énergie dissipée par unité de masse de liquide | 38 |
| A.1 : | Courbe de calibration du fluorimètre | 44 |
| A.2 : | Courbe de calibration du fluorimètre | 45 |
| B.1 : | Courbe de calibration pour le rotamètre de l'eau | 47 |
| B.2 : | Courbe de calibration pour le rotamètre de l'air | 48 |

LISTE DES TABLEAUX

| <u>Tableau</u> | | <u>Page</u> |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| 1 | Diamètre des sphères | 19 |
| 2 | Calcul de l'uniformité de la distribution du traceur à l'intérieur d'une sphère | 22 |
| 3 | Uniformité du traceur dans les sphères | 23 |
| 4 | Comparaison entre les résultats de Geankoplis et ceux de ce travail | 29 |
| 5 | Résultats expérimentaux pour la première série d'essais | 33 |
| 6 | Résultats de la deuxième série d'essais | 40 |
| C.1 | Détermination de la valeur moyenne de k_S , 300 sphères | 50 |
| C.2 | Détermination des conditions hydrodynamiques d'un écoulement à deux phases | 51 |
| C.3 | Détermination de la dépendance de k_S en fonction de la position radiale | 52 |

NOMENCLATURE

| | |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A | Surface, m ² |
| a _m | $\frac{\text{Surface}^{\text{a}} \text{ mouillée}}{\text{Volume du lit}}, \text{ m}^2/\text{m}^3$ |
| A _{sph} | Surface moyenne d'une sphère, m ² |
| b | C_{A_2}/C_{A_S} |
| C _A | Concentration d'un soluté en solution, kg/m ³ |
| C _{A_S} | Concentration de saturation d'un soluté, kg/m ³ |
| D | Diamètre d'une sphère, m |
| \mathcal{D} | Diffusivité moléculaire, m ² /s |
| D _g | Débit de gaz, m ³ /s |
| E | Energie dissipée par unité de volume, W/m ³ |
| \bar{E} | Energie dissipée par unité de masse, W/kg |
| G | Débit liquide, kg/s |
| J | $(k_L/L) \left(\frac{\mu}{\rho \mathcal{D}} \right)^{0.58}$ |
| k _L | Coefficient de transfert de matière pour l'absorption, m/s |
| k _{L_s} | Coefficient de transfert de matière à travers un film liquide, m/s |
| k _S | Coefficient de transfert de matière pour la dissolution, m/s |
| L | Longueur, m |
| L _o | Débit liquide, kg/s.m ² |
| M | Poids d'un composant, kg |
| N _A | Flux, kg/s.m ² |
| a | interface gaz-liquide, m ² /m ³ du lit |

| | |
|-----------|------------------------------------------------------|
| g | Force de gravité, m/s^2 |
| N | nombre de sphères actives |
| N'_{Re} | Nombre de Reynolds basé sur le diamètre des sphères |
| R_L | Taux de rétention liquide dynamique, adimensionnelle |
| V_G | Vitesse superficielle du gaz, m/s |
| V_L | Vitesse superficielle du liquide, m/s |
| X | Longueur du lit, m |
| w | Débit de gaz, kg/s |

Lettres Grecques

| | |
|---------------|-------------------------------------------------------------------|
| δ | Energie totale perdue par friction par unité de longueur, N/m^3 |
| δ' | Perte de charge par unité de longueur, N/m^3 |
| δ_{gl} | Epaisseur d'un film pour l'absorption gas-liquide, m |
| δ_S | Epaisseur du film entourant une particule, m |
| Δ | Epaisseur moyenne d'un film liquide, m |
| ΔP | Perte de charge, N/m^2 |
| ϵ | Porosité du lit |
| ρ | Densité, kg/m^3 |
| κ | $(\delta_l / \delta_g)^{1/2}$, adimensionnel |

Les indices

| | |
|--------------|-------------------------------|
| g ou G | phase gazeuse |
| l ou L | phase liquide |
| lg ou LG | les deux phases simultanément |

CHAPITRE I

INTRODUCTION

L'emploi de réacteurs à lit fixe avec écoulement à co-courant s'accroît sans cesse dans l'industrie pétrochimique. Il devient donc important d'améliorer la connaissance des variables affectant ces réacteurs.

Dans le présent travail, le but principal est d'étudier le transfert de matière, en régime pulsé, entre le liquide et la surface des particules sphériques en fonction des débits de gaz et de liquide et de la disposition radiale des sphères dans la colonne. La variable étudiée sera le coefficient de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau au moyen d'un traceur fluorescent, la rhodamine B.

Dans le cas où une réaction chimique se produit, la résistance dans le film entourant la particule de catalyseur est une fraction de la résistance totale et il est important de la connaître. Il est aussi possible, à partir du coefficient de transfert de matière, d'évaluer le coefficient de transfert de chaleur liquide-particule en employant certaines relations adimensionnelles. Cette connaissance du transfert est primordiale pour le calcul optimum d'un réacteur.

CHAPITRE II

TRAVAUX ANTERIEURS

2.1 Types d'écoulement dans une colonne à garnissage

2.1.1 Différence entre opération à co-et contre-courant

Dans une colonne garnie, il peut y avoir deux types d'écoulements l'un est à contre-courant, le liquide coulant vers le bas par gravité, tandis que le gaz monte à travers le garnissage; l'autre est à co-courant, liquide et gaz allant vers le bas.

Ce deuxième type d'écoulement sera utilisé pour l'étude des coefficients de transfert de matière sous des conditions particulières de débits.

Les avantages au point de vue de la dynamique des fluides, d'opérer une colonne à co-courant sont connus. Il s'agit principalement qu'il n'y a pas de point d'engorgement, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de débit maximum comme pour une colonne à contre-courant, et d'autre part, les pertes de charge à travers le lit sont beaucoup plus faibles, d'où économie d'énergie. Il faut noter qu'en général, du point de vue du transfert de matière, le système à contre-courant jouit d'un avantage important: le gradient global de concentration et le nombre de plateaux équivalents d'équilibre sont plus grands que dans une opération à co-courant. En fait, dans ce dernier cas, il n'y a qu'un seul plateau équivalent d'équilibre, bien que les coefficients de transfert de matière peuvent être plus grands dans une colonne à co-courant qu'à contre-courant.

Certaines opérations ne requièrent qu'un seul plateau d'équilibre comme dans le cas où le produit transféré d'une phase réagit rapidement

dans une autre phase. C'est le cas de l'absorption où il y a grand rapport liquide-gaz. Ainsi la concentration du produit transféré est faible dans la phase liquide à cause de l'excès de la phase liquide.

2.1.2 Les différents régimes à co-courant

2.1.2.1 Description des quatre régimes à co-courant (1)

Quatre régimes hydrodynamiques existent pour un système à co-courant.

Le premier est à faible débit de gaz et de liquide et résulte en un écoulement continu de la phase gazeuse. C'est le régime de ruisselant (trickle flow) et il se comporte similairement à celui observé quand les débits à contre-courant sont bien au-dessous du point de charge.

Le deuxième est produit en augmentant le débit de gaz et/ou de liquide. Une interaction se produit entre les deux phases et les premières rides apparaissent à la surface du liquide.

Le troisième régime est le régime pulsé: il s'agit d'un écoulement piston avec pulsations. Sa description détaillée sera donnée ultérieurement.

Le quatrième régime est un écoulement brouillé où sous de très grands débits, il y a un entrainement uniforme de fines gouttelettes de liquide dans la phase gazeuse. Ces gouttelettes sont soit formées par le liquide enlevé à la surface des particules, soit expulsées périodiquement hors des canaux ou pores à l'intérieur du lit et des particules.

Dans ce travail, uniquement les coefficients de transfert de matière en régime pulsé seront étudiés.

2.1.2.2 Utilisation du régime pulsé :

Les réacteurs à lit fixe et à co-courant sont largement utilisés dans l'industrie pétrochimique à de très grands débits pour des procédés tels que: l'hydrodésulfuration des huiles lourdes, l'hydrocraquage des produits à points d'ébullition élevés, l'hydrogénation et le raffinage des huiles lubrifiantes et des cires.

2.1.3 Le régime pulsé

2.1.3.1 Description du régime pulsé

Larkins et autres ⁽²⁾ ont très bien décrit le régime pulsé. En augmentant progressivement les débits de liquide et de gaz, l'écoulement cesse d'être uniforme et s'il reste homogène dans le haut du lit, au bas du lit, des pulsations apparaissent. Si le débit de gaz augmente, les pulsations se développent sur toute la longueur du lit. Les pulsations paraissent être comme un écoulement piston. Une pulsation comprend deux zones, l'une étant une zone principalement gazeuse, l'autre apparaissant comme un piston de densité plus grande descendant à travers le lit. La figure 1-b illustre ce type d'écoulement ⁽³⁾.

En augmentant les débits, les pulsations s'accélèrent et deviennent de plus en plus rapprochées les unes des autres; à la limite, elles se confondent en un tremblement tout au long du lit. Tous les phénomènes décrits ci-dessus apparaissent sans qu'il y ait changement brusque dans la variation des pertes de charge.

En plus de ces pulsations qui descendent à travers le lit, la distribution radiale de l'écoulement n'est pas uniforme.

Comme on peut le remarquer à la figure 1-a, l'écoulement de la phase liquide se fait principalement au centre, au deux tiers du rayon et à la paroi⁽³⁾. Ils trouvèrent aussi que même dans la zone liquide de la pulsation, plus de 50% du volume libre du lit est occupé par le gaz.

Specchia et autres⁽⁴⁾ s'attachèrent principalement à l'étude des surfaces spécifiques liquides et du transfert de matière en régime pulsé dans le cas de l'absorption d'un gaz. Ils donnent néanmoins une relations mathématique permettant de calculer les débits nécessaires pour atteindre le régime pulsé en fonction des vitesses et des densités du gaz et du liquide.

$$\ln \left(\frac{V_g \rho_g + V_l \rho_l}{\epsilon} \right) \geq 1 - \frac{1}{5} \ln \left(\frac{V_g \rho_g}{V_l \rho_l} \right) \quad (1)$$

Cette équation s'applique avec les unités standards internationales. Si le membre de gauche est plus grand que le membre de droite, le système est en régime pulsé.

2.1.3.2 Perte de charge dans une colonne à co-courant

Comme il a été mentionné précédemment, l'un des avantages du système à co-courant est la faible perte de charge par rapport au système à contre-courant pour des débits égaux. Plusieurs études ont été faites pour établir une corrélation prédisant les pertes de charge.

Larkins et autres⁽²⁾ ont établi une corrélation pour un écoulement biphasé en termes de pertes de charge pour des écoulements à une phase aux mêmes débits dans la colonne.

$$\log_{10} \left(\frac{\delta_l \rho_l}{\delta_l + \delta_g} \right) = \frac{0.416}{(\log \kappa)^2 + 0.0666} \quad (2)$$

Environ 87% des points expérimentaux se situent à l'intérieur d'une marge de 20% de la courbe décrite par cette relation.

Sweeney ⁽⁵⁾ a tenté d'éliminer les mesures expérimentales des relations entre les divers groupes adimensionnels utilisés par Larkins. Le modèle assume deux phases continues présentes dans le lit. Il arrive à la relation suivante:

$$\left(\frac{\delta_{LF}}{\delta_{LGT} + \rho_L g} \right)^{1/3} + \left(\frac{\delta_{GF}}{\delta_{LGT} + \rho_G g} \right)^{1/3} = 1 \quad (3)$$

Sweeney, après comparaison avec plus de 1000 points expérimentaux, affirme que sa relation est plus précise que celle de Larkins, comme il le démontre en traçant sa corrélation avec celle de Larkins.

Quant à Dodds et autres ⁽⁶⁾, ils ont uniquement réuni un grand nombre de données pour différents garnissages à différents débits de liquide et de gaz et ils ont fait un monogramme pour chaque garnissage. Ils n'ont cependant pas traité des lits de sphères.

2.1.3.3 Rétention et temps de résidence

Ici, il faut faire la distinction entre deux composantes du système: le lit lui-même et le reste du montage expérimental c'est-à-dire, tubes et réservoirs conduisant au détecteur.

Examinons maintenant le lit de particules. Le degré de rétention liquide total est la somme du degré de rétention dynamique et du degré de rétention statique. Le degré de rétention dynamique est la fraction de volume vide du lit occupé par le liquide en écoulement, moins la rétention statique. Le degré de rétention statique est le liquide restant dans le lit après que les débits de gaz et de liquide aient cessé et que le lit ait eu le temps de se drainer.

Pour des sphères de 1/2 à 3/16 po, Hockman et Effron ⁽⁷⁾ assument le degré de rétention statique à environ 0.03 du volume du lit. Dodds et autres ⁽⁶⁾ estiment qu'à co-courant, pour un débit donné de liquide, si le débit de gaz augmente, le degré de rétention total diminuera.

Beismesch et Kessler ⁽³⁾ déterminèrent qu'en régime pulsé:

- a) 67% du liquide est présent dans la portion liquide de la pulsation et cette portion représente 30% du volume de la pulsation.
- b) 33% du liquide est donc présent dans la portion gazeuse de la pulsation.

De ces faits ils ont calculé que la région liquide de la pulsation a un degré de rétention d'environ 0.4 du volume vide du lit occupé par cette région liquide de la pulsation et que la région gazeuse de la pulsation a un degré de rétention d'environ 0.08 du volume vide du lit occupé par cette région.

