



HAL
open science

Étude des phénomènes de transport dans un réacteur catalytique pilote de type filaire

Ana Isabel Fernandes Hipolito

► **To cite this version:**

Ana Isabel Fernandes Hipolito. Étude des phénomènes de transport dans un réacteur catalytique pilote de type filaire. Alimentation et Nutrition. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT : 2010LYO10285 . tel-00733810

HAL Id: tel-00733810

<https://theses.hal.science/tel-00733810v1>

Submitted on 25 Nov 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

Spécialité : Génie des Procédés

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 26 novembre 2010

par

Ana Isabel FERNANDES HIPOLITO

ÉTUDE DES PHENOMENES DE TRANSPORT DANS UN RÉACTEUR
CATALYTIQUE PILOTE DE TYPE " FILAIRE "

Directeur de thèse : Claude de BELLEFON

JURY: M. Daniel BIANCHI
M. Faïçal LARACHI
M. Henri DELMAS
M. Fernando RAMOA RIBEIRO
M. Pascal PITIOT
M. Matthieu ROLLAND
M. Christophe BOYER
M. Claude de BELLEFON

RESUME

L'extrapolation des réacteurs catalytiques nécessite l'acquisition des données cinétiques sur des réacteurs à petite échelle dans les conditions opératoires du procédé industriel (pression, température) et en présence des charges industrielles ou modèles. Le critère de dimensionnement utilisé lors de la réduction d'échelle est la conservation du temps de séjour, ce qui conduit à des vitesses de circulation très faibles dans les réacteurs pilotes à lits fixes conventionnels. A ces vitesses, les flux de transfert de matière externes aux grains peuvent devenir limitant par rapport au flux de réaction, notamment pour des réactions rapides de type hydrogénation. Dans ce contexte, une nouvelle géométrie de réacteur a été imaginée pour intensifier les transferts de matière et chaleur et pour augmenter les vitesses de circulation des fluides : le réacteur "filaire". Il s'agit d'un réacteur dont le diamètre est égal ou proche de celui des grains de catalyseur et avec un ratio longueur sur diamètre très élevé. Le principal objectif de cette thèse est de quantifier les performances de cette nouvelle géométrie de réacteur en termes d'hydrodynamique et de transferts de matière externes pour définir les limites d'utilisation de ce type de réacteur. La caractérisation de l'hydrodynamique a montré qu'en écoulement diphasique, ce réacteur est relativement piston ($40 < Pe < 200$) à tous les débits utilisés avec une faible dispersion axiale et que les valeurs de la rétention liquide sont élevées, ce qui permet d'assurer un mouillage total du catalyseur comme le confirme les analyses colorimétriques. La perte de pression mesurée présente des valeurs faibles (inférieures à 100 mbar/m). Les transferts de matières liquide/solide et gaz/liquide ont été quantifiés par des méthodes complémentaires. Les vitesses de transferts sont très élevées par rapport à celles caractéristiques d'un réacteur pilote à lit fixe conventionnel. Ce gain en performance est lié à l'augmentation des vitesses locales du liquide (augmentation de la convection dans le liquide) et à la présence d'un écoulement du type Taylor modifié (augmentation de la recirculation du liquide entre les bulles de gaz). En terme de transfert de matière, les performances mesurées du réacteur "filaire" sont proches de celles d'un réacteur agité avec panier de catalyseur. En conclusion, le réacteur "filaire" constitue une nouvelle alternative efficace aux réacteurs pilotes à lit-fixe pour l'étude de catalyseurs mis en forme en condition d'écoulement piston.

TITLE

Study of the external transport phenomena in a catalytic pilot single pellet string reactor

ABSTRACT

Small size fixed-bed reactors are a common choice for testing industrial supported catalyst under the same operating conditions (pressure, temperature) as the industrial processes and with model or industrial feedstock. The most common criterion for reactor's scale-down is based on the conservation of the liquid hourly space velocity which leads to a very low fluid flow velocity hence low Reynolds numbers at the laboratory scale. Under these conditions, the external mass transfer flux can become the limiting step of the process, especially for fast and exothermic reactions such as hydrogenations. In this context, a new reactor geometry was proposed to intensify mass and heat transfers and to increase fluid flow velocities: the single pellet string reactor. This reactor is composed of a tube with an internal diameter close to that of the catalyst particles and with a high length over diameter ratio. The main goal of this thesis is to quantify the hydrodynamic characteristics and external mass transfer performances of this new reactor geometry in order to define its application domain. The hydrodynamic characterisation in a mock-up leads to the following main conclusions: the pressure drop is lower than 100 mbar/m (even at high flow rates); in two-phase gas-liquid flow, the reactor flow is plug flow ($40 < Pe < 200$) at all flow rates studied, with low axial dispersion and the liquid hold-up values are high, which insures a complete wetting of the catalyst particles, as it was confirmed by colorimetric analysis. The liquid/solid and gas/liquid mass transfer coefficients were quantified using complementary methods. The mass transfer rates are much higher than those observed in conventional pilot fixed-bed reactors, which can be explained by the increased local liquid velocities (increase of the liquid convection) and by the modified Taylor flow regime (increase of the liquid recirculation between the gas bubbles). Catalytic tests with the very fast hydrogenation of α -methyl styrene reaction revealed that the external mass transfer performances of the single pellet string reactor are close to those measured in a well-stirred tank reactor equipped with a catalytic basket. In conclusion, the single pellet string reactor represents a new and efficient alternative to fixed-bed pilot reactors to study shaped catalysts under plug-flow behaviour.

MOTS-CLES :

Intensification des procédés, réacteur "filaire", catalyse hétérogène, écoulement gaz/liquide, hydrodynamique, perte de pression, taux de rétention de liquide, transfert de matière liquide/solide, transfert de matière gaz/liquide

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer tout d'abord mes sincères remerciements aux membres du jury, qui ont accepté d'évaluer ce travail de thèse. Merci à M. Daniel Bianchi, professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Merci également à M. Faïçal Larachi, professeur titulaire du Département de Génie Chimique de l'Université Laval (Québec) et M. Henri Delmas, professeur à l'Institut National Polytechnique de Toulouse, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Leurs remarques et suggestions lors de la lecture de mon rapport m'ont permis d'apporter des améliorations à la qualité de ce dernier.

Merci également à M. Pascal Pitiot, ingénieur de recherche à Rhodia et M. Fernando Ramoa Ribeiro, professeur titulaire à l'Instituto Superior Tecnico d'avoir accepté d'examiner mon mémoire et de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier Claude de Bellefon, Christophe Boyer et Matthieu Rolland, dont l'aide sur le plan scientifique et les qualités humaines ont permis de mener à bout cette thèse. Je tiens également à les remercier pour la confiance et la sympathie qu'ils m'ont témoignée au cours de ces trois années de thèse.

Merci à Dominique Humeau de m'avoir accueilli au sein de la Direction Expérimentation Procédés d'IFP Energies Nouvelles et Hervé Cauffriez au sein du Département Intensification des Procédés.

Je voudrais également remercier toute l'équipe des départements R1510S, R1530S et R124S et plus en particulier à Pascal Etienne, Eric Volland, David Pelissier, Philippe Guenard, Robert Beaumont, William Pelletant et Stephane Poncet pour leur disponibilité et aide sur le plan technique.

Merci à Jean-Marc Schweitzer et Aurélie Dandeu pour l'aide dans le développement du modèle de réacteur et à Antoine Fecant pour les renseignements sur le catalyseur d'hydrogénation.

Je tiens finalement à remercier l'ensemble de l'équipe du LGPC, mes collègues de bureau et mes amis qui m'ont aidé au cours des trois années de thèse.

Un remerciement particulier pour mes parents, mon frère Miguel et ma sœur Joana qui étaient toujours présents lorsque j'en ai eu besoin.

Finalement, un grand merci Tiago pour ta patience (il a fallu en avoir beaucoup)...

NOMENCLATURE

Lettres Latines

a	Aire spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$)
ac	Activité du catalyseur ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Pd}}^{-1}$)
C	Concentration ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
C*	Concentration à la saturation ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
d	Diamètre (m)
D	Dispersion métallique
D _{AX}	Dispersion axiale (m^2/s)
D _{eff}	Coefficient de diffusion effective (m^2/s)
D _m	Coefficient de diffusion moléculaire (m^2/s)
E _a	Energie d'activation (kJ/mol)
E _{app}	Energie d'activation apparente (kJ/mol)
E ₁ et E ₂	Constantes d'Ergun (-)
f _{app}	Facteur de friction (-)
F _{LG}	Force d'interaction Gaz/Liquide ($\text{Kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$)
F _{LS}	Force d'interaction Liquide/Solide ($\text{Kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$)
g	Accélération de la pesanteur ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$)
H	Hauteur (m)
H _i	Constante d'Henry (bar)
k	Constante de vitesse de la réaction ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Pd}}^{-1}$)
k ₀	Facteur pré-exponentiel ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Pd}}^{-1}$)
k _{La}	Coefficient de transfert de matière gaz/liquide (s^{-1})
k _{LS}	Coefficient de transfert de matière liquide/solide (m/s)
K _H	Constante d'absorption de l'hydrogène ($\text{bar} \cdot \text{m}^{-3}$)
K _{La}	Coefficient de transfert de matière global (m/s)
L	Longueur (m)
m	Facteur de glissement (m/s)
m _i	Masse (g)
N	Vitesse d'agitation (rpm)
P	Pression (bar)
Q	Débit Volumique (L/h)
r _i	Vitesse de la réaction (mol/s)
R	Constant des gaz parfaits
r	Cordonnée radial (m)
r _k	Vitesse de réaction ($\text{mol} \cdot \text{Kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
S	Surface (m^2)
T	Température (°C)

t	Temps (s)
u	Vitesse locale (m/s)
u_{Gs}	Vitesse superficielle de la phase gaz (mm/s)
u_{Ls}	Vitesse superficielle de la phase liquide (mm/s)
V	Volume (m ³)
VVH	Vitesse volumique horaire (h ⁻¹)
x_{traceur}	Fraction massique du traceur
x_{AMS}	Conversion d'alpha méthyl styrène
z	Cordonnée longitudinale (m)

Lettres Grecques

α_G	Fraction de gaz dans le volume vide du réacteur (-)
β_L	Saturation Liquide (-)
ε	Porosité du lit (-)
ε_i	Taux de rétention (-)
ΔP	Perte de pression (mbar)
δ	Épaisseur du film de liquide autour d'une bulle de Taylor (m)
η	Facteur d'efficacité (-)
θ	Angle d'inclinaison de l'écoulement
μ	Excès de quantité de mouvement perdu (-)
μ_i	Viscosité (Pa.s)
ρ	Densité (Kg/m ³)
σ	Tension de surface (N.m)
τ	Coefficient de tortuosité (-)
η	Module de Thiele (-)

Indices

a	Adsorbé
B	Bulle
C	Canal
dyn	Dynamique
e	Équivalent
f	A la fin de l'essai
G	Gaz
GL	Interaction Gaz/Liquide (ou somme du paramètre dans la phase liquide avec celui de la phase gaz)
H	Hydraulique
L	Liquide
LS	Interaction Liquide/Solide
P	Particule
R	Réacteur
r	Relatif
stat	Statique
S	Solide

Nombres adimensionnels

Bo	Nombre de Bond	$\left(Bo = \frac{(\rho_L - \rho_G) \cdot g \cdot d_p^2}{\sigma_L} \right)$
BO	Nombre de Bodenstein	$\left(BO = \frac{u_{Ls} \cdot d_p}{D_{AX}} \right)$
Ca	Nombre Capillaire	$\left(Ca = \frac{u \cdot \mu_L}{\sigma_L} \right)$
Eö	Nombre de Eötvös	$\left(Eö = \frac{\rho_L \cdot g \cdot d_p^2}{\sigma_L} \right)$
Pe	Nombre de Peclet	$\left(Pe = \frac{u_{Ls} \cdot H_R}{D_{AX}} \right)$
Re	Nombre de Reynolds	$\left(Re = \frac{u \cdot \rho \cdot d}{\mu} \right)$
Sc	Nombre de Schmidt	$\left(Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_m} \right)$
Sh	Nombre de Sherwood	$\left(Sh = \frac{k_{LS} \cdot d_H}{D_m} \quad \text{ou} \quad Sh = \frac{k_L \cdot a_L \cdot d_H^2}{D_m} \right)$
We	Nombre de Weber	$\left(We = \frac{\rho \cdot u^2 d}{\sigma_L} \right)$
X _G	Paramètre approximatif de Lockhart-Martinelli	$\left(X_G = \frac{Q_G}{Q_L} \cdot \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_G}} \right)$

SOMMAIRE

NOMENCLATURE	7
INTRODUCTION GÉNÉRALE	15
CHAPITRE I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	21
I.1. GENERALITES SUR LE SCALE – DOWN DE REACTEURS CATALYTIQUES	21
I.1.1 REACTEURS A LIT FIXE	22
I.1.2 REACTEURS AGITES AVEC PANIER CATALYTIQUE	23
I.1.3 CONCLUSIONS	24
I.2. LE REACTEUR "FILAIRE"	26
I.3. HYDRODYNAMIQUE DANS LES REACTEURS CATALYTIQUES TRIPHASIQUES EN LIT FIXE	31
I.3.1 REGIMES D'ÉCOULEMENT DES REACTEURS A LIT FIXES	31
I.3.2 GRADIENT DE PRESSION	32
I.3.3 TAUX DE RETENTION LIQUIDE	36
I.3.4 DISPERSION AXIALE EN PHASE LIQUIDE	38
I.4. TRANSFERT DE MATIERE DANS LES REACTEURS CATALYTIQUES TRIPHASIQUES EN LIT FIXE	40
I.4.1 TRANSFERT DE MATIERE GAZ/LIQUIDE	40
I.4.2 TRANSFERT DE MATIERE LIQUIDE/SOLIDE	44
I.5. ÉCOULEMENTS GAZ/LIQUIDE DANS LES MINI ET MICRO- CANAUX	47
I.5.1 REGIMES ET CARTES D'ÉCOULEMENTS	47
I.5.2 ÉCOULEMENTS DE TAYLOR	50
I.6. CONCLUSIONS	59
I.7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	60
CHAPITRE II. OBJECTIFS ET DÉMARCHE	71
II.1. OBJECTIFS DU TRAVAIL DE THESE	71
II.2. DEMARCHE METHODOLOGIQUE	72
II.2.1 CONDITIONS OPERATOIRES	73
II.2.2 ÉTUDE DE L'HYDRODYNAMIQUE	75
II.2.3 ÉTUDE DES PHENOMENES DE TRANSFERT DE MATIERE	80
II.2.4 VALIDATION DU CONCEPT DE REACTEUR "FILAIRE"	83
II.3. SYNTHÈSE DE LA DEMARCHE	84
II.4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	86
CHAPITRE III. ÉTUDE DE L'HYDRODYNAMIQUE	91
III.1. ANALYSE PHYSIQUE DU SYSTEME	91

SOMMAIRE

III.2. PARAMETRES D'ETUDE ET OUTIL EXPERIMENTAL	93
III.3. SYSTEMES DE MELANGE GAZ/LIQUIDE	95
III.4. ORGANISATION DES PARTICULES DANS LES CANAUX	98
III.5. REGIMES D'ECOULEMENT	100
III.5.1 CANAL RECTILIGNE	100
III.5.2 CANAL EN SERPENTIN	101
III.6. MOUILLAGE	102
III.7. VITESSE ET LONGUEUR DES BULLES	104
III.8. DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR	109
III.8.1 ÉCOULEMENT MONOPHASIQUE LIQUIDE	109
III.8.2 ÉCOULEMENT DIPHASIQUE	116
III.9. PERTE DE PRESSION	136
III.9.1 ÉCOULEMENT MONOPHASIQUE LIQUIDE	136
III.9.2 ÉCOULEMENT DIPHASIQUE	140
III.10. CONCLUSIONS	149
III.11. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	152
<u>CHAPITRE IV. ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE TRANSFERT DE MATIÈRE</u>	<u>157</u>
IV.1. ÉTUDE DU TRANSFERT DE MATIÈRE LIQUIDE/SOLIDE	157
IV.1.1 PARAMETRES D'ETUDE ET OUTILS EXPERIMENTAUX	157
IV.1.2 FABRICATION DES BILLES DE B - NAPHTOL	158
IV.1.3 MISE AU POINT DE LA METHODE DE MESURE	160
IV.1.4 RESULTATS EXPERIMENTAUX ET MODELISATION	166
IV.2. ÉTUDE DU TRANSFERT DE MATIÈRE GLOBAL	177
IV.2.1 PARAMETRES D'ETUDE ET OUTILS EXPERIMENTAUX	177
IV.2.2 MISE AU POINT ET VALIDATION DE LA METHODE DE MESURE	180
IV.2.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX ET MODELISATION	196
IV.3. DETERMINATION DU TRANSFERT DE MATIÈRE GAZ/LIQUIDE	201
IV.4. CONCLUSIONS	202
IV.5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	204
<u>CHAPITRE V. VALIDATION DU CONCEPT DE RÉACTEUR "FILAIRE"</u>	<u>209</u>
V.1. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE INTRINSEQUE DE LA REACTION MODELE	209
V.1.1 OUTIL EXPERIMENTAL	209
V.1.2 PARAMETRES D'ETUDE	210
V.1.3 CARACTERISATION DU CATALYSEUR EN POWDRE	211
V.1.4 CARACTERISATION DU TRANSFERT DE MATIÈRE GAZ/LIQUIDE DANS LE REACTEUR BATCH	214

SOMMAIRE

V.1.5 CALCUL DE L'ACTIVITE DU CATALYSEUR	215
V.1.6 RESULTATS EXPERIMENTAUX	217
V.1.7 DETERMINATION DE LA LOI CINETIQUE	220
V.2. VALIDATION DU REACTEUR " FILAIRE" COMME OUTIL DE MESURE CINETIQUE	223
V.2.1 DESCRIPTION DES ESSAIS	223
V.2.2 EXPLOITATION DES DONNEES EXPERIMENTALES	224
V.3. COMPARAISON DU REACTEUR "FILAIRE" AU REACTEUR AGITE AVEC PANIER	229
V.3.1 TESTS CATALYTIQUES DANS UN REACTEUR AGITE AVEC PANIER	229
V.3.2 COMPARAISON DES PERFORMANCES : REACTEUR "FILAIRE" VS REACTEUR AGITE AVEC PANIER CATALYTIQUE	236
V.4. CONCLUSIONS	239
V.5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	240
<u>CONCLUSION GÉNÉRALE</u>	241
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	245
<u>ANNEXES</u>	249
ANNEXE A : MODELES DE PERTE DE PRESSION DIT "MECANISTIQUES"	249
ANNEXE B : LISTE DE CORRELATIONS DE CALCUL DE DISPERSION AXIALE ET TAUX DE RETENTION LIQUIDE DANS LES LITS FIXES	254
ANNEXE B.1 : DISPERSION AXIALE	254
ANNEXE B.2 : SATURATION LIQUIDE	255
ANNEXE C : ETUDE DU TRANSFERT DE MATIERE EXTERNE	256
ANNEXE C.1 : CALCUL DE CONCENTRATION EN BETA-NAHPTOL	256
ANNEXE C.2 : GRANULOMETRIE DES LOTS DE BILLES	256
ANNEXE C.3 : ENERGIE D'ACTIVATION APPARENTE	257
ANNEXE D : CARACTERISATION DU REACTEUR AGITE	259
ANNEXE D.1 : MESURE DE TRANSFERT EN REACTEUR AGITE	259
ANNEXE D.2 : TEMPS DE MELANGE	261

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans le processus de la validation d'un catalyseur hétérogène à l'échelle industrielle, plusieurs études laboratoires sont réalisées pour obtenir des informations sur les performances du nouveau catalyseur (cinétique, rendements, sélectivité), et sur son comportement vis-à-vis de la diversité des charges à traiter (désactivation, sensibilité aux polluants). Une partie importante de ces tests est effectuée dans des petits réacteurs pilotes à lit fixe où les réactifs sont introduits sous la forme d'un écoulement gaz/liquide. Comme le critère de réduction d'échelle fréquemment retenu pour ces essais est la conservation des vitesses volumiques horaires (VVH), qui correspond à l'inverse d'un temps de séjour, les vitesses locales dans les réacteurs pilotes de laboratoire sont très inférieures à celles observées dans les réacteurs industriels (Tableau 1). D'un point de vue hydrodynamique, les écoulements gaz/liquide dans ces réacteurs pilotes peuvent être très différents, avec des conséquences sur les flux de matière transférée entre les interfaces gaz/liquide et liquide/solide, qui peuvent être très inférieurs à ceux observés dans les réacteurs commerciaux. D'autre part, il est important de contrôler la température dans ces réacteurs, ce qui peut devenir difficile à cause des limitations au transfert de chaleur à l'intérieur de la zone catalytique. Ces limitations aux transferts sont facilement gérées pour les réactions lentes ou peu exothermiques. En revanche, pour les réactions rapides ou exothermiques comme les hydrogénations, les limitations aux transferts de matière et de chaleur sont telles que les réacteurs pilotes conventionnels à lit fixe ne peuvent pas être utilisés pour accéder aux performances réelles du catalyseur et/ou déterminer les paramètres de la cinétique de grain de la réaction catalytique.

Dans ce cas, d'autres types de réacteurs peuvent être utilisés comme par exemple les réacteurs agités où le catalyseur est maintenu, dans sa mise en forme industrielle, dans un "panier". L'agitation de la phase liquide permet une meilleure homogénéisation de la température et l'accélération des phénomènes de transfert de matière externes aux grains, ce qui conduit à un découplage plus facile entre la cinétique de la réaction et les transferts de matière externes. Néanmoins, la performance de ce type de réacteur est très sensible à sa configuration, comme par exemple, le type de mobile d'agitation, la géométrie du panier, la manière dont la dilution du catalyseur est effectuée, la granulométrie du catalyseur, etc. L'hydrodynamique et les phénomènes de transfert de matière externes au niveau du panier sont donc peu maîtrisés. En plus, comme l'écoulement dans ce type de réacteur n'est pas piston, au contraire des réacteurs industriels, il faut utiliser un modèle de réacteur pour l'extrapolation des résultats expérimentaux de ce réacteur au réacteur industriel.

Dans ce contexte, une nouvelle géométrie de réacteur est proposée, pour accélérer les vitesses d'écoulement et intensifier les transferts de matière gaz/liquide et liquide/solide à petite échelle : le réacteur dit "filaire". Il s'agit d'un réacteur dont le diamètre est proche du diamètre d'une particule de

INTRODUCTION GÉNÉRALE

catalyseur. En conservant le critère de réduction d'échelle, les vitesses superficielles sont augmentées d'un facteur 10 à 100 par rapport aux réacteurs pilotes actuels grâce au ratio hauteur sur diamètre beaucoup plus élevé (Tableau 1). Il est ainsi possible de reproduire les vitesses des fluides obtenues à l'échelle industrielle. Le contrôle du transfert de chaleur est amélioré grâce à la grande surface spécifique du réacteur et à son faible diamètre. Avec cette géométrie, le transfert de matière est *a priori* intensifié grâce à la mise en place d'un régime d'écoulement gaz/liquide de type régime de Taylor modifié, et aussi grâce aux vitesses locales qui sont plus élevées que dans un réacteur pilote conventionnel à lit fixe. L'utilisation de cette géométrie de réacteur en écoulement gaz/liquide n'avait pas fait l'objet d'étude académique lorsque cette thèse a été proposée.

Tableau 1 : Conditions opératoires des réacteurs industriels, des pilotes et du réacteur filaire.

	Réacteur Industriel	Réacteur Pilote Conventionnel à Lit Fixe	Réacteur "filaire"
$d_{\text{réacteur}}$ (mm)	1500 – 8000	10 – 20	2 – 4
$H_{\text{lit catalytique}}$ (mm)	1500 – 15000	100 – 500	1000 – 10000
VVH (h^{-1})	1 à 30		
u_{Ls} (mm/s)	1 – 100	0.03 – 3	1 – 100
u_{Gs} (mm/s)	10 – 200	0.1 – 10	10 – 200

Cette thèse a pour objet principal la caractérisation de cette nouvelle géométrie de réacteur pour quantifier ses performances au niveau de l'hydrodynamique et de l'intensification des phénomènes de transfert de matière externes. L'objectif final est de fournir des éléments pour dimensionner ce type d'outil pour différentes applications catalytiques et pour définir les limites de son utilisation. Le travail de caractérisation de ce réacteur a été divisé en trois parties : caractérisation de l'hydrodynamique, étude des phénomènes de transfert de matière gaz/liquide et liquide/solide et validation du concept de réacteur "filaire" en milieu réactif. La thèse a été effectuée à la fois sur le site de l'IFP Énergies Nouvelles (majoritairement) et sur le site du Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques dans le cadre d'une convention de recherche entre ces deux organismes.

Le présent manuscrit est divisé en cinq parties. Le premier chapitre expose l'état de l'art sur trois points clés pour cette étude. Le premier point concerne la problématique liée à l'extrapolation d'un réacteur industriel à l'échelle laboratoire, en particulier les difficultés existantes lors de la réalisation des études de laboratoire dans des réacteurs à lit fixe et des réacteurs agités avec panier catalytique. Le deuxième fera le point sur les travaux publiés concernant le réacteur "filaire". Enfin, le dernier point proposera une revue des écoulements gaz/liquide qui engagent des objets de dimensions

INTRODUCTION GÉNÉRALE

caractéristiques (taille des grains, diamètre hydraulique) et des vitesses superficielles proches de celles rencontrées dans le réacteur "filaire", c'est-à-dire les réacteurs à lit fixe et les dispositifs à micro-canaux.

Dans le chapitre II, les objectifs de la thèse et la stratégie de recherche retenue sont détaillés. Les conditions opératoires utilisées pendant tout le travail de thèse sont définies ainsi que les paramètres d'étude et les méthodes de mesure à mettre en œuvre pour la caractérisation de l'hydrodynamique et des transferts de matière externes. La démarche méthodologique retenue pour la validation des corrélations proposées et du concept de réacteur "filaire" est aussi détaillée.

Le chapitre III présente la caractérisation de l'hydrodynamique. Les différents régimes d'écoulement sont identifiés et la distribution du liquide dans le réacteur est étudiée en écoulement monophasique liquide puis diphasique gaz/liquide à l'aide des distributions des temps de séjour et d'une étude qualitative du mouillage. Les pertes de pression sont aussi déterminées ainsi que les tailles caractéristiques et la vitesse des bulles de gaz. Des corrélations pour les différents paramètres hydrodynamiques sont développées à partir des données expérimentales et sont utilisées pour réaliser une comparaison entre le réacteur "filaire" et les réacteurs pilotes conventionnels à lit fixe.

Le chapitre IV est dédié à la caractérisation des phénomènes de transfert de matière externe. Le coefficient de transfert de matière liquide/solide est mesuré par la méthode de dissolution d'un solide (β -naphthol dans le n-heptane) et le coefficient de transfert de matière externe global est déterminé par une méthode avec réaction chimique. La réaction retenue pour ces mesures est l'hydrogénation de l' α -méthyl styrène. Des corrélations, qui permettent de prédire les paramètres de transfert dans un réacteur en fonction des vitesses et des propriétés des fluides et des dimensions géométriques caractéristiques, sont proposées sur la base des coefficients mesurés. Ces corrélations ont permis d'effectuer une comparaison entre le réacteur "filaire" et les réacteurs pilotes conventionnels à lit fixe.