Lapidus ⁽⁸⁾ assume que dans un lit non-poreux, à co-courant liquide-air en régime gazeux continu, on est très près d'un écoulement piston ce qui tend à donner un temps de

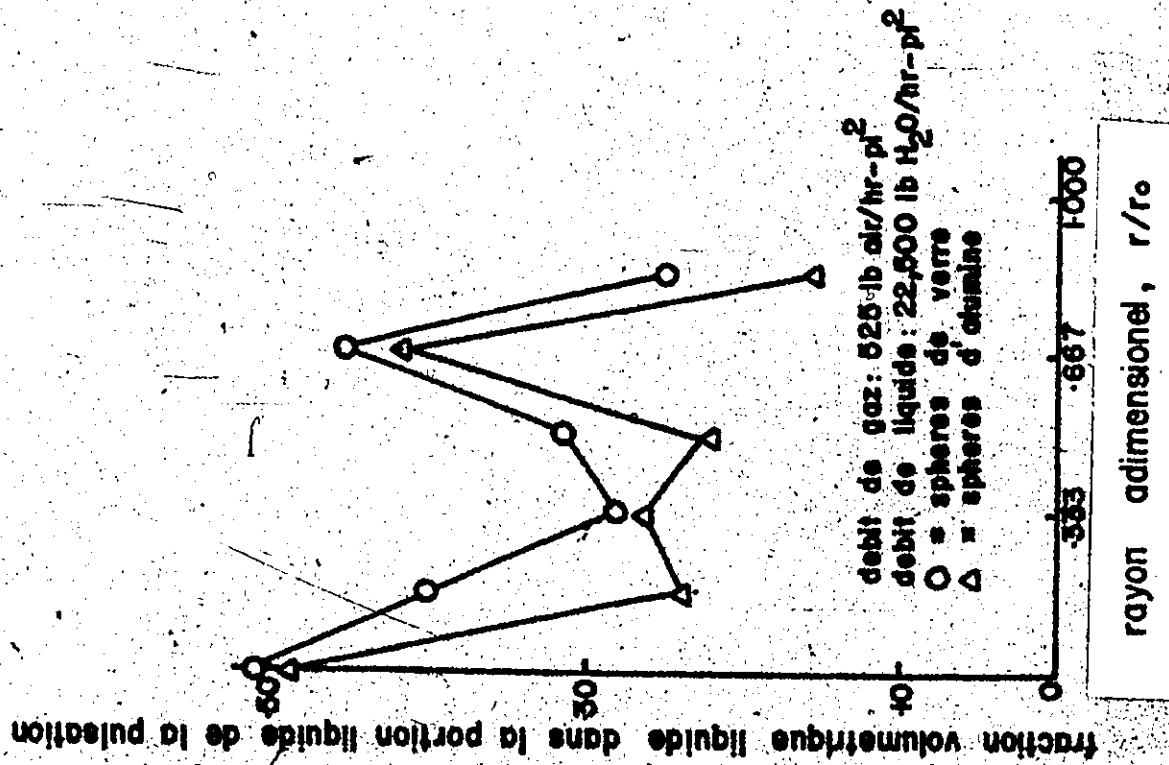


Figure 1 a: Variation de la Fraction de la Pulsation en Fonction du Rayon

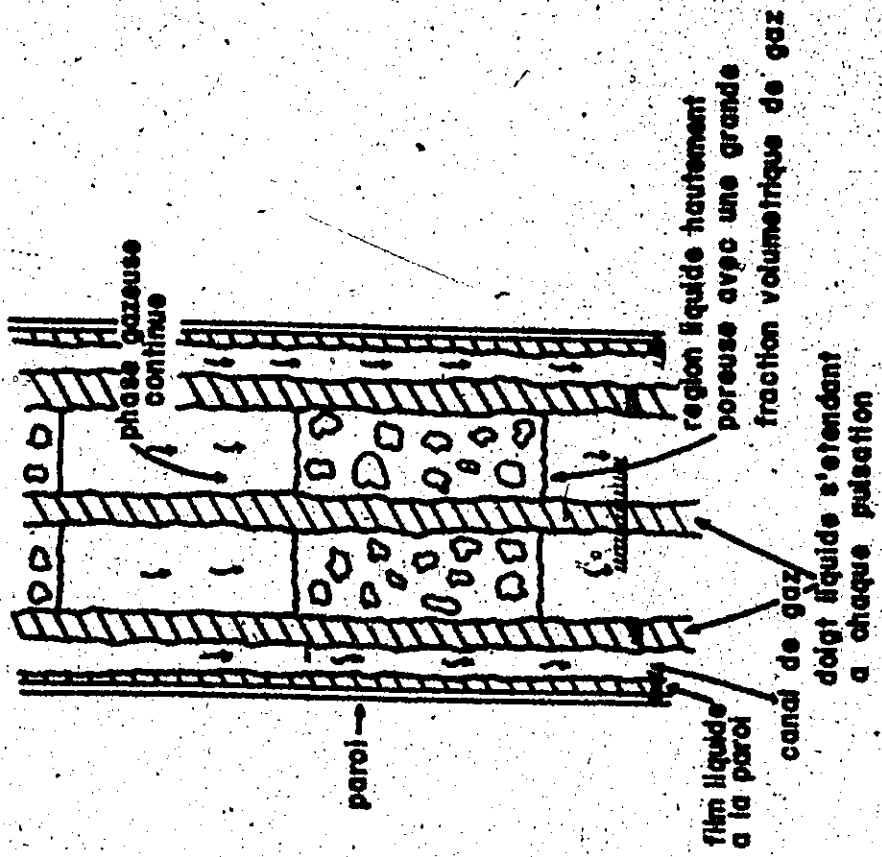


Figure 1. b: Schéma Représentant un Ecoulement Pulsé

résidence égal à la longueur du lit divisée par la vitesse moyenne du liquide.

Hockman et Effron ⁽⁷⁾, pour le même régime, arrivent à la conclusion que la vitesse du gaz est uniforme dans le lit.

Larkins et autres ⁽²⁾ décrivent aussi, en régime pulsé, la portion liquide de la pulsation comme un écoulement piston.

Reiss ⁽⁹⁾, en régime pulsé, pour un débit donné de gaz, observe que la distribution du liquide s'améliore lorsque le débit liquide augmente.

2.2 Transfert de matière liquide-solide dans une colonne à garnissage

2.2.1 Coefficient de transfert de matière entre un liquide et un lit de sphères sous un écoulement à une phase

Geankoplis et autres ^(10, 11) utilisent un lit de sphères d'acide benzoïque et de l'eau à un très faible débit. La quantité d'acide dans l'eau est mesurée par titration au NaOH. En dérivant leur relation, ils assument avoir un écoulement piston et une concentration uniforme sur toute la section du lit. En employant une relation avec moyenne logarithmique, ils supposent une variation continue de la concentration en fonction de la distance depuis le début de la partie active du lit.

$$k_S = \frac{L_o \ln \left(\frac{1}{1-b} \right)}{a_m X \rho} \quad (4)$$

2.2.2 Coefficient de transfert global pour l'absorption et le transfert liquide solide lorsque les deux étapes se confondent

Satterfield et autres ⁽¹²⁾ estiment que pour le calcul de k_{LS} , la théorie de la pénétration appliquée à l'absorption permet d'utiliser une sommation de résistances pour le calcul de la résistance globale.

La résistance à la diffusion dans le liquide est considérée comme équivalente à la réciproque du coefficient de transfert de matière, k_L . La résistance du côté de la particule est équivalente à la résistance à la dissolution du solide partiellement soluble dans le film liquide soit $1/k_S$.

Ainsi la résistance globale est:

$$\frac{1}{k_{LS}} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_S} \quad (5)$$

Cependant cette théorie n'est valide qu'avant que les deux couches limites ne commencent à se superposer, c'est-à-dire à grands débits.

Si aucune information n'est disponible, il est toujours possible, en première approximation, d'estimer k_{LS} égale à $2 D a_m / e$ (18)

2.3 La fluorométrie (13)

2.3.1 Le choix du traceur

Puisque les concentrations d'acide benzoïque utilisées étaient de l'ordre de 10^{-5} gm/ml, la titration s'avérait une méthode faible pour détecter la quantité d'acide benzoïque dans l'eau. L'utilisation d'un traceur facilement détectable était donc recommandable.

Un traceur fluorescent fut donc choisi, la rhodamine B.

L'avantage majeur de cette technique réside dans le fait que la concentration minimale de traceur détectable est de $.01 \times 10^{-9}$ gm/ml pour des valeurs d'acide benzoïque de 10^{-9} gm/ml. Ainsi, étant loin de la limite minimum de l'appareil, la précision n'en est que meilleure. Il était préférable d'employer cette technique car elle laisse pleine liberté sur le nombre de sphères utilisées, ce que la titration n'aurait pas permis:

par titration, la quantité de sphères aurait due être plus grande, donc les essais sur la distribution radiable auraient été impossibles, et la fabrication des sphères elles-même, était très longue.

D'autre part, la présence de la rhodamine B dans l'eau n'en modifiait pas les propriétés physiques. La mesure de la fluorescence peut se faire en continu et les résultats enregistrés sur papier graphique à l'aide d'un potentiographe. La fluorescence de la rhodamine B est indépendante du pH dans l'intervalle de 5 à 10 selon Feuerstein et Selleck⁽¹⁴⁾. Pour éviter toute difficulté, les courbes de calibration ont été faites en présence d'acide benzoïque dans des proportions égales à celles utilisées lors des essais.

2.3.2 Mécanisme de la fluorescence

D'une façon simple, on peut dire qu'une substance fluorescente absorbe la lumière d'une longueur d'onde donnée et émet instantanément une lumière d'une autre longueur d'onde, toujours plus longue que celle absorbée.

A

Puisque la fluorescence dépend de phénomène intramoléculaire, elle est donc indépendante de la pression ou du débit du système, mais elle est fonction de la température.

2.3.3 Principe de fonctionnement d'un fluorimètre à filtres

L'appareil est, en fait, un pont optique analogue à celui de Wheatstone utilisé pour mesurer une résistance électrique. Ce pont optique détecte la différence entre la lumière émise par l'échantillon et celle provenant de la source par un chemin lumineux arrière. Il est possible de varier la lumière du chemin lumineux arrière de façon à ajuster le zéro pour un échantillon donné.

Les variations de la source lumineuse causées par le vieillissement ou des changements de voltage ou de fréquences, n'affectent pas la précision de l'appareil ni la valeur des lectures.

CHAPITRE III

COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE

3. Détermination du coefficient de transfert de matière k_S

Quand un écoulement liquide est turbulent, la vitesse du fluide en tout point ne peut pas être décrite d'une façon simple comme c'est le cas pour un écoulement laminaire.

Si un soluté est dissous d'une surface solide et transféré au liquide, une concentration en équilibre avec le solide existe à l'interface, et la concentration diminue lorsque la distance à partir de l'interface augmente.

Même en régime turbulent, adjacent à la surface, une petite couche laminaire est présente. Dans ce film, le transfert de matière se fait par diffusion moléculaire et par diffusion de eddy. Puisque c'est un procédé lent, une grande chute de concentration se produit dans ce film. La diffusion moléculaire devient de moins en moins importante à mesure que la distance de la surface augmente et dans la région turbulente, tout le transfert de matière est dû à la diffusion de eddy.

Pour déterminer le transfert de matière dans des systèmes turbulents, on a recours aux coefficients de transfert de matière. k_S est utilisé comme coefficient de transfert de matière pour la dissolution d'un solide dans un solvant.

k_S est défini par la relation suivante:

$$N_A = k_S (C_{AS} - C_A) \quad (6)$$

3.1. Etablissement d'une relation permettant de calculer k_S à l'aide d'un bilan de matière différentielle

Hypothèse 1 : la concentration est uniforme sur toute la section de la colonne avec un écoulement piston.

Hypothèse 2 : la concentration varie continuellement en fonction de la distance depuis le début de la partie active du lit.

Hypothèse 3 : la concentration initiale d'acide benzoïque dans l'eau est nulle, $C_{A1} = 0$

Hypothèse 4 : la surface des sphères demeure constante au cours d'un essai.

$$\frac{D_{\text{initial}} + D_{\text{final}}}{2} = D ; \quad A_{\text{sph}} = \pi D^2 \quad (7)$$

La variation maximum entre les diamètres initiaux et finaux était de 6%.

Un bilan de matière sur l'ensemble du lit donne:

$$N_A dA = \frac{G}{\rho} dC_A = k_S (C_{AS} - C_A) dA \quad (8)$$

$$G dC_A = \rho k_S (C_{AS} - C_A) dA \quad (9)$$

Cependant, le long du lit, dA peut être remplacé par $A_{\text{sph}} \cdot dN$, la variation du nombre de sphères.

$$\int_{C_{A1}=0}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{(C_{AS} - C_A)} = \frac{k_S \rho A_{\text{sph}}}{G} \int_0^N dN \quad (10)$$

$$\ln \left(\frac{C_{AS}}{C_{AS} - C_{A2}} \right) = \frac{k_S A_{sph} N \rho}{G} \quad (11)$$

posons $b = \frac{C_{A2}}{C_{AS}}$

$$k_S = \frac{G \ln \left(\frac{1}{1-b} \right)}{A_{sph} \cdot N \cdot \rho} \quad (12)$$

Pour analyser la variation de k_S en fonction des débits, l'utilisation de variables tels le débit d'eau ou le nombre de Reynolds s'avèrent inutilisables, la présence de l'air étant un facteur dont il faut tenir compte. Les deux phases en présence affectant le système, un paramètre souvent utilisé dans ce cas est l'énergie dissipée. En régime pulsé, Reiss⁽⁹⁾ définit l'énergie dissipée pour chaque phase comme étant

$$E_g = V_g \left(\frac{\Delta P}{\Delta Z} \right)_{lg} \quad (13)$$

$$E_l = V_l \left(\frac{\Delta P}{\Delta Z} \right)_{lg} \quad (14)$$

$$E_T = E_g + E_l \quad (15)$$

L'examen des résultats donnés par Reiss⁽⁹⁾ et Gianetto⁽¹⁾ montre que k_L a augmenté pour toute augmentation de l'énergie dissipée E_l . Pour le transfert liquide-solide, le même phénomène devrait se produire pour k_S en fonction de E_l .

L'emploi de E_T peut aussi être envisagé; mais il fut vérifié que cela n'apportait aucun renseignement supplémentaire à la compréhension du système.

Une corrélation purement empirique, basée sur les données expérimentales sera aussi donnée.

On peut comparer la formule dérivée par Geankoplis⁽¹⁰⁾ et celle utilisée dans ce travail. Les hypothèses initiales étant les mêmes les résultats se doivent d'être les mêmes.

$$\text{Geankoplis: } k_S = \frac{G \ln \left(\frac{1}{1-b} \right)}{A_{\text{col}} a_m X \rho}$$

$$\text{ce travail: } k_S = \frac{G \ln \left(\frac{1}{1-b} \right)}{A_{\text{sph}} \cdot N \cdot \rho}$$

$\Rightarrow A_{\text{col}} a_m X$ doit être équivalent à $A_{\text{sph}} \cdot N$

$$\begin{aligned} A_{\text{col}} a_m X &= \text{Section colonne} \times \frac{\text{Surface mouillée}}{\text{Volume du lit}} \times \text{longueur du lit} \\ &= \text{Volume colonne} \times \frac{\text{Surface mouillée}}{\text{Volume du lit}} \\ &= \text{Surface mouillée} \\ &= A_{\text{sph}} \cdot N \end{aligned}$$

Les deux formules sont équivalentes, cependant pour un petit nombre de sphères, parfois moins d'une rangée, la forme utilisée dans ce travail est plus pratique.

Il fut aussi vérifié que le traceur avait une distribution uniforme dans la sphère, les molécules de rhodamine B étant réparties dans toute la sphère.

Ainsi, si une molécule de traceur se dissout aussitôt qu'une partie de celle-ci entre en contact avec l'eau, alors la surface de contact serait la surface de l'acide benzoïque sur une moyenne de temps. D'autre part, si une molécule de rhodamine B se dissout uniquement après que tout l'acide soit dissous autour d'elle, alors la surface de contact serait une fraction de la surface de l'acide benzoïque. La surface de chaque composant de la sphère fut supposée être proportionnel au volume occupé par ce composant. Ainsi, pour évaluer la surface de contact liquide-solide de l'acide benzoïque pour le calcul de k_S , la relation suivante fut utilisée.

$$\begin{aligned}
 A_{\text{sphère pour le transfert d'acide benzoïque}} &= A_{\text{sphère totale}} \times \frac{M_{\text{ac. ben.}} \cdot \rho_{\text{ac. ben.}}}{M_{\text{ac. ben.}} \cdot \rho_{\text{ac. ben.}} + M_{R_B} \cdot \rho_{R_B}} \\
 &= A_{\text{sphère totale}} \times \frac{.99 \times 1.266}{.99 \times 1.266 + 0.1 \times 1.195} \\
 &= A_{\text{sphère totale}} \times .9905
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

La valeur de la densité de la rhodamine B solide a due être mesurée et les valeurs obtenues furent 1.226 et 1.17 gm/cm³, pour une valeur moyenne de 1.195 gm/cm³. Cette valeur n'est évidemment pas rigoureuse mais elle permet d'évaluer le facteur correctif.

$$A_{\text{sphère pour le transfert d'acide benzoïque}} = A_{\text{sphère totale}} \times 0.99 \tag{16 - a}$$

CHAPITRE IV

PROCEDURE EXPERIMENTALE

Pour déterminer le transfert de matière entre de l'eau et des sphères, il s'agit de choisir un produit qui est légèrement soluble dans l'eau à 25°C et dans lequel la rhodamine B est, elle aussi, soluble de façon à obtenir un mélange homogène à l'intérieur des sphères. Deux produits furent essayés: l'acide benzoïque et la naphthalène. Cette dernière a été rejetée car les sphères formées n'avaient pas une concentration homogène de traceur. L'acide benzoïque est donc le seul produit employé.

4.1 Fabrication des sphères d'acide benzoïque

Le moule est constitué de deux plaques de bronze plaquées en argent que l'on réunit au moyen de boulons et d'écrous. Dans chacune des plaques, il y a une demi-sphère et l'une des plaques contient aussi des canaux gravés pour l'entrée du mélange liquide et la sortie de l'air afin d'éviter la formation de bulles d'air. Ces plaques ont été fabriquées aux départements de génie chimique et génie civil de la même manière que celles décrites par Geankoplis⁽¹⁰⁾. La seule modification a été la géométrie des canaux de façon à faciliter la sortie de l'air. Ces plaques sont illustrées à la figure 2.

Un mélange solide-solide contenant 1% de traceur dans l'acide benzoïque est préparé. Ce mélange, une fois fondu, est coulé dans le moule préalablement chauffé dans un four à 145°C durant 50 minutes. Les plaques sont alors refroidies par immersion partielle dans l'eau froide puis ouvertes. Dix sphères peuvent être ainsi produites à chaque coulée.

Il fut d'abord vérifié que les sphères avaient des diamètres uniformes. Pour ce faire, trois diamètres étaient mesurés sur chaque sphère et le calcul du diamètre initial moyen des sphères, pour une expérience donnée, montre une valeur de 0.246 pouces et une déviation maximum de 0.004 pouce soit $\pm 1.6\%$ sur la valeur moyenne comme montré au Tableau 1.

| SPHERE NO. | DIAMETRE (POUCE) | | |
|---------------|------------------|------|------|
| 1 | .244 | .247 | .245 |
| 2 | .244 | .245 | .247 |
| 3 | .245 | .247 | .245 |
| 4 | .244 | .250 | .247 |
| 5 | .244 | .245 | .245 |
| 6 | .248 | .249 | .247 |
| 7 | .247 | .247 | .247 |
| 8 | .246 | .247 | .247 |
| 9 | .245 | .245 | .245 |
| 10 | .247 | .247 | .244 |
| 11 | .247 | .247 | .245 |
| 12 | .247 | .244 | .247 |
| 13 | .247 | .248 | .246 |
| 14 | .245 | .245 | .247 |
| 15 | .247 | .248 | .247 |
| 16 | .246 | .245 | .244 |

TABLEAU 1 : Diamètre des Sphères

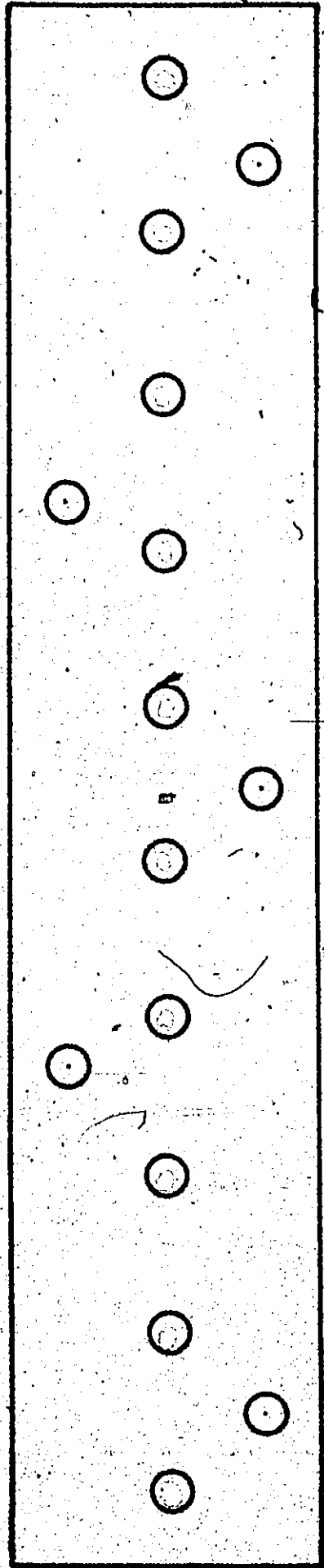
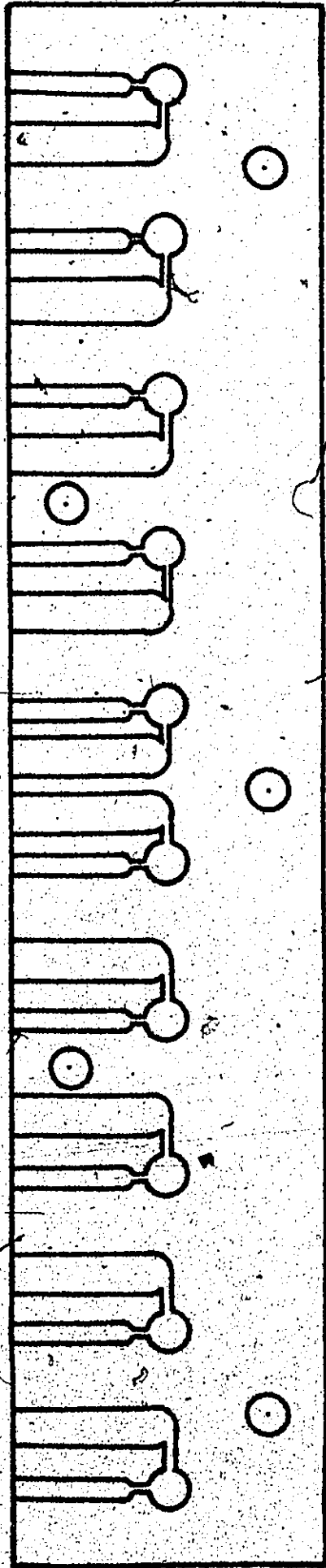


Figure 2 : Schéma des Plaques pour Fabriquer des Sphères

Une autre propriété fut vérifiée, l'uniformité de la distribution du traceur à l'intérieur des sphères d'acide benzoïque. Pour une sphère donnée, trois échantillons, représentant chacun environ 10% du poids total de la sphère, étaient dissous dans l'eau. L'échantillon n°. 1 provenant de la surface de la sphère, l'échantillon n°. 2 d'une couche à la moitié du rayon et l'échantillon 3, du centre. Deux dilutions devaient être faites avant d'obtenir une concentration de traceur acceptable par le fluorimètre. L'analyse était faite d'une façon comparative et les pourcentages donnés au tableau 2 correspondent à des concentrations. La première et la dernière colonne du tableau 2 sont reprises au tableau 3 pour plusieurs sphères.

4.2 Description du montage expérimental

Le schéma du montage expérimental est donné à la figure 3 à laquelle se réfèrent les chiffres identifiant les différentes parties du système.

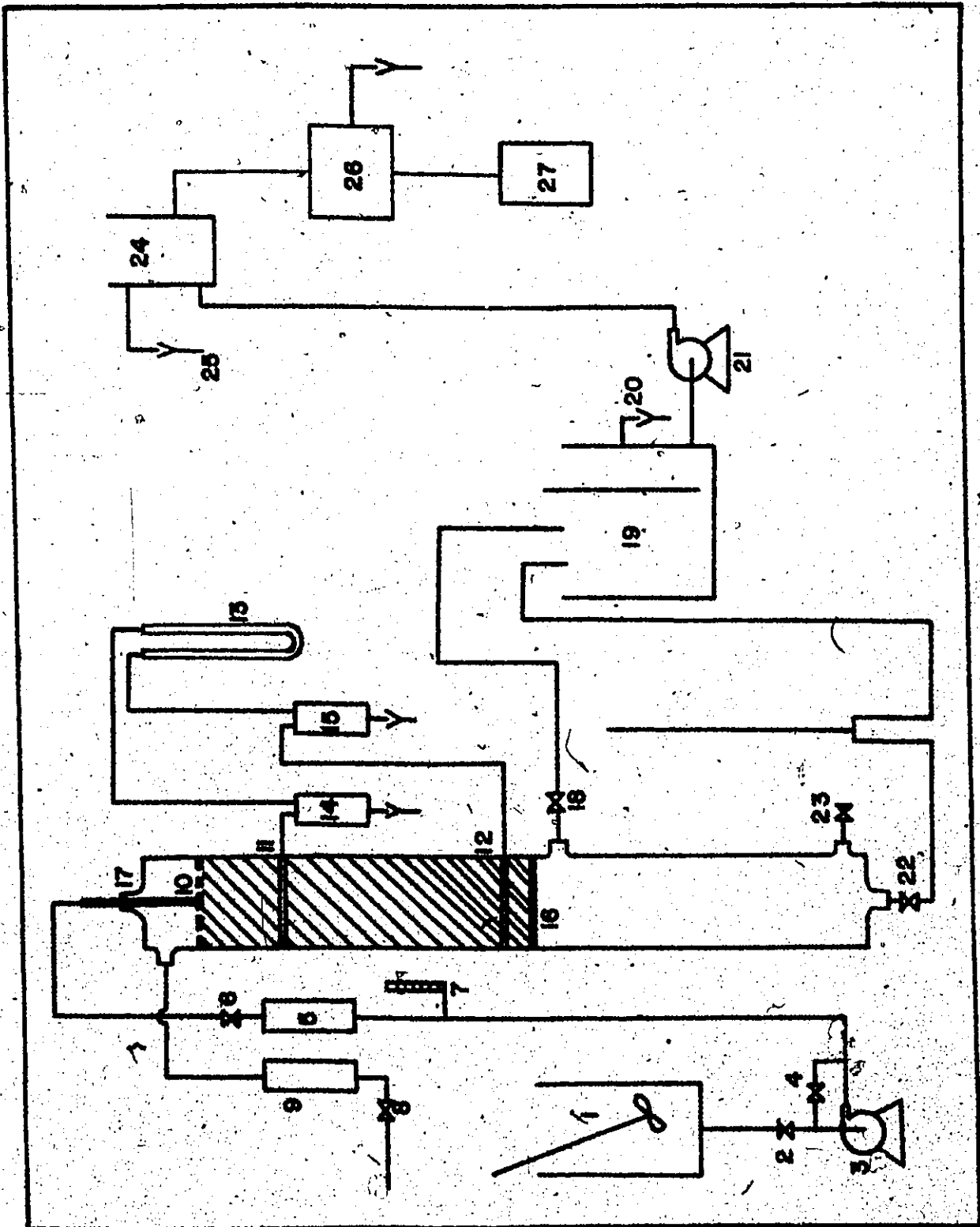
La partie principale du montage est la colonne 17 de verre de 2.97 po. de diamètre intérieur et d'une longueur totale de 70.1 po. La longueur du lit de sphères est de 30 po. et la partie active du lit, pour presque tous les essais, est située à environ 22 pouces du haut du lit de façon à éviter les effets de bouts qui peuvent perturber le système. Dans le haut de la colonne, un distributeur 10 assure une répartition d'eau et d'air uniforme sur toute la section de la colonne. Ce distributeur a été fabriqué selon les informations données par Hockman et Effron ⁽⁷⁾ et un schéma en est donné à la figure 4. Au bas du lit, un support perforé en verre 16 recouvert d'une grille d'acier inoxydable retient le lit de sphères.