Finalement, dans le chapitre V, la réaction d'hydrogénation de l' α -méthyl styrène en présence ou non de toluène a été mise en œuvre dans le réacteur "filaire". L'objectif est de démontrer que les résultats sont bien pris en compte par la corrélation proposée pour le calcul du coefficient de transfert de matière global, le transfert intragranulaire et la loi cinétique intrinsèque de la réaction modèle mesurée par ailleurs sur le catalyseur en poudre dans un réacteur agité fermé. Ensuite, la possibilité de pouvoir découpler la cinétique de la réaction des phénomènes de transfert de matière externes, avec le réacteur "filaire", est discutée. Enfin, les résultats obtenus sur le réacteur "filaire" en terme de conversion sont comparés à ceux mesurés dans un réacteur traditionnel de laboratoire de type cuve agitée avec un panier catalytique.

SOMMAIRE

CHAPITRE I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	21
I.1. GENERALITES SUR LE SCALE – DOWN DE REACTEURS CATALYTIQUES	21
I.1.1 REACTEURS A LIT FIXE	22
I.1.2 REACTEURS AGITES AVEC PANIER CATALYTIQUE	23
I.1.3 CONCLUSIONS	24
I.2. LE REACTEUR "FILAIRE"	26
I.3. HYDRODYNAMIQUE DANS LES REACTEURS CATALYTIQUES TRIPHASIQUES EN LIT FIXE	31
I.3.1 REGIMES D'ÉCOULEMENT DES REACTEURS A LIT FIXES	31
I.3.2 GRADIENT DE PRESSION	32
I.3.3 TAUX DE RETENTION LIQUIDE	36
I.3.4 DISPERSION AXIALE EN PHASE LIQUIDE	38
I.4. TRANSFERT DE MATIERE DANS LES REACTEURS CATALYTIQUES TRIPHASIQUES EN LIT FIXE	40
I.4.1 TRANSFERT DE MATIERE GAZ/LIQUIDE	40
I.4.2 TRANSFERT DE MATIERE LIQUIDE/SOLIDE	44
I.5. ÉCOULEMENTS GAZ/LIQUIDE DANS LES MINI ET MICRO- CANAUX	47
I.5.1 REGIMES ET CARTES D'ÉCOULEMENTS	47
I.5.2 ÉCOULEMENTS DE TAYLOR	50
I.6. CONCLUSIONS	59
I.7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	60

Chapitre I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette thèse a comme objectif la caractérisation d'un réacteur du type "filaire" qui présente des caractéristiques potentiellement intéressantes pour quantifier les performances de catalyseurs industriels formulés en grains ou extrudés. Les tests de performance sont généralement réalisés dans des unités de petite taille et l'extrapolation des résultats à l'échelle industrielle constitue une problématique très importante qui a fait l'objet de nombreuses études. Dans ce contexte, les généralités sur la réduction d'échelle des réacteurs triphasiques, sont présentées dans la première partie de cette étude bibliographique. L'état de l'art des études effectuées sur les réacteurs du type "filaire" est également présenté dans ce chapitre. Enfin, compte tenu que la géométrie du réacteur est à la frontière du domaine des réacteurs classiques à lit fixe et celui des micro- canaux, les principaux travaux sur l'hydrodynamique et les phénomènes de transfert de matière en écoulement gaz/liquide en lit fixe et en micro- canaux sont recensés.

I.1. Généralités sur le scale – down de réacteurs catalytiques

Les études de Recherche et Développement sont, par définition, effectuées à une échelle beaucoup plus petite que celle de l'opération commerciale. Dans les cas où la technologie du procédé catalytique commercial est déjà établie et bien définie, les études laboratoires ont comme objectif de fournir des informations prédictives sur les performances des nouveaux catalyseurs, sur le comportement d'un catalyseur vis-à-vis des variées charges à traiter, etc. Pour des réactions peu complexes avec un schéma réactionnel et une cinétique intrinsèque connus, cette information peut être fournie par des modèles qui combinent la réaction et les phénomènes de transfert de matière d'une manière contrôlée de façon à fournir une information se prêtant à l'extrapolation à plus grande échelle. Néanmoins, dans de nombreux cas, la complexité de la charge et du schéma réactionnel ou l'inexistence des données cinétiques ne permettent pas cette modélisation. Par conséquent, le réacteur industriel doit être simulé à l'échelle laboratoire avec l'objectif d'obtenir des données expérimentales qui puissent être transposés à l'échelle industrielle. Dans ce cas, l'invariant de l'extrapolation n'est plus une loi cinétique intrinsèque, invariante par définition, mais des grandeurs telles que la vitesse des fluides, la taille du grain de catalyseur, etc. Dans ces tests, l'objectif est l'utilisation des outils le plus petits possible. Les outils dits de "laboratoire" les plus souvent utilisés pour ce type de tests sont le réacteur à lit fixe et le réacteur agité avec panier catalytique. Ce chapitre examine les différents problèmes liés à l'extrapolation d'un réacteur industriel à l'échelle laboratoire.

I.1.1 Réacteurs à lit fixe

Le dimensionnement des outils pilotes à lit fixe a fait l'objet de nombreux travaux universitaires. Sie et Krishna (1998) ^[1] ont passé en revue la méthodologie utilisée pour intrapoler et extrapoler les réacteurs à lit fixe en faisant apparaître les limitations liées à l'utilisation des réacteurs à lit fixe de petite échelle.

Pour l'extrapolation d'un réacteur de laboratoire à un réacteur industriel, deux approches sont possibles:

- Conservation des vitesses superficielles ;
- Conservation de la vitesse volumique horaire (VVH) qui correspond au rapport du débit volumique sur le volume de catalyseur.

Le premier critère permet de reproduire la dynamique des fluides du réacteur industriel dans le réacteur pilote, mais les conversions sont inférieures à celles obtenues dans l'industrie car le temps de séjour dans le réacteur y est plus faible. L'expérimentation ne reproduit que la partie initiale du lit de catalyseur dans le réacteur industriel. Pour simuler le réacteur en entier, il est nécessaire de faire une série d'essais avec des charges qui représentent les différents niveaux de conversions du réacteur industriel. Ceci implique un nombre significatif d'essais et, dans la plupart des cas, est impraticable.

Avec le deuxième critère, le plus fréquemment retenu, les conversions et sélectivités sont potentiellement les mêmes qu'à l'échelle commerciale mais la diminution du volume du réacteur induit des vitesses des fluides très inférieures à celles observées dans un réacteur industriel. Cette diminution des vitesses peut conduire à l'existence des limitations diffusionnelles externes aux grains dues à de trop faibles transferts de matière à l'extérieur du grain catalytique. Les vitesses de convection et de diffusion moléculaire sont alors du même ordre de grandeur et il se peut que l'écoulement ne soit plus de type piston.

Un autre effet important lors de la réduction d'échelle d'un réacteur est l'effet des parois. Près des parois du réacteur, la distribution des particules est différente de celle à l'intérieur du lit. La porosité moyenne près des parois étant supérieure à la porosité à l'intérieur du lit, un profil de vitesses radial apparaît dans le lit catalytique. Cet effet est négligeable pour des réacteurs de dimension industrielle mais prend de l'ampleur quand le diamètre est réduit : l'écart à un écoulement piston idéal augmente du fait d'une disparité dans les vitesses locales. De plus, l'existence des passages préférentiels est plus probable. Un critère pour limiter les effets des parois a été proposé par Sie (1991) ^[2]. L'auteur a montré

que, dans un écoulement monophasique liquide, pour un rapport entre le diamètre de réacteur et le diamètre de la particule supérieur à 25, l'effet des parois est négligeable.

Enfin, du fait des très faibles débits, le mouillage des particules n'est pas forcément uniforme en écoulement descendant. Actuellement, une solution beaucoup citée et appliquée qui permet d'améliorer le mouillage, d'augmenter les vitesses locales et donc, d'améliorer les transferts de matière et de chaleur, est le remplissage de la porosité du lit par des particules inertes de petite taille.^[3, 4] L'hydrodynamique est ainsi contrôlée par la taille et la répartition des petites particules alors que la cinétique dépend du catalyseur sous sa mise en forme utilisée industriellement. L'utilisation des petites particules inertes diminue aussi la dispersion axiale, en limitant les passages préférentiels, et aide à la dissipation de la chaleur, en diminuant les profils radiaux de température à travers de l'utilisation des inertes ayant un coefficient de conductivité thermique élevé (SiC). Le problème de cette solution concerne le chargement du lit qui nécessite des procédures complexes pour être reproductible.

La plupart de ces études d'intrapolation ont été réalisées pour des réactions de type hydrodésulfuration. Pour des réactions très exothermiques et plus rapides, comme par exemple, les hydrogénations sélectives, un bon contrôle thermique devient très difficile. De plus, les limitations aux transferts de matières externes aux grains catalytiques sont plus importantes et conduisent à un masquage des performances catalytiques sur les réacteurs pilotes à lits fixes conventionnels. Ces problèmes sont exacerbés par le développement de nouvelles générations de catalyseurs plus actifs et n'ont pas fait l'objet de travaux académiques jusqu'à présent.

Comme cela a été décrit dans les paragraphes précédents, les réacteurs à lit fixe sont souvent utilisés à l'échelle laboratoire pour réaliser des tests catalytiques car ils sont une version miniaturisée des réacteurs industriels. Néanmoins, le contrôle thermique dans ces réacteurs reste difficile et les coefficients de transfert de matière sont faibles, ce qui peut masquer les performances des catalyseurs. En plus, le type d'écoulement peut conduire à plusieurs phénomènes indésirables comme un mauvais mouillage ou l'existence des chemins préférentiels.

I.1.2 Réacteurs agités avec panier catalytique

Un type de réacteurs qui se présente comme une alternative aux lits fixes sont les réacteurs agités avec panier catalytique.^[5] Dans ces réacteurs, les coefficients de transfert de matière liquide/solide et gaz/liquide obtenus expérimentalement sont dix fois supérieures à ceux dans un réacteur à lit fixe dû aux vitesses de liquide plus élevées.^[6] Donc, un meilleur découplage entre la cinétique et les phénomènes de transfert de matière est attendu dans ces réacteurs. En plus, la température est plus homogène du fait du fort mélange dans la phase liquide.^[3]

Néanmoins, la variation de certains paramètres liés à la configuration du réacteur et aux conditions de fonctionnement, comme la vitesse d'agitation, le débit de gaz et le type de panier et de mobile d'agitation, peuvent réduire drastiquement les performances de ce type de réacteurs. Pour chaque étude, il faut choisir la configuration la plus adaptée à l'application souhaitée.^[3] Il faut aussi remarquer que les champs des vitesses de la phase liquide dans le lit catalytique, sont mal connus à cause de la difficulté technique d'application des méthodes de mesure et probablement très inférieurs aux vitesses dans le volume liquide libre, i.e., à l'extérieur du panier catalytique. En plus, l'existence des zones de recirculation de liquide dans le réacteur ira favoriser les éventuelles réactions secondaires homogènes et donc, la sélectivité ne sera pas significative de celle obtenue dans un réacteur industriel. Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser un modèle de réacteur pour revenir aux sélectivités observées dans l'opération commerciale.

I.1.3 Conclusions

En conclusion, divers effets jouent sur l'hydrodynamique et sur les transferts de matière externe lors de la réduction d'échelle d'un réacteur. Dans le Tableau I-1 sont résumées les principales difficultés rencontrées lors de l'extrapolation d'un réacteur industriel à l'échelle laboratoire.

Tableau I-1 : Comparaison des principaux types de réacteur utilisés pour la réalisation des tests catalytiques à l'échelle laboratoire.

	Réacteur pilote conventionnel à lit fixe	Réacteur agité avec panier catalytique
Vitesse de la phase liquide	<ul style="list-style-type: none"> • Inférieure à celle observée dans le réacteur industriel 	<ul style="list-style-type: none"> • Profils de vitesse dans le panier pas maîtrisés
Distribution du gaz et du liquide	<ul style="list-style-type: none"> • Probabilité de l'existence des chemins préférentiels • Amélioration avec l'ajout des fines particules d'inertes 	<ul style="list-style-type: none"> • Homogénéisation de la phase liquide due à la forte agitation • Contact liquide/solide dans le panier catalytique mal maîtrisé • Présence de gaz dans le panier mal maîtrisée
Coefficients de transfert de matière	<ul style="list-style-type: none"> • Beaucoup inférieurs à ceux observés au niveau industriel • Amélioration avec l'ajout des fines particules d'inertes 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevés à cause des vitesses de liquide élevées • Transfert de matière liquide/solide mal connu
Contrôle thermique	<ul style="list-style-type: none"> • Difficile avec des réactions très exo/endothériques 	<ul style="list-style-type: none"> • Amélioré à cause de la forte agitation du liquide
Extrapolation au réacteur industriel	<ul style="list-style-type: none"> • Besoin d'un modèle où les transferts de matière, l'hydrodynamique et la réaction sont prises en compte 	<ul style="list-style-type: none"> • Besoin d'un modèle pour revenir aux sélectivités du réacteur industriel
Application plus adaptée	<ul style="list-style-type: none"> • Scale-down de l'unité industrielle (même type de réacteur à petite échelle) • Comparaison de catalyseurs 	<ul style="list-style-type: none"> • Obtention de la cinétique de grain

D'une manière générale, les deux types de réacteur présentent différents problèmes liés à l'extrapolation d'un réacteur industriel dont l'importance augmente avec le développement de catalyseurs de plus en plus actifs. C'est dans ce contexte que le réacteur "filaire" se présente comme une alternative aux dispositifs classiques. Avec le réacteur "filaire", l'hétérogénéité de la distribution radiale de particules entre la paroi et le centre du réacteur n'existe pas car toutes les particules sont alignées dans un canal avec un diamètre proche de celui des particules et donc, sont en contact avec le même écoulement (plus de différence entre le cœur du réacteur et les zones proches des parois). En plus, comme le diamètre du réacteur est minimal, le contrôle thermique sera, *a priori*, amélioré. Du fait que le ratio longueur sur diamètre du réacteur est élevé, à iso temps de séjour, les vitesses et probablement aussi les transferts de matières seront augmentées par rapport aux réacteurs conventionnels à lit fixe. Comme ce nouveau réacteur se situe entre le domaine des réacteurs de laboratoire à lit fixe et les réacteurs micro-structurés, une revue des principaux travaux de caractérisation réalisés dans ces deux domaines a été effectuée et est présentée dans les paragraphes suivants.

I.2. Le réacteur "filaire"

Comme cela a été décrit dans le paragraphe précédent, le critère de réduction d'échelle le plus souvent retenu est la conservation de la vitesse volumique horaire. Ceci implique que les vitesses des fluides dans les réacteurs pilotes à lit fixe sont beaucoup plus faibles que celles observées dans un réacteur industriel à cause des différences de hauteur des lits catalytiques. Comme conséquence, le comportement hydrodynamique d'un réacteur pilote conventionnel peut être très différent de celui d'un réacteur catalytique industriel, en particulier pour les écoulements gaz/liquide, où le transfert de matière et de chaleur devient beaucoup plus lent que dans un réacteur commercial. Ces limitations peuvent être facilement gérées pour des réactions lentes ou peu exothermiques. En revanche, pour des réactions rapides et exothermiques, comme les hydrogénations, les limitations au transfert de matière et de chaleur sont telles que les réacteurs pilotes conventionnels ne peuvent pas être utilisés pour la détermination des paramètres de la cinétique de grain.

Dans ce contexte, un nouveau concept de réacteur à lit fixe est proposé pour déterminer la cinétique des réactions rapides : le réacteur "filaire". Ce réacteur est composé d'un tube dont le diamètre (d_R) est proche du diamètre d'un grain de catalyseur (d_p). Le faible diamètre permet, à une VVH constante et avec une faible quantité de catalyseur, de mettre en œuvre des longueurs de lit importantes, L_R , et donc d'avoir des vitesses de circulation des fluides identiques à celles observées à l'échelle industrielle (Équation I.1).

$$VVH = \frac{Q_L}{V_{\text{catalyseur}}} = \frac{u_{Ls}}{L_R(1-\varepsilon)} \quad \text{Équation I.1}$$

Dans ces conditions, les transferts de chaleur et de matière devraient être plus intenses, grâce à l'augmentation des vitesses locales ainsi qu'à la présence d'un écoulement gaz/liquide du type Taylor modifié. En plus, comme l'aire spécifique du réacteur sera plus élevée que dans un réacteur conventionnel à lit fixe et le diamètre du lit plus faible, l'évacuation de l'enthalpie de la réaction sera facilitée et l'isothermie du réacteur sera plus facilement contrôlée.

Dans le réacteur "filaire", comme toutes les particules seront en contact avec le même écoulement de gaz et de liquide, il est attendu que la réaction s'effectue de la même manière dans toutes les particules. Il n'existera pas une différence entre les particules qui sont près ou loin des parois et donc, pas de réel effet des parois comme dans un réacteur conventionnel à lit fixe.

Le réacteur "filare" a été déjà utilisé, dans le passé mais essentiellement en catalyse gaz/solide. L'utilisation la plus ancienne a porté sur la mesure de coefficients de diffusion effective des gaz dans les catalyseurs solides par Scott et coll. (1974)^[7], Baiker et coll. (1982)^[8] et Guo et coll. (2007)^[9]. Guangsuo et coll. (2000)^[10] et Sharma et coll. (1991)^[11] ont aussi mesuré ce paramètre et, en plus, ont calculé les coefficients de tortuosité du réseau poreux des solides, dans ce type de réacteur. Les paramètres de la cinétique de grain ont été aussi déterminés dans ce type de réacteur pour la réaction de reforming du n-heptane (Tottrup -1982^[12]), pour l'hydrogénation des oléfines (Li et coll. - 1995^[13]) et pour le reforming du méthane avec du dioxyde de carbone (Richardson et Paripatyadar – 1990^[14]).

Au niveau de l'hydrodynamique, Scott et coll. (1974)^[7] et Lee et coll. (1984)^[15] ont mesuré la perte de pression et la dispersion axiale dans un réacteur "filare" avec des particules sphériques et cylindriques, respectivement. Les mesures ont été réalisées en écoulement monophasique gaz (mélanges hélium et azote). Dans les deux études, les auteurs ont proposé l'équation d'Ergun (Équation I.2) pour prédire la perte de pression avec l'utilisation d'un diamètre équivalent, d_e , qui prend en compte toute la surface mouillée en intégrant les parois du réacteur (Équation I.3).

$$\frac{\Delta P}{L_R} = E_1 \cdot \frac{\mu \cdot u \cdot (1-\varepsilon)^2}{d_e^2 \cdot \varepsilon^3} + E_2 \cdot \frac{\rho \cdot u^2 \cdot (1-\varepsilon)}{d_e \cdot \varepsilon^3} \quad \text{Équation I.2}$$

$$d_e = \frac{6 \cdot \text{Volume Total Particules}}{\text{Surface Particules} + \text{Surface Parois}} \quad \text{Équation I.3}$$

Dans les réacteurs pilotes conventionnels, Ergun (1952)^[16] a vérifié que les valeurs de 150 et 1.75 pour les constantes E_1 et E_2 , respectivement, sont ceux qui représentent mieux les données de perte de pression en prenant en compte l'impact de la tortuosité du lit sur l'écoulement. Dans l'étude de Scott et coll. (1974)^[7], les auteurs ont obtenu les mêmes valeurs que Ergun pour ces constantes. Par contre, concernant le paramètre E_2 , Lee et coll. (1984)^[15] ont déterminé une valeur différente qui n'est pas présentée dans l'article mais qui est inférieure à 1.75. Les auteurs expliquent qu'une diminution de cette constante est attendue dans ce type de réacteur car, la tortuosité (expansion – contraction de l'écoulement) est plus faible (présence murs).

En appliquant l'équation d'Ergun (Équation I.2), avec E_1 et E_2 égaux à 150 et 1.75, à un écoulement monophasique gaz dans un réacteur "filare", avec un diamètre équivalent incluant la surface des parois (Équation I.3), on observe qu'à une vitesse superficielle de gaz identique, la perte de pression dans le réacteur "filare" est environ deux fois plus faible que celle estimée pour un réacteur à lit fixe, avec un diamètre équivalent égal à celui des particules. Dans un réacteur "filare", la perte de pression est donc, plus influencée par la porosité que par la surface de contact.

En ce qui concerne la dispersion axiale, des mesures de ce paramètre ont été effectuées par Scott et coll. (1974)^[7], Lee et coll. (1984)^[15], Sharma et coll. (1991)^[11] et Solcova et Shneider (1994)^[17], dans des systèmes gaz/solide avec des sphères et/ou des cylindres. Tous les résultats expérimentaux, sauf ceux de Solcova et Shneider (1994), ont été reproduits par la corrélation empirique suivante :

$$\frac{1}{Bo} = \frac{a}{Re \cdot Sc} + \frac{b}{1 + \frac{c}{Re \cdot Sc}} \quad \text{Équation I.4}$$

Dans l'Équation I.4, la constante a représente la tortuosité du lit avec une valeur variable suivant les études. Concernant la constante b , sa valeur dépend des gaz utilisés. Étant donné que Scott et coll. (1974) et Lee et coll. (1984) ont utilisé les mêmes gaz (hélium/azote), la constante b a la même valeur dans ces deux études. Les nombres de Bodenstein obtenus dans un écoulement monophasique gaz varient entre 0.1 et 5, pour des nombres de Reynolds de la phase gaz entre 0.1 et 80.

Plus récemment, Kallinikos et Papayannakos (2007)^[18, 19] ont réalisé deux études avec des systèmes polyphasiques gaz/liquide/solide en utilisant un réacteur "filaire" sous la forme d'un tube spiralé de section circulaire. Dans une première étude^[18], ils ont mis en œuvre une réaction d'hydrodésulfuration (HDS) d'un gasoil "straight – run" dans des conditions opératoires réelles et avec un catalyseur en forme cylindrique. Il a été montré que l'opération de ce type de réacteur est stable et reproductible. Les performances du réacteur d'HDS (entre 2 à 6 m) étaient identiques à celles d'un réacteur pilote conventionnel à lit fixe dont la porosité du lit était remplie par des fines particules, ce qui confirme l'intérêt du réacteur "filaire".

Dans leur deuxième étude sur ce type de réacteur^[19], Kallinikos et Papayannakos ont rempli quatre réacteurs spiralés de 2.5 et 2.0 mm de diamètre, avec des particules cylindriques non poreuses de 1.4 mm de diamètre. Le mouillage des particules apparaissait total. À partir des mesures des distributions des temps de séjour (D.T.S.), les auteurs ont calculé le nombre de Peclet et le taux de rétention de la phase liquide pour différentes configurations où le diamètre du réacteur et des particules et les vitesses des deux phases ont été variés. Ils ont montré que le nombre de Peclet augmente proportionnellement à la longueur du réacteur et qu'il augmente aussi quand le ratio d_R/d_p diminue. Les auteurs ont obtenu des nombres de Peclet entre 50 et 600, ce qui montre que l'écoulement est très piston dans ce type de réacteur. À partir des résultats expérimentaux, Kallinikos et Papayannakos ont proposé une loi empirique pour le calcul du nombre de Peclet (Équation I.5):

$$Pe = \frac{L_R}{\left(a_1 \cdot b_1 \cdot u_{Ls}^{a_2 + b_2 - 1} \cdot u_{Gs}^{a_3 + b_3} \right)} \cdot \varepsilon \quad \text{Équation I.5}$$

Dans l'Équation I.5, les coefficients a_1 , a_2 , a_3 , b_1 , b_2 et b_3 , sont différents pour chaque configuration.

Pour une vitesse de liquide et de gaz données et un diamètre de particules constant, les nombres de Peclet dans cette nouvelle géométrie de réacteur, calculés par l'Équation I.5, sont trois à quatre fois plus élevés que ceux estimés à partir de la corrélation de Thanos et coll. (1996)^[20], pour un réacteur pilote conventionnel à lit fixe.

En ce qui concerne le taux de rétention de la phase liquide les résultats obtenus par les auteurs en écoulement ascendant sont présentés dans la figure suivante :

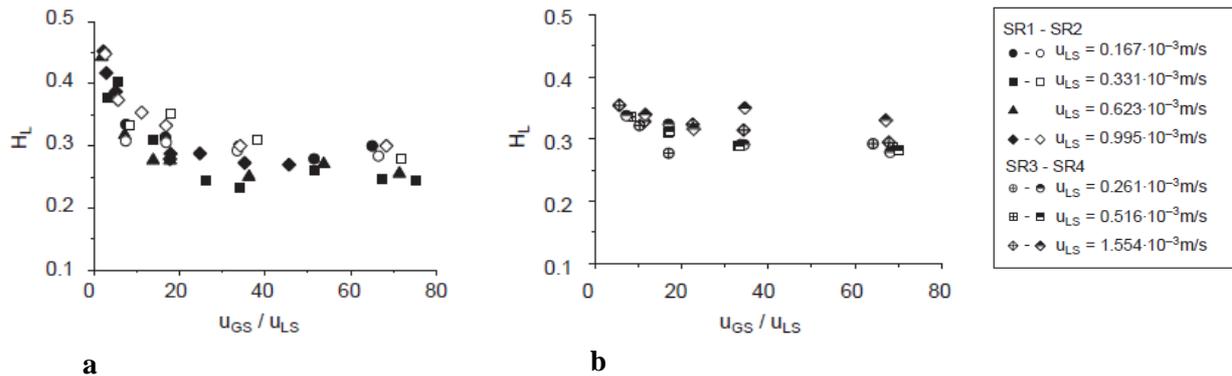


Figure I-1 : Taux de rétention de la phase liquide, en co-courant ascendant, en fonction du ratio entre la vitesse superficielle du gaz et la vitesse superficielle du liquide (données expérimentales de Kallinikos et Papayannakos - 2007^[19]).

Dans la Figure I-1, les configurations SR1 et SR2 correspondent à deux réacteurs de 2.5 mm de diamètre et de, respectivement, 4 et 2 m de longueur. Dans les configurations SR3 et SR4 le réacteur a 2 mm de diamètre et 4 et 2 m de longueur, respectivement.

Pour tous les débits de liquide testés, le taux de rétention de la phase liquide diminue avec le ratio entre les vitesses, jusqu'à atteindre une valeur minimale et constante. Dans toutes les configurations, le taux de rétention du liquide est toujours inférieur à 0.5, ce qui, selon les auteurs, est une valeur plus faible que celle estimée pour les réacteurs conventionnels à lit fixe utilisés à l'échelle laboratoire en régime ascendant.^[20, 21]

Les auteurs ont aussi mesuré la perte de pression par longueur de réacteur. Les résultats en écoulement ascendant sont présentés dans la Figure I-2.

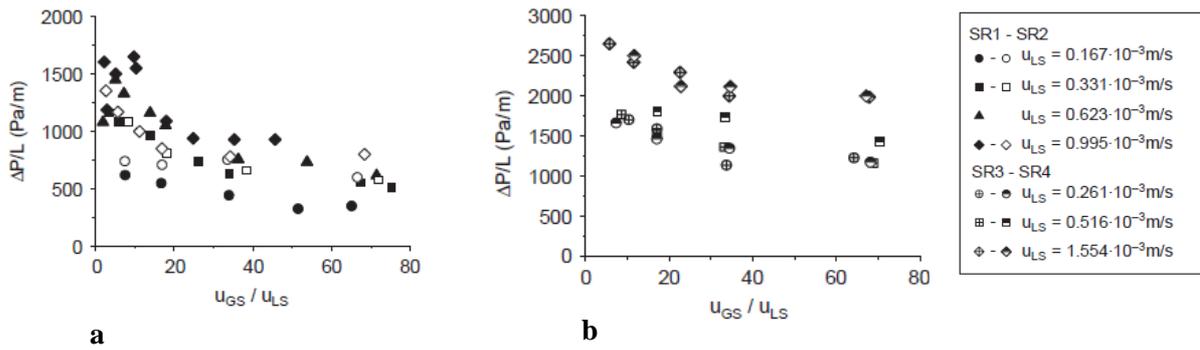


Figure I-2 : Perte de pression par longueur de réacteur en fonction du ratio entre la vitesse superficielle du gaz et la vitesse superficielle du liquide (données expérimentales de Kallinikos et Papayannakos - 2007^[19])

D'après les résultats expérimentaux les auteurs ont observé que la perte de pression augmente quand le ratio d_R/d_P diminue à cause de l'augmentation de la surface de frottement et diminue quand le ratio u_{GS}/u_{LS} augmente, jusqu'à atteindre une valeur constante. Cette diminution de la perte de pression avec le ratio u_{GS}/u_{LS} est provoqué par une augmentation de la vitesse locale liquide et donc, des forces de cisaillement liquide/solide, puisque l'augmentation du ratio u_{GS}/u_{LS} se traduit par une diminution du taux de liquide. L'augmentation de la vitesse gaz et donc du frottement gaz/liquide et gaz/solide a un effet négligeable puisque la perte de pression atteint ensuite une valeur constante lorsque le taux de rétention ne varie plus (alors que le ratio u_{GS}/u_{LS} augmente). Une corrélation empirique a été développée qui permet le calcul de la perte de pression à partir des vitesses de l'écoulement et du diamètre du réacteur (Équation I.6).

$$\frac{\Delta P}{L} = 5,413 \times 10^{-5} \cdot u_{LS}^{0,511} \cdot u_{GS}^{-0,211} \cdot d_R^{-3,247} \quad \text{Équation I.6}$$

En comparant le fonctionnement du réacteur en écoulement plutôt ascendant et descendant, il a été observé que le sens de l'écoulement a une influence sur le nombre de Peclet mais pas sur la perte de pression. Finalement, les visualisations de l'écoulement ont montré que la phase gaz est continue et s'écoule par-dessus de la phase liquide.

I.3. Hydrodynamique dans les réacteurs catalytiques triphasiques en lit fixe

L'hydrodynamique des réacteurs catalytiques triphasiques à lit fixe a été largement étudiée au niveau académique. En effet, l'hydrodynamique de ces écoulements multiphasiques complexes a une grande influence sur les performances des réacteurs mais reste difficile à prédire avec précision. Les régimes d'écoulement, la perte de pression, le taux de rétention et la dispersion axiale de la phase liquide sont des paramètres hydrodynamiques nécessaires à la compréhension de ce type de réacteurs.

I.3.1 Régimes d'écoulement des réacteurs à lit fixes

Dans un réacteur à lit fixe, les différentes interactions entre les fluides conduisent à l'existence de différents régimes d'écoulement avec des conséquences sur les transferts de matière. Ces interactions dépendent des vitesses et propriétés physico-chimiques des fluides et des propriétés géométriques et physico-chimiques des particules dans le lit. Dans un réacteur triphasique à lit fixe, on peut distinguer quatre régimes principaux illustrés dans la Figure I-3 ^[22] :

- **Régime ruisselant:** Dans ce régime, les interactions entre le liquide et le gaz sont faibles. Le liquide s'écoule sous la forme de films et filets. Le gaz est la phase continue et s'écoule dans les espaces vides du milieu granulaire. Le régime ruisselant apparaît à des faibles débits de liquide et de gaz et peut être divisé en deux régions ^[22] : le régime ruisselant à mouillage partiel lorsque les vitesses de liquide sont très faibles, et le régime ruisselant à mouillage total lorsque l'énergie cinétique de l'écoulement liquide est suffisante pour vaincre les forces de tension superficielles liquide-solide.
- **Régime pulsé:** Quand le débit gaz et/ou liquide deviennent élevés, le régime pulsé se manifeste. Ce régime est caractérisé par le passage des poches riches en gaz et des bouchons de liquide. Les segments de liquide contiennent des petites bulles de gaz et les poches de gaz renferment des films de liquide à la surface des particules. Les particules sont généralement entièrement mouillées.
- **Régime à brouillard:** En augmentant la vitesse du gaz, le régime à brouillard apparaît. Dans ce régime, le gaz circule dans les espaces vides du lit et une partie du liquide s'écoule sous la forme de films et filets. L'autre partie du liquide s'écoule sous la forme de gouttelettes arrachées de l'interface gaz / liquide et entraînées par le gaz.
- **Régime à bulles :** Le régime à bulles est caractéristique des écoulements où les vitesses de liquide sont très élevées et les vitesses de gaz sont faibles. Le liquide est la phase continue et il a

suffisamment d'énergie pour disperser le gaz sous la forme de bulles qui s'écoulent entre les grains de catalyseur. Les particules sont entièrement mouillées.

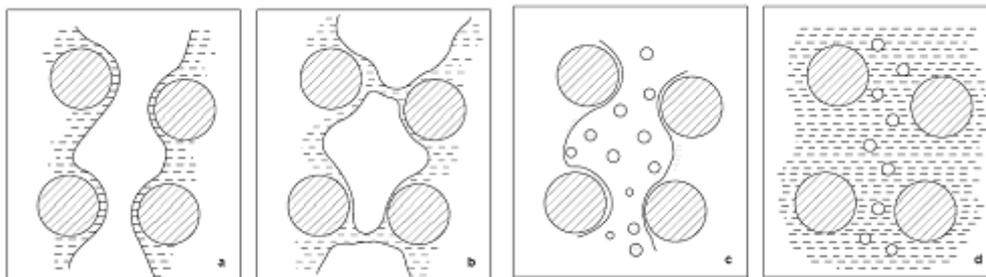


Figure I-3: Représentation schématique des différents régimes d'écoulement dans un réacteur triphasique à lit fixe : (a) régime ruisselant, (b) régime pulsé, (c) régime à brouillard, (d) régime à bulles ^[22]

Divers auteurs ont étudié et proposé des cartes de régimes avec des zones de transition pour des réacteurs triphasiques en lit fixe. En analysant les cartes établies, on observe que les zones de transition sont relativement larges. Ceci peut être expliqué par le caractère subjectif de l'observation visuelle et par le fait que les changements de régimes sont un phénomène graduel. Les premières cartes de régimes concernent principalement le système eau – air et les coordonnées les plus utilisées sont les débits ou les vitesses massiques des fluides. ^[23] Pour les systèmes avec des liquides organiques, les coordonnées proposées varient d'un auteur à l'autre mais toutes les propositions prennent en compte l'effet des propriétés physico-chimiques.

I.3.2 Gradient de pression

La perte de pression est un paramètre représentatif de l'énergie qui doit être fournie pour faire circuler le gaz et le liquide au travers d'un lit fixe de particules. La résistance à l'écoulement gaz/liquide dans un milieu poreux peut être provoqué par: ^[24]

- les forces de friction aux interfaces liquide/solide et gaz/liquide;
- les forces d'inertie qui peuvent apparaître due à l'accélération et/ou ralentissement des fluides dans le lit de particules;
- la turbulence induite par les fluctuations dans les champs de vitesse des phases gaz et liquide;
- la gravité, qui a un effet positif dans un écoulement descendant et le contraire dans un écoulement ascendant.

La perte de pression est une grandeur importante pour la modélisation, et la conception d'un réacteur à lit fixe et a été objet de nombreuses études.

I.3.2.1 Principales tendances

Dans la littérature, les tendances suivantes ont été observées pour des écoulements gaz/liquide :

- **Influence des débits massiques des fluides:** À des faibles débits massiques (régime visqueux), la perte de pression est linéairement proportionnelle au débit d'une des phases fluides. Par contre, pour des débits élevés (régime inertiel), la perte de pression est proportionnelle au carré du débit d'une des phases fluides ^[22]. En général, la perte de pression augmente plus rapidement avec une augmentation du débit liquide que du débit gaz ^[24]. Al-Dahhan et coll. (1994) ^[25] ont observé aussi que l'influence du débit de gaz augmente quand le débit de liquide augmente.
- **Influence du régime d'écoulement:** La perte de pression varie graduellement entre deux régimes d'écoulement. Néanmoins, Rao et coll. (1983) ^[26] ont observé que, dans le régime ruisselant, la perte de pression augmente plus rapidement avec les débits des deux phases fluides que dans les régimes pulsé et à bulles. Cette observation montre la difficulté d'utiliser une seule corrélation de perte de pression valable pour les différents régimes.
- **Influence de la viscosité dynamique du liquide:** À débit de liquide et de gaz constant, la perte de pression augmente quand la viscosité dynamique du liquide augmente : à cause d'une augmentation des forces de cisaillement dans le liquide, induite par les conditions de glissement ou non glissement aux interfaces gaz/liquide et liquide/solide. ^[27] Cette observation indique que les forces au niveau des interfaces gaz/liquide et liquide/solide ne sont pas négligeables par rapport aux forces d'inertie et de gravité.
- **Influence des caractéristiques géométriques du lit :** De la même façon qu'en écoulement monophasique, la perte de pression en écoulement diphasique augmente quand le diamètre équivalent des particules diminue ^[22, 27, 28] à cause de l'augmentation de la surface de frottement. De même, lorsque la porosité du lit diminue, l'aire interfaciale liquide/solide et les vitesses augmentent, induisant une augmentation des forces de cisaillement liquide/solide et donc, de la perte de pression. Enfin, Sai et coll. (1987) ^[27] ont montré que la perte de pression est indépendante du diamètre du réacteur.

I.3.2.2 Modélisation

Divers auteurs ont développé des corrélations et modèles pour calculer la perte de pression gaz/liquide dans des réacteurs triphasiques à lit fixe. La majorité de ces études ont été réalisées à pression atmosphérique. On peut distinguer quatre groupes de modèles et corrélations :

▪ **Corrélations basées sur les variables de fonctionnement du réacteur et les caractéristiques du milieu granulaire :**

Ce groupe de corrélations utilise des nombres adimensionnels basés sur les variables de fonctionnement du réacteur (débits de liquide et de gaz), les propriétés physiques des phases fluides et des caractéristiques du milieu granulaire. Les corrélations proposées par Wammes et coll. (1991)^[29], Larachi et coll. (1991)^[24] et Ellman et coll. (1988)^[30] sont des exemples de corrélations de ce type. Elles ont été développées sur la base des données expérimentales obtenues pour des conditions opératoires spécifiques. Donc, l'extrapolation de chaque corrélation hors de son domaine de validation est incertaine.

▪ **Corrélations du type Lockhart – Martinelli :**

Lockhart et Martinelli (1949)^[31] ont proposé, pour les écoulements gaz/liquide en conduite, une dépendance entre la perte de pression et les débits de l'écoulement diphasique et la perte de pression monophasique de chacune des deux phases fluides. Leur corrélation est basée sur les deux affirmations suivantes:

- les gradients de pression coté liquide et coté gaz sont identiques ;
- la somme des volumes occupés par la phase liquide et par la phase gazeuse est égale au volume total poreux.

À partir de ces affirmations, les auteurs ont défini des groupes adimensionnels pour décrire la perte de pression diphasique à partir des pertes de pression monophasique pour chaque phase fluide dans des conditions similaires à celles de l'écoulement diphasique. Étant donné que les pertes de pression monophasiques sont difficilement obtenues à l'échelle industrielle, l'équation d'Ergun (1952)^[16] est souvent utilisée (Équation I.7), en supposant que les constantes qui apparaissent dans cette équation sont valables pour le gaz et pour le liquide.

$$\frac{\Delta P}{Z} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu \cdot u}{d_p^2} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho \cdot u^2}{d_p} \quad \text{Équation I.7}$$

Des corrélations basées sur cette approche ont été proposées pour les réacteurs à lit fixe par Ratnam et coll.(1993)^[28], Tosun (1984)^[32] et Rao et coll.(1983)^[26]. Les corrélations du type Lockhart – Martinelli restent basées sur des données obtenues dans des conditions de fonctionnement restreintes. De ce fait, elles ne sont pas universelles.

▪ **Modèles basés sur l'analogie avec les milieux poreux :**

Les modèles basés sur des coefficients de perméabilité relative sont obtenus en faisant une analogie avec la modélisation des écoulements en milieu poreux dans lesquels la perte de pression est calculée en utilisant des coefficients de perméabilité et perméabilité relative pour prendre en compte les effets visqueux et d'inertie de l'écoulement diphasique. Les modèles de Nemeč et coll. (2005)^[33, 34] et Fourar et coll. (2001)^[35] sont des exemples des modèles de ce type.

▪ **Modèles de type mécanistiques :**

Les modèles de ce type, sont basés sur les bilans de quantité de mouvement et sont des modèles phénoménologiques qui s'appuient sur l'hypothèse d'un écoulement en configuration annulaire, où les phases fluides sont complètement séparées par une interface. Ce type de modèles a été principalement développé pour des réacteurs fonctionnant en régime ruisselant.

Holub et coll. (1992)^[36] ont proposé un modèle de ce type en représentant la géométrie du lit de particules par une fente bidimensionnelle inclinée. L'angle d'inclinaison de cette fente représente la tortuosité dans le lit fixe. Dans ce modèle, le liquide couvre complètement les parois et les particules avec un film d'épaisseur uniforme, pendant que le gaz circule au milieu du lit granulaire. La forme finale du modèle contient encore deux paramètres qu'il faut ajuster à partir des résultats expérimentaux pour des écoulements monophasiques dans le réacteur à lit fixe considéré. Ultérieurement, Al-Dahhan et coll. (1998)^[25, 37] ont modifié le modèle original de Holub et coll. (1992)^[36] pour prendre en compte l'augmentation de l'interaction entre les deux phases lorsque la pression augmente (densité et vitesse du gaz plus élevées). Dans leur modèle, les auteurs ont corrigé les forces d'interaction à l'aide de deux facteurs: f_v pour la vitesse de glissement et f_s pour le frottement à l'interface des deux phases.

Les modèles de Attou et coll. (1999)^[38], Narasimhan et coll. (2002)^[39] et Boyer et coll. (2003)^[40] comportent également les bilans de quantité de mouvement pour chaque phase fluide moyennées sur la section de passage du réacteur. Les lois de fermeture pour les forces d'interface sont établies à partir d'analogies avec la configuration monophasique. Les modèles de Attou et coll. (1999)^[38] et Narasimhan et coll. (2002)^[39] ont été établis pour le régime ruisselant et prennent en compte de manière différente la tortuosité. Le modèle de Boyer et coll. (2003)^[40] est une adaptation du modèle mécanistique d'Attou et coll. (1999) pour le régime à bulles. Les modèles de Attou et coll. (1999)^[38], Narasimhan et coll. (2002)^[39] et Boyer et coll. (2003)^[40] sont décrits en annexe (*cf.* Annexe A).

Les modèles basés sur l'analogie avec les milieux poreux et les modèles de type mécanistiques ont été développés en ayant comme base les phénomènes physiques qui ont lieu dans les réacteurs classiques à lit fixe. Parmi ces deux types de modèles, les modèles mécanistiques présentent le meilleur accord

avec les données expérimentales de la littérature, surtout pour des réacteurs fonctionnant en régime ruisselant.

I.3.3 Taux de rétention Liquide

Le taux de rétention liquide est fortement lié à la perte de pression et il a une influence sur divers paramètres comme le temps de séjour moyen de la phase liquide, l'épaisseur du film liquide autour des particules, le transfert de matière, etc.

Le taux de rétention liquide total (ε_L) est défini comme étant le rapport entre le volume total du liquide et le volume du réacteur. Un autre paramètre souvent utilisé est la saturation totale de liquide (β_L), définie comme étant le ratio entre le volume total du liquide et le volume total de l'espace vide du lit (volume poreux du lit). Le taux de rétention liquide total est lié à la saturation de liquide par la relation: $\varepsilon_L = \varepsilon \cdot \beta_L$. Le taux de rétention liquide total est, en général, la somme de deux composantes :

- Le taux de rétention statique ($\varepsilon_{\text{stat}}$) : C'est la fraction de liquide stagnante qui reste dans le voisinage des points de contact entre les particules et les parois du réacteur. Cette grandeur est fonction des propriétés physiques du liquide, de la forme et dimension des particules et aussi de la mouillabilité des particules.
- Le taux de rétention dynamique (ε_{dyn}) : C'est la fraction de liquide qui est continûment renouvelée dans le réacteur. Ce paramètre dépend des débits et des propriétés des deux phases fluides et aussi des caractéristiques géométriques du lit.

I.3.3.1 Principales tendances

Plusieurs auteurs ont étudié l'impact des conditions opératoires et des propriétés des fluides sur le taux de rétention du liquide. La littérature indique les tendances suivantes concernant le taux de rétention dynamique :

- **Influence des débits massiques des fluides** : Comme attendu, le taux de rétention dynamique augmente avec le débit liquide et décroît lorsque le débit gaz augmente^[24, 25, 41]. Plusieurs auteurs ont observé que l'effet du débit de liquide est plus marqué que celui du débit de gaz.^[42, 43]
- **Influence de la masse volumique du gaz** : Pour des débits massiques de liquide et de gaz donnés, quand la masse volumique du gaz augmente (par une augmentation de la pression ou de la masse molaire du gaz), le taux de rétention dynamique augmente du fait que le gaz occupe moins d'espace.^[24, 25]

- **Influence de la viscosité dynamique du liquide :** Pour des débits massiques de liquide et de gaz donnés, quand la viscosité du liquide augmente, le taux de rétention dynamique augmente^[22, 25]. Les forces de cisaillement dans le liquide augmentent, en provoquant une décélération du film et donc une augmentation de la rétention liquide.^[44]

Le taux de rétention statique n'est pas affecté ni par les débits de gaz et de liquide ni par la viscosité du liquide et masse volumique du gaz^[41]. Ce paramètre dépend, principalement, des forces du type capillaire^[45].

I.3.3.2 Modélisation

Comme pour la perte de pression, divers auteurs ont obtenu des corrélations et ont développé des modèles pour calculer le taux de rétention dans un réacteur à lit fixe. Les modèles mécanistiques basés sur les bilans de quantité de mouvement, présentés en annexe (*cf.* Annexe A), permettent le calcul simultané de la perte de pression et du taux de rétention dynamique. Pour calculer le taux de rétention dynamique, deux autres types de corrélations existent dans la littérature :

- **Corrélations empiriques :**

Dans ce type de corrélations, le taux de rétention est calculé, à partir des nombres adimensionnels qui dépendent des propriétés des fluides, des conditions opératoires et des caractéristiques du lit. Les corrélations de Trivizadakis et coll. (2006)^[46], Larachi et coll.(1991)^[24] et Ellman et coll. (1990)^[47] appartiennent à ce groupe mais présentent des différences entre elles et l'accord avec les résultats expérimentaux n'est pas satisfaisant. Il faut rappeler que la plupart de ces corrélations ont été développées pour le système eau – air sous des pressions basses et à la température ambiante. Ces conditions opératoires ne sont pas représentatives des conditions industrielles. En plus, plusieurs corrélations ne prennent pas en compte l'influence de la phase gazeuse sur le taux de rétention liquide.^[22]

- **Corrélations du type Lockhart - Martinelli :**

Dans ce groupe de corrélations, il y a une relation entre le taux de rétention liquide et un paramètre de Lockhart-Martinelli (1949)^[31]. Les corrélations de cette catégorie dépendent des pertes de pression des écoulements monophasiques gazeux et liquide avec tous les inconvénients qui ont déjà été mentionnés dans le § I.3.2.2. Ratnam et coll. (1993)^[28], Rao et coll. (1983)^[26] et Charpentier et Favier (1975)^[48] ont développé des corrélations de ce type.

Concernant le calcul du taux de rétention statique dans un réacteur à lit fixe, la corrélation la plus citée dans la littérature est celle de Charpentier et coll. (1968)^[49] (Équation I.8), qui lie, empiriquement, le

taux de rétention statique au nombre d'Eötvös (Eö). Ce nombre adimensionnel représente le ratio entre les forces de gravité et de tension de surface.

$$\beta_{stat} = \frac{1}{20 + 0.9Eö} \quad \text{où} \quad Eö = \frac{\rho_L g d_p^2}{\sigma_L} \quad \text{Équation I.8}$$

Plus récemment, Kramer (1998) ^[45] a proposé une corrélation plus physique (Équation I.9) dans laquelle le taux de rétention statique est décrit par l'ensemble des poches de liquide qui se situent entre les billes en contact les unes avec les autres.

$$\beta_{stat} = 0.028 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \quad \text{Équation I.9}$$

Cette expression est valable seulement pour des nombres d'Eötvös supérieurs à 20, et dépend uniquement de la porosité du lit.

I.3.4 Dispersion axiale en phase liquide

La dispersion axiale de la phase liquide, D_{AX} , décrit le "niveau" de mélange du liquide. Ce paramètre représente les écarts de l'écoulement du liquide par rapport à un écoulement piston, du au rétro - mélange axial et aux profils de vitesses dans le lit. La dispersion axiale peut être décrite par un nombre équivalent de réacteurs continus parfaitement agités en série (N) ou par le nombre de Peclet (Pe), défini par l'Équation I.10, qui fait référence à la hauteur du réacteur (H) comme dimension caractéristique.

$$Pe = \frac{u_{Ls} H}{D_{AX}} \quad \text{Équation I.10}$$

Concernant la dispersion axiale induite seulement par le lit de particules, le nombre de Bodenstein (Bo), défini par l'Équation I.11, est également souvent utilisé. Dans ce cas, le diamètre des particules est choisi comme dimension caractéristique.

$$Bo = \frac{u_{Ls} d_p}{D_{AX}} \quad \text{Équation I.11}$$

Depuis plusieurs années, divers auteurs ont développé des critères pour définir le nombre de Peclet à partir duquel l'écoulement piston idéal peut être utilisé pour simuler les productivités et sélectivités observées dans l'opération commercial. En général, cette valeur minimale dépend de l'ordre de la réaction et de la conversion. ^[2, 50]

La dispersion axiale dépend du débit de liquide ^[51, 52], des propriétés du liquide ^[53] et des dimensions caractéristiques du système étudié (diamètre des particules, hauteur du lit et porosité) ^[52]. Nigam et coll. (2001) ^[51] ont observé que le débit de gaz a très peu d'influence sur la dispersion axiale du liquide.

I.3.4.1 Modélisation

Dans la littérature, diverses corrélations empiriques sont proposées pour prédire la dispersion axiale en fonction des conditions opératoires (débits de liquide et gaz) et des caractéristiques du lit, comme par exemple les corrélations de Cassanello et coll. (1998) ^[54] et Tsamatsoulis et Papayannakos (1994) ^[52].

Dans la plupart des études réalisées dans les lits fixes, la dispersion axiale est calculée en ajustant les paramètres de temps de séjour et dispersion axiale d'un modèle piston-dispersion ou en utilisant un modèle piston avec un échange de matière entre les zones stagnantes et dynamiques ^[51, 55].

En pratique, il n'existe pas des modèles ou corrélations permettant *a priori* de prédire le nombre de Peclet, Pe , ou le coefficient de dispersion axiale, D_{AX} , pour un nouveau type de réacteur ou dans des nouvelles conditions opératoires.

I.4. Transfert de matière dans les réacteurs catalytiques triphasiques en lit fixe

Lors de la mise en œuvre des tests catalytiques hétérogènes dans un réacteur à lit fixe triphasique, plusieurs étapes sont impliquées dans le processus réactionnel. Par exemple, pour une réaction simple du type : $A_{\text{Gas}} + B_{\text{Liq}} \rightarrow C_{\text{Liq}}$, réalisée avec un catalyseur solide, on doit considérer les étapes suivantes:

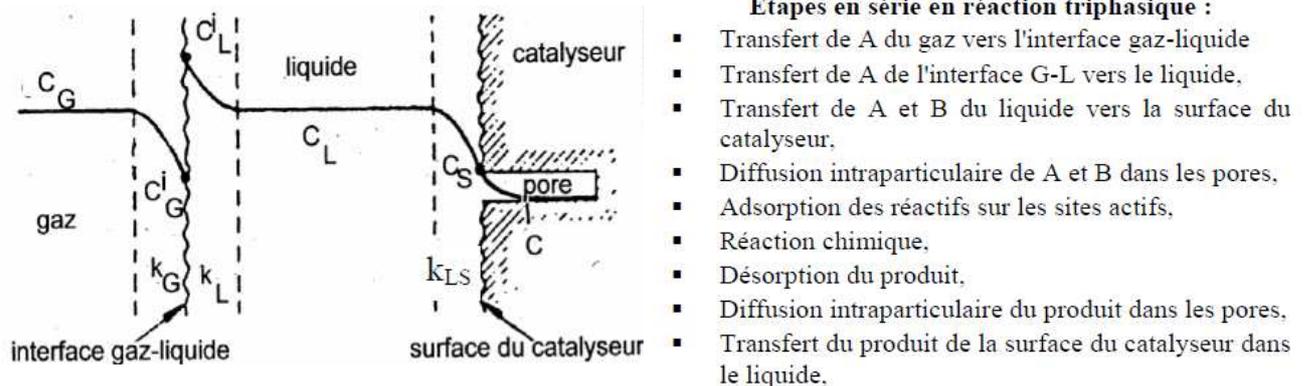


Figure I-4 : Profil de concentration en réactif gazeux dans les différentes phases.

La performance du réacteur peut être limitée par les transferts de matière qui opèrent aux interfaces. L'étude des transferts de matière est, donc, une étape indispensable pour s'assurer que le réacteur catalytique peut fonctionner en régime cinétique. Dans ce chapitre, les principales tendances et corrélations citées dans la littérature, concernant le transfert de matière gaz/liquide et liquide/solide dans les réacteurs à lit fixe, sont résumées.

I.4.1 Transfert de matière Gaz/Liquide

Le transfert de matière gaz/liquide peut être l'étape limitant du processus catalytique. La résistance au transfert gaz/liquide est souvent située du côté de la phase liquide parce que les gaz utilisés sont fréquemment purs ou peu solubles (résistance du côté de la phase gaz négligeable).

I.4.1.1 Principales tendances

Plusieurs auteurs ont réalisé des études sur le coefficient de transfert de matière gaz/liquide (côté liquide), $k_L a$, et l'aire interfaciale, a , dans des lits fixes triphasiques opérant en différents régimes d'écoulement. Les tendances suivantes ont été citées:

- **Influence des vitesses des fluides :** Il a été constaté que le coefficient volumique de transfert de matière gaz/liquide croît avec les débits vitesses de gaz et de liquide.^[56] Une augmentation des vitesses liquide et/ou gaz induit une augmentation de la turbulence, ce qui est favorable au

transfert de matière^[57]. Maldonado et coll. (2008)^[58] ont observé que l'augmentation de la vitesse de la phase liquide implique une augmentation de la vitesse de glissement entre les deux phases ce qui peut impliquer une amélioration du transfert de matière gaz/liquide. Concernant l'aire interfaciale, quand la vitesse de la phase gaz augmente, le taux de rétention du gaz est plus élevé ainsi que le nombre de bulles. Ceci conduit à une augmentation de l'aire interfaciale et donc, du coefficient $k_L a$.^[58]

- **Influence de la pression du réacteur :** Ce paramètre a fait objet de plusieurs études où les auteurs ont constaté que le coefficient $k_L a$ et l'aire interfaciale augmentent avec la pression. Larachi et coll. (1998)^[59] et Wammes et coll. (1991)^[29] ont observé expérimentalement que, au-dessous d'une valeur critique de vitesse de la phase gaz, les paramètres de transfert de matière gaz/liquide ne sont pas affectés par la pression. Au-delà de cette vitesse critique, l'augmentation de la pression améliore la distribution du liquide dans le lit et induit une augmentation de la force de friction entre le gaz et le liquide, ce qui conduit à l'entraînement et dispersion des petites bulles de gaz dans le liquide. Par conséquent, le coefficient de transfert de matière gaz/liquide, $k_L a$, est amélioré. Jusqu'au présent, l'effet de la pression sur le coefficient k_L n'est pas bien défini.
- **Influence du diamètre des particules :** Lorsqu'on diminue la taille des particules, le coefficient volumique $k_L a_L$ augmente. Quand les particules dans le lit ont un diamètre plus petit, le taux de rétention de la phase gaz augmente, pour un même débit de gaz et de liquide. Il est généralement proposé que, quand les particules sont plus petites, le frottement entre les deux phases fluides est plus important, ce qui induit une diminution de l'épaisseur moyenne des films de liquide autour des particules et un meilleur transfert de matière entre les phases gaz et liquide. Un autre facteur qui conduit à l'amélioration du transfert de matière gaz/liquide est l'augmentation de l'aire interfaciale, a .^[60] Lara Marquez et coll. (1992)^[56] ont aussi observé que l'influence du diamètre des particules est plus importante pour des vitesses de liquide plus élevées.
- **Influence de la viscosité du liquide :** Larachi et coll. (2003)^[60], parmi divers auteurs, ont observé que, quand la viscosité du liquide augmente, le coefficient volumique $k_L a$ augmente via l'augmentation de l'aire interfaciale qui est une conséquence des plus fortes interactions gaz/liquide.^[61]

I.4.1.2 Modélisation

Divers auteurs ont proposé des corrélations pour estimer le coefficient volumique de transfert de matière gaz/liquide, $k_L a$, et l'aire interfaciale gaz/liquide, a , dans des réacteurs à lit fixe en régime ruisselant et à bulles. Étant donné que l'interaction gaz/liquide est très différente dans ces deux

régimes, la plupart des études existantes dans la littérature proposent une corrélation pour chaque régime.