| Echantillon n°. | Poids de l'échantillon en gm. | % d'échelle sur le fluorimètre | % échelle/poids | moyenne | % |
|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|---------|-------|
| 1 | .01259 | 61.3 | 4869.9 | 4842.4 | 100.3 |
| | | 60.8 | 4829.2 | | |
| | | 60.8 | 4829.2 | | |
| 2 | .01506 | 73.0 | 4847.2 | 4891.5 | 101.3 |
| | | 74.9 | 4973.4 | | |
| | | 73.1 | 4853.9 | | |
| 3 | .01593 | 76.0 | 4770.8 | 4745.7 | 98.3 |
| | | 75.2 | 4720.6 | | |
| | | 75.6 | 4745.7 | | |
| | | | moyenne | 4826.5 | |

TABLEAU 2: Calcul de l'uniformité de la distribution du traceur à l'intérieur d'une sphère

| Sphère N°. | % Concordance | | |
|------------|---------------|---------------|---------------|
| | Echantillon 1 | Echantillon 2 | Echantillon 3 |
| 1 | 101.2 | 98.2 | 100.1 |
| 2 | 99.4 | 103.6 | 96.9 |
| 3 | 97.1 | 100.7 | 102.1 |
| 4 | 96.0 | 101.9 | 101.9 |
| 5 | 97.3 | 100.2 | 102.4 |
| 6 | 97.6 | 97.6 | 104.7 |
| 7 | 100.3 | 101.3 | 98.3 |

TABLEAU 3 : Uniformité du traceur dans les sphères



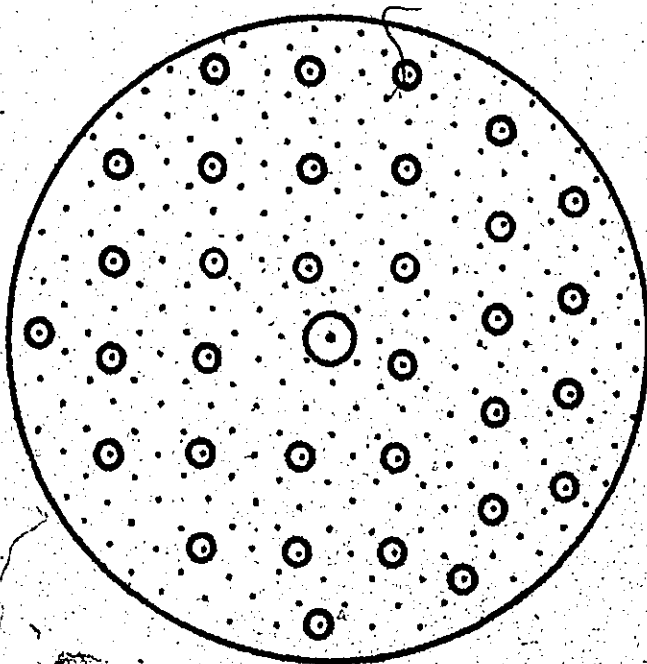
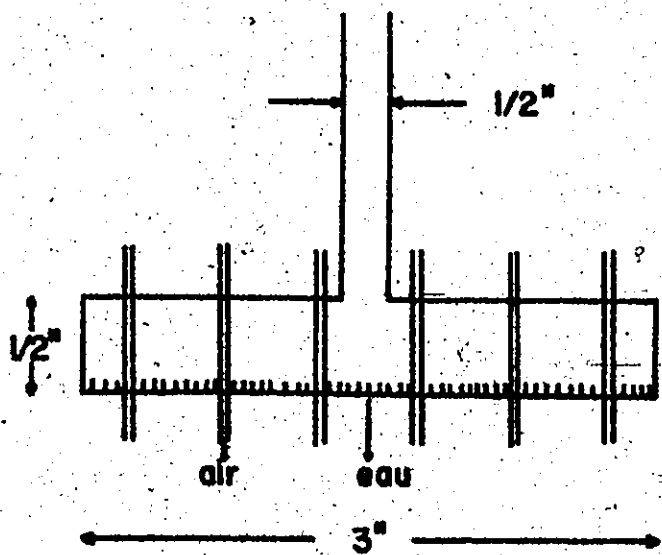
L'eau est contenue dans un réservoir et agitée 1 par un moteur à vitesse variable pour assurer une température uniforme de l'eau, car la solubilité et la fluorescence varient en fonction de la température. Au bas de ce réservoir de 100 gallons en polyéthylène, une valve 2 précède une pompe à engrenages 3 et son conduit de dérivation 4. L'eau passe ensuite par un rotamètre 5 et une valve 6 contrôlant le débit. Un thermomètre 7 a été placé sur cette ligne d'eau, qui arrive dans le haut de la colonne par le distributeur. Sur la ligne d'air à 100 PSIG, une valve 8 et un rotamètre 9 contrôlent le débit et l'air entre par le côté de la colonne au-dessus du distributeur.

Un manomètre au mercure 13 relié à deux prises de pression 11 et 12 distantes de 0.514 mètre permet de lire la perte de charge dans le garnissage. Sur ces deux lignes conduisant au manomètre, des trappes d'eau 14 et 15 sont installées pour éviter l'arrivée d'eau au manomètre.

A 5 pouces sous le support 16 au bas du lit, une sortie d'air avec valve 18 permet d'amener l'air et la mousse formée par le mélange acide benzoïque-eau à un réservoir de mélange 19 de 0.451 pied cube. Ce dernier est muni d'une porte coulissante évitant l'arrivée de mousse et de bulles d'air dans la seconde partie du réservoir où se trouve un trop-plein 20 et une prise de liquide à laquelle est reliée une pompe centrifuge 21.

Au bas de la colonne, la solution passe par une valve 22 et est envoyée au réservoir de mélange. La valve 23 située sur le côté de la colonne ne sert pas et reste toujours fermée. Ainsi, la solution du bas de la colonne et la mousse après s'être liquéfiée, sont mélangées et pompées à un petit réservoir d'alimentation 24 de 3 po. x 4 po. muni d'un trop-plein 25, puis de là amenées par gravité,

FIGURE 4: Schéma du Distributeur



50 tubes de 1/16" de diamètre
186 trous de 1/64" de diamètre

au fluorimètre 26 . Ce petit réservoir est là pour s'assurer qu'aucune bulle d'air ne va au détecteur et pour avoir un débit constant. La fluorescence est transformée en signal électrique et enregistrée sur un potentiographe 27 .

4.3 Appareils de mesure

Fluorimètre: L'appareil est un modèle 111 de la compagnie G. K. Turner Associates. Pour enregistrer la courbe de variation de fluorescence au cours d'un essai, une porte avec un système d'analyse en continu, modèle 110-871, fut utilisée. Le volume de la cellule de borosilicate est de 20 cc. Un filtre numéro 110-832 était utilisé comme filtre primaire et un filtre 110-820 ⁽²⁵⁾ comme filtre secondaire. Les courbes de calibration sont données à l'appendice A.

Potentiographe: Le potentiographe utilisé pour enregistrer la variation de fluorescence était un modèle E-436 de la compagnie Metrohm Herisau. C'est un appareil précis dont certaines des caractéristiques techniques sont: temps de réponse de la plume inférieur à une seconde, précision du système d'enregistrement de 0.2%, impédance à l'entrée supérieure à 10^{12} ohms et perte de courant inférieure à 10^{-12} ampère . L'appareil comporte également une minuterie qui fait une marque sur le papier à toutes les minutes.

Rotamètres: Le rotamètre pour l'eau est un rotamètre Brooks de type 1110-09B avec une échelle de 0.3 à 3.2 GUSPM pour un liquide de "densité" égale à un. Le rotamètre pour l'air est un rotamètre Brooks de type 1110-09B avec une échelle de 0.12 à 13.2 SCFM. Les courbes de calibration des rotamètres sont données à l'appendice B.

4.4 Procédure expérimentale

Les premiers essais effectués furent ceux reproduisant les expériences de Geankoplis ^(10, 11) pour vérifier la bonne marche de notre système. Les sphères, au nombre de 6, contenant 1% de traceur, étaient placées à 2 pouces du distributeur, le reste étant rempli de billes de verre. Un débit d'eau d'environ 0.5 GUSPM était utilisé et la concentration mesurée par le détecteur. Une fois cette vérification effectuée, les essais pouvaient commencer.

Deux séries d'expériences furent faites avec des sphères d'acide benzoïque contenant 1% de traceur: la première avec 300 sphères et la seconde avec un nombre plus petit de sphères pour étudier k_S en fonction du rayon.

4.4.1 Description de la première série d'expériences

Préparation du garnissage: Le dessus de la colonne était ouvert et des sphères de verre versées dans la colonne pour avoir 8 po. de garnissage au-dessus du support. Les 300 sphères actives étaient à leur tour introduites dans la colonne, soit sur une hauteur d'environ 0.5 pouce puis elles étaient recouvertes de sphères de verre jusqu'au niveau du distributeur. La colonne était alors refermée et prête pour un essai.

Préparation du fluorimètre: L'appareil était mis en opération 30 minutes avant le début d'un essai pour s'assurer qu'au départ, tout était à l'équilibre. Il était aussi ajusté à zéro avec de l'eau provenant du réservoir pour que la fluorescence détectée soit uniquement due au traceur.

L'essai lui-même: L'air était d'abord introduit dans la colonne puis l'eau y pénétrait, des corrections de débits devaient être faites car les débits s'influençaient mutuellement. La solution arrivait au fluorimètre avec un délai de 1 ou 2 minutes sur le début de l'essai car elle devait d'avord emplir le réservoir de mélange. Une fois la fluorescence stabilisée et les pertes de charge et les températures mesurées, l'essai était terminé: l'eau fermée, l'air poussé au maximum pour faire sécher le lit. La colonne était alors ouverte et le diamètre final d'environ 20 sphères était mesuré. Le diamètre initial des sphères était aussi mesuré avant chaque essai.

4.4.2. Description de la deuxième série d'expériences

Pour la deuxième série d'essais, les sphères étaient placées une par une à des distances précises du centre à l'aide de cercles de plastique retirés avant les essais. Deux essais furent faits avec 15 sphères à moins d'un pouce du centre et à 22 pouces du haut du lit. Les autres essais à 1-7/8 pouce du centre avec 27 sphères et à la paroi avec 36 sphères, furent faits à 12 pouces du haut du lit pour faciliter leur mise en place. Le reste de la procédure est identique à celle décrite pour la première série d'essais.

CHAPITRE V

DISCUSSION DES RESULTATS

5.1 Vérification de l'utilisation d'un traceur en transfert de matière

Comme il a été dit précédemment, l'uniformité des diamètres des sphères et de la concentration de rhodamine B à l'intérieur des sphères a d'abord été vérifiée. Pour vérifier la validité, de cette technique expérimentale, il fut décidé de refaire certains des tests de Geankoplis (10, 11) et de comparer les résultats obtenus. Geankoplis a travaillé avec des sphères d'acide benzoïque sous un écoulement d'eau et des nombres de Reynolds, N'_{Re} , très petits. Les résultats de ces tests sont donnés au tableau 4.

| Correlation de Geankoplis | N'_{Re} | J | J_{exp} | $\frac{J - J_{exp}}{J}$ | Moyenne $\frac{J - J_{exp}}{J}$ |
|-------------------------------|-----------|-------|----------------|-------------------------|---------------------------------|
| $Jc = 1.09 (N'_{Re})^{0.37}$ | 42.1 | .238 | .214 .1885 | .101 .208 | 0.094 |
| $Jc = 0.25 (N'_{Re})^{-0.31}$ | 61.7 | .1838 | .1950 .1850 | .061 .007 | |

TABLEAU 4: Comparaison entre les résultats de Geankoplis et ceux de ce travail

Ces valeurs sont suffisamment proches de celles de Geankoplis pour affirmer que l'emploi d'un traceur est valide dans notre cas. Il faut noter que ces essais furent effectués avec seulement six sphères distribuées au hasard sur la section du lit située à deux pouces du

distributeur. La reproductibilité de ces résultats est faible car l'écoulement en filets préférentiels (channelling effect) affectent beaucoup la grandeur de la surface de contact liquide-solide.