Dans les paragraphes suivants une analyse des corrélations existantes pour calculer le coefficient $k_L a$ et l'aire interfaciale, a , est présentée.

▪ **Coefficient volumique de transfert de matière gaz/ liquide, $k_L a$:**

Parmi les corrélations développées pour un réacteur fonctionnant en régime ruisselant, celles présentées dans le Tableau I-2 montrent, selon la revue de Larachi et coll. (2003) ^[60], un meilleur accord avec les données expérimentales, dans leur domaine de validité. Néanmoins, la corrélation qui représente le mieux la totalité des valeurs expérimentales du coefficient $k_L a$ existantes dans la littérature, est celle proposée par Larachi et coll. (2003) ^[60], laquelle est basée sur un réseau neuronal.

Concernant le régime à bulles, la corrélation de Saada (1972) ^[62] (Tableau I-2) semble la plus adaptée au calcul du coefficient de transfert $k_L a$ car elle présente, selon Larachi et coll. (2003) ^[60], un écart acceptable dans la prédiction du coefficient de transfert de matière gaz/liquide par rapport aux données expérimentales.

Tableau I-2 : Corrélations pour le calcul du coefficient de transfert de matière gaz/ liquide, $k_L a$, dans le régime ruisselant et à bulles, qui, selon la revue de Larachi et coll. (2003) ^[60], décrivent au mieux la totalité des données expérimentales publiées.

Auteurs	Conditions opératoires de l'étude	Corrélations - Régime ruisselant
Wild et coll. (1992) ^[01]	Conditions opératoires non-spécifiées dans la littérature	$Sh = \frac{k_L a d_H^2}{D_m} = 0.45 [\chi_G^{0.5} Re_L^{0.2} We_L^{0.2} Sc_L^{0.5} \varphi^{0.25}]^{1.3}$ <p>où</p> $\chi_G = \sqrt{\frac{We_G}{We_L}}$ $\varphi = \frac{a_c d_H}{1 - \varepsilon}$ $d_H = d_p \left(\frac{16e^3}{9\pi(1 - \varepsilon)^2} \right)^{0.33}$
Turek et Lange (1981) ^[01]	Sphères - $d_p = 0.36 \times 10^{-3} - 3.0 \times 10^{-3}$ m 2.5×10^{-4} m/s < u_{Ls} < 1.8×10^{-3} m/s $u_{Gs} < 0.18$ m/s	$\frac{k_L a}{D_m} = 3.4 \times 10^6 Re_L^{0.9} Ga_L^{-0.6} Sc_L^{0.5}$
Auteurs	Conditions opératoires de l'étude	Corrélation - Régime à bulles
Saada (1972) ^[01]	Sphères : $d_p = 0.51 \times 10^{-3} - 2.1 \times 10^{-3}$ m $4 < Re_L < 105$ $20 < Re_G < 450$	$Sh = \frac{k_L a d_P^2}{D_m} = 10.72 Re_G^{0.22} Re_L^{0.32} \left(\frac{d_P}{d_R} \right)^{0.33}$

▪ Aire interfaciale gaz/ liquide, a :

Plusieurs études ont été réalisées avec l'objectif d'obtenir des corrélations pour le calcul de l'aire interfaciale dans un régime ruisselant. Les corrélations proposées par Larachi et coll. (2003)^[60], Wild et coll. (1992)^[63] et Ratnam et coll. (1991)^[65] sont indiquées comme celles qui estiment l'aire interfaciale avec le plus bas écart par rapport aux résultats expérimentaux (Tableau I-3). Relativement aux corrélations existantes pour le régime à bulles, très peu d'expressions existent dans la littérature. Selon la revue de Larachi et coll. (2003)^[60], la relation de Lara-Marquez et coll. (1992)^[56] (Tableau I-3) semble mieux décrire le transfert de matière dans un régime à bulles mais avec un écart important provoqué par l'estimative de la perte de pression qui n'est pas très précise en dehors le domaine de validité de l'expression de l'aire interfaciale. En plus de cette analyse, les auteurs ont réussi à développer une corrélation basée sur un réseau neuronal qui permet d'améliorer la prédiction de l'aire interfaciale gaz/liquide.

Tableau I-3 : Corrélations pour le calcul de l'aire interfaciale gaz/ liquide, a_L , dans le régime ruisselant et à bulles qui, selon la revue de Larachi et coll. (2003)^[60], décrivent au mieux la totalité des données expérimentales publiées.

Auteurs	Conditions opératoires de l'étude	Corrélations - Régime ruisselant
Wild et coll. (1992) ^[60]	Conditions opératoires non-spécifiées dans la littérature	$\frac{a}{a_c} = 10(\chi_G Re_L^{-0.5} We_L \phi^{1.5})^{0.7}$
Ratnam et coll. (1991) ^[60]	Sphères : $d_p = 3.14 \times 10^{-3} - 11.7 \times 10^{-3}$ m 4.8×10^{-3} m/s < u_{Ls} < 2.5×10^{-2} m/s 0.05 m/s < u_{Gs} < 0.65 m/s	$a = 17.0 u_{Ls}^{0.30} \epsilon^{-1.2} d_p^{-0.50}$
Auteurs	Conditions opératoires de l'étude	Corrélation - Régime à bulles
Lara-Marquez et coll. (1992) ^[60]	Sphères : $d_p = 0.9 \times 10^{-3} - 3.0 \times 10^{-3}$ m Extrudés : $d_{eq} = 1.6 \times 10^{-3}$ et 3.4×10^{-3} m 1.3×10^{-3} m/s < u_{Ls} < 3.2×10^{-2} m/s 1.5×10^{-4} m/s < u_{Gs} < 0.29 m/s	$\frac{a}{a_c} = 1.44(1 - \epsilon_L) d_H \left(\frac{\rho_L}{\sigma_L^3} \right)^{0.3} \zeta_{LG}^{0.4}$ où $\zeta_{LG} = \frac{(u_{Ls} + u_{Gs})}{\epsilon} \frac{\Delta P}{L} + g \frac{(u_{Ls} \rho_L + u_{Gs} \rho_G)}{\epsilon}$ $d_H = \frac{2 \epsilon d_p}{3(1 - \epsilon)}$

I.4.2 Transfert de matière Liquide/Solide

Comme le transfert de matière gaz/liquide, le transfert liquide/solide est une étape importante du processus réactionnel. Lorsque la réaction s'effectue en phase liquide, le transfert liquide/solide assure la mise en contact des réactifs avec le catalyseur. Ce phénomène de transfert est caractérisé par le coefficient de transfert de matière liquide/solide, k_{LS} (Équation I.12).

$$\left(\text{Flux transfert matière liquide / solide}\right) = k_{LS} a_{LS} (C_{\text{liquide}} - C_{\text{solide}}) \quad \text{Équation I.12}$$

I.4.2.1 Principales tendances

Plusieurs études sur le transfert liquide/solide ont identifié les tendances suivantes :

- **Influence des vitesses des fluides :** Divers auteurs ont montré que le transfert de matière liquide/solide augmente avec la vitesse de liquide. Il est proposé que, quand la vitesse superficielle de la phase liquide augmente, la convection dans le film liquide autour des particules augmente, en uniformisant le profil de concentration dans le film et en améliorant le transfert de matière liquide/solide. En revanche, les auteurs ne sont en accord sur l'influence de la vitesse de gaz. Nigam et coll. (2002)^[51] et Goto et coll. (1975)^[66] ont constaté une faible influence de la vitesse de gaz sur le transfert liquide/solide, alors que Highfill et Al-Dahhan (2001)^[67], Lakota et Levec (1990)^[68] et Specchia et coll. (1978)^[69] ont observé une augmentation du transfert liquide/solide lors de l'augmentation de la vitesse de gaz. Selon Satterfield et coll. (1978)^[70], cette augmentation du coefficient de transfert de matière liquide/solide peut être provoquée par trois facteurs : (1) une amélioration du mouillage, (2) une plus grande turbulence dans le réacteur et (3) une diminution du taux de rétention du liquide, ce qui implique une augmentation de la vitesse locale du liquide.
- **Influence de la pression opératoire :** L'effet de la pression du réacteur sur le transfert de matière liquide/ solide n'a pas été beaucoup étudié. Satterfield et coll. (1978)^[70] ont réalisé des mesures de k_{LS} avec différents gaz pour simuler l'effet de la pression sur le transfert de matière. Les auteurs ont conclu que ce paramètre n'a pas une influence directe sur le transfert de matière liquide/ solide. Par contre, son influence est prise en compte à travers du changement des paramètres hydrodynamiques, comme la perte de pression et le taux de rétention du liquide. Plus récemment, Highfill et Al-Dahhan (2001)^[67] ont constaté que le transfert de matière liquide/solide est amélioré avec l'augmentation de la pression. Ces auteurs ont remarqué que, pour des vitesses de gaz plus élevées, il y a une valeur de pression du réacteur à partir de laquelle l'effet de ce paramètre sur le k_{LS} devient plus important mais n'ont pas défini cette valeur par manque de données expérimentales.

- **Influence du diamètre des particules :** L'impact du diamètre des particules sur le k_{LS} n'est pas clair dans la littérature. Quelques auteurs ^[60, 70, 71] ont observé une augmentation du coefficient de transfert de matière liquide/solide quand les particules sont plus petites. D'autres auteurs, comme par exemple Rao et Drinkenburg (1985) ^[72] et Speechia et coll. (1978) ^[69], ont observé exactement la tendance opposée. Goto et coll. (1975) ^[66] ont testé différents diamètres de particules et ont remarqué que ce paramètre n'avait pas d'effet sur le k_{LS} . Ces divergences ne peuvent pas être attribuées ni aux techniques de mesure ni aux régimes d'écoulement. En effet, plusieurs études ont été réalisées dans le même régime et par la même méthode de mesure et arrivent à des conclusions contradictoires. On peut donc, conclure que l'impact du diamètre des particules sur le k_{LS} reste très complexe et nécessite de mieux comprendre le couplage entre le diamètre et l'hydrodynamique locale autour des grains en fonction des conditions opératoires.

I.4.2.2 Modélisation

Les corrélations existantes dans la littérature permettant le calcul du coefficient de transfert liquide/solide, dans un écoulement diphasique, mettent en jeu le nombre de Sherwood et le nombre de Schmidt de la phase liquide sous la forme du produit $Sh.Sc_L^{-1/3}$, lequel est souvent corrigé par le taux de mouillage, Φ . Ces corrélations sont majoritairement basées sur l'analyse dimensionnelle et peuvent être divisées en deux groupes :

- Corrélations qui utilisent les nombres de Reynolds des phases fluides et dont l'écriture générale est la suivante :

$$Sh.Sc_L^{-1/3} \cdot \phi = c \cdot Re_L^a \cdot Re_G^b \quad \text{avec} \quad Sh = \frac{k_{LS} \cdot d_H}{D_m} \quad \text{Équation I.13}$$

où a , b , et c sont des valeurs constantes et différentes pour chaque étude.

Des corrélations basées sur cette approche ont été proposées pour les réacteurs à lit fixe par plusieurs auteurs parmi lesquels Baussaron et coll. (2007) ^[73], Zaki et coll. (2004) ^[74], Latifi et coll. (1997) ^[75] et Lakota et Levec (1990) ^[68].

- Corrélations qui utilisent le nombre de Kolmogorov. Dans ce groupe de corrélations, le transfert de matière liquide/solide est lié à la dissipation d'énergie turbulente dans la phase liquide, qui est évaluée en utilisant la perte de pression en diphasique. En général, le nombre de Sherwood est exprimé par l'équation suivante :

$$Sh.Sc^{-1/3}.\phi = c \cdot Ko^a \cdot \text{avec } Ko = \frac{(\Delta P/H)_{GL} \cdot u_{Ls} \cdot d_H^4}{\rho_L \cdot \mathcal{E}_L \cdot V_L^3} \quad \text{Équation I.14}$$

où a et c sont des valeurs constantes et différentes pour chaque étude.

Rao et Drinkenburg (1985) ^[72], Satterfield et coll. (1978) ^[70] et Lemay et coll. (1975) ^[76] ont développé des corrélations de ce type.

Larachi et coll. (2003) ^[60] ont effectué une analyse des corrélations existantes dans la littérature en régime ruisselant et à bulles. En ce qui concerne un réacteur qui fonctionne en régime ruisselant, en général, les corrélations sont en bon accord dans leur domaine de validité. Par contre, leur application hors du domaine de validité, peut être catastrophique. Les auteurs ont proposé une nouvelle corrélation basée sur un réseau neuronal. En ce qui concerne les corrélations valables dans le régime à bulles, très peu d'études existent dans la littérature. Les corrélations publiées qui représentent mieux la totalité des données expérimentales obtenues dans ce type de régime sont celles de Jadhav et Pangarkar (1990) ^[77] et Goto et coll. (1975) ^[66] qui utilisent les nombres de Reynolds des deux phases fluides.

I.5. Écoulements gaz/liquide dans les mini et micro- canaux

Lorsque les systèmes étudiés présentent des dimensions largement inférieures par rapport aux dimensions des réacteurs pilotes conventionnels, les écoulements et l'importance relative des forces en jeu sont différents. Dans cette thèse, les dimensions du réacteur à étudier sont de l'ordre de quelques millimètres, il est, donc essentiel d'avoir connaissance des études réalisées dans des mini ou micro-canaux car l'hydrodynamique est, *a priori*, proche de celle attendue dans un réacteur du type "filaire". Étant donné la complexité des écoulements gaz/liquide dans des mini et micro-canaux, on s'intéresse principalement à des facteurs jugés critiques pour la mise en œuvre de la réaction chimique, i.e., les régimes d'écoulement, le transfert de matière gaz- liquide, le taux de rétention de la phase gaz et la perte de pression. Toutes les études présentées dans ce paragraphe ont été réalisées dans des mini ou micro-canaux sans particules de solide.

I.5.1 Régimes et cartes d'écoulements

Pour les systèmes macro-structurés, l'hydrodynamique est gouvernée par l'inertie, la viscosité et la gravité. En revanche, dans les micro- canaux, les forces capillaires deviennent prédominantes. Donc, les cartes de régimes et les critères de transition développés à grande échelle, ne sont plus valables et doivent être modifiés pour prendre en compte les nouveaux rapports des forces. Divers auteurs ont étudié et proposé des cartes de régimes pour des mini- et micro – canaux (sans particules) avec différents systèmes de fluides, géométries, orientations et diamètres de canal dans des conditions de pression et de température ambiantes (Tableau I-4).

Tableau I-4 : Principales études de référence sur les régimes d'écoulement gaz-liquide en micro-canaux.

Auteurs	Forme de la section du canal	Diamètre hydraulique du canal (mm)	Orientation du canal	Fluides
Fukano et coll.(1993) ^[78]	Circulaire	1 – 5	Horizontal/ Vertical	Eau-air
Coleman et coll.(1999) ^[79]	Circulaire/ Triangulaire	1.3 – 5.5	Horizontal	Eau-air
Tripplett et coll.(1999) ^[80]	Circulaire/ Triangulaire	1 – 1.5	Horizontal	Eau-air
Chen et coll.(2002) ^[81]	Circulaire	1 – 1.5	Horizontal/ Vertical	Eau-azote
Kawahara et coll.(2003) ^[82]	Circulaire	0.1	Horizontal	Eau-azote
Simmons et coll.(2003) ^[83]	Circulaire/ Carrée	2 – 3	Vertical	Eau-air
Cubaud et coll.(2004) ^[84]	Carrée	0.2 – 0.525	Horizontal/ Vertical	Eau-air
Günther et coll.(2004) ^[85]	Triangulaire	0.224	Horizontal	Éthanol-air
Waelchli et von Rohr (2006) ^[86]	Carrée	0.188 et 0.218	Horizontal	Eau- azote Éthanol-azote Glycérol-azote
Yue et coll. (2008) ^[87]	Rectangulaire	0.200 – 0.667	Horizontal	Eau-CO ₂
Pohorecki et coll. (2008) ^[88]	Rectangulaire/ Carrée	0.843	Horizontal	Eau- azote Éthanol-azote

Dans les travaux cités, trois types d'écoulement sont clairement identifiés (voir Figure I-5) :

- **le régime à bulles** : Ce régime est semblable à celui décrit dans le § I.3.1, où les vitesses de liquide sont élevées et les vitesses de gaz sont faibles. Dans ce régime, des petites bulles de gaz (avec un diamètre inférieur à celui du canal) sont dispersées dans la phase liquide continue et circulent surtout dans la partie supérieure du canal^[80, 89].
- **le régime segmenté ou écoulement de Taylor** : Dans ce régime, le liquide et le gaz s'écoulent sous la forme de bouchons liquides et de bulles (slugs). Le rapport entre les vitesses des fluides (gaz et liquide) est proche de 1. La longueur des bulles est beaucoup plus grande que le diamètre du canal et il y a un film de liquide autour des bulles^[80, 84].

- **le régime annulaire** : ce régime est caractérisé par l'existence d'un film de liquide autour des parois du canal et d'une phase gaz qui circule dans le centre du canal où quelques gouttes de liquide peuvent circuler. Le régime annulaire apparaît quand la vitesse de gaz est élevée par rapport à la vitesse de liquide. [80, 84, 89].

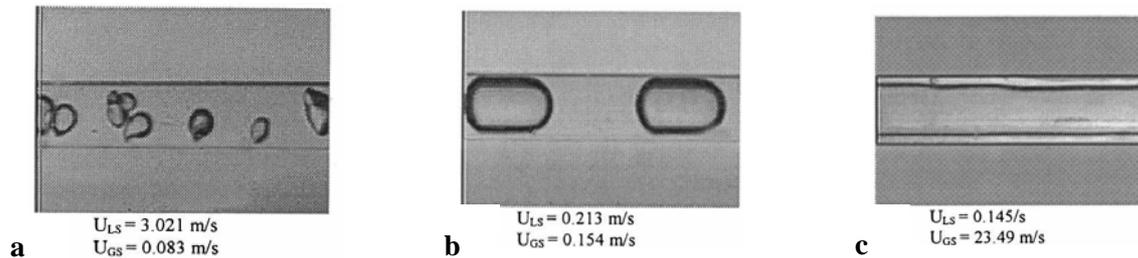


Figure I-5 : Photographies représentatives des différents régimes d'écoulement dans un canal circulaire avec un diamètre de 1,1 mm : (a) régime à bulles, (b) régime segmenté ou écoulement de Taylor, (c) régime annulaire. [80]

D'autres types d'écoulement intermédiaires sont aussi mentionnés mais moins bien définis (churn flow, ring flow, etc). Dans la Figure I-6 sont regroupées les cartographies issues de quelques études citées dans le Tableau I-4.

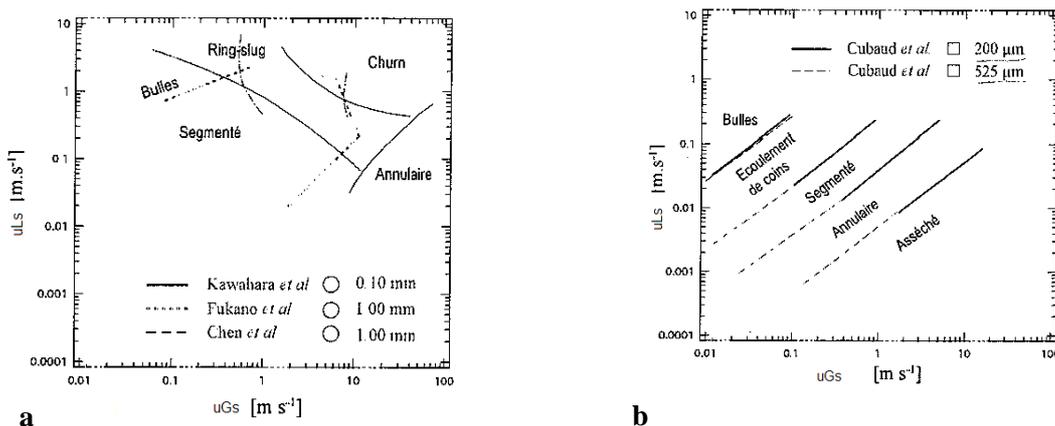


Figure I-6 : Cartes d'écoulement présentées en fonction des vitesses superficielles du gaz (u_{Gs}) et du liquide (u_{Ls}). Références, dimensions et fluides utilisés disponibles dans le Tableau I-4. [90]

D'après la Figure I-6, les transitions de régimes (pour une géométrie donnée) varient d'un auteur à l'autre. Ceci est probablement dû aux différences entre les matériaux, les injecteurs gaz/liquide et les fluides utilisés dans les diverses études. L'analyse des résultats et la comparaison entre les différentes études sont donc difficiles. Par exemple, pour les canaux de section circulaire, Fukano et coll. (1993)^[78] et Chen et coll. (2002)^[81] ont rapporté des transitions différentes en utilisant un canal avec le même diamètre hydraulique et le même matériau (verre). Quand la géométrie de la section interne du canal change, il y a un déplacement des transitions entre type d'écoulements. Néanmoins, d'après les résultats de Cubaud et coll. (2004)^[84], le diamètre hydraulique n'a pas d'influence sur les positions des transitions dans les canaux de section carrée.

Shao et coll. (2009)^[91] ont passé en revue les études existantes dans la littérature sur les cartographies des écoulements dans des micro-canaux et ont conclu que les paramètres qui ont plus d'impact sur les régimes d'écoulement et les transitions entre eux sont le diamètre du canal, les vitesses superficielles des fluides, la tension de surface du liquide et la mouillabilité du canal. Les auteurs ont aussi remarqué que quand la dimension du canal diminue, les forces interfaciales et de tension de surface devient prédominantes. Par conséquent, des propriétés comme la mouillabilité et la rugosité des parois du canal et l'injecteur gaz/liquide ont une influence sur les régimes d'écoulement observés.

En conclusion, du fait de la sensibilité des régimes aux effets de parois et d'injection, il est difficile d'avoir une cartographie universelle des régimes d'écoulement gaz/liquide en canaux de petite taille. En revanche, la variation d'un seul paramètre dans une étude apporte des conclusions sur l'effet de ce paramètre dans l'établissement des régimes d'écoulements.

I.5.2 Écoulements de Taylor

Parmi les différents régimes d'écoulement qui peuvent s'établir dans des mini et micro-canaux, l'écoulement de Taylor possède des particularités très intéressantes pour des réactions gaz/liquide en micro-canaux. Les propriétés le plus recherchées de l'écoulement de Taylor sont la faible dispersion axiale de la phase liquide et les bonnes performances en termes de transfert de matière et de mélange des réactifs. Ces caractéristiques sont issues du fait que les bulles occupent presque la totalité de la section, ce que limite beaucoup le rétro-mélange entre deux segments de liquide successifs. A l'intérieur de chaque segment de liquide, des mouvements de recirculation importants sont créés dans le sillage des bulles. Ces mouvements contribuent au renouvellement de liquide au voisinage de la bulle, sont dépendants du glissement entre les deux phases et favorisent le transfert de matière gaz/liquide. Enfin, le transfert de matière gaz/liquide est également intensifié dans le film liquide autour des bulles. Les vitesses de glissement et l'épaisseur du film autour des bulles sont donc des paramètres importants à étudier car ils ont une grande influence sur les performances de transfert de matière et de mélange.

Dans ce chapitre, les principales études sur le facteur de glissement et l'épaisseur du film de liquide seront décrites, ainsi que les travaux sur la perte de pression, le taux de rétention de la phase gaz et les paramètres de transfert de matière gaz/liquide.

I.5.2.1 Facteur de glissement

Dans un écoulement de Taylor, les bulles de gaz circulent légèrement plus vite que le liquide. Cet excès de vitesse est caractérisé par un facteur de glissement, m :

$$m = \frac{u_{bulle} - u_L}{u_{bulle}} \tag{Équation I.15}$$

où u_{bulle} est la vitesse moyenne d'une bulle de gaz et u_L est la vitesse moyenne du liquide.

Taylor (1961)^[92] a réalisé une des premières études sur les boucles de recirculation et le glissement entre les phases dans un écoulement de Taylor. Les lignes de courant dans les segments de liquide situés à l'aval des longues bulles ont été décrites et sont reproduites dans la Figure I-7.

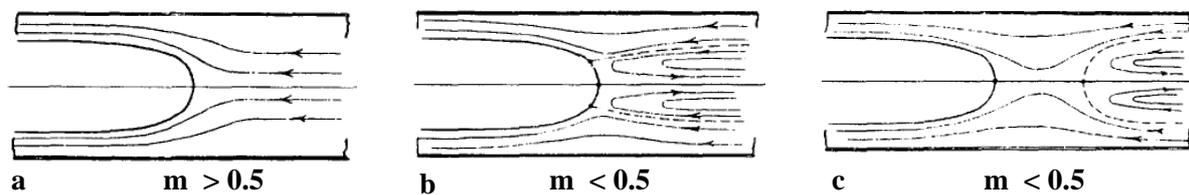


Figure I-7 : Lignes de courant de l'écoulement dans le liquide entre deux bulles de Taylor^[92]

Taylor (1961)^[92] a observé que pour des facteurs de glissement supérieurs à 0.5, la bulle n'occupe pas assez la section du canal pour créer des mouvements de recirculation et donc, l'écoulement by-pass complètement les bulles (Figure I-7 – a). Pour des valeurs de m inférieurs à 0.5, il y a deux situations possibles :

- écoulement liquide avec des points stagnants dans la surface de la bulle, qui créent un anneau de liquide stagnant dans le nez de la bulle (Figure I-7-b);
- écoulement avec un point où le liquide n'est pas renouvelé, dans le nez de la bulle, et un deuxième point stagnant à l'intérieur de la phase liquide (Figure I-7 – c).

Les lignes de courant de l'écoulement représentées dans les Figure I-7 – a et b ont été vérifiées qualitativement par d'autres auteurs comme Cox (1964)^[93] et Kolb et Cerro (1990)^[94]. Par contre, l'écoulement de la Figure I-7-c n'a pas été observé expérimentalement depuis Taylor.^[95] Le développement des techniques d'imagerie et de simulation a permis, au cours des années, l'identification et caractérisation des boucles de recirculation dans les segments de liquide. Diverses études, comme celles de Thulasidas et coll. (1999)^[96], Günther et coll. (2004)^[85] et Waelchi et von Rohr (2006)^[86], ont confirmé et complété les travaux originaux de Taylor (1961)^[92].