5.2 Débits utilisés en régime pulsé

Lors des essais en régime pulsé, trois débits d'air furent utilisés: 2.75, 4.7 et 6.1 pi³/min avec des débits d'eau allant de 0.9ll à 2.85 GUSPM. Un tel choix permet d'étudier la variation de k_S , à un débit donné pour une phase en fonction de la variation de débits de l'autre phase et vice versa.

5.3 Variation du rayon des sphères et durée des essais.

Avant et après chaque essai, le diamètre d'environ 5% des sphères, soit une quinzaine, était mesuré à trois endroits. La variation maximum entre les diamètres maximum et minimum était de 7% pour une moyenne de 4.4%. Ainsi la variation de surface moyenne était de 8.9%. Le diamètre utilisé pour le calcul des surfaces de contact était la moyenne arithmétique des diamètres initiaux et finaux moyens. Le choix de cette moyenne est justifiable par le fait que le temps de résidence dans le réservoir du mélange était d'environ une minute et que la durée totale d'un essai était d'environ 6 à 7 minutes. Les deux dernières minutes correspondaient à une concentration à peu près constante de traceur dans l'eau. Une fois une concentration stable atteinte, il fallait immédiatement arrêter l'essai pour ne pas laisser la sphère se dissoudre inutilement dans l'eau, ce qui a pour effet de diminuer la surface de la sphère et d'autre part, certaines pores apparaissent dans la sphère et augmentent ainsi la surface spécifique. Ce dernier phénomène tend à donner à k_S des valeurs trop élevées. Il est cependant raisonnable d'assumer que la proportion de ces pores est

est la même d'un essai à l'autre et cause uniquement une erreur systématique qui peut être considérée comme faible car, comme il fut vérifié, la concentration de traceur dans l'eau n'augmentait pas avec le temps mais diminuait régulièrement. Ceci laissant supposer que la surface calculable à partie du rayon était très voisine de la surface spécifique.

Une courbe typique de la variation de la fluorescence et donc de la concentration, en fonction du temps est donnée à la figure 5. Le délai d'environ 90 sec. entre le départ et la détection par le fluorimètre est dû au temps nécessaire pour remplir la tuyauterie et les réservoirs menant au fluorimètre. Le fait que la lecture au départ soit plus grande que la concentration finale peut s'expliquer par la présence sur les sphères de fines particules qui lors d'un premier passage de l'eau ou de l'air sont entraînées vers le bas du lit et s'y dissolvent, cet effet aussi a été remarqué par Geankoplis ⁽¹⁵⁾. Après cela, la concentration tend à devenir constante en fonction du temps.

5.4 Résultats de la première série d'essais

Les mesures expérimentales, données au tableau C.1 en appendice et les résultats se trouvent assemblés au tableau 5. Un graphique montrant la variation de k_S en fonction de l'énergie dissipée est donné à la figure 6.

Un programme en langage "Basic" a été utilisé pour le calcul de k_S en se servant de l'équation (12) démontrée plus tôt. Un exemple détaillé du calcul est cependant donné à l'appendice D. Les droites ont été calculées par la méthode des moindres carrés.

Si on examine les résultats obtenus lors des différents essais, il appert que l'écart entre la valeur calculée pour un point en se basant sur la droite des moindres carrés et la valeur expérimentale est de

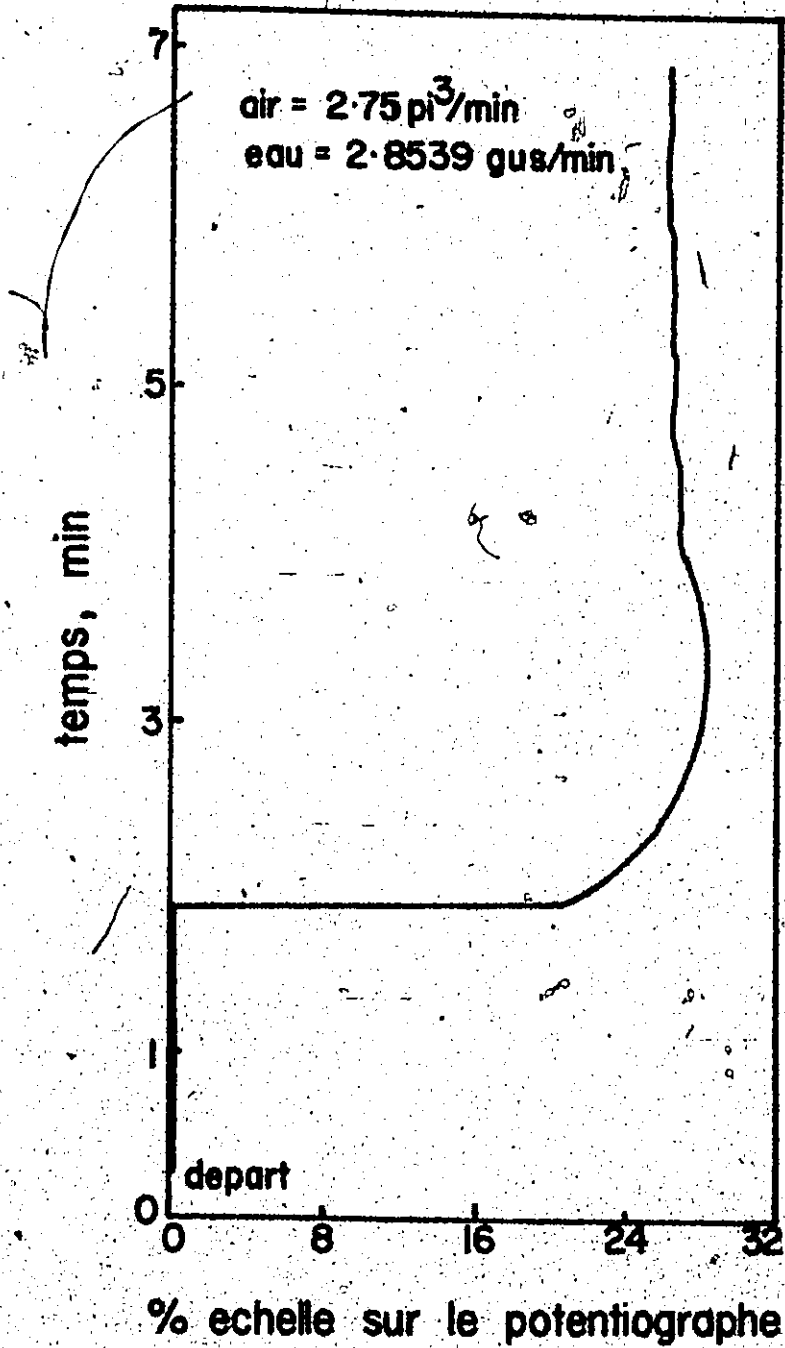


FIGURE 5 : Courbe Typique du Potentiographe lors d'un Essai

| AIR | | EAU | | t° °C | $\left(\frac{-\Delta P}{\Delta L}\right)_{LG} \cdot V_L$ W/m ³ | $\left(\frac{-\Delta P}{\Delta L}\right)_{LG}$ W/kg | $\frac{V_L}{R_L P_L \epsilon}$ k _S m/sec |
|---------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------|----------|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Débit nominal m ³ /S x 10 ³ | V _G m/sec | Débit m ³ /S x 10 ⁵ | V _L m/S x 10 ² | | | | |
| 1.3 | .272 | 8.81 | 1.965 | 24.6 | 382.25 | 4.56 | 8.251 |
| | .272 | 8.81 | 1.965 | 24.45 | 361.87 | 4.31 | 8.170 |
| | .268 | 11.87 | 2.648 | 24.95 | 686.83 | 7.31 | 9.037 |
| | .268 | 11.87 | 2.648 | 24.25 | 673.09 | 7.08 | 8.381 |
| | .262 | 14.94 | 3.331 | 24.5 | 1010.8 | 9.81 | 9.256 |
| | .258 | 18.01 | 4.150 | 24.3 | 1474.69 | 13.17 | 9.612 |
| 2.22 | .452 | 5.75 | 1.282 | 24.0 | 226.1 | 4.03 | 7.084 |
| | .443 | 8.81 | 1.965 | 24.3 | 494.38 | 7.33 | 8.895 |
| | .432 | 11.87 | 2.648 | 24.7 | 824.19 | 10.78 | 9.883 |
| | .423 | 14.94 | 3.331 | 24.25 | 1252.7 | 14.86 | 10.03 |
| 2.88 | .564 | 5.75 | 1.282 | 24.0 | 252.7 | 5.16 | 8.015 |
| | .559 | 7.28 | 1.623 | 24.1 | 391.5 | 7.17 | 8.354 |
| | .554 | 8.81 | 1.965 | 24.8 | 550.45 | 9.26 | 9.669 |
| | .554 | 11.87 | 2.648 | 24.7 | 940.95 | 13.86 | 10.90 |
| | .538 | 14.94 | 3.331 | 24.35 | 1408.3 | 18.74 | 11.78 |

TABLEAU 5: Résultats expérimentaux de la première série d'essais

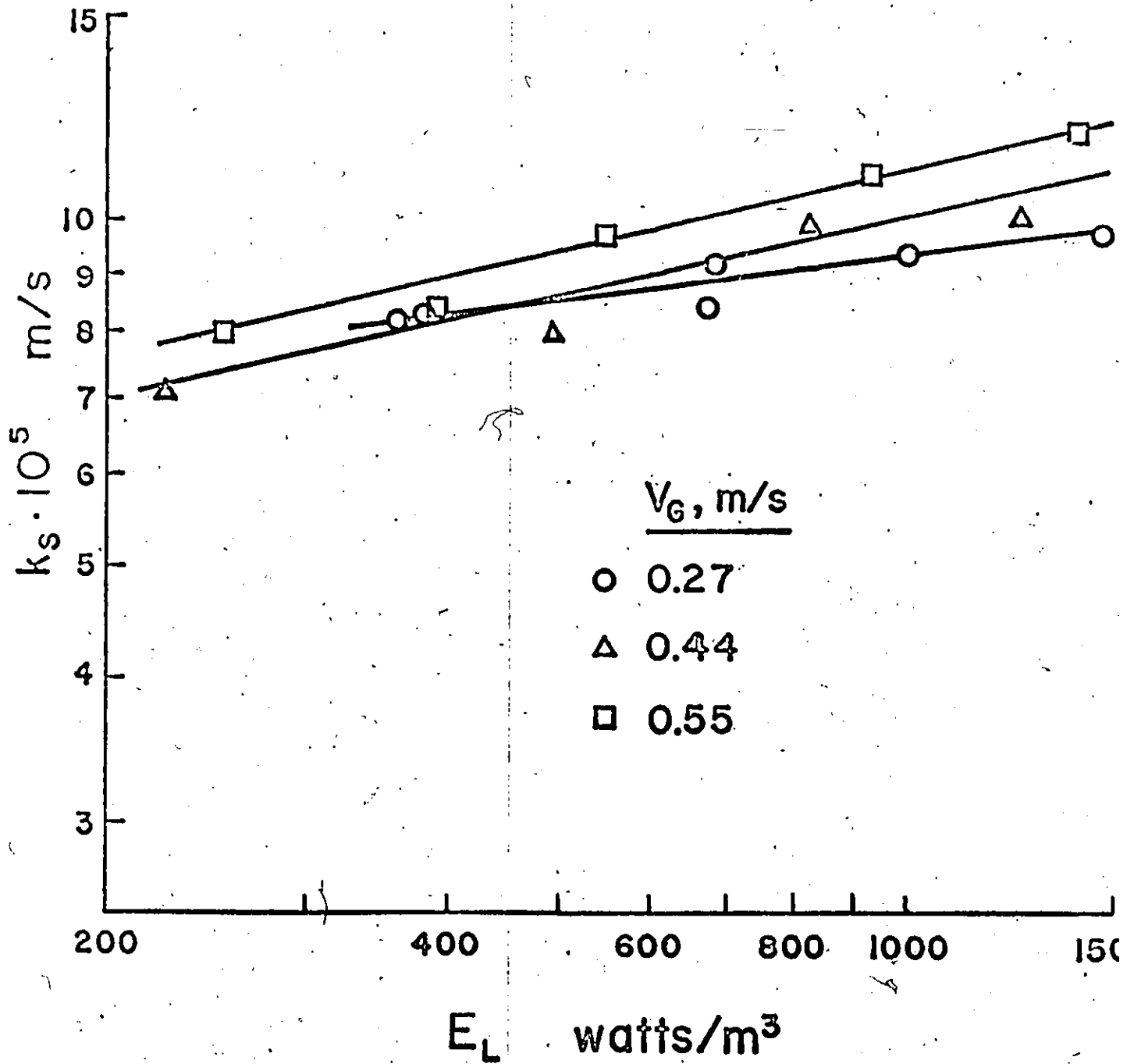


FIGURE 6: Variation du coefficient de transfert de matière en fonction de l'énergie dissipée par unité de volume.

moins de 4%, ce qui tend à justifier le choix de présenter k_S en fonction de E_L sur un graphique log-log.