Le facteur de glissement, m , dépend de la vitesse du liquide dans le film qui est fortement liée à l'épaisseur du film autour des bulles, δ . Ce dernier paramètre est une fonction de divers éléments comme la forme du canal et l'importance relative des forces de viscosité, de capillarité et d'inertie.

I.5.2.2 Épaisseurs de film

Ce paragraphe résume les principales études concernant le calcul de l'épaisseur du film dans des canaux de section circulaire et carrée.

▪ Canaux de section circulaire :

La majorité des corrélations estiment l'épaisseur de film en fonction de l'importance relative des forces capillaires et visqueuses qui agissent sur la bulle (nombre adimensionnel Ca). D'une façon générale, l'épaisseur du film augmente lorsque le nombre capillaire (Ca) augmente.

Plusieurs corrélations visant le calcul de l'épaisseur du film dans un canal de section circulaire sont disponibles dans la littérature ^[97-100]. Les valeurs d'épaisseur de film résultants de l'application des différentes expressions sont du même ordre de grandeur (10^{-4} m). Néanmoins, la loi empirique proposée par Aussilous et Quéré (2000) ^[97] a l'avantage de prendre en compte le mieux possible les valeurs élevées de nombre capillaire et, en plus, présente un bon accord avec les données de la littérature pour des nombres capillaires entre 10^{-4} et 1. Les valeurs issues de cette loi commencent à s'écarter des résultats expérimentaux pour des nombres capillaires supérieurs à 1. Cet écart est dû au passage d'un régime hydrodynamique où la forme des bulles est gouvernée par une compétition entre les forces visqueuses et de tension de surface, à un régime de compétition entre les forces visqueuses et d'inertie.

▪ Canaux de section carrée

Dans les canaux de section carrée des filets de liquide s'écoulent dans les coins du canal en améliorant la communication entre les segments de liquide. La dispersion axiale dans le liquide devient alors légèrement supérieure. Dans ce type de canaux, deux épaisseurs de film peuvent être définies selon la direction caractéristique étudiée : $\delta^{AA'}$ dans la direction de la diagonale du canal (AA') et δ dans le sens du diamètre du canal. Selon l'importance relative des forces de viscosité et de tension de surface, la bulle peut avoir trois agencements différents, comme schématisé dans la Figure I-8 .

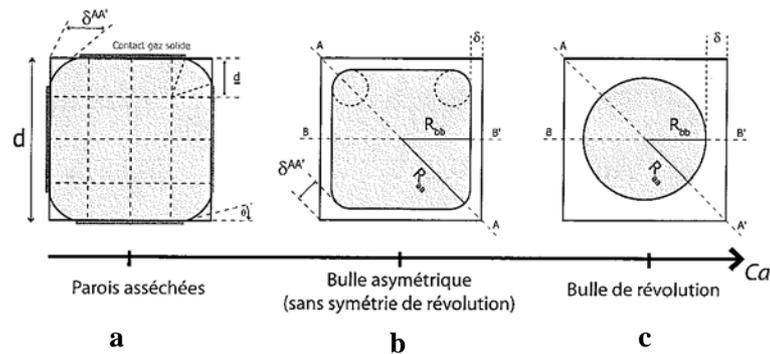


Figure I-8: Différents agencements d'une bulle dans un micro-canal de section carrée en fonction du nombre capillaire, Ca .^[90]

À faible nombre capillaire (Figure I-8 – a), le film liquide est très fin et au-dessus d'une certaine valeur peut devenir instable et former une ligne triple avec les parois (démouillage). Ce phénomène est observé à très faible nombre capillaire où les forces de tension de surface sont beaucoup plus importantes que les forces de viscosité. Dans ce cas, l'épaisseur du film dans la direction de la diagonale dépend de l'angle de contact statique (θ).^[90]

Quand le nombre capillaire augmente, à partir d'une certaine valeur, un film d'épaisseur δ commence à se former entre les parois et la bulle (Figure I-8 – b). Divers travaux expérimentaux^[100, 101] et numériques^[102, 103] ont été réalisés pour étudier les épaisseurs de film dans des micro – canaux horizontaux de section carrée. En ce qui concerne l'épaisseur du film dans la direction AA' , les différentes études sont en accord entre elles. Par contre, dans le sens du diamètre du canal la définition d'une épaisseur est beaucoup plus délicate car il faut distinguer deux cas différents qui dépendent du nombre capillaire :

- Pour des nombres capillaires supérieurs à 0.04, plusieurs données expérimentales et résultats issus des simulations ont montré que la bulle est de révolution (Figure I-8 – c). Les diamètres de la bulle dans les deux directions sont alors identiques;
- Pour des Ca inférieurs à 0.04, l'épaisseur de film dans le sens du diamètre du canal, δ , diminue jusqu'à atteindre une valeur stable pendant que l'épaisseur de film selon la diagonale du canal, $\delta^{AA'}$, continue à diminuer.

Plusieurs corrélations ont été développées pour prédire l'épaisseur du film dans la direction diagonale du canal mais ces expressions ne sont pas en accord entre elles.

En conclusion, l'épaisseur du film dépend du rapport entre les forces capillaires et visqueuses qui agissent sur la bulle. Dans des canaux de section circulaire les différentes études sont en accord entre elles et des corrélations existent pour prédire l'épaisseur du film de liquide. En ce qui concerne les

canaux de section carrée, l'analyse est plus difficile car, à cause de la géométrie du canal, l'agencement de la bulle varie avec le nombre capillaire. En plus, les travaux existants dans la littérature ne sont pas toujours concordants entre eux.

I.5.2.3 Perte de pression

Plusieurs modèles ont été développées pour les systèmes à grande échelle. Ces corrélations ne peuvent pas être appliquées aux mini et micro – systèmes car, dans ce cas, les forces capillaires ont une importance non négligeable et peuvent être du même ordre de grandeur que les forces visqueuses, de gravité et d'inertie. Pour le calcul de la perte de pression dans des mini ou micro – systèmes, il faut prendre en compte les effets visqueux mais aussi la différence de pression provoquée par la courbure des interfaces gaz/liquide.

À faible nombre Ca , la forme d'une bulle est proche de celle d'une bulle au repos. Dans ce cas, les extrémités de la bulle peuvent être considérées comme deux hémisphères, avec un rayon de courbure égal. En conséquence, la pression capillaire amont et aval de la bulle est égale et, considérant que la pression au sein de la bulle est uniforme, la variation de la pression amont et aval de la bulle est nulle.^[104] Lorsque le nombre capillaire augmente, la bulle commence à se déformer : les rayons de courbures des extrémités amont et aval de la bulle ne sont plus égaux. En conséquence, les différences de pression capillaire amont et aval de la bulle ne se compensent plus et donc, le passage de l'amont à l'aval d'une bulle s'accompagne d'une différence de pression, ΔP_{bulle} .

Leclerc (2007)^[90] et Kreutzer et coll. (2005)^[105] ont réalisé des études numériques pour prédire la perte de pression provoquée par un train de bulles de Taylor, dans un canal de section circulaire et carrée, respectivement. Ils ont conclu que la perte de pression du mélange gaz/liquide est indépendante de la longueur de la bulle et que la perte de pression totale est égale à la somme des variations de pression dans chacune des bulles. De ce fait, plus la fréquence des bulles est élevée, plus la perte de charge est importante. Ces conclusions sont en accord avec les études expérimentales réalisées par divers auteurs, comme par exemple, Cubaud et coll. (2004)^[84], Kreutzer et coll. (2003)^[106] et Triplet et coll. (1999)^[107]. Certains auteurs, comme Kaji et coll. (2010)^[108], Yue et coll. (2007)^[109] et Ide et Fukano (2005)^[110] ont proposé des corrélations basées dans l'approche Lockhart-Martinelli. Ces corrélations sont spécifiques des systèmes dans lesquels les études ont été réalisées car les paramètres sont ajustés pour prendre en compte la géométrie des distributeurs gaz/liquide et donc la fréquence des bulles.

Kreutzer et coll. (2005)^[105] ont proposé une approche plus mécanistique en faisant intervenir un facteur de frottement apparent, f_{app} , qui varie avec le nombre capillaire et la longueur des segments de liquide :

$$\frac{\Delta P_{GL}}{L_C} = \varepsilon_L \cdot f_{app} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot \rho_L \cdot u_{GL}^2 \right) \cdot \frac{4}{d_C} \quad \text{Équation I.16}$$

où ε_L est le taux de rétention liquide, d_C est le diamètre du canal, u_{GL} est la somme des vitesses superficielles du gaz. Le facteur de friction, f , a été corrélé de manière semi-empirique. En effet, Kreutzer et coll. (2005) ^[105] ont ajouté un terme additionnel au facteur de friction correspondant à un écoulement laminaire d'une phase liquide dans un canal circulaire, i.e., $f = 16/Re_L$. Ce terme doit être ajouté pour prendre en compte l'impact de l'inertie, de la viscosité et des forces interfaciales sur la perte de pression et il dépend du nombre de Reynolds de la phase liquide. Les expressions développées pour le calcul du facteur f_{app} sont les suivantes (Équation I.17 et Équation I.18) :

$$f_{app} = \frac{16}{Re} \cdot \left[1 + \frac{d_C}{L_{slug}} \cdot \left(\frac{0,465}{Ca^{1/3}} \right) \right] \quad \text{si } Re < 10 \quad \text{Équation I.17}$$

$$f_{app} = \frac{16}{Re} \cdot \left[1 + 0,07 \cdot \frac{d_C}{L_{slug}} \cdot \left(\frac{Re}{Ca} \right)^{1/3} \right] \quad \text{si } Re > 100 \quad \text{Équation I.18}$$

L'approche de Kreutzer et coll. (2005) a été appliquée par plusieurs auteurs comme par exemple, Gupta et coll. (2010) et Walsh et coll. (2009). En plus, pour la gamme de nombre de Reynolds entre 10 et 100, Leclerc (2007) ^[90] a montré qu'en utilisant l'Équation I.18, les résultats sont plus proches de l'expérience que si l'Équation I.17 est utilisée.

I.5.2.4 Taux de rétention de la phase gaz

Depuis 10 ans, plusieurs études ont été menées avec l'objectif de mesurer le taux de rétention de la phase gaz dans des canaux de moins de 5 mm de diamètre et de proposer des corrélations pour le calcul de ce paramètre. Dans la littérature, les corrélations existantes expriment le taux de rétention du gaz en fonction du ratio entre la vitesse superficielle du gaz et la somme des vitesses superficielles des deux phases fluides. Les deux principales corrélations utilisées dans la littérature sont celles de Armand (1946) ^[111] et de Kawahara et coll. (2002) ^[82]. Armand (1946) ^[111] a mesuré le taux de rétention du gaz dans un canal horizontal circulaire de diamètre 26 mm avec un écoulement eau/air de Taylor. L'auteur a corrélé ses données expérimentales par la suivante loi empirique :

$$\varepsilon_G = 0.83 \frac{u_{Gs}}{u_{Gs} + u_{Ls}} \quad \text{Équation I.19}$$

Chung et Kawaji (2004) ^[112] ont obtenu une loi similaire à celle proposée par Armand (1946) dans un écoulement eau/azote et avec des canaux dont le diamètre était de 500 et 251 μm . Néanmoins, pour

des diamètres plus petits (100 et 50 μm) les auteurs ont obtenu une loi non-linéaire entre le taux de rétention et le ratio entre la vitesse de la phase gaz et la somme des vitesses des deux phases. Cette tendance non-linéaire a été aussi observée par Kawahara et coll. (2002) ^[82]. Dans leur étude, les auteurs ont effectué des mesures du taux de rétention du gaz dans un canal circulaire avec 100 μm de diamètre et, à partir des résultats expérimentaux, ont développé la suivante corrélation empirique:

$$\varepsilon_G = \frac{0.03 \left(\frac{u_{Gs}}{u_{Gs} + u_{Ls}} \right)^{0.5}}{1 - 0.97 \left(\frac{u_{Gs}}{u_{Gs} + u_{Ls}} \right)^{0.5}} \quad \text{Équation I.20}$$

Sairnor et Wongwises (2008) ^[113] ont aussi réalisé des mesures de taux de rétention de la phase gaz dans des canaux avec 0.15 et 0.53 mm de diamètre. Les auteurs ont observé que dans le canal avec le plus petit diamètre, les résultats suivent la loi de Kawahara et coll. (2002). Par contre, pour le canal avec 0.53 mm de diamètre la corrélation d'Armand (1946) représenté mieux les données expérimentales. Selon Kawaji (2008) ^[114] et Kawahara et coll. (2009) ^[115], ces différentes tendances pour différents diamètres de canaux sont expliquées par les différences entre la géométrie des injecteurs gaz/liquide. Dans leurs études, les auteurs ont vérifié que, quand il y a une contraction de l'écoulement entre le mélangeur gaz/liquide et l'entrée du canal, la bulle s'allonge dans la partie central du canal en augmentant ainsi sa vitesse. Dans ce cas, les résultats expérimentaux suivent l'Équation I.20. Par contre, quand l'injecteur gaz/liquide et le canal où les mesures sont réalisées ont le même diamètre, la loi d'Armand est vérifiée. Cette loi a été aussi vérifiée expérimentalement par plusieurs auteurs parmi lesquels Kawahara et coll. (2009) ^[115], Gupta et coll. (2009) ^[116] et Warnier et coll. (2008) ^[117].

I.5.2.5 Transfert de matière gaz/liquide

Une des caractéristiques les plus recherchées dans un écoulement de Taylor est sa bonne performance en termes de transfert de matière gaz/liquide. Dans ce paragraphe, les principales études publiées sur le transfert de matière non-réactif en écoulement de Taylor sont décrites. Plusieurs études ont aussi été réalisées avec une réaction chimique où le transfert gaz/liquide et liquide/solide a été étudié. Dans ces études, le catalyseur est déposé sur les parois des canaux, ce qui ne correspond pas au domaine d'étude de cette thèse et donc, l'analyse du transfert de matière dans les mini et micro – canaux a été restreinte au transfert de matière gaz/liquide.

Berçic et Pintar (1997) ^[118] ont étudié l'absorption physique du méthane dans l'eau, dans des conditions ambiantes et en utilisant des canaux de section circulaire avec des diamètres entre 1.5 et

3.1 mm. Les auteurs ont observé que le transfert de matière est principalement déterminé par la longueur des segments de liquide et par la vitesse des deux phases fluides. Plus tard, Kreutzer et coll. (2001)^[119] ont remarqué que dans l'étude de Berçic et Pintar (1997), à partir d'une certaine valeur, la longueur des bulles n'a presque pas d'influence sur le transfert de matière et ont proposé que les bulles étaient suffisamment longues, par rapport à la longueur des segments liquides, pour saturer le film de liquide. Berçic et Pintar (1997) et Kreutzer et coll. (2001) ont vérifié que le diamètre du canal n'a pas d'impact sur le transfert de matière, ce qui indique l'importance du transfert dans les courbures des bulles. Pour pouvoir appliquer sa corrélation à d'autres systèmes, que le système méthane/eau, Berçic (2001)^[120] a proposé l'Équation I.21, dans laquelle la diffusivité du gaz dissous dans la phase liquide est prise en compte. Pour obtenir cette corrélation, ils se sont basés sur la théorie de la pénétration de Higbie^[121] où le $k_L a$ est proportionnel à $\sqrt{D_m}$.

$$k_L a = \frac{0,111 \cdot u_{GL}^{1,19}}{\left[(1 - \varepsilon_G) \cdot (L_{bulle} + L_{slug}) \right]^{0,57}} \cdot \left(\frac{D_{m,i}}{D_{m,CH4}} \right)^{0,5} \quad \text{Équation I.21}$$

Dans l'Équation I.21, $D_{m,i}$ et $D_{m,CH4}$ sont les coefficients de diffusion moléculaire de l'espèce dissoute i dans la phase liquide considérée et du méthane dans l'eau, respectivement.

Van Baten et Krishna (2004)^[122] ont réalisé des simulations CFD d'un train de bulles de Taylor en contre-courant avec du liquide, dans des capillaires verticaux de 1.5, 2 et 3 mm de diamètre. Les auteurs ont identifié deux contributions pour le transfert de matière dans une bulle : le transfert dans les deux extrémités de la bulle, $k_{L, \text{cap}}$ et le transfert dans le film liquide, $k_{L, \text{film}}$. Dans leur étude, les résultats issus des simulations d'un canal avec un diamètre de 1.5 mm, sont en accord avec les données expérimentales de Berçic et Pintar (1997) et aussi avec l'Équation I.21. Néanmoins, pour les canaux avec un diamètre supérieur à 1.5 mm, les résultats numériques s'écartent des coefficients calculés par l'Équation I.21. En effet, au contraire de l'étude de Berçic et Pintar (1997), les simulations de van Baten et Krishna (2004) ont été réalisées dans des situations où la longueur des segments de liquide est plus grande que la longueur des bulles. Comme conséquence, il est moins probable que le film liquide soit saturé en gaz dissous et donc, la contribution du film de liquide au transfert est plus importante.

Leclerc (2007)^[90] a aussi réalisé une étude numérique sur l'écoulement de Taylor dans des canaux de section circulaire avec un diamètre hydraulique de 530 μm . L'auteur a montré que la saturation d'un segment de liquide se fait en deux étapes. Dans une première étape, il y a une rapide saturation de la zone périphérique de chaque boucle de recirculation, où le transfert est assuré par la convection induite dans le segment de liquide. La deuxième étape (beaucoup plus lente) consiste dans la saturation du segment de liquide par diffusion, de la zone périphérique jusqu'au centre de la boucle de recirculation.

Les résultats numériques de l'étude de Leclerc (2007) sont proches de ceux obtenus à partir des corrélations de van Baten et Krishna (2004). En revanche, en appliquant la corrélation de Berçic (2001) les valeurs de $k_L a$ obtenues sont approximativement six fois plus faibles que celles obtenues par Leclerc (2007).

En ce qui concerne les approches empiriques, une étude récente a été réalisée par Yue et coll. (2007)^[109] où le $k_L a$ a été mesuré par absorption physique du dioxyde de carbone dans l'eau, dans un canal rectangulaire avec un diamètre hydraulique de 667 μm . Dans cette étude, deux corrélations sont proposées: une première où le $k_L a$ est fonction uniquement de la perte de pression en diphasique et une deuxième corrélation adimensionnelle où le nombre de Sherwood est lié aux nombres de Reynolds des deux phases fluides et au nombre de Schmidt.

Lors de l'absorption d'un gaz dans un liquide (sans réaction), l'exposition alternée du film de liquide aux bulles de gaz et aux segments de liquide implique un remplissage et une vidange du gaz dans le film. Par conséquent, la longueur relative des bulles et des segments de liquide détermine le quel a le plus d'impact sur le transfert. Les tailles des bulles et des segments liquides sont donc déterminantes. Garstecki et coll. (2006)^[123] ont développé une corrélation simple permettant de déterminer ces tailles. Cependant, il a été montré très récemment par Leclerc et coll. (2010)^[124] que ces tailles dépendent fortement de la forme de l'injecteur gaz-liquide et plus particulièrement des vitesses locales des fluides à l'injecteur. Ceci explique les différences entre les corrélations développées dans la littérature et donc, leur extrapolation doit être réalisée avec précaution.

I.6. Conclusions

Le réacteur "filaire" a été proposé depuis longtemps pour la réalisation des études sur les coefficients de diffusion effective en gaz/solide et pour l'acquisition des paramètres de la cinétique de grain. Cependant, les études portant sur la caractérisation de l'hydrodynamique sont rares. Seulement six études ont été publiées : quatre dans un système gaz/solide (Scott et coll.^[7], Lee et coll.^[15], Sharma et coll.^[11] et Solcova et Shneider^[17]) et deux dans des systèmes gaz/liquide/solide, provenant de la même équipe de recherche (Kallinikos et Papayannakos^[18, 19]). En plus, aucune étude n'a été réalisée sur la caractérisation des phénomènes de transfert de matière gaz/liquide ou liquide/solide dans ce type de réacteur. Un complément de connaissance est donc nécessaire.

Étant donné que, la géométrie du réacteur filaire est à la frontière entre celle d'un réacteur à lit fixe et celle d'un micro – canal, une revue des principaux travaux dans la littérature sur l'hydrodynamique et les phénomènes de transfert de matière en écoulement gaz/liquide en lit fixe et en micro-canaux, a été effectuée. Des résultats expérimentaux, corrélations et modèles sont disponibles pour le calcul des paramètres hydrodynamiques (perte de pression, nombre de Peclet, taux de rétention de la phase liquide) et des coefficients de transfert de matière dans des réacteurs à lit fixe traditionnels. Lorsqu'on diminue l'échelle des systèmes utilisés (mini et micro – canaux), les forces capillaires deviennent importantes face aux forces de gravité, inertie et viscosité de sorte que les modèles et corrélations ne les prenant pas en compte ne sont plus valables. Dans les études des écoulements gaz/liquide dans des micro- canaux, le régime de Taylor est le plus étudié pour sa très bonne performance de transfert de matière et sa faible dispersion axiale de la phase liquide. Un écoulement de type Taylor modifié est attendu dans le réacteur "filaire" et donc, une revue sur les principales études réalisées dans ce type de régime d'écoulement a été effectuée. Les paramètres les plus étudiés sont le facteur de glissement et l'épaisseur du film autour des bulles puisqu'ils ont un impact sur les paramètres de transfert de matière. Quelques études sur la perte de pression, le taux de rétention de la phase gaz et le transfert de matière gaz/liquide ont été aussi publiées dans la littérature et des corrélations ont été développées pour le calcul de ces paramètres.

Dans tous les travaux cités dans cette étude bibliographique, des tendances, explications et corrélations et/ou modèles ont été identifiés, qui serviront de base pour l'analyse et le traitement des résultats obtenus au cours de cette thèse.

I.7. Références bibliographiques

- [1] SIE S.T., KRISHNA R., Process Development and Scale Up: III scale-up and scale-down of trickle bed processes, *Reviews in Chemical engineering*, 1998, **14**, n°3, pp.203-248
- [2] SIE S.T., Scale Effects in Laboratory and Pilot-Plant Reactors for Trickle-Flow Processes, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 1991, **46**, n°4, pp.501-515
- [3] FORNI L., Laboratory Reactors, *Catalysis Today*, 1997, **34**, n°3-4, pp.353-367
- [4] SIE S.T., *Advantages, Possibilities, and Limitations of Small scale testing of catalysts for fixed bed processes*, in *Deactivation and Testing of Hydrocarbon-Processing Catalysts*, 1996, p. 6-41.
- [5] CHRISTOFFEL E.G., Laboratory Reactors and Heterogeneous Catalytic Processes, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 1982, **24**, n°2, pp.159-232
- [6] PITAULT I., FONGARLAND P., MITROVIC M., RONZE D. et FORISSIER M., Choice of Laboratory Scale Reactors for HDT Kinetic Studies or Catalyst Tests, *Catalysis Today*, 2004, **98**, n°1-2, pp.31-42
- [7] SCOTT D.S., LEE W. et PAPA J., The measurement of transport coefficients in gas-solid heterogeneous reactions, *Chemical Engineering Science*, 1974, **29**, n°11, pp.2155-2167
- [8] BAIKER A., NEW M. et RICHARZ W., Determination of intraparticle diffusion coefficients in catalyst pellets - a comparative study of measuring methods, *Chemical Engineering Science*, 1982, **37**, n°4, pp.643-656
- [9] GUO J., SHAH D.B. et TALU O., Determination of Effective Diffusivities in Commercial Single Pellets : Effect of Water Loading, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, **46**, n°2, pp.600-607
- [10] GUANGSUO Y., JIANGUO Y. et ZUNHONG Y., The Measurement of Effective Diffusivity for Sulfur-Tolerant Methanation Catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 2000, **78**, n°2-3, pp.141-146
- [11] SHARMA R.K., CRESSWELL D.L. et NEWSON E.J., Effective diffusion coefficients and tortuosity factors for commercial catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1991, **30**, n°7, pp.1428-1433
- [12] TOTTRUP P.B., Evaluation of Intrinsic Steam Reforming Kinetic Parameters from Rate Measurements on Full Particle Size, *Applied Catalysis*, 1982, **4**, n°4, pp.377-389
- [13] LI J., PAN Y., CHEN M. et ZHU B., Reaction Kinetics for Olefin Hydrogenation over Cobalt-molybdenum Hydrotreating Catalyst and Model Study of Catalyst Properties, *Fuel Science & Technology International*, 1995, **13**, n°7, pp.857-879
- [14] RICHARDSON J.T., PARIPATYADAR S.A., Carbon Dioxide Reforming of Methane with Supported Rhodium, *Applied Catalysis*, 1990, **61**, n°1, pp.293-309
- [15] LEE M., SHEN S., CHUNG T. et KUEI C., Flow and Dispersive Behaviors of Cylindrical Pellet String Reactor, *AIChE Journal*, 1984, **30**, n°4, pp.639-641

- [16] ERGUN S., Fluid Flow Through Packed Columns, *Chemical Engineering Progress*, 1952, **48**, n°2, pp.89-94
- [17] SOLCOVA O., SCHNEIDER P., Axial Dispersion in Single-Pellet-String Columns Packed with Cylindrical Particles, *Chemical Engineering Science*, 1994, **49**, n°3, pp.401-408
- [18] KALLINIKOS L.E., PAPAYANNAKOS N.G., Operation of a Miniscale String Bed Reactor in Spiral Form at Hydrotreatment Conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, **46**, n°17, pp.5531-5535
- [19] KALLINIKOS L.E., PAPAYANNAKOS N.G., Fluid Dynamic Characteristics of a Structured Bed Spiral Mini-Reactor, *Chemical Engineering Science*, 2007, **62**, n°21, pp.5979-5988
- [20] THANOS A.M., GALTIER P.A. et PAPAYANNAKOS N., Liquid Flow Non-Idealities and Hold-Up in a Pilot Scale Packed Bed Reactor with Cocurrent Gas-Liquid Upflow, *Chemical Engineering Science*, 1996, **51**, n°11, pp.2709-2714
- [21] PAPAYANNAKOS N., GALTIER P.A., BIGEARD P.H. et KASZTELAN S., Hydrodynamic Effects in Bench Scale Hydrotreaters Operating in Cocurrent Gas-Liquid Upflow Mode, *Chemical Engineering Science*, 1992, **47**, n°9-11, pp.2275-2280
- [22] ATTOU A., BOYER C., Revue des aspects hydrodynamiques des réacteurs catalytiques gaz-liquide-solide à lit fixe arrosé, *Oil & Gas Science and Technology- Revue de l'IFP*, 1999, **54**, n°1, pp.29-66
- [23] SATO Y., HIROSE T., TAKAHASHI F. et TODA M., Pressure Loss and Liquid Hold Up in Packed Bed Reactor with Cocurrent Gas - Liquid Down Flow, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1973, **6**, n°2, pp.147-152
- [24] LARACHI F., LAURENT A., MIDOUX N. et WILD G., Experimental Study of a Trickle-Bed Reactor Operating at High Pressure: Two-Phase Pressure Drop and Liquid Saturation, *Chemical Engineering Science*, 1991, **46**, n°5-6, pp.1233-1246
- [25] AL-DAHMAN M.H., DUDUKOVIC M.P., Pressure Drop and Liquid Hold Up in High Pressure Trickle-Bed Reactors, *Chemical Engineering Science*, 1994, **49**, n°24B, pp.5681-5698
- [26] RAO V.G., ANANTH M.S. et VARMA Y.B.G., Hydrodynamics of Two-Phase Cocurrent Downflow Through Packed Beds, *AIChE Journal*, 1983, **29**, n°3, pp.467-483
- [27] SAI P.S.T., VARMA Y.B.G., Pressure Drop in Gas - Liquid Downflow Through Packed Beds, *AIChE Journal*, 1987, **33**, n°12, pp.2027-2036
- [28] RATNAM G.S.V., ANANTH M.S. et VARMA Y.B.G., A Model for the Pressure Drop in Gas - Liquid Cocurrent Downflow Through Packed Beds, *The Chemical Engineering Journal*, 1993, **51**, n°1, pp.19-28
- [29] WAMMES W.J.A., MIDDELKAMP J., HUISMAN W.J., DEBAAS C.M. et WESTERTERP K.R., Hydrodynamics in Cocurrent Gas-Liquid Trickle Bed at Elevated Pressures, *AIChE Journal*, 1991, **37**, n°12, pp.1849-1862
- [30] ELLMAN M.J., MIDOUX N., LAURENT A. et CHARPENTIER J.C., A New, Improved Pressure Drop Correlation for Trickle-Bed Reactors, *Chemical Engineering Science*, 1988, **43**, n°8, pp.2201-2206

- [31] LOCKHART R.W., MARTINELLI R.C., Proposed Correlation of Data for Isothermal Two-Phase, Two-Component Flow in Pipes, *Chemical Engineering Progress*, 1949, **45**, n°1, pp.39-48
- [32] TOSUN G., A Study of Cocurrent Downflow of Nonfoaming Gas-Liquid Systems in a Packed Bed. 2. Pressure Drop: Search for a Correlation, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1984, **23**, n°1, pp.35-39
- [33] NEMEC D., LEVEC J., Flow Through Packed Bed Reactors : 1. Single-Phase Flow, *Chemical Engineering Science*, 2005, **60**, n°24, pp.6947-6957
- [34] NEMEC D., LEVEC J., Flow Through Packed bed Reactors : 2. Two-Phase Concurrent Downflow, *Chemical Engineering Science*, 2005, **60**, n°24, pp.6958-6970
- [35] FOURAR M., LENORMAND R. et LARACHI F., Extending the F-function Concept to Two-Phase Flow in Trickle Beds, *Chemical Engineering Science*, 2001, **56**, n°21-22, pp.5987-5994
- [36] HOLUB R.A., DUDUKOVIC M.P. et RAMACHANDRAN P.A., A Phenomenological Model for Pressure Drop, Liquid Hold Up and Flow Regime Transition in Gas - Liquid Trickle Flow, *Chemical Engineering Science*, 1992, **47**, n°9-11, pp.2343-2348
- [37] AL-DAHAN M.H., KHADILKAR M.R., WU Y. et DUDUKOVIC M.P., Prediction of Pressure Drop and Liquid Hold Up in High-Pressure Trickle-Bed Reactors, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, **37**, n°3, pp.793-798
- [38] ATTOU A., BOYER C. et FERSCHNEIDER G., Modelling of the Hydrodynamics of the Cocurrent Gas - Liquid Trickle Flow Through a Trickle-Bed Reactor, *Chemical Engineering Science*, 1999, **54**, n°6, pp.785-802
- [39] NARASIMHAN C.S.L., VERMA R.P., KUNDU A. et NIGAM K.D.P., Modeling Hydrodynamics of Trickle-Bed Reactors at High Pressure, *AIChE Journal*, 2002, **48**, n°11, pp.2459-2474
- [40] BOYER C., VOLPI C. et FERSCHNEIDER G., Hydrodynamics of Trickle Bed Reactors at High Pressure : Two-Phase Flow Model for Pressure Drop and Liquid Hold Up, Formulation and Experimental Validation, *Chemical Engineering Science*, 2007, **62**, n°24, pp.7026-7032
- [41] WAMMES W.J.A., WESTERTERP K.R., The Influence of the Reactor Pressure on the Hydrodynamics in a Cocurrent Gas-Liquid Trickle-Bed Reactor, *Chemical Engineering Science*, 1990, **45**, n°8, pp.2247-2254
- [42] BOYER C., FANGET B., Measurements of Liquid Flow Distribution in Trickle Bed Reactor of Large Diameter with a New Gamma-Ray Tomographic System, *Chemical Engineering Science*, 2002, **57**, n°7, pp.1079-1089
- [43] CHANDER A., KUNDU A., BEJ S.K., DALAI A.K. et VOHRA D.K., Hydrodynamic Characteristics of Cocurrent Upflow and Downflow of Gas and Liquid in a Fixed Bed Reactor, *Fuel*, 2001, **80**, n°8, pp.1043-1053
- [44] SIDI-BOUMEDINE R., RAYNAL L., Influence of the Viscosity on the Liquid Hold-Up in Trickle-Bed Reactors with Structured Packings, *Catalysis Today*, 2005, **105**, n°3-4, pp.673-679

- [45] KRAMER G.J., Static Liquid Hold-up and Capillary Rise in Packed Beds, *Chemical Engineering Science*, 1998, **53**, n°6, pp.2985-2992
- [46] TRIVIZADAKIS M.E., GIAKOUMAKIS D. et KARABELAS A.J., A Study of Particle Shape and Size Effects on Hydrodynamic Parameters of Trickle Beds, *Chemical Engineering Science*, 2006, **61**, n°17, pp.5534-5543
- [47] ELLMAN M.J., MIDOUX N., WILD G., LAURENT A. et CHARPENTIER J.C., A New, Improved Liquid Hold-Up Correlation for Trickle-Bed Reactors, *Chemical Engineering Science*, 1990, **45**, n°7, pp.1677-1684
- [48] CHARPENTIER J.C., FAVIER M., Some Liquid Holdup Experimental Data in Trickle-Bed Reactors for Foaming and Nonfoaming Hydrocarbons, *AIChE Journal*, 1975, **21**, n°6, pp.1213-1218
- [49] CHARPENTIER J.C., PROST C., VAN SWAAIJ W. et LEGOFF P., étude de la Rétention de Liquide dans une Collone à Garnissage Arrosé à Co-courant et à Contre-courant de Gaz-Liquide, *Chimie et Industrie - Génie Chimique*, 1968, **99**, n°pp.803-826
- [50] GIERMAN H., Design of Laboratory Hydrotreating Reactors : Scaling Down of Trickle-flow Reactors, *Applied Catalysis*, 1988, **43**, n°2, pp.277-286
- [51] NIGAM K.D.P., ILIUTA I. et LARACHI F., Liquid Back-Mixing and Mass Transfer Effects in Trickle-Bed Reactors Filled with Porous Catalyst particules, *Chemical Engineering and Processing*, 2002, **41**, n°4, pp.365-371
- [52] TSAMATSOULIS D., PAPAYANNAKOS N., Axial Dispersion and Hold-Up in a Bench-Scale Trickle-Bed Reactor at Operating Conditions, *Chemical Engineering Science*, 1994, **49**, n°4, pp.523-529
- [53] CASSANELLO M.C., MARTINEZ O.M. et CUKIERMAN A.L., Effect of the Liquid Axial Dispersion on the behavior of Fixed Bed Three Phase Reactors, *Chemical Engineering Science*, 1992, **47**, n°13-14, pp.3331-3338
- [54] CASSANELLO M.C., MARTINEZ O.M. et CUKIERMAN A.L., Liquid Hold-Up and Backmixing in cocurrent Upflow Three-Phase Fixed-Bed Reactors, *Chemical Engineering Science*, 1998, **53**, n°6, pp.1015-1025
- [55] STEGEMAN D., VAN ROOIJEN F.E., KAMPERMAN A.A., WEIJER S. et WESTERTERP K.R., Residence Time Distribution in the Liquid Phase in a Cocurrent Gas-Liquid Trickle Bed Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, **35**, n°2, pp.378-385
- [56] LARA MARQUEZ A., WILD G., LAURENT A. et LARACHI F., Mass transfer characteristics of fixed beds with cocurrent upflow and downflow. A special refence to the effect of pressure., *Chemical Engineering Science*, 1992, **47**, n°13-14, pp.3485-3492
- [57] MITROVIC M. *Réacteur Triphasique d'Investigation Cinétique*, Université Claude Bernard Lyon1, 2001.
- [58] MALDONADO J., BASTOUL D., BAIG S., ROUSTAN M. et HÉBRARD G., Effect of Solid Characteristics on Hydrodynamic and Mass Transfer in a Fixed Bed Reactor Operating in Co-Current Gas-Liquid Upflow, *Chemical Engineering and Processing*, 2008, **47**, n°8, pp.1190-1200

- [59] LARACHI F., CASSANELLO M.C. et LAURENT A., Gas-Liquid Interfacial Mass Transfer in Trickle-Bed Reactors at Elevated Pressures, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, **37**, n°3, pp.718-733
- [60] LARACHI F., BELFARES L., ILIUTA I. et GRANDJEAN B.P.A., Heat and Mass Transfer in Cocurrent Gas-Liquid Packed Beds. analysis, Recommendations and New Correlations, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, **42**, n°pp.222-242
- [61] MIDOUX N., MORSI B.I., PURWASASMITA M., LAURENT A. et CHARPENTIER J.C., Interfacial Area and Liquid Side Mass Transfer Coefficient in Trickle Bed Reactors Operating with Organic Liquids, *Chemical Engineering Science*, 1984, **39**, n°5, pp.791-794
- [62] SAADA M.S.Y., Assessment of Interfacial Area in co-current Two-Phase flow in Packed Beds, *Chimie et Industrie - Génie Chimique*, 1972, **105**, n°20, pp.1415-1422
- [63] WILD G., LARACHI F. et CHARPENTIER J.C., *Heat and Mass Transfer in Gas-Liquid-solid Fixed Bed Reactors*, in *Heat and Mass Transfer in Porous Media*, M. Quintard, M Todorovic, Amsterdam, 1992, p. 616-632.
- [64] TUREK F., LANGE R., Mass Transfer in trickle-Bed Reactors at Low Reynolds Number, *Chemical Engineering Science*, 1981, **36**, n°3, pp.569-579
- [65] RATNAM G.S.V., VARMA Y.B.G., Effective Interfacial Area in Gas-Liquid Cocurrent Downflow through Packed Beds, *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 1991, **7**, n°1-2, pp.29-34
- [66] GOTO S., LEVEC J. et SMITH J.M., Mass Transfer in Packed Beds with Two-Phase Flow, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1975, **14**, n°14, pp.473-478
- [67] HIGHFILL W., AL-DAHMAN M.H., Liquid-solid Mass Transfer Coefficient in High Pressure Trickle Bed Reactors, *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*, 2001, **79**, n°A, pp.631-640
- [68] LAKOTA A., LEVEC J., Solid-Liquid Mass Transfer in Packed Beds with Cocurrent Downward Two-Phase Flow, *AIChE Journal*, 1990, **36**, n°9, pp.1444-1448
- [69] SPECCHIA V., BALDI G. et GIANETTO A., Solid-Liquid Mass Transfer in Concurrent Two-Phase Flow through Packed Beds, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1978, **17**, n°3, pp.362-367
- [70] SATTERFIELD C.N., VAN ECK M. et BLISS G.S., Liquid-solid Mass Transfer in Packed Beds with Downward Concurrent Gas-Liquid Flow, *AIChE Journal*, 1978, **24**, n°4, pp.709-717
- [71] HIROSE T., MORI Y. et SATO Y., Liquid-to-Particle Mass Transfer in Fixed Bed Reactor with Cocurrent Gas-Liquid Downflow, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1976, **9**, n°3, pp.220-225
- [72] RAO V.G., DRINKENBURG A.A.H., Solid-Liquid Mass Transfer in Packed Beds with Cocurrent Gas-Liquid Downflow, *AIChE Journal*, 1985, **31**, n°7, pp.1059-1068
- [73] BAUSSARON L. *Etude du Mouillage Partiel et du Transfert de Matière Liquide-solide en Réacteur à Lit Fixe Arrosé*, Doctorat : Institute National Polytechnique de Toulouse, 2005.

- [74] ZAKI M., NIRDOSH I., SEDAHMED G.H. et BAIRD M.H.I., Liquid/Solid Mass Transfer in Fixed Beds, *Chemical Engineering & Technology*, 2004, **27**, n°4, pp.414-416
- [75] LATIFI M.A., NADERIFAR A. et MIDOUX N., Experimental Investigation of the Liquid/Solid Mass Transfer at the Wall of a Trickle-Bed Reactor - Influence of Schmidt Number, *Chemical Engineering Science*, 1997, **52**, n°21-22, pp.4005-4011
- [76] LEMAY Y., PINEAULT G. et RUETHER J.A., Particle-Liquid Mass Transfer in a Three-Phase Fixed Bed Reactor with Cocurrent Flow in the Pulsing Regime, *Industrial & Engineering Chemistry*, 1975, **14**, n°3, pp.280-285
- [77] JADHAV S.V., PANGARKAR V.G., Solid-Liquid Mass Transfer in Packed Bubble Columns, *Chemical Engineering Science*, 1990, **45**, n°4, pp.1139-1143
- [78] FUKANO T., KARIYASAKI A., Characteristics of Gas-Liquid Two-Phase Flow in a Capillary Tube, *Nuclear Engineering and Design*, 1993, **141**, n°1-2, pp.59-68
- [79] COLEMAN J.W., GARIMELLA S., Characterization of Two-Phase Flow Patterns in Small Diameter Round and Rectangular Tubes, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1999, **42**, n°15, pp.2869-2881
- [80] TRIPLETT K.A., GHIAASIAAN S.M., ABDEL-KHALIK S.I. et SADOWSKI D.L., Gas-Liquid Two-Phase Flow in Microchannels Part I: Two-Phase Flow Patterns, *International Journal of Multiphase Flow*, 1999, **25**, n°3, pp.377-394
- [81] CHEN W.L., TWU M.C. et PAN C., Gas-Liquid Two-Phase Flow in Micro-Channels, *International Journal of Multiphase Flow*, 2002, **28**, n°7, pp.1235-1247
- [82] KAWAHARA A., CHUNG P.M.Y. et KAWAJI M., Investigation of Two-Phase Flow Pattern, Void Fraction and Pressure Drop in a Microchannel, *International Journal of Multiphase Flow*, 2002, **28**, n°9, pp.1411-1435
- [83] SIMMONS M.J., WONG D.C.Y., TRAVERS P.J. et ROTHWELL J.S., Bubble Behavior in Three Phase Capillary Microreactors, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2003, **1**, n°A30,
- [84] CUBAUD T., HO C., Transport of Bubbles in Square Microchannels, *Physics of Fluids*, 2004, **16**, n°12, pp.4575-4585
- [85] GÜNTHER A., KHAN S.A., THALMANN M., TRACHSEL F. et JENSEN K.F., Transport and Reaction in Microscale Segmented Gas-Liquid Flow, *Lab Chip*, 2004, **4**, n°-, pp.278-286
- [86] WAELCHLI S., VON ROHR P.R., Two-Phase Flow Characteristics in Gas-Liquid Microreactors, *International Journal of Multiphase Flow*, 2006, **32**, n°7, pp.791-806
- [87] YUE J., LUO L., GONTHIER Y., CHEN G. et YUAN Q., An Experimental Investigation of Gas-Liquid Two-Phase Flow in Single Microchannel Contactors, *Chemical Engineering Science*, 2008, **63**, n°16, pp.4189-4202
- [88] POHORECKI R., SOBIESZUK P., KULA K., ZIELINSKI M., CYGANI P. et GAWINSKI P., Hydrodynamic Regimes of Gas-Liquid Flow in a Microreactor Channel, *Chemical Engineering Journal*, 2008, **135S**, n°S1, p.S185-S190

- [89] WAMBSGANSS M.W., JENDRZEJCZYK J.A. et FRANCE D.M., Two-Phase Flow Patterns and Transitions in a Small, Horizontal Channel, *International Journal of Multiphase Flow*, 1991, **17**, n°3, pp.327-342
- [90] LECLERC A. *Conception, Réalisation et évaluation de Réacteurs Micro-Structurés Gaz-Liquide pour des Procédés Chimiques à Fortes Contraintes*, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2007.
- [91] SHAO N., GAVRIILIDIS A. et ANGELI P., Flow Regimes for Adiabatic Gas-Liquid Flow in Microchannels, *Chemical Engineering Science*, 2008, **64**, n°11, pp.2749-2761
- [92] TAYLOR G.I., Deposition of a Viscous Fluid on the Wall of a Tube, *Journal of Fluid Mechanics*, 1961, **10**, n°2, pp.161-165
- [93] COX B.G., An Experimental Investigation of the Streamlines in Viscous Fluid Expelled from a Tube, *Journal of Fluid Mechanics*, 1964, **20**, n°2, pp.193-200
- [94] KOLB W.B., CERRO R.L., The Motion of Long Bubbles in Tubes of Square Cross Section, *Physics of Fluids*, 1993, **5**, n°7, pp.1549-1557
- [95] THULASIDAS T.C., ABRAHAM M.A. et CERRO R.L., Flow Patterns in Liquid slugs During Bubble-Train Flow Inside Capillaries, *Chemical Engineering Science*, 1997, **52**, n°17, pp.2947-2962
- [96] THULASIDAS T.C., ABRAHAM M.A. et CERRO R.L., Dispersion During Bubble-Train Flow in Capillaries, *Chemical Engineering Science*, 1999, **54**, n°1, pp.61-76
- [97] AUSSILLOUS P., QUÉRÉ D., Quick Deposition of a Fluid on the Wall of a Tube, *Physics of Fluids*, 2000, **12**, n°10, pp.2367-2371
- [98] IRANDOUST S., ANDERSON B., Liquid Film in Taylor Flow through a Capillary, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1989, **28**, n°11, pp.1684-1688
- [99] RATULOWSKI J., CHANG H.-C., Transport of Gas Bubbles in Capillaries, *Physics of Fluids*, 1989, **1**, n°10, pp.1642-1655
- [100] THULASIDAS T.C., ABRAHAM M.A. et CERRO R.L., Bubble-Train Flow in Capillaries of Circular and Square Cross Section, *Chemical Engineering Science*, 1995, **50**, n°2, pp.183-199
- [101] KOLB W.B., CERRO R.L., Coating the Inside of a Capillary of Square Cross Section, *Chemical Engineering Science*, 1991, **46**, n°9, pp.2181-2195
- [102] HAZEL A., HEIL M., The Steady State Propagation of a Semi-Infinite Bubble into a Tube of Elliptical or Rectangular Cross-Section, *Journal of Fluid Mechanics*, 2002, **470**, n°2, pp.91-114
- [103] TAHA T., CUI Z.F., CFD Modelling of Slug Flow Inside Square Capillaries, *Chemical Engineering Science*, 2006, **61**, n°2, pp.665-675
- [104] BRETHERTON F.P., The Motion of Long Bubbles in Tubes, *Journal of Fluid Mechanics*, 1961, **10**, n°2, pp.166-188
- [105] KREUTZER M.T., KAPTEIJN F., MOULIJN J.A. et HEISZWOLF J.J., Multiphase monolith reactors: Chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels, *Chemical Engineering Science*, 2005, **60**, n°22, pp.5895-5916

- [106] KREUTZER M.T., HEISZWOLF J.J., MOULIJN J.A., KAPTEIJN F. et WEI W., Pressure Drop of Taylor Flow in Capillaries: Impact of Slug Length, *Proceedings of the First International Conference on Microchannels and Minichannels*, 2003, pp.153-159
- [107] TRIPLETT K.A., GHIAASIAAN S.M., ABDEL-KHALIK S.I., LEMOUEL A. et MCCORD B.N., Gas-Liquid Two-Phase Flow in Microchannels Part II : Void Fraction and Pressure Drop, *International Journal of Multiphase Flow*, 1999, **25**, n°3, pp.395-410
- [108] KAJI M., SAWAI T., KAGI Y. et UEDA T., Heat Transfer and Fluid Dynamics of Air-Water Two-Phase Flow in Micro-Channels, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2010, **34**, n°4, pp.446-453
- [109] YUE J., CHEN G., YUAN Q., LUO L. et GONTHIER Y., Hydrodynamics and Mass Transfer Characteristics in Gas-Liquid Flow Through a Rectangular Microchannel, *Chemical Engineering Science*, 2007, **62**, n°7, pp.2096-2108
- [110] IDE H., FUKANO T., Experimental Research on the Correlations of Holdup and Frictional Pressure Drop in Air-Water Two-Phase Flow in a Capillary Rectangular Channel, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2005, **29**, n°7, pp.833-841
- [111] ARMAND A.A., TRESCHÉV G.G., The Resistance During the Movement of a Two-Phase System in Horizontal Pipes, *Izvestiya Vsesoyuznogo Teplotekhnicheskogo Instituta*, 1946, **1**, n°1, pp.16-23
- [112] CHUNG P.M.Y., KAWAJI M., The Effect of Channel Diameter on Adiabatic Two-Phase Flow Characteristics in Microchannels, *International Journal of Multiphase Flow*, 2004, **30**, n°7-8, pp.735-761
- [113] SAISORN S., WONGWISES S., Two-Phase Flow in Circular Micro-channels, *ECI International Conference on Heat Transfer and Fluid Flow in Microscale*, Whistler, 2008.
- [114] KAWAJI M., Unique Aspects of Adiabatic Two-Phase Flow in Microchannels, *ECI International Conference on Heat Transfer and Fluid Flow in Microscale*, Whistler, 2008.
- [115] KAWAHARA A., SADATOMI M., NEI K. et MATSUO H., Experimental Study on Bubble Velocity, Void Fraction and Pressure Drop for Gas-Liquid Two-Phase Flow in a Circular Microchannel, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2009, **30**, n°5, pp.831-841
- [116] GUPTA R., FLETCHER D.F. et HAYNES B.S., CFD modelling of Taylor Flow in Microchannels, *Chemical Engineering Science*, 2009, **64**, n°12, pp.2941-2950
- [117] WARNIER M.J.F., REBROV E.V., DE CROON M.H.J.M., HESSEL V. et SCHOUTEN J.C., Gas Hold-Up and Liquid Film Thickness in Taylor Flow in Rectangular Microchannels, *Chemical Engineering Journal*, 2008, **135S**, n°S1, p.S153-S158
- [118] BERCIC G., PINTAR A., The role of Gas Bubbles and Liquid Slug Lengths on Mass Transport in the Taylor Flow Through Capillaries, *Chemical Engineering Science*, 1997, **52**, n°21-22, pp.3709-3719
- [119] KREUTZER M.T., DU P., HEISZWOLF J.J., KAPTEIJN F. et MOULIJN J.A., Mass Transfer Characteristics of Three-Phase Monolith Reactors, *Chemical Engineering Science*, 2001, **56**, n°21-22, pp.6015-6023

- [120] BERCIC G., Influence of Operating Conditions on the Observed Reaction Rate in the Single Channel Monolith Reactor, *Catalysis Today*, 2001, **69**, n°1-4, pp.147-152
- [121] HIGBIE R., The Rate of Absorption of a Pure Gas into a Still Liquid During Short Periods of Exposure, *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*, 1935, **31**, n°pp.365-389
- [122] VAN BATEN J.M., KRISHNA R., CFD Simulations of Mass Transfer from Taylor Bubbles Rising in Circular Capillaries, *Chemical Engineering Science*, 2004, **59**, n°12, pp.2535-2545
- [123] GARSTECKI P., FUERSTMAN M.J., STONE H.A. et WHITESIDES G.M., Formation of Droplets and Bubbles in a Microfluidic T-Junction - Scaling and Mechanism of Break-Up, *Lab Chip*, 2006, **6**, n°-, pp.437-446
- [124] LECLERC A., PHILIPPE R., HOUZELOT V., SCHWEICH D. et DE BELLEFON C., Gas-Liquid Taylor Flow in Square Microchannels: Nex Inlet Geometries and Interfacial Area Tuning, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **In press, Accepted Manuscript**

SOMMAIRE

CHAPITRE II. OBJECTIFS ET DÉMARCHE	71
II.1. OBJECTIFS DU TRAVAIL DE THESE	71
II.2. DEMARCHE METHODOLOGIQUE	72
II.2.1 CONDITIONS OPERATOIRES	73
II.2.2 ÉTUDE DE L'HYDRODYNAMIQUE	75
II.2.3 ÉTUDE DES PHENOMENES DE TRANSFERT DE MATIERE	80
II.2.4 VALIDATION DU CONCEPT DE REACTEUR "FILAIRE"	83
II.3. SYNTHESE DE LA DEMARCHE	84
II.4. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	86

Chapitre II. OBJECTIFS ET DÉMARCHE

Ce chapitre détaille les objectifs de cette étude ainsi que l'approche retenue pour les travaux de thèse.

II.1. Objectifs du travail de thèse

Comme cela a été décrit précédemment, le réacteur "filaire" se présente comme un nouvel outil, *a priori* très intéressant pour réaliser des études cinétiques avec des réactions rapides et fortement exothermiques/endothérmiques sans utiliser un modèle de réacteur pour l'extrapolation au réacteur industriel. Dans le réacteur "filaire", l'écoulement gaz/liquide s'effectue dans un régime de Taylor modifié et avec des vitesses superficielles augmentées d'un facteur 10 à 100 par rapport aux vitesses observées dans les réacteurs pilotes conventionnels à lit fixe. L'écoulement de Taylor modifié laisse espérer une intensification des transferts de matière gaz/liquide du fait des recirculations internes aux bulles et aux segments de liquide. Les fortes vitesses superficielles sont favorables à l'intensification des transferts de matière liquide/solide et permettent d'être plus représentatif de l'opération d'un réacteur industriel commercial. Enfin, la faible section du canal conduit à un rapport entre la surface à la paroi et le volume du réacteur favorable à l'échange thermique et donc au contrôle d'une réaction en conditions isothermes.

De l'étude bibliographique, il ressort que ce type de réacteur a été peu caractérisé pour les systèmes triphasiques gaz/liquide/solide : seulement deux études ont été réalisées, où la perte de pression, la dispersion axiale et le taux de rétention de la phase liquide ont été mesurés et des corrélations empiriques ont été proposées pour le calcul de ces paramètres. Sur le plan de la caractérisation des transferts de matière, l'utilisation de ce type de réacteur pilote en conditions triphasiques n'a pas fait l'objet d'études. Il apparaît donc qu'un complément de connaissance est nécessaire.

L'objet principal de cette thèse est la caractérisation de cette nouvelle géométrie de réacteur en quantifiant ses performances en termes d'hydrodynamique et des phénomènes de transfert de matière, pour définir les limites d'utilisation de cet outil. Cette caractérisation comprend l'acquisition des données expérimentales des paramètres les plus importants au niveau de l'hydrodynamique et des transferts de matière et le développement de lois prédictives pour sa modélisation. Après cette caractérisation, l'objectif de la thèse est de valider que l'on peut utiliser l'outil et la corrélation du coefficient de transfert de matière globale obtenue dans le chapitre précédent pour retrouver la cinétique d'une réaction rapide et comparer les performances du réacteur "filaire" à celles obtenues dans un réacteur de laboratoire fréquemment utilisé : le réacteur agité avec panier catalytique.