La variation de la perte de charge est donc un critère de première importance et les valeurs étaient mesurées avec précaution. Cependant des oscillations ne permettaient pas d'avoir une lecture avec moins de ± 3 mm Hg sur des valeurs totales variant entre 60 et 170 mm Hg. L'imprécision augmentait avec la diminution de la perte de charge, les pulsations étant alors plus lentes, elles avaient le temps d'affecter la lecture du manomètre.

La température moyenne pour l'ensemble des essais a été de 24,4°C avec une variation de $\pm 0,5$ °C. La température de l'eau était mesurée à l'entrée et à la sortie de la colonne et la moyenne arithmétique fut utilisée dans les calculs. La baisse de température dans la colonne était causée par la présence de l'air.

La température de la solution pénétrant dans le fluorimètre n'était donc pas constante mais variait d'environ 0,5°C lors des divers essais. D'après le livret d'opération et de service de la compagnie "G.K. Turner Associates", pour les produits dont la fluorescence est très affectée par la température, une augmentation d'un degré centigrade peut causer une réduction de 2% de la fluorescence. Ainsi dans les pires conditions, une variation d'un pourcent pouvait se produire.

5.5 Influence des débits sur la valeur de k_S

Si le débit d'air est maintenu constant et qu'on augmente le débit d'eau, la valeur de l'énergie dissipée s'accroît et k_S augmente. Il faut noter aussi que k_S augmente plus rapidement si le débit d'air est plus grand.

Si le débit d'eau est maintenu constant, une augmentation du débit d'air correspondra à une augmentation de l'énergie dissipée et à une augmentation de k_S .

Les pentes des droites, sur papier logarithmique, n'étant pas les mêmes, les courbes se croisent, ce qui signifie que k_S , pour une valeur donnée de l'énergie dissipée $(-\frac{\Delta P}{L}) V_L$, sera la même pour deux couples de débits. Cependant à partir de ce point équivalent, pour une augmentation de l'énergie dissipée, l'influence du débit d'air est telle que la courbe correspondant au plus grand débit d'air jouira d'une augmentation de k_S plus rapide. Mais, à partir du point équivalent, si l'énergie dissipée diminue, l'influence du débit d'air est contraire et k_S diminuera plus rapidement pour la courbe ayant le débit d'air le plus grand.

Ainsi, pour le régime pulsé, en bas d'une certaine valeur de l'énergie dissipée, il est préférable d'augmenter V_L pour améliorer k_S et pour des valeurs plus grandes de l'énergie dissipée, l'augmentation de V_g est plus rentable.

5.6 Variation de k_S en fonction de l'énergie dissipée par unité de masse de liquide

Tel qu'illustré à la figure 6, il n'existe pas de corrélation unique entre le coefficient de transfert de matière k_S et l'énergie dissipée par unité de volume E_L puisque le débit de gaz intervient comme paramètre.

Cependant, en tenant compte du taux de rétention liquide dynamique à l'intérieur du garnissage, le terme d'énergie dissipée par unité de masse de liquide peut être défini de la façon suivante:

$$E'_L = \left(- \frac{\Delta P}{\Delta L} \right)_{LG} V_L \cdot \frac{1}{R_L \rho_L \epsilon}$$

et mis en graphique en fonction du coefficient k_S , sur papier logarithmique. La figure 7 montre en effet que la variation de k_S en fonction de l'énergie dissipée par unité de masse de liquide, est représentée par l'équation:

$$k_S = 5.5 \times 10^{-5} \left[\left(- \frac{\Delta P}{\Delta L} \right)_{LG} \frac{V_L}{R_L \rho_L \epsilon} \right]^{1/4} \quad (17)$$

dans laquelle la valeur de l'exposant est donnée par la pente de la courbe.

La figure 7 montre donc qu'il est possible d'établir une relation simple et unique entre le coefficient de transfert de matière solide-liquide et un terme d'énergie défini par l'équation 17, en régime pulsé. La valeur du taux de rétention liquide dynamique a été calculée à partir des relations de Larkins, White et Jeffrey ⁽²⁾.

5.7 Calcul de l'épaisseur des films liquides

L'épaisseur du film en régime pulsé sera mesurée pour déterminer s'il est possible d'utiliser la relation suivante pour le calcul de la résistance totale telle qu'évaluée par Satterfield ⁽¹²⁾.

$$\frac{1}{k_{LS}} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_S} \quad (18)$$

En effet, si les deux films se superposaient en un seul, alors il ne serait pas possible d'employer la relation (18).

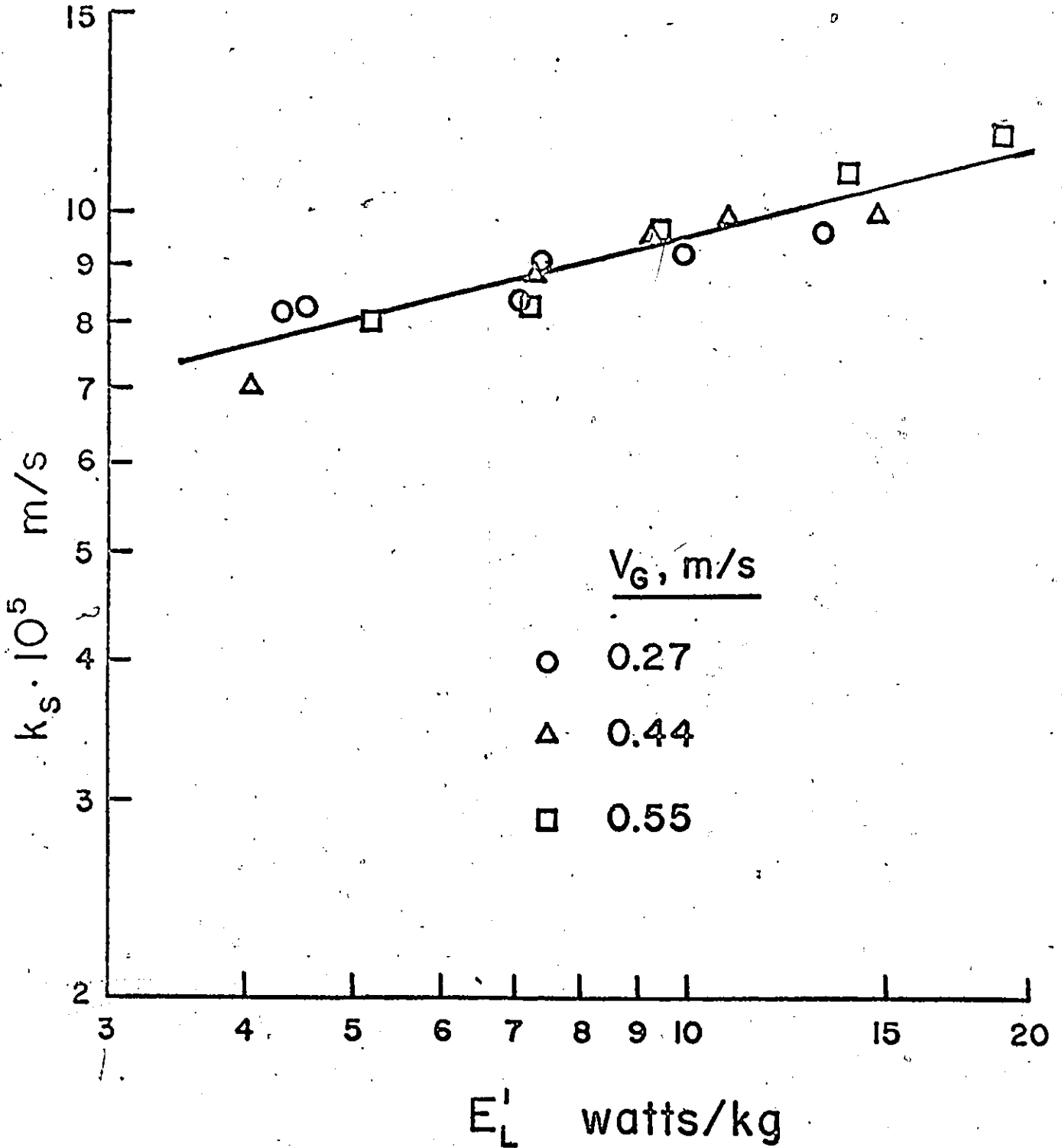


FIGURE 7: Variation du coefficient de transfert de matiere en fonction de l'energie dissipee par unite de masse de liquide.

Cependant, la théorie du film permet de dire que si

$$\delta_{lg}^* + \delta_s^* < \delta_{ls}^* \quad (19)$$

alors les résistances sont séparables.

On peut évaluer l'épaisseur des films en régime pulsé par les relations:

$$\delta_{gl}^* = \frac{D}{k_L} \quad \text{absorption gaz-liquide} \quad (20)$$

$$\delta_s^* = \frac{D}{k_s} \quad \begin{array}{l} \text{épaisseur du film} \\ \text{entourant la particule} \end{array} \quad (21)$$

Pour évaluer δ_{lg}^* et δ_s^* , la valeur de la diffusivité de l'oxygène dans l'eau a été donnée par Ferral ⁽¹⁶⁾ et la valeur de k_L extraite de Gianetto ⁽¹⁾ pour $V_1 = 2.45 \times 10^{-2}$ m/sec. et $V_g = 0.62$ m/sec.

$$\delta_{lg}^* = \frac{2.29 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}}{3.3 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}} = 6.93 \times 10^{-6} \text{ m}$$

k_s a été évalué avec la figure 6 pour $V_1 = 2.45 \times 10^{-2}$ m/sec. et $V_g = 0.593$ m/sec.

$$\delta_s^* = \frac{2.29 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}}{1.07 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}} = 2.14 \times 10^{-5} \text{ m}$$

δ_{ls}^* peut être défini comme étant équivalent à $R_L \epsilon / a$ si on assume que la surface spécifique d'une particule est la même que la surface spécifique pour l'absorption, $R_L \epsilon$ étant calculé par la corrélation de Larkins ⁽²⁾. De Gianetto ⁽¹⁾ on obtient $a/am = 0.85$ ce qui permet de calculer l'équation (19).

$$0.283 \times 10^{-4} < 1.6 \times 10^{-4}$$

Il semble qu'ainsi les deux films ne se superposent pas en régime pulsé.

5.8 Résultats et discussion de la 2^{ième} série de tests.

Le but de ces tests était d'étudier la variation de k_S selon la position radiale, les débits étant toujours les mêmes. Les mesures expérimentales sont données en appendice C, tableau C.2 et les résultats sont donnés à la figure 6 ci-dessous.

| Rayon de la position des sphères m. | Nombre de sphère | $\left(-\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{LG} V_L$ / W/m ³ | $k_S \times 10^5$ m/s | $k_S \times 10^5$ moyen m/s |
|----------------------------------------|------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| 0 → .014 | 15 | 837.9 844.8 | 10.04 9.523 | 9.783 |
| .024 → .030 | 27 | 810.4 865.4 | 8.756 8.882 | 8.819 |
| .032 → .038 | 36 | 851.6 837.9 | 8.975 8.744 | 8.860 |

TABLEAU 6: Résultats de la 2^{ième} série d'essais

La valeur expérimentale de k_S pour 300 sphères, aux mêmes conditions est de 9.884×10^{-5} m/sec et la valeur de la droite en ce point est de 9.562×10^{-5} m/sec.

Si on se réfère à la figure 1.b donnant le type d'écoulement en régime pulsé, les quatre dernières expériences avec 27 et 36 sphères étaient à l'intérieur des doigts de liquide et la première était elle moitié-moitié à l'intérieur d'un doigt liquide et d'une zone de grande porosité. Si on compare ces valeurs obtenues avec celle de la droite des moindres carrés, lorsque les particules sont dans une zone de grande porosité, k_S est plus grand, ce qui revient à augmenter le débit de gaz en ce point comparé au débit moyen.

Cependant, les valeurs obtenues étant très voisines, il serait dangereux d'interpréter plus avant la variation de k_S en fonction de la position radiale.