II.2. Démarche méthodologique

La démarche méthodologique suivie pour répondre aux objectifs de la thèse consiste à étudier de façon découplée, l'hydrodynamique du réacteur, les transferts de matière externes entre les phases gaz, liquide et solide et de mesurer une cinétique de la réaction modèle. L'étude de l'hydrodynamique et des transferts de matière comprend deux étapes : une expérimentale et une autre théorique. Concernant l'étude expérimentale, celui-ci doit permettre la caractérisation des écoulements (régimes hydrodynamiques, dispersion axiale, taux de rétention des deux phases fluides) et l'obtention d'une base de données qui sera utilisée pour valider les lois de prédiction de la perte de pression, du taux de rétention de la phase liquide et des coefficients de transfert de matière externes liquide/solide et gaz/liquide qui seront développées dans l'étude théorique. Ces essais seront réalisés dans des conditions opératoires différentes de celles du système réactionnel. Au niveau de l'étude théorique, l'objectif est d'analyser les mécanismes élémentaires mis en jeu dans le réacteur pour identifier les paramètres qui contrôlent l'hydrodynamique et les transferts de matière externes. Cette analyse permettra le développement des lois pour prédire l'hydrodynamique et les coefficients de transfert de matière en fonction des conditions opératoires, à partir des modèles physiques ou des corrélations. Cette méthodologie permettra de comprendre et caractériser l'hydrodynamique dans cette nouvelle géométrie de réacteur, de vérifier si d'un point de vue hydrodynamique le réacteur est adapté à la réalisation des tests catalytiques et de conclure si les transferts de matière externes sont intensifiés ou pas.

La cinétique intrinsèque de la réaction modèle sera déterminée dans un réacteur fonctionnant en régime chimique (cuve agitée avec catalyseur en poudre). Ensuite, la loi cinétique obtenue ainsi que les modèles et/ou corrélations développés pour les coefficients de transferts de matière externes seront validés sur la base d'essais en réaction avec un système réactif modèle. Ces résultats expérimentaux seront aussi utilisés pour vérifier la possibilité de réaliser des études cinétiques fiables dans le réacteur "filaire".

Dans les paragraphes suivants, une description plus détaillée de la méthodologie retenue est présentée. Tout d'abord la gamme des conditions opératoires (vitesses de liquide et de gaz) qui est à la base de toute la caractérisation du réacteur est définie. Ensuite, les paramètres qui ont été considérés le plus importants dans la caractérisation de l'hydrodynamique et des transferts de matière sont présentés ainsi que les méthodes de mesure retenues. Dans le dernier paragraphe de ce chapitre, la démarche adoptée pour la partie de validation du concept de réacteur "filaire" est détaillée.

II.2.1 Conditions opératoires

Actuellement, les vitesses de circulation des fluides dans les réacteurs pilotes conventionnels à lit fixe sont largement inférieures à celles observées dans les réacteurs industriels (Tableau II-1). Ceci peut devenir un problème pour des réactions très rapides et exothermiques car les flux de transfert de matière et chaleur externes aux grains peuvent devenir limitants par rapport au flux de consommation par la réaction.

Tableau II-1 : Conditions opératoires des réacteurs industriels, des pilotes conventionnels à lit fixe et du réacteur "filaire".

	Réacteur Industriel	Réacteur Pilote Conventionnel à Lit Fixe	Réacteur "filaire"
$d_{\text{réacteur}}$ (mm)	1500 – 8000	10 – 20	2 – 4
$H_{\text{lit catalytique}}$ (mm)	1500 – 15000	100 – 500	1000 – 10000
VVH (h^{-1})	1 à 30		
u_{Ls} (mm/s)	1 – 100	0.03 – 3	1 – 50
u_{Gs} (mm/s)	10 – 200	0.1 – 10	10 – 200

Cette diminution des vitesses d'écoulement est liée au fait que, lors de la réduction d'échelle du réacteur industriel, la VVH est conservée. Afin de maintenir ce paramètre constant sans diminuer la vitesse superficielle des fluides, le réacteur "filaire" a été proposé. Avec cette nouvelle géométrie de réacteur, il est possible de tester une quantité de catalyseur non- broyé identique à celle utilisée dans un réacteur pilote conventionnel à lit fixe mais avec des vitesses de circulation du même ordre de grandeur que dans un réacteur industriel.

Étant donnée les propriétés espérées du réacteur "filaire", une des principales applications de ce type de réacteur sont les réactions rapides, comme par exemple, les hydrogénations. Les réactions d'hydrogénation le plus souvent rencontrées à l'IFP Energies Nouvelles sont l'hydrogénation de la coupe C3 issue du vapocraqueur, l'hydrogénation de la coupe C4 et l'hydrogénation des essences de pyrolyse. Les conditions opératoires usuelles des tests catalytiques triphasiques réalisées à l'IFP Energies Nouvelles dans des pilotes conventionnels à lit fixe opérant avec ces réactions, sont présentées dans le Tableau II-2.

Chapitre II. OBJECTIFS ET DÉMARCHE

Tableau II-2: Conditions opératoires usuelles des tests réalisés dans des réacteurs pilotes conventionnels à lit fixe opérant avec des réactions triphasiques d'hydrogénation le plus souvent rencontrées à l'IFP Energies Nouvelles.

	Hydrogénation de la coupe C3	Hydrogénation de la coupe C4	Hydrogénation des essences de pyrolyse
VVH (h^{-1})	10 – 30	5 – 20	1 – 16
Volume de catalyseur (cm^3)	10 - 50		
Pression (bar)	24	10 - 30	35
Température ($^{\circ}C$)	30	40 – 50	50 – 120
Débit de liquide (L/h)	0.50 – 1.5	0.25 – 1.0	0.05 – 0.8
Vitesse superficielle du liquide (mm/s)	0.56 – 1.7	0.28 – 1.1	0.06 – 0.9
Ratio entre le débit d'hydrogène et le débit de liquide (NL/L)	4 – 44	7 - 21	65 – 200
Débit d'hydrogène (L/h)	0.10 – 3.0	0.20 – 0.82	0.11 – 6.6
Vitesse superficielle du gaz (mm/s)	0.11 – 3.4	0.23 – 0.92	0.12 – 7.4

Les gammes de débits de liquide et de gaz à utiliser lors de la caractérisation de la nouvelle géométrie de réacteur, ont été définies de manière à reproduire, dans le réacteur "filaire", les mêmes vitesses volumiques horaires (VVH) et volumes de catalyseur que présentées dans le Tableau II-2. Cette gamme a été étendue à des débits plus faibles, pour inclure les conditions opératoires des réactions d'hydrotraitement et à des débits plus élevés pour bien comprendre les tendances et les phénomènes hydrodynamiques mis en jeu dans cette nouvelle géométrie de réacteur. Le travail de thèse sera réalisé avec des débits de liquide entre 0.02 et 3 L/h et avec des débits de gaz entre 0.1 et 30 NL/h ce qui correspond aux vitesses présentées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3: Gamme de débits et de vitesses superficielles de liquide et de gaz utilisée dans ce travail de thèse.

Débit de liquide (L/h)	0.02 – 3
Vitesse superficielle du liquide (mm/s)	0.34 – 52.1
Débit de gaz (NL/h)	0.1 – 30
Vitesse superficielle du gaz (mm/s)	1.74 – 521

Étant donné que les particules catalytiques utilisées dans les réactions d'hydrogénation sont sphériques et ont des diamètres entre 2 et 4 mm, le réacteur "filaire" étudié a une section carrée de $4 \times 4 \text{ mm}^2$ et sa caractérisation sera réalisée avec des particules dont le diamètre est le même que celui des particules utilisées dans les réactions d'hydrogénation. Une autre raison qui nous a amené au choix d'une section

carrée est le fait qu'avec un canal de section circulaire il n'est possible d'atteindre un ratio entre le diamètre des particules et celui du canal égal à l'unité.

II.2.2 Étude de l'hydrodynamique

II.2.2.1 Paramètres d'étude

La caractérisation de l'hydrodynamique de l'écoulement gaz/liquide dans un réacteur du type "filaire" en présence des grains catalytiques consiste à identifier les régimes d'écoulement, la perte de pression, les tailles caractéristiques des segments de liquide et des bulles de gaz, vérifier si l'écoulement est piston et dans ce cas, déterminer la dispersion axiale et le taux de rétention de la phase liquide. Enfin, une étude qualitative du taux de mouillage du solide est aussi réalisée. Ces paramètres serviront à identifier les zones de fonctionnement optimal du réacteur (en fonction des régimes et de la dispersion axiale) et à fournir des données pour l'interprétation des transferts de matière (vitesses des deux phases fluides, taille des segments de liquide et/ou des bulles de gaz).

L'étude hydrodynamique sera réalisée dans des conditions ambiantes de température et pression en écoulement monophasique (liquide) puis diphasique (gaz/liquide), en absence de réaction. Les fluides utilisés seront le n-heptane et l'azote. Le n-heptane a été choisi car il s'agit d'un hydrocarbure avec des propriétés physico-chimiques proches de celles des fluides hydrocarbures (viscosité, densité et tension de surface). L'analyse et le choix des techniques les mieux adaptées pour mesurer les paramètres hydrodynamiques cités précédemment sont présentées dans le paragraphe suivant.

II.2.2.2 Techniques de mesure

Les principales techniques citées dans la littérature pour identifier les régimes d'écoulement et pour mesurer le taux de rétention, la dispersion axiale de la phase liquide, ainsi que la vitesse et longueur des bulles de gaz sont décrites et discutées ci-dessous.

▪ Régimes d'écoulement :

Les principales méthodes d'identification des régimes d'écoulement sont les suivantes ^[1] :

A. Observation directe :

L'observation directe, complétée par des photographies et/ou des vidéos de l'écoulement, est un des moyens le plus rapides d'identifier les régimes d'écoulement. Cette méthode est limitée par la transparence des parois et du milieu et est surtout appliquée aux systèmes de petit diamètre.

B. Utilisation des capteurs de pression :

Les changements de régime impliquent des modifications des formes des interfaces et de la nature et du taux de rétention de la phase dispersée. Ceci induit des perturbations locales de pression ou des discontinuités dans l'évolution de certains paramètres comme par exemple, la perte de pression, le taux de rétention de la phase liquide ou les vitesses. En mesurant les perturbations locales de la pression, il est possible de déduire des informations sur les différents régimes et les transitions entre eux.

C. Méthodes électriques :

Dans cette technique, des électrodes, sensibles aux variations de la conductivité du milieu, sont placées dans le lit de particules et détectent le passage du gaz et du liquide reflété par l'intensité des signaux. Les fluctuations rapides des signaux résultent des variations des taux de rétention locales de la phase dispersée. L'avantage de cette technique est la bonne précision dans la détermination des transitions entre les régimes et le fait d'être indépendante de l'observateur. Par contre, cette méthode, est limitée à l'utilisation d'un liquide conducteur, ce qui exclue les hydrocarbures.

Dans ce travail, les régimes d'écoulement seront identifiés par l'analyse des vidéos qui seront réalisés dans toute la gamme des conditions opératoires et pour les différentes configurations puisque le faible diamètre du réacteur permet un accès optique aisé à l'écoulement. L'analyse de l'évolution des résultats de perte de pression totale et du taux de rétention de la phase liquide complétera l'identification des différents régimes d'écoulement. Les mesures locales de perte de pression ne seront pas effectuées en raison des contraintes techniques liées au faible diamètre du canal (difficultés d'introduction des capteurs de pression dans le canal). Les mêmes contraintes empêchent l'utilisation de la méthode électrique car elle est nécessite de l'introduction des sondes, de taille trop importante, dans le système à étudier. De plus, cette méthode est essentiellement applicable aux milieux aqueux.

▪ **Perte de pression :**

La perte de pression totale du réacteur sera mesurée avec deux capteurs de pression différentiel placés entre l'entrée et la sortie du réacteur : un capteur de 0 – 100 mbar (avec une incertitude de ± 1.24 mbar) et un deuxième capteur de 0 – 10 mbar (avec une incertitude de ± 0.13 mbar).

▪ Taux de rétention de la phase liquide :

Diverses techniques sont décrites dans la littérature pour mesurer le taux de rétention liquide. Parmi ces techniques, les plus utilisées sont les suivantes ^[1] :

- A. Mesure de la masse du réacteur en fonctionnement et soustraction à la masse du réacteur sec. Avec cette technique, seulement le taux de rétention total est déterminé.
- B. Fermeture simultanée de l'entrée et sortie du réacteur suivi d'une vidange du réacteur. En connaissant le volume de liquide piégé dans le réacteur, il est possible de calculer le taux de rétention dynamique. Le taux de rétention statique peut être aussi déterminé en pesant le réacteur sec et après vidange complète.
- C. Mesure de la distribution des temps de séjour de la phase liquide : le taux de rétention total peut être calculé à partir de la courbe de distribution des temps de séjour. La queue de cette courbe permet, en outre, de déterminer le volume de liquide statique.
- D. Mesure de l'atténuation d'un rayonnement électromagnétique au travers du réacteur. À partir de cette mesure et connaissant l'atténuation quand le réacteur est à sec, le taux de rétention total peut être déterminé.

La technique B est réalisée sous des conditions statiques alors que, les techniques A, C et D sont effectuées pendant le fonctionnement du réacteur. La technique C est la plus difficile à appliquer avec des particules poreuses, qui retiennent du liquide dans leurs pores. La même difficulté s'applique à la technique B, laquelle est sensible au temps d'égouttage ^[1] et est difficilement applicable aux réacteurs horizontaux. La technique D est, généralement, utilisée pour des mesures locales mais peut être aussi appliquée à l'ensemble du lit. L'exposition aux rayons électromagnétiques peut s'effectuer dans les réacteurs sous pression mais, pour des réacteurs de faible diamètre, à cause de l'épaisseur des parois, le contraste des mesures du flux photonique peut devenir faible et donc, la précision de la mesure diminue. En présence de particules non poreuses, la technique C reste précise, en utilisant un modèle d'écoulement adapté, et est la plus simple à mettre en œuvre dans des réacteurs verticaux et horizontaux et est la moins coûteuse. Elle sera donc retenue pour l'étude hydrodynamique du réacteur "filaire".

▪ Dispersion axiale :

La dispersion axiale de la phase liquide est obtenue à partir des mesures de distribution des temps de séjour. Le principe général consiste à l'injection d'un traceur à l'entrée du réacteur et à la mesure de la concentration de ce traceur à la sortie du réacteur en fonction du temps. Le choix du traceur est très important. Celui-ci ne doit pas changer le comportement hydrodynamique du système, être non-réactif, ne pas s'adsorber sur le catalyseur, non volatil et stable dans les conditions opératoires du système. L'injection du traceur peut se faire en injectant un pulse du type Dirac ou un échelon de concentration. La détection du traceur varie selon le type de traceur utilisé. Les techniques les plus utilisées sont les suivantes ^[1]:

A. Conductimétrie :

Dans cette technique, la concentration du traceur utilisé est mesurée par conductimétrie de la phase liquide du système. Les variations de conductivités peuvent être provoquées par un électrolyte minéral (par exemple, NaCl, KCl). C'est une technique simple, rapide et facile à appliquer mais est essentiellement applicable aux milieux aqueux ou conducteurs.

B. Réfractométrie :

La réfractométrie consiste à utiliser la modification de l'indice de réfraction provoquée par le traceur quand il est mélangé avec le liquide. Le traceur choisi doit avoir un indice de réfraction assez différent de celui du liquide présent dans le système. Pour appliquer cette technique, la phase liquide doit être propre et transparente. De plus, l'indice de réfraction du liquide principal ne doit pas évoluer en fonction du temps ou de réactions chimiques qui modifieraient la composition du milieu.

C. Mesure en présence d'un traceur radioactif :

Cette méthode consiste à injecter un traceur radioactif dans le système et à mesurer l'intensité du rayonnement émis par le liquide. L'acquisition des informations simultanées en plusieurs points est facile et il est possible d'identifier la position précise de zones singulières comme les zones mortes, les courts-circuits, etc. Néanmoins, il s'agit d'une technique lourde, avec des nombreuses contraintes au niveau sécurité pendant le stockage, le transport et la manipulation du traceur et difficile à mettre en œuvre à l'IFP Energies Nouvelles, en dehors de campagnes très ciblées de courtes durées.

D. Mesure en présence d'un traceur coloré :

Le principe de l'emploi des traceurs colorés, pour déterminer la distribution des temps de séjour, est identique à celui de la méthode de réfractométrie. Cette mesure peut être qualitative ou quantitative. En effet, après l'injection du traceur, si les parois du système à étudier sont

transparentes, il est possible d'observer le cheminement du liquide coloré (mesure qualitative) et de l'enregistrer sous la forme de vidéos qui peuvent être postérieurement exploités par analyse d'image (mesure quantitative). La concentration du colorant à l'entrée et à la sortie du système peut être aussi détectée et enregistrée en continu avec un détecteur spécifique (mesure quantitative).

La méthode retenue pour la détermination des distributions des temps de séjour est la réfractométrie car cette méthode présente beaucoup moins de contraintes au niveau sécurité à l'inverse de l'utilisation des traceurs radioactifs, en permettant une mesure quantitative de la concentration et en ligne. La méthode de conductimètre n'as pas été retenue car elle est surtout applicable à des systèmes aqueux. En plus, la fréquence maximale d'acquisition de ce type de sondes (environ 1 Hz) est beaucoup plus faible que celle des sondes utilisées dans la méthode de réfractométrie (20Hz). La mesure des distributions de temps de séjour par traceur coloré est aussi une technique adaptée au système à étudier, mais elle n'a pas été retenue en raison de la non disponibilité du matériel de détection.

La distribution des temps de séjour sera déterminée en suivant les profils de concentration d'un traceur à l'entrée et à la sortie du réacteur, rempli avec des billes de verre, à l'aide de 2 sondes optiques FISO[®] disposées dans l'écoulement dans les lignes d'entrée et de sortie du réacteur. L'isohexadecane a été choisi comme traceur car il a un indice de réfraction différent de celui du n-heptane. L'indice de réfraction est converti en fraction massique de traceur en utilisant une courbe d'étalonnage. Le traceur est injecté dans le liquide, sur la forme d'un pulse, quand l'opération du réacteur est stable.

▪ **Vitesse et longueur des bulles de gaz :**

La longueur et les vitesses des bulles seront mesurées avec deux sondes optiques (Photonetics[®]) qui détectent le changement de réflexion d'une onde lumineuse au niveau d'un prisme à la traversée des bulles et dont la fréquence maximale d'acquisition des données est d'environ 10 kHz. Il faut remarquer que les sondes FISO[®], utilisées pour les mesures des distributions des temps de séjour, n'ont pas été retenues car ce type de sondes a un temps de réponse trop élevé pour les mesures souhaitées et une bonne détection des bulles de gaz implique le remplissage de la cavité où le prisme se situe avec du liquide, entre chaque deux bulles.

Les deux sondes Photonetics[®] seront placées dans le canal et seront distantes de quelques centimètres pour permettre de déduire la vitesse de passage et la longueur des bulles.

II.2.3 Étude des phénomènes de transfert de matière

II.2.3.1 Paramètres d'étude

Le deuxième objectif de cette thèse est la caractérisation des transferts de matière gaz/liquide et liquide/solide. Cette étape consiste à mesurer les coefficients de transfert de matière gaz/liquide ($k_{L,a}$) et liquide/solide ($k_{L,S}$). À partir de ces données, des lois, du type corrélations ou modèle physique, seront à établir en fonction des paramètres hydrodynamiques, des propriétés physico-chimiques (densités, viscosités et coefficients de diffusion moléculaire) et des conditions opératoires (débits de liquide et de gaz, diamètre des particules, etc.). Cette étude sera divisée en deux parties : l'étude du transfert de matière liquide/solide, suivie par l'étude du transfert de matière gaz/liquide.

II.2.3.2 Techniques de mesure du coefficient de transfert de matière liquide/ solide, $k_{L,S}$

Le coefficient de transfert de matière liquide/solide est habituellement mesuré par une des deux techniques suivantes :

A. Dissolution d'un solide :

Dans cette technique, un solide peu soluble sous forme de particules est arrangé dans un lit fixe. Ce solide va se dissoudre lentement dans un liquide qui circule dans le réacteur et la concentration en solide dissous est mesurée à la sortie du réacteur au cours du temps. Cette concentration peut, par exemple, être mesurée par spectrométrie d'absorption U.V. Les solides les plus souvent utilisés sont l'acide benzoïque (Specchia et coll.- 1978 ^[2], Hirose et coll.- 1976^[3]), le naphthalène (Lakota et Levec- 1990 ^[4], Goto et coll.- 1975 ^[5]) et le β -naphthol (Mitrovic- 2001 ^[6], Baussaron – 2005 ^[7]). Le coefficient de transfert de matière liquide/solide, $k_{L,S}$, est déterminé à partir du bilan de matière au solide dissous dans le liquide, en supposant un modèle d'écoulement.

B. Méthode électrochimique :

Cette technique consiste à mettre en œuvre, dans le réacteur, une réaction électrochimique réalisée à la surface d'une électrode représentative d'un grain de catalyseur. Cette électrode sera une particule sphérique ou cylindrique recouverte d'un métal comme par exemple, le nickel, le platine ou l'argent, et sera placée au sein d'un lit de particules inertes. Dans cette technique, une différence de potentiel est imposée entre l'électrode de travail (particule de métal) et l'électrode de référence et l'intensité du courant limite est mesurée. Ce paramètre est une mesure directe du flux diffusif. ^[7] Les solutions électrolytes les plus utilisées sont des solutions aqueuses de ferrocyanure de potassium et des solutions de ferricyanure de potassium dans la soude. ^[1]

Chapitre II. OBJECTIFS ET DÉMARCHE

Dans le Tableau II-4 , une comparaison, entre les deux techniques décrites pour la mesure du coefficient de transfert de matière liquide/solide, est présentée.

Tableau II-4 : Comparaison entre les deux techniques les plus fréquemment utilisées pour la mesure du transfert de matière liquide/solide.^[7]

	Gamme opératoire (liquide, solide)	Facilité de mise en œuvre	Mesure représentative de l'ensemble du lit	Mesure locale
Dissolution d'un solide	+	++ (fabrication : -)	+	-
Méthode Électrochimique	--	+	-	+

Remarque : Les symboles (+) représentent les points avantageux de l'application de la méthode et les symboles (-) l'inverse. Le nombre de symboles indique l'importance de l'avantage ou désavantage.

La méthode de dissolution d'un solide présente une plus grande liberté par rapport à la nature des espèces utilisées (liquides et solides) et le coefficient de transfert mesuré est global, i.e., représentatif de l'ensemble du lit. La principale difficulté de cette technique est la fabrication des grains de solide à dissoudre. Dans la méthode électrochimique, le coefficient de transfert est représentatif de ce qui se passe au niveau local autour de l'électrode mais pas forcément au niveau de l'ensemble du lit de catalyseur. En plus, les électrodes doivent être nettoyées et polies fréquemment pour limiter les perturbations dues à la présence d'impuretés dans la phase liquide. Enfin, cette technique est limitée à la mise en œuvre des solutions électrolytiques de type aqueuses.

La méthode retenue pour la suite de cette étude est la dissolution d'un solide, parce que la mesure est globale et donne de la liberté quant au choix des fluides (possibilité d'utiliser des produits organiques). Pour appliquer cette méthode, il faut choisir un solide. Comme le liquide à utiliser sera le n-heptane (cf. II.2.2.1), le solide le plus adapté est, d'après les travaux de Baussaron (2005)^[7], le β -naphthol. La mise en forme de ce produit a représenté un travail important.

II.2.3.3 Techniques de mesure du coefficient volumique de transfert de matière gaz/liquide, $k_L a$

Pour la détermination du coefficient de transfert de matière gaz/liquide, $k_L a$, les techniques les plus fréquemment appliquées sont les suivantes :

A. Absorption physique :

Cette technique consiste à faire circuler un flux de gaz soluble dans un liquide et à mesurer la concentration de gaz dissous au cours du temps. Le produit $k_L a$ est calculé à partir du bilan de matière de la phase liquide, en supposant que chacune des phases fluides a une composition uniforme. Divers systèmes ont été utilisés en milieu aqueux ou organique, comme par exemple :

O₂, NH₃ ou CO₂ dans l'eau (Hoffman et coll. – 2007^[8], Pitault et coll. – 2005^[9]) ; CH₄ dans l'hexane (Chang et coll. – 1991^[10]) ; H₂ dans le méthyl-cyclohexane (Meille et coll. – 2004^[11]). L'absorption physique est une méthode simple à appliquer mais la mesure de la concentration de gaz dissous dans le liquide peut être difficile et doit s'effectuer au plus près de la sortie du réacteur pour limiter le transfert de matière dans le séparateur gaz/liquide et dans les lignes entre la sortie et le détecteur.

B. Absorption avec réaction chimique :

L'absorption réactive est divisée en deux étapes : l'absorption du gaz dans la phase liquide et la réaction entre le gaz dissous et un réactif présent dans la phase liquide. La vitesse de réaction doit être limitée par la diffusion du gaz dans le liquide et la cinétique intrinsèque doit être connue pour définir les conditions dans lesquelles la vitesse de réaction sera infiniment plus rapide que celle du transfert de matière gaz/liquide. Quand cette technique est appliquée à des systèmes triphasiques où la réaction s'effectue dans la phase liquide contenue dans un catalyseur solide, le coefficient de transfert obtenu est une mesure de la somme des transferts de matière gaz/liquide et liquide/solide. Plusieurs réactions ont été utilisées, comme par exemple, l'oxydation du sulfite de sodium par l'oxygène (Maldonado et coll.- 2008^[12], Chaudhari et coll. – 1987^[13]), la réaction du CO₂ avec une amine (Larachi et coll.- 1998^[14], Midoux et coll. - 1984^[15]), l'hydrogénation du 1,5,9- cyclodecatriène (Stüber et coll. - 1996^[16]) et l'hydrogénation de l'alpha- méthyl styrène (Meille et coll. - 2004^[11]).

Dans cette étude, les deux voies ont été initialement envisagées. Concernant l'absorption physique, une étude de faisabilité a été réalisée pour vérifier si, dans les conditions opératoires souhaitées (débits des deux phases fluides), la concentration du composé gazeux dissous dans le liquide à la sortie du réacteur est suffisamment inférieure à la valeur à la saturation, pour pouvoir en déduire avec une bonne précision le flux de transfert de matière. D'après les calculs réalisés avec des valeurs de $k_L a$ entre 0.1 et 1 s⁻¹ (valeurs fréquemment mesurées dans des micro- canaux)^[17-19], la mesure du coefficient de transfert gaz/liquide est possible seulement dans la gamme de débit haute (débit de liquide ≥ 3 L/h) et en utilisant un canal de très faible longueur (longueur ≤ 3 cm). Une autre difficulté est la maîtrise du transfert de matière dans les lignes d'alimentation après le mélange du gaz et du liquide, en amont du réacteur. Pour ces raisons, la méthode d'absorption physique n'est pas retenue.

Le transfert de matière gaz/liquide sera caractérisé en utilisant la méthode d'absorption avec réaction chimique. La réaction chimique choisie est l'hydrogénation de l'alpha- méthyl styrène qui est une réaction très rapide dont la cinétique intrinsèque a été déterminée au Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques^[11, 20]. Les particules catalytiques utilisées dans cette étude seront des sphères d'alumine avec du palladium imprégné sur une couche périphérique d'épaisseur de 150 μm (catalyseur

en croute). Les coefficients de transfert obtenus par cette technique seront globaux, i.e., correspondront à la somme des coefficients de transfert de matière liquide/solide et gaz/liquide. Ce type de mesure est aussi intéressant pour connaître la gamme des conditions opératoires où le réacteur filaire pourra être utilisé pour faire des études cinétiques. Le coefficient de transfert de matière gaz/liquide, $k_{L,a}$, sera calculé à partir de la somme des résistances aux transferts de matière externes et des valeurs du coefficient de transfert de matière liquide/solide mesurées par ailleurs.

II.2.4 Validation du concept de réacteur "filaire"

Le troisième objectif de la thèse est la validation des modèles et/ou corrélations obtenues dans l'étude des phénomènes de transfert de matière en conditions réactionnelles et la validation du concept de réacteur "filaire". Pour cette validation, les performances du réacteur calculées à partir des corrélations de transfert de matière développées et de la cinétique de la réaction sont à comparer avec les mesures expérimentales sur une réaction catalytique rapide modèle.