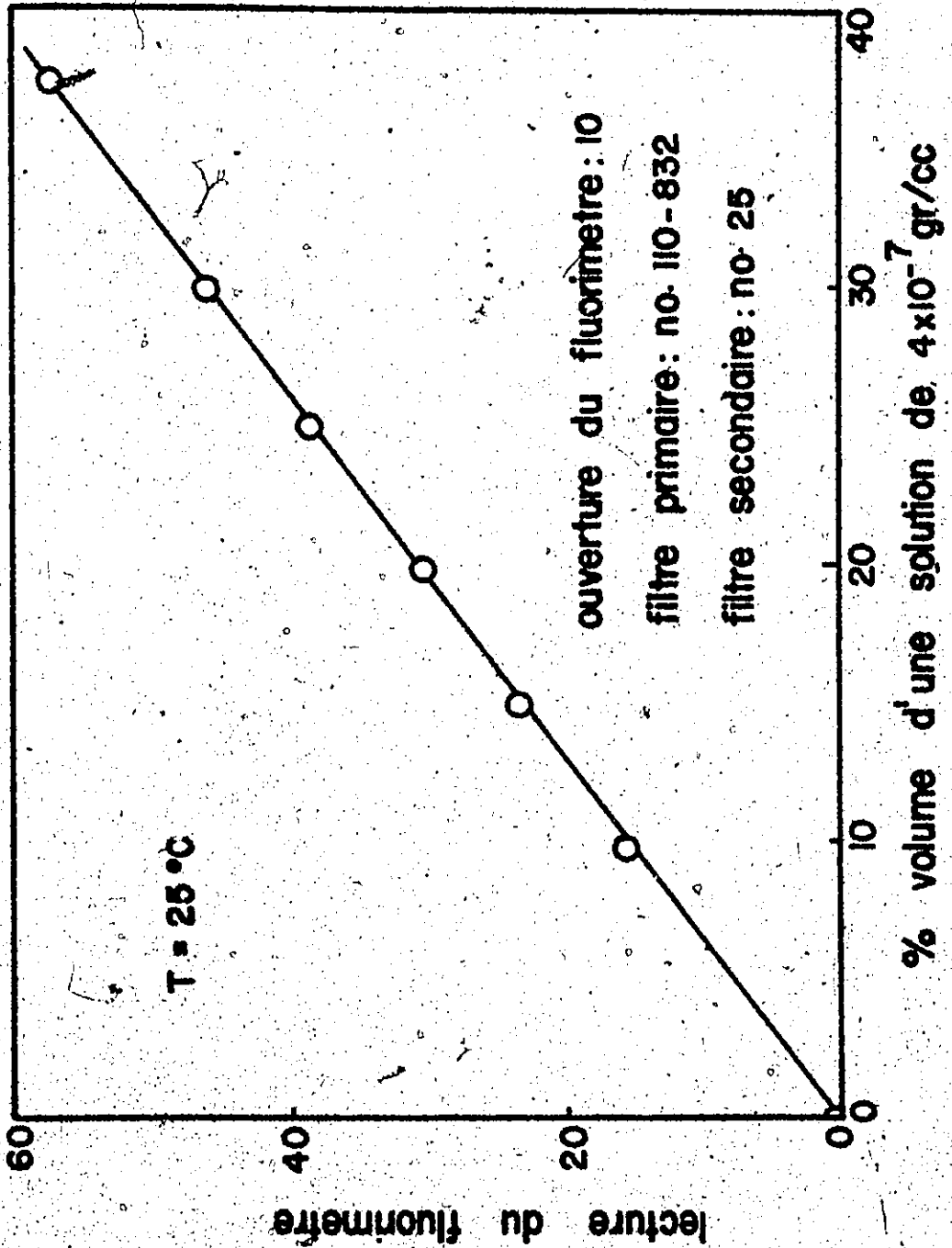
CHAPITRE VI

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

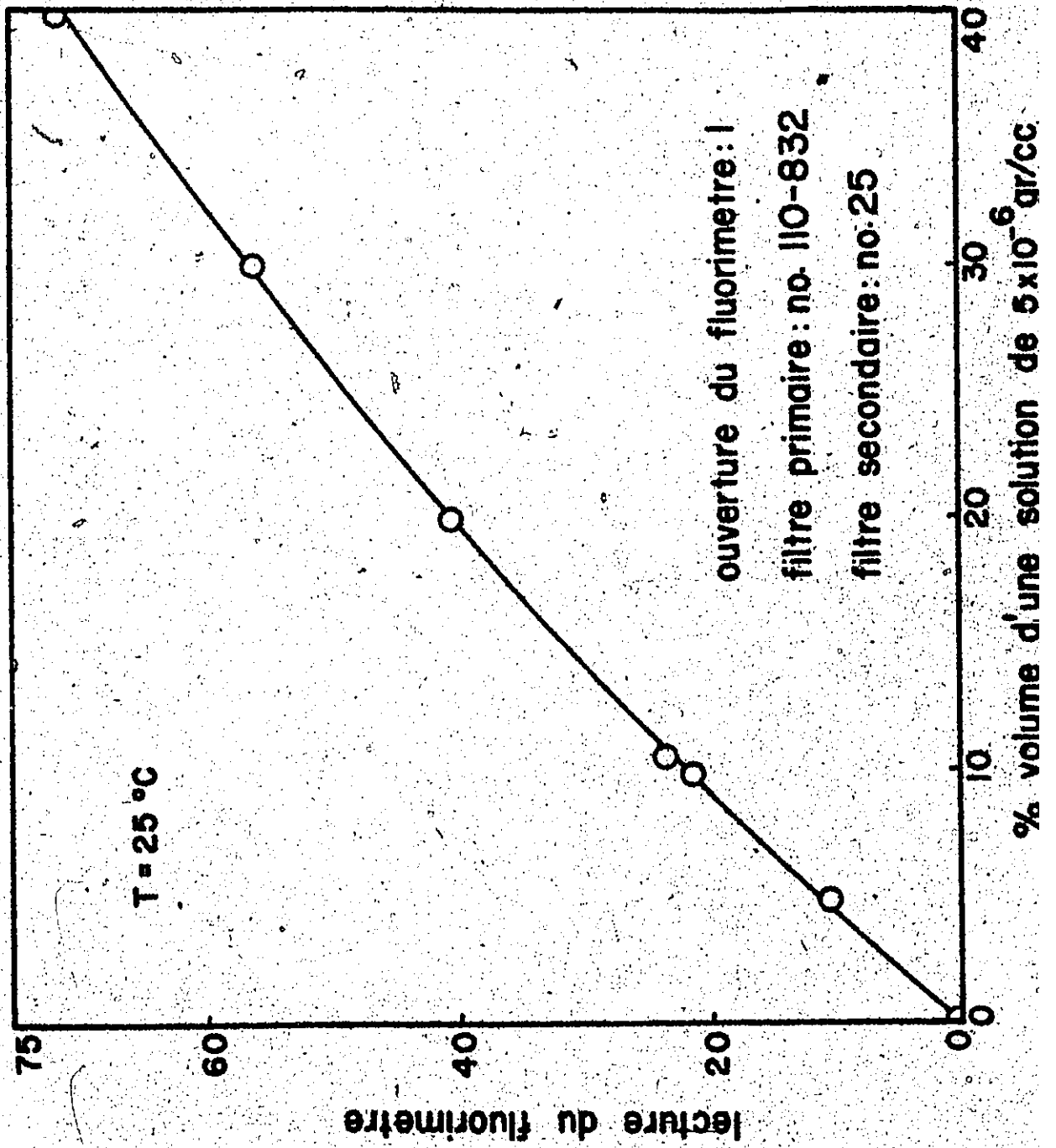
L'emploi d'un traceur fluorescent s'est révélé très efficace et les résultats sont cohérents entre eux. Il n'est cependant pas possible de comparer les résultats expérimentaux avec ceux d'autres chercheurs, aucune référence ne fut trouvée dans la littérature pour le transfert de matière liquide-solide en régime pulsé. L'utilisation d'un traceur peut cependant avoir introduit une erreur permanente et donc indétectable présentement. Une corrélation permettant de calculer k_S en fonction de l'énergie dissipée E_1 a été établie pour le régime pulsé.

L'étude du coefficient de transfert de matière en fonction de la position radiale dans la colonne ne s'est pas révélée significative. Une modification au système serait sans doute nécessaire pour cette étude. L'utilisation immédiatement après la partie active du lit, d'un collecteur formé de plusieurs tubes concentriques permettraient d'évaluer k_S à plusieurs rayons et les résultats ainsi obtenus seraient peut-être plus significatifs.

APPENDICE A



de l'abandon B



APPENDICE B

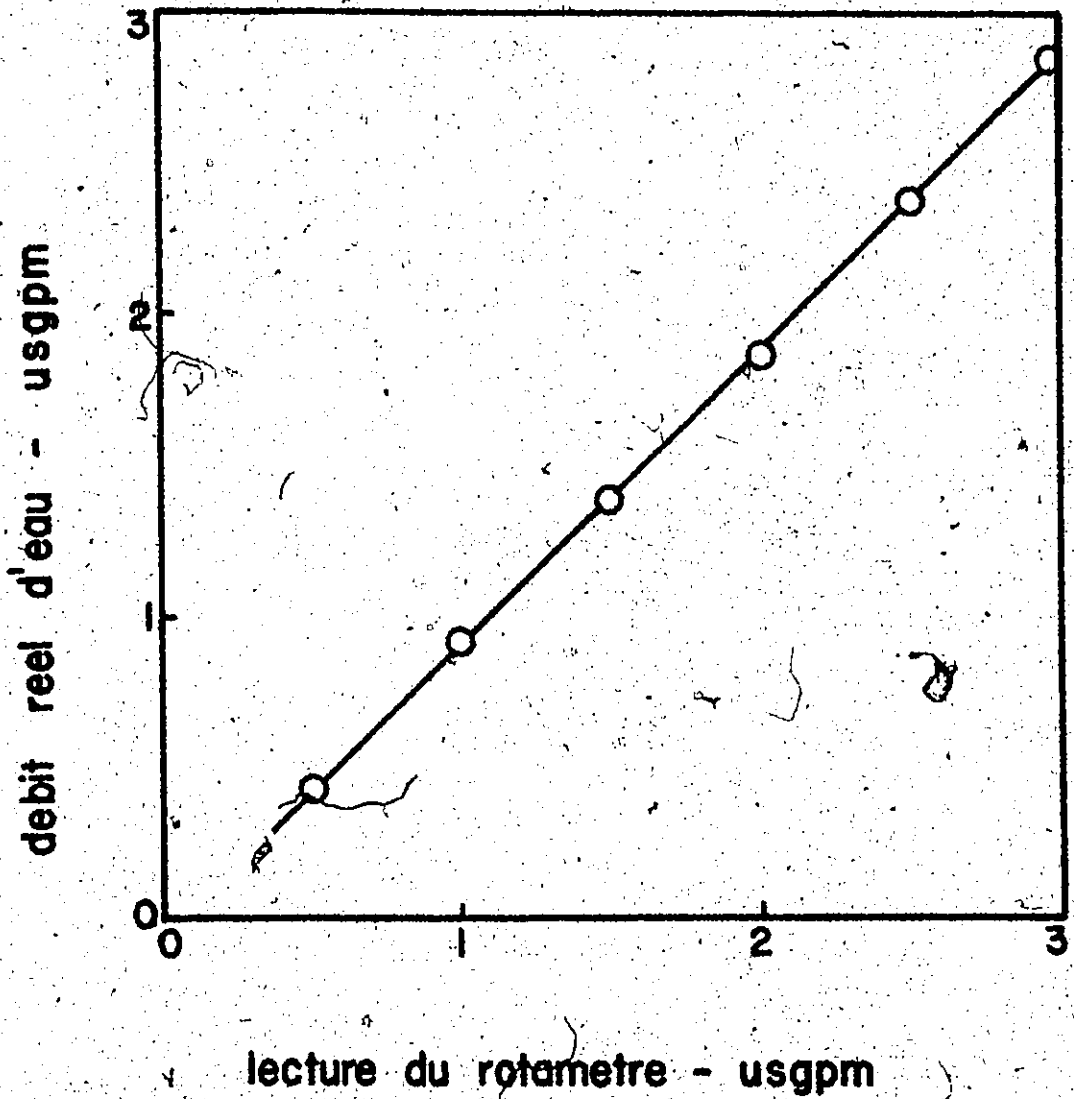
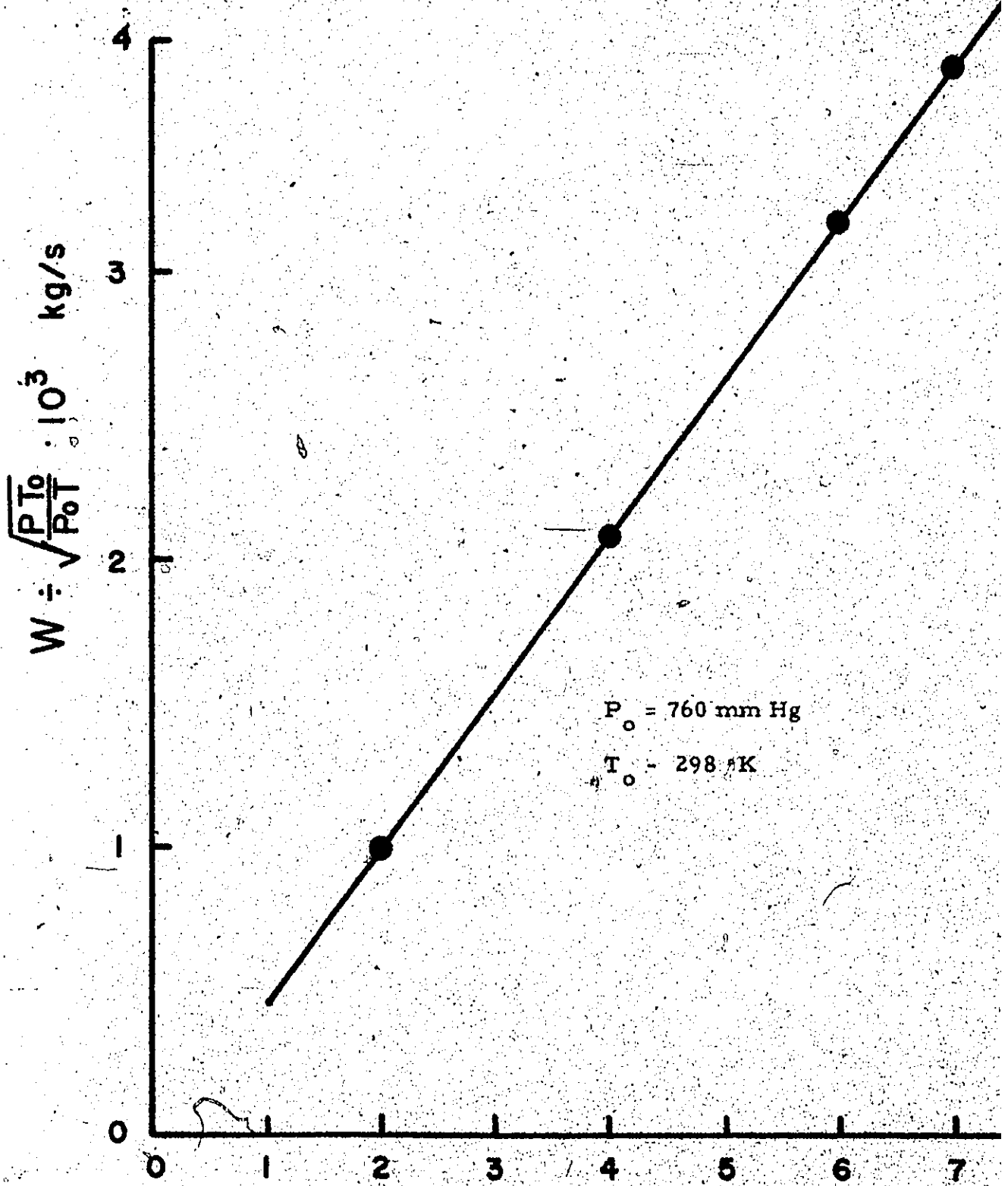


FIGURE B.1: Courbe de calibration pour le rotamètre de l'eau



lecture du rotametre

Figure B. 2 : Courbe de calibration pour le rotametre de l'air

APPENDICE C

Diamètre des Sphères

| Date de l'essai | Débit | | T °C | ΔP mmHg | % échelle ouverture | Avant l'essai | | Après l'essai | |
|-----------------|-----------------|-----------|-------|---------|---------------------|-------------------------|---------------|-------------------------|---------------|
| | Air CFM nominal | Eau GUSPM | | | | No. de sphères mesurées | D moyen pouce | No. de sphères mesurées | D moyen pouce |
| 25-2 | | 1.397 | 24.6 | 75 | 43.8 | 15 | .2463 | 15 | .2346 |
| 26-2 | | 1.882 | 25.95 | 100 | 36.8 | 17 | .2457 | 16 | .2310 |
| 25-3 | 2.75 | 2.368 | 24.5 | 117 | 30.4 | 15 | .2462 | 17 | .2345 |
| 28-3 | | 1.882 | 24.25 | 98 | 34.3 | 17 | .2464 | 17 | .2364 |
| 1-4 | | 1.397 | 24.45 | 71 | 43.2 | 15 | .2463 | 18 | .2346 |
| 3-4 | | 2.854 | 24.3 | 137 | 26.4 | 17 | .2459 | 16 | .2385 |
| 4-3 | | 1.397 | 24.3 | 97 | 45.6 | 16 | .2461 | 16 | .2403 |
| 8-3 | | 1.882 | 24.7 | 120 | 38.7 | 14 | .2457 | 15 | .2283 |
| 13-3 | 4.7 | 2.368 | 24.25 | 145 | 32.4 | 15 | .2459 | 15 | .2329 |
| 4-4 | | 0.911 | 24.0 | 68 | 54.1 | 16 | .2461 | 16 | .2403 |
| 19-3 | | 2.368 | 24.35 | 163 | 37.0 | 16 | .2457 | 16 | .2310 |
| 20-3 | 6.1 | 1.882 | 24.7 | 137 | 41.9 | 14 | .2457 | 15 | .2292 |
| 22-3 | | 1.397 | 24.8 | 108 | 50.0 | 15 | .2460 | 15 | .2366 |
| 6-4 | | 0.911 | 24.0 | 76 | 59.0 | 15 | .2464 | 16 | .2395 |
| 8-4 | | 1.154 | 24.1 | 93 | 51.0 | 15 | .2461 | 15 | .2372 |

TABLEAU C.1 : Détermination de la valeur moyenne de k_G , 300 sphères

| AIR | EAU | P_1 | $P_1 - P_2$ | $W \times 10^3$ | V_G | V_L | $(\frac{\Delta P}{\Delta L})_{LG}$ |
|----------------------|----------------------|-------|-------------|-----------------|-------|--------|------------------------------------|
| Lecture du rotamètre | Lecture du rotamètre | mm Hg | mm Hg | kg/S | m/s | m/s | N/m^3 |
| 3.0 | 1.5 | 89.5 | 73 | 1.63 | .272 | .01965 | 18,932 |
| | 2.0 | 120 | 99 | 1.66 | .268 | .02648 | 25,674 |
| | 2.5 | 154 | 117 | 1.69 | .262 | .03331 | 30,342 |
| | 3.0 | 185 | 137 | 1.72 | .258 | .0415 | 35,529 |
| 5.0 | 1.0 | 134.5 | 68 | 2.85 | .452 | .01282 | 17,635 |
| | 1.5 | 172 | 97 | 2.91 | .443 | .01965 | 25,156 |
| | 2.0 | 220 | 120 | 2.98 | .432 | .02648 | 31,121 |
| | 2.5 | 257 | 145 | 3.04 | .423 | .03331 | 37,604 |
| 6.5 | 1.0 | 229 | 76 | 3.93 | .564 | .01282 | 19,710 |
| | 1.25 | 243.5 | 93 | 3.95 | .559 | .01623 | 24,118 |
| | 1.5 | 264.5 | 108 | 4.00 | .554 | .01965 | 28,009 |
| | 2.0 | 302 | 137 | 4.07 | .544 | .02648 | 35,529 |
| | 2.5 | 324 | 163 | 4.11 | .538 | .03331 | 42,272 |

TABLEAU C.2: Détermination des conditions hydrodynamiques d'un écoulement à deux phases.

Diamètre des Sphères

| No. de l'essai | Débit | | T °C | % échelle ouverture 10 | ΔP mmHg | No. de sphères | Avant l'essai | | Après l'essai | |
|----------------|---------|-------------------|-------|------------------------|---------|----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|
| | air CFM | eau GUSPM nominal | | | | | No. de sphères mesurées | D moyen pouces | No. de sphères mesurées | D moyen pouces |
| 1 | 2.72 | 1.882 | 24.5 | 19.2 | 122 | 15 | 15 | .2462 | 14 | .2361 |
| 2 | 2.72 | 1.882 | 24.5 | 18.4 | 123 | 15 | 15 | .2459 | 15 | .2390 |
| 3 | 2.22 | 1.882 | 24.4 | 30.25 | 118 | 27 | 16 | .2458 | 16 | .2383 |
| 4 | 2.22 | 1.882 | 24.45 | 30.8 | 126 | 27 | 14 | .2460 | 14 | .2383 |
| 5 | 2.22 | 1.882 | 24.5 | 41.3 | 124 | 36 | 15 | .2457 | 15 | .2393 |
| 6 | 2.22 | 1.882 | 24.45 | 40.5 | 122 | 36 | 15 | .2460 | 15 | .2386 |

TABLEAU C.3 : Détermination de la Dépendance de k_S en fonction de la position radiale

APPENDICE D

Exemple de calcul

Essai du 25-2-74, 300 sphères, Section de la colonne = $0,04824 \text{ pi}^2$

Débit d'air = $1,3 \text{ m}^3/\text{s}$

Débit d'eau = 1,397 GUSPM

Température = $24,6^\circ\text{C}$

Densité de l'eau = $.9918 \text{ gr/cm}^3 = 62,25 \text{ lb}_m/\text{pi}^3$

Perte de charge = 75 mm Hg

% échelle 1 = 43,8%; Concentration du traceur = $1,1 \times 10^{-6} \text{ gm/ml}$

a) Calcul des vitesses superficielles et des débits

Débit d'eau = 1,397 gall/min = $.187 \text{ pi}^3/\text{min}$

$$G = 0,187 \frac{\text{pi}^3}{\text{min}} \times 62,25 \frac{\text{lb}_m}{\text{pi}^3} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ sec}} = .194 \frac{\text{lb}_m}{\text{sec}}$$

$$L_o = 0,194 \frac{\text{lb}_m}{\text{sec}} \times \frac{1}{.04824 \text{ pi}^2} = 40,21 \frac{\text{lb}_m}{\text{pi}^2 \text{-sec}}$$

$$V_L = .187 \frac{\text{pi}^3}{\text{min}} \times \frac{1}{.04824 \text{ pi}^2} \times \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ sec}} \times .3048 \frac{\text{m}}{\text{pi}} = .01969 \frac{\text{m}}{\text{sec}}$$

$$V_G = 2,72 \text{ m/sec}$$

b) Calcul de la concentration d'acide benzoïque dans l'eau

$$\text{Conc. de traceur} = 1,1 \times 10^{-6} \frac{\text{gm}}{\text{ml}} \Rightarrow 1\%$$

$$99\% \Rightarrow 10,89 \times 10^{-5} \frac{\text{gm Ac. Ben.}}{\text{ml solution}} = C_{A2}$$

$$C_{AS}(24,6^\circ\text{C}) \stackrel{(17)}{=} \frac{.339 \text{ gm Ac. Ben.}}{100 \text{ gm soluté}} = \frac{.339 \text{ gm Ac. Ben.}}{100,339 \text{ gm solution}}$$

$$= \frac{.3378 \text{ gm Ac. Ben.}}{100 \text{ gm. solution}} \times \frac{.9971788 \text{ gm H}_2\text{O}}{\text{ml H}_2\text{O}}$$

$$= \frac{.3368 \text{ gm. Ac. Ben.}}{100 \text{ ml solution}}$$

Ceci suppose que la densité de la solution est la même que la densité de l'eau.

$$\text{posons } b = \frac{C_{A2}}{C_{AS}} = 10.89 \times 10^{-2} \frac{\text{gm Ac. Ben.}}{\text{litre solution}} \cdot \frac{\text{litre solution}}{3.368 \text{ gm Ac. Ben.}}$$

$$b = 0.0323$$

Surface d'une sphère

$$D_{\text{initial}} = .246 \text{ po.}$$

$$D_{\text{final}} = .235 \text{ po.}$$

$$D_{\text{moyen}} = .240 \text{ po.}$$

$$\text{Surface} = \pi D^2 = \pi (.240 \text{ po.} \times \frac{1 \text{ pi}}{12 \text{ po}})^2 = 0.00126 \text{ pi}^2$$

Calcul de k_S

$$k_S = \frac{G \ln \frac{1}{1-b}}{A_{\text{sph}} \times \rho \times N} = \frac{.194 \frac{\text{lb}}{\text{sec}} \times \ln \frac{1}{1-.0323}}{.00126 \text{ pi}^2 \times 62.25 \frac{\text{lb}}{\text{m}^3} \times 300}$$

$$k_S = 2.707 \times 10^{-4} \frac{\text{pi}}{\text{sec}} \times 0.3048 \frac{\text{m}}{\text{pi}} = 8.251 \times 10^{-5} \frac{\text{m}}{\text{sec}}$$

BIBLIOGRAPHIE

1. Gianetto, A., Specchia, V., et Baldi, G., paper presented at Sixty-Fifth Annual Meeting of A. I. Ch. E., Nov. 1972.
2. Larkins, R. P., White, R. R. et Jeffrey, D. W., A. I. Ch. E. Jour., 7, 2, 231-239 (1961).
3. Beimesch, W. E. et Kessler, D. P., A. I. Ch. E. Jour., 17, 5, 1160-1165 (1971).
4. Gianetto, A., Specchia, V. et Baldi, G., A. I. Ch. E. Jour., 19, 5, 916-922 (1973).
5. Sweeney, D. E., A. I. Ch. E. Jour., 13, 4, 663-669 (1967).
6. Dodds, W. S., Stutzman, L. F., Sollami, B. J. et McCarter, R. J., A. I. Ch. E. Jour., 6, 3, 390-393 (1960).
7. Hochman, J. M. et Efron, E., I and EC Fundamentals, 8, 1, 63-71 (1969).
8. Lapidus, L., I. and EC. 49, 6, 1000-1006 (1957).
9. Reiss, L. P., I. and EC. Proc. Design and Develop., 6, 4, 486-499 (1967).
10. Williamson, J. E., Bazaire, K. E. et Geankoplis, C. J., I. and EC. Fundamentals, 2, 2, 126-129 (1963).
11. Wilson, E. J. et Geankoplis, C. J., I. and EC Fundamentals, 5, 1, 9-14 (1966).
12. Satterfield, C. N., Pelosof, A. A. et Sherwood, T. K., A. I. Ch. E. Jour., 15, 2, 226-234 (1969).
13. Pineault, G., "Utilisation d'un traceur fluorescent appliqué à l'étude de l'agitation en système continu à l'aide des fonctions de transfert". Thèse de doctorat, Ecole des Gradués, Université Laval, 1972.

14. Feuerstein, D.L., Selleck, R.E., J. San. Eng. Dev., AScE SA4, 1-21 (1963).
15. Steele, L.R. et Geankoplis, C.J., A.I.Ch.E. Jour., 5, 2, 178-181 (1959).
16. Ferral, R.I. et Himmelblau, D.M., Jour. Chem. Eng. Data 12, 1, (1967).
17. Seidell, A., Solubilities of Organic Compounds, Vol. II, 3e édi., Van Nostrand, N. Y., 1941.
18. Satterfield, C.N., Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis M.I.T. Press, Cambridge, 1970.