La réaction modèle choisie est l'hydrogénation de l'alpha – méthyl styrène en présence de toluène, pour être représentatif des compétitions d'adsorption qui existent dans les tests de catalyseurs d'hydrogénation d'essences de pyrolyse. La présence de toluène ralentit la cinétique et permet d'utiliser les mêmes réactifs que pour l'étude de transfert de matière. La cinétique intrinsèque sera déterminée dans un réacteur du type cuve agitée fermée. Les données expérimentales permettront de valider les corrélations de transfert de matière et le concept de réacteur "filaire".

À titre de comparaison, la même réaction modèle sera mise en œuvre dans un réacteur agité avec panier catalytique. Les résultats expérimentaux seront comparés à ceux obtenus dans le réacteur "filaire".

II.3. Synthèse de la démarche

Une nouvelle géométrie de réacteur a été développée pour réaliser des études cinétiques : le réacteur "filaire". De par ses caractéristiques géométriques et le type d'écoulement gaz/liquide, ce nouveau concept de réacteur apparaît très intéressant pour effectuer des tests catalytiques, surtout dans le cas des réactions très rapides et exothermiques, comme par exemple les hydrogénations. L'utilisation de cette géométrie de réacteur en écoulement gaz/liquide/solide n'avait pas fait l'objet d'études concernant sa caractérisation lorsque cette thèse a été proposée.^[21, 22]

Le principal objectif de cette thèse est la caractérisation de ce nouveau concept de réacteur pour quantifier les performances au niveau de l'intensification des phénomènes de transport et pour fournir des éléments permettant la définition des limites d'utilisation de ce réacteur. Cette caractérisation est divisée en trois parties :

- étude de l'hydrodynamique ;
- étude des phénomènes de transfert de matière gaz/ liquide et liquide/ solide ;
- validation du concept de réacteur "filaire".

Dans ce chapitre, les conditions opératoires qui seront utilisées dans la suite de ce travail ont été définies. Celles-ci ont comme base les conditions de fonctionnement des réacteurs pilotes conventionnels à lit fixe opérant avec les principales applications du réacteur "filaire" à l'IFP Energies Nouvelles, i.e., les réactions d'hydrogénation. Les débits de liquide et de gaz varieront entre 0.02 et 3 L/h et 0.1 et 50 L/h, respectivement, pour représenter des vitesses superficielles comprises entre 0.34 et 52.1 mm/s pour la phase liquide et entre 1.74 et 520.8 mm/s pour la phase gaz.

Les principaux paramètres d'étude et les méthodes de mesures retenues ont été présentés. Durant l'étude de l'hydrodynamique, les régimes d'écoulement seront identifiés par observation directe avec l'enregistrement des vidéos et par l'étude de l'évolution de la perte de pression totale et du taux de rétention de la phase liquide. Ce dernier paramètre, comme la dispersion axiale de la phase liquide, sera déterminé à partir de l'analyse des distributions des temps de séjour qui seront mesurées par réfractométrie. La vitesse et longueur des bulles de gaz et des segments de liquide seront déterminées à l'aide des sondes optiques.

L'étude du transfert de matière a été divisée en deux parties : l'étude du transfert de matière liquide/solide et l'étude du transfert de matière gaz/ liquide. La méthode retenue pour mesurer le coefficient de transfert de matière liquide/ solide est la dissolution d'un solide (β – naphtol). En ce qui concerne le transfert de matière gaz/ liquide, une étude de faisabilité a montré l'impossibilité d'appliquer la

Chapitre II. OBJECTIFS ET DÉMARCHE

méthode d'absorption physique, du coup l'absorption avec réaction chimique a été retenue. Il faut noter que, avec cette méthode, le coefficient de transfert de matière mesuré est globale, i.e., représentatif du transfert gaz/ liquide et liquide/ solide.

Le troisième objectif de la thèse sera la validation du concept de réacteur "filaire". Dans cette étape, la réaction d'hydrogénation de l'alpha – méthyl styrène avec du toluène sera mise en œuvre dans le réacteur "filaire" et les résultats interprétés à l'aide des lois obtenues au cours de la thèse pour le calcul des coefficients de transfert de matière et de la loi cinétique de la réaction modèle qui sera préalablement déterminée dans un réacteur batch. Les performances du réacteur "filaire" seront ensuite comparées à celles obtenues dans un réacteur agité avec panier catalytique.

II.4. Références Bibliographiques

- [1] EUZEN J.P., TRAMBOUZE P. et WAUQUIER J.P., *Techniques expérimentales*, in *Méthodologie pour l'Extrapolation des Procédés Chimiques*, éditions Technip, Paris, 1993, p. 55-167.
- [2] SPECCHIA V., BALDI G. et GIANETTO A., Solid-Liquid Mass Transfer in Concurrent Two-Phase Flow through Packed Beds, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1978, **17**, n°3, pp.362-367
- [3] HIROSE T., MORI Y. et SATO Y., Liquid-to-Particle Mass Transfer in Fixed Bed Reactor with Cocurrent Gas-Liquid Downflow, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1976, **9**, n°3, pp.220-225
- [4] LAKOTA A., LEVEC J., Solid-Liquid Mass Transfer in Packed Beds with Cocurrent Downward Two-Phase Flow, *AIChE Journal*, 1990, **36**, n°9, pp.1444-1448
- [5] GOTO S., LEVEC J. et SMITH J.M., Mass Transfer in Packed Beds with Two-Phase Flow, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1975, **14**, n°14, pp.473-478
- [6] MITROVIC M. *Réacteur Triphasique d'Investigation Cinétique*, Université Claude Bernard Lyon1,2001.
- [7] BAUSSARON L. *Etude du Mouillage Partiel et du Transfert de Matière Liquide-solide en Réacteur à Lit Fixe Arrosé*, Doctorat : Institute National Polytechnique de Toulouse, 2005.
- [8] HOFFMANN A., MACKOWIAK J.F., GORAK A., HAAS M., LÖNING J.-M., RUNOWSKI T. et HALLENBERGER K., Standardization of Mass Transfer Measurements: A Basis for the Description of Absorption Processes, *Chemical Engineering Research and Design:Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 2007, **85**, n°A1, pp.40-49
- [9] PITAULT I., FONGARLAND P., KOEPKE D., MITROVIC M., RONZE D. et FORISSIER M., Gas-Liquid and Liquid-Solid Mass Transfers in two Types of Stationary Catalytic Basket Laboratory Reactor, *Chemical Engineering Science*, 2005, **60**, n°22, pp.6240-6253
- [10] CHANG M.-Y., MORSI B.I., Mass Transfer Characteristics of Gases in Aqueous and Organic Liquids at Elevated Pressures and Temperatures in Agitated Reactors, *Chemical Engineering Science*, 1991, **46**, n°10, pp.2639-2650
- [11] MEILLE V., PESTRE N., FONGARLAND P. et DE BELLEFON C., Gas/Liquid Mass Transfer in Small Laboratory Batch Reactors : Comparison of Methods, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, **43**, n°4, pp.924-927
- [12] MALDONADO J., BASTOUL D., BAIG S., ROUSTAN M. et HÉBRARD G., Effect of Solid Characteristics on Hydrodynamic and Mass Transfer in a Fixed Bed Reactor Operating in Co-Current Gas-Liquid Upflow, *Chemical Engineering and Processing*, 2008, **47**, n°8, pp.1190-1200
- [13] CHAUDHARI R.V., GHOLAP R.V., EMIG G. et HOFFMANN A., Gas-Liquid Mass Transfer in "Dead-End" Autoclave Reactors, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1987, **65**, n°pp.744-751

- [14] LARACHI F., CASSANELLO M.C. et LAURENT A., Gas-Liquid Interfacial Mass Transfer in Trickle-Bed Reactors at Elevated Pressures, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, **37**, n°3, pp.718-733
- [15] MIDOUX N., MORSI B.I., PURWASASMITA M., LAURENT A. et CHARPENTIER J.C., Interfacial Area and Liquid Side Mass Transfer Coefficient in Trickle Bed Reactors Operating with Organic Liquids, *Chemical Engineering Science*, 1984, **39**, n°5, pp.791-794
- [16] STÜBER F., WILHEM A.M. et DELMAS H., Modelling of Three Phase Catalytic Upflow Reactor : A Significant Chemical Determination of Liquid-Solid and Gas-Liquid Mass Transfer Coefficients, *Chemical Engineering Science*, 1996, **51**, n°10, pp.2161-2167
- [17] KREUTZER M.T., DU P., HEISZWOLF J.J., KAPTEIJN F. et MOULIJN J.A., Mass Transfer Characteristics of Three-Phase Monolith Reactors, *Chemical Engineering Science*, 2001, **56**, n°21-22, pp.6015-6023
- [18] VANDU C.O., LIU H. et KRISHNA R., Mass Transfer from Taylor Bubbles Rising in Single Capillaires, *Chemical Engineering Science*, 2005, **60**, n°22, pp.6430-6437
- [19] YUE J., CHEN G., YUAN Q., LUO L. et GONTHIER Y., Hydrodynamics and Mass Transfer Characteristics in Gas-Liquid Flow Through a Rectangular Microchannel, *Chemical Engineering Science*, 2007, **62**, n°7, pp.2096-2108
- [20] MEILLE V., DE BELLEFON C. et SCHWEICH D., Kinetics of alpha-Methylstyrene Hydrogenation on Pd/Al₂O₃, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, **41**, n°7, pp.1711-1715
- [21] KALLINIKOS L.E., PAPAYANNAKOS N.G., Operation of a Miniscale String Bed Reactor in Spiral Form at Hydrotreatment Conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, **46**, n°17, pp.5531-5535
- [22] KALLINIKOS L.E., PAPAYANNAKOS N.G., Fluid Dynamic Characteristics of a Structured Bed Spiral Mini-Reactor, *Chemical Engineering Science*, 2007, **62**, n°21, pp.5979-5988

SOMMAIRE

CHAPITRE III. ÉTUDE DE L'HYDRODYNAMIQUE	91
III.1. ANALYSE PHYSIQUE DU SYSTEME	91
III.2. PARAMETRES D'ETUDE ET OUTIL EXPERIMENTAL	93
III.3. SYSTEMES DE MELANGE GAZ/ LIQUIDE	95
III.4. ORGANISATION DES PARTICULES DANS LES CANAUX	98
III.5. REGIMES D'ECOULEMENT	100
III.5.1 CANAL RECTILIGNE	100
III.5.2 CANAL EN SERPENTIN	101
III.6. MOUILLAGE	102
III.7. VITESSE ET LONGUEUR DES BULLES	104
III.8. DISTRIBUTION DES TEMPS DE SEJOUR	109
III.8.1 ÉCOULEMENT MONOPHASIQUE LIQUIDE	109
III.8.2 ÉCOULEMENT DIPHASIQUE	116
III.9. PERTE DE PRESSION	136
III.9.1 ÉCOULEMENT MONOPHASIQUE LIQUIDE	136
III.9.2 ÉCOULEMENT DIPHASIQUE	140
III.10. CONCLUSIONS	149
III.11. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	152

Chapitre III. ÉTUDE DE L'HYDRODYNAMIQUE

Ce chapitre est consacré à la caractérisation de l'hydrodynamique de l'écoulement gaz/liquide dans un réacteur du type "filaire". La présente étude comprend l'identification des régimes d'écoulement, la détermination de la perte de pression, des tailles caractéristiques des bulles de gaz, de la dispersion axiale et du taux de rétention de la phase liquide. Tous ces phénomènes seront mesurés, en absence de réaction, en écoulement monophasique liquide et diphasique par les techniques de mesure définies dans le Chapitre II (cf. § II.2.2.1). Le mouillage sera aussi étudié mais uniquement au niveau qualitatif. Dans un premier temps, les paramètres d'étude et l'outil expérimental utilisé seront décrits. Ensuite, les résultats expérimentaux seront présentés et discutés ainsi que la modélisation associée, phénomène par phénomène.

III.1. Analyse physique du système

Pour mieux comprendre les forces en jeu dans les systèmes à étudier (heptane/azote et eau/azote), les différents nombres adimensionnels ont été calculés dans la gamme de vitesses des deux phases fluides de cette étude (Tableau III-1). Il faut remarquer qu'il est courant d'utiliser les nombres adimensionnels pour comparer les effets des différents phénomènes physiques et que sa définition est normalement basée dans le rapport entre les temps caractéristiques des phénomènes associés.

Tableau III-1 : Nombres adimensionnels caractéristiques des systèmes étudiés (heptane/azote et eau/azote).

u_{Ls} (mm/s)	0.34 à 52.1	
u_{Gs} (mm/s)	1.74 à 521	
Système	Heptane/Azote	Eau/Azote
nombre de Reynolds liquide $Re_L = \frac{u_{Ls} \cdot \rho_L \cdot d_p}{\mu_L} \rightarrow \frac{\text{Forces d'inertie}}{\text{Forces de viscosité}}$	1.2 à 357	0.7 à 208
nombre de Reynolds gaz, Re_G	0.2 à 133	
nombre Capillaire $Ca = \frac{u_{Ls} \cdot \mu_L}{\sigma_L} \rightarrow \frac{\text{Forces de viscosité}}{\text{Forces de capillarité}}$	4.5×10^{-5} à 0.02	3.4×10^{-5} à 0.01
nombre de Weber liquide $We_L = \frac{\rho_L u_{Ls}^2 \cdot d_p}{\sigma_L} \rightarrow \frac{\text{Forces d'inertie}}{\text{Forces de capillarité}}$	8.0×10^{-6} à 0.35	3.3×10^{-6} à 0.15
nombre de Bond $Bo = \frac{(\rho_L - \rho_G) \cdot g \cdot d_p^2}{\sigma_L} \rightarrow \frac{\text{Forces de gravité}}{\text{Forces de capillarité}}$	1.3 à 5	0.5 à 2.2

En analysant la gamme des valeurs des nombres adimensionnels, on remarque que, dans cette étude et pour les deux systèmes à étudier, les forces capillaires ne sont pas négligeables. Dans la littérature ^[1],

Chapitre III. ÉTUDE DE L'HYDRODYNAMIQUE

il a été vérifié que, dans des réacteurs pilote à lit fixe, la transition entre un écoulement capillaire et un écoulement contrôlé par les phénomènes d'inertie et de viscosité a lieu à des nombres Capillaire autour de 1×10^{-4} . La gamme du nombre Capillaire présentée dans le Tableau III-1 est située autour de cette valeur, ce qui indique que, probablement, la présente étude est réalisée à la transition entre ces forces et donc, les phénomènes de viscosité, d'inertie et de capillarité ont simultanément un impact sur le comportement hydrodynamique du réacteur "filaire" de cette étude.

Le nombre de Reynolds balaie une large gamme. L'écoulement est laminaire à basse vitesse et probablement proche de la transition à haute vitesse. Les valeurs du nombre de Bond indiquent que les forces de gravité sont du même ordre de grandeur que les tensions superficielles impliquant que ce système est à la frontière entre les macro-écoulements gouvernés par la gravité et l'inertie et les micro-écoulements gouvernés par la viscosité et la capillarité.

III.2. Paramètres d'étude et outil expérimental

L'étude de l'hydrodynamique a été réalisée dans deux canaux horizontaux de parois transparentes (PMMA), de section carré de $4 \times 4 \text{ mm}^2$ et avec une longueur égale à 1 m (Figure III-1- *a*) et 1.5 m (Figure III-1- *b*). La différence entre ces deux canaux est l'existence des virages dans le canal le plus long. Les deux maquettes ont été mises dans la position horizontale car, c'est la configuration la plus adaptée pour avoir un réacteur long, le plus compact possible avec le même régime d'écoulement. Une section carrée a été choisie car elle est la plus adaptée à la réalisation des tests avec des particules sphériques, en respectant la définition du concept de réacteur "filaire".

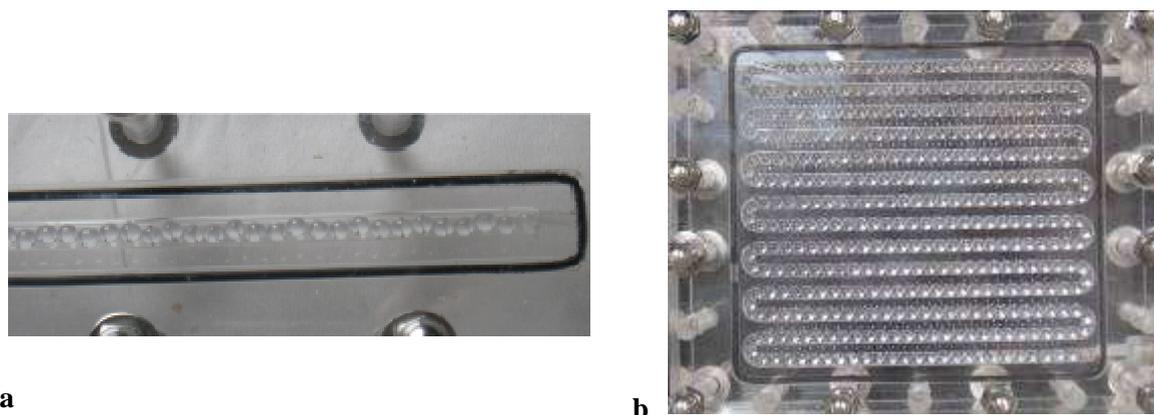


Figure III-1 : Photographies des canaux utilisés pour l'étude de l'hydrodynamique, remplis avec des billes de verre de diamètre égal à 4 mm.

Dans la suite de cette étude, les maquettes présentées dans la Figure III-1 – *a* et dans la Figure III-1– *b* seront cités comme canal **R** (canal rectiligne) et **V** (canal avec virages / en serpentin), respectivement. Le canal R a été majoritairement utilisé pour l'étude hydrodynamique. Le canal V reproduit la géométrie du réacteur utilisé pour les réactions catalytiques. Le chargement des deux maquettes n'est pas réalisé de la même manière. En effet, le canal rectiligne (R) est chargé verticalement, pour que lit soit le plus compact possible. Dans l'autre géométrie de canal, étant donné l'existence des virages, le chargement est réalisé par ouverture de la partie supérieure du canal. Par conséquent, dans ce canal, le chargement n'est pas au maximum de compacité sauf dans le cas où les particules ont le même diamètre que celui du canal.

Les fluides utilisés sont le n-heptane et l'azote. L'effet des propriétés du liquide a été étudié en réalisant quelques mesures des paramètres hydrodynamiques avec un système eau/azote. Les mesures sont effectuées avec des particules sphériques non poreuses de taille mono disperse (à l'exception des mesures de mouillage). L'effet du ratio d_p/d_R a été étudié en réalisant des essais avec des billes de verre de 2 (configurations R2 et V2), 3 (configurations R3 et V3) et 4 mm (configurations R4 et V4).

Chapitre III. ÉTUDE DE L'HYDRODYNAMIQUE

Dans les essais de colorimétrie, le diamètre des particules d'alumine utilisées varie entre 2.83 et 3.15 mm.

Les gammes de débits et de vitesses superficielles des deux phases fluides utilisées dans cette étude sont rappelées dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Gamme de débits et de vitesses superficielles de liquide et de gaz utilisée dans l'étude de l'hydrodynamique.

Débit de liquide (L/h)	0.02 – 3
Vitesse superficielle du liquide (mm/s)	0.34 – 52.1
Débit de gaz (NL/h)	0.1 – 30
Vitesse superficielle du gaz (mm/s)	1.74 – 521

Les deux maquettes ont été intégrées dans une unité existante à l'IFP Énergies Nouvelles dont le schéma actuel, avec le canal R, est présenté dans la Figure III-2.

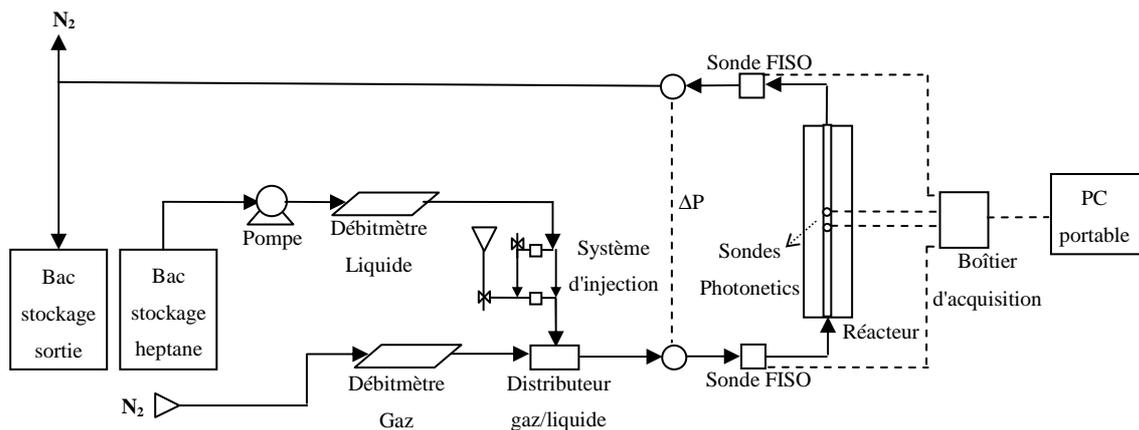


Figure III-2 : Schéma de l'unité (U511) utilisé pour l'étude de l'hydrodynamique.

Dans le schéma présenté, les sondes FISO® et Photonetics® ont été utilisées pour réaliser des mesures de distributions de temps de séjour (D.T.S.) et des longueurs des bulles de gaz, respectivement.

L'effet du mélangeur gaz/liquide est analysé au début de l'étude de l'hydrodynamique. L'objectif de cette étude préliminaire est de vérifier si le système de mélange gaz/ liquide a une influence sur les paramètres hydrodynamiques et de choisir l'injecteur donnant accès à des résultats reproductibles, si une sensibilité à l'injecteur est observée. Dans ce travail de thèse, le distributeur gaz/liquide n'est pas un paramètre d'étude.

III.3. Systèmes de mélange gaz/liquide

Une étude sur les systèmes de mélange gaz/liquide a été réalisée pour vérifier si le système de mélange a une influence sur les paramètres hydrodynamiques. Pendant cette étude, le réacteur était rempli avec des billes de verre de 3 mm de diamètre et les paramètres hydrodynamiques (perte de pression, nombre de Peclet, taux de rétention liquide et longueur des bulles) ont été mesurés pour plusieurs conditions opératoires avec de l'heptane et de l'azote, dans deux systèmes de mélange gaz/liquide : un μ -mélangeur (Figure III-3 - *a*) et un coaxial (Figure III-3 - *b*). Le μ - mélangeur testé est un système fabriqué par IMM[®] qui consiste dans une cavité avec un micro – canal en serpentin pour chaque fluide et avec une fente de 50 μ m en haut de ces micro-canaux. Les deux fluides sont alimentés en contre-courant dans les micro-canaux et ensuite, le mélange gaz/liquide passe à travers la fente, de manière à maintenir une certaine perte de pression entre l'entrée et la sortie du μ - mélangeur.



Figure III-3 : Représentation schématique des deux systèmes de mélange gaz (G)/liquide (L) étudiés : *a* - μ -mélangeur ; *b* – coaxial.

Dans la Figure III-4 un exemple de l'écoulement gaz/liquide immédiatement à la sortie de chaque distributeur gaz/liquide est illustré.

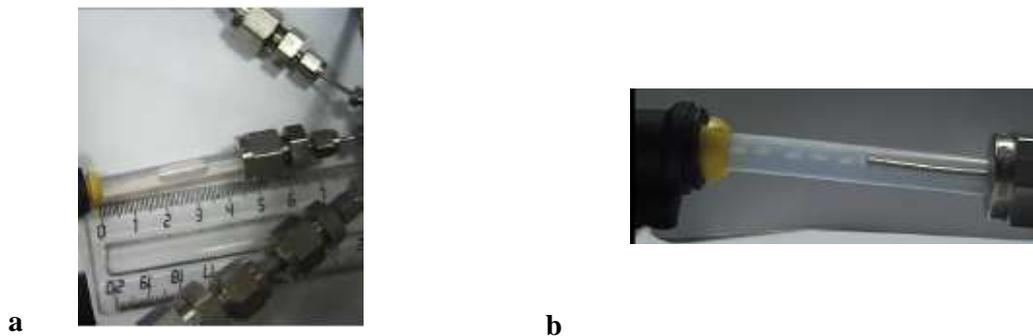


Figure III-4 : Photographies de l'écoulement gaz/liquide à la sortie des deux systèmes de mélange testés, pour une vitesse de liquide de 6.9 mm/s et une vitesse de gaz de 17.4 mm/s : *a* – μ -mélangeur ; *b* – coaxial.

En comparant les deux écoulements à la sortie des systèmes de mélange, on observe une différence au niveau de la longueur des bulles (Figure III-4). Pour quantifier l'impact de cette différence, la longueur des bulles de gaz a été mesurée par analyse d'image, immédiatement à la sortie du distributeur gaz/liquide (Figure III-5- *a*) et au milieu de la longueur du réacteur, où l'écoulement est complètement établi (Figure III-5- *b*).

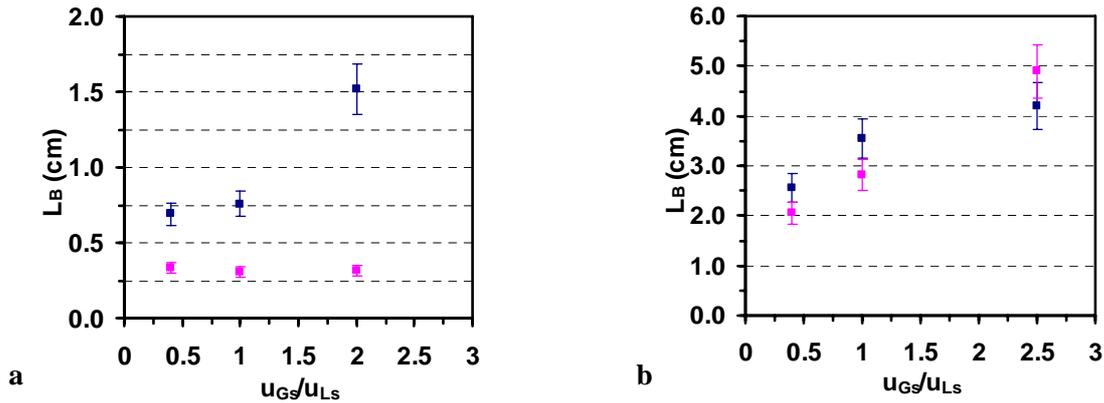


Figure III-5 : Longueur des bulles de gaz à la sortie du système de mélange gaz/liquide (a) et au milieu de la longueur du réacteur (b), en fonction du ratio u_{Gs}/u_{Ls} . Les symboles ■ et ■ représentent les résultats obtenus avec le μ -mélangeur et le coaxial, respectivement.

D'après les résultats présentés, les deux systèmes de mélange gaz/liquide forment des bulles avec des longueurs différentes (Figure III-5- a). Néanmoins, au milieu du réacteur (Figure III-5- b), la longueur des bulles de gaz avec les deux systèmes de mélange gaz/liquide est approximativement la même, ce qui implique que la longueur des bulles dans le réacteur n'est pas dépendante du système de mélange gaz/liquide situé à l'amont du réacteur via la coalescence des bulles dans les lignes avant le réacteur.

La perte de pression, le nombre de Peclet et le taux de rétention de la phase liquide dans le réacteur, ont été mesurés avec les deux distributeurs gaz/liquide. Les valeurs du nombre de Peclet issues d'un modèle piston-dispersion, qui sera détaillé dans le § III.8, sont identiques pour les deux systèmes d'injection et sont toujours supérieures à 40. En ce qui concerne les valeurs de la perte de pression et du taux de rétention de la phase liquide (Figure III-6), les deux systèmes conduisent à des valeurs identiques.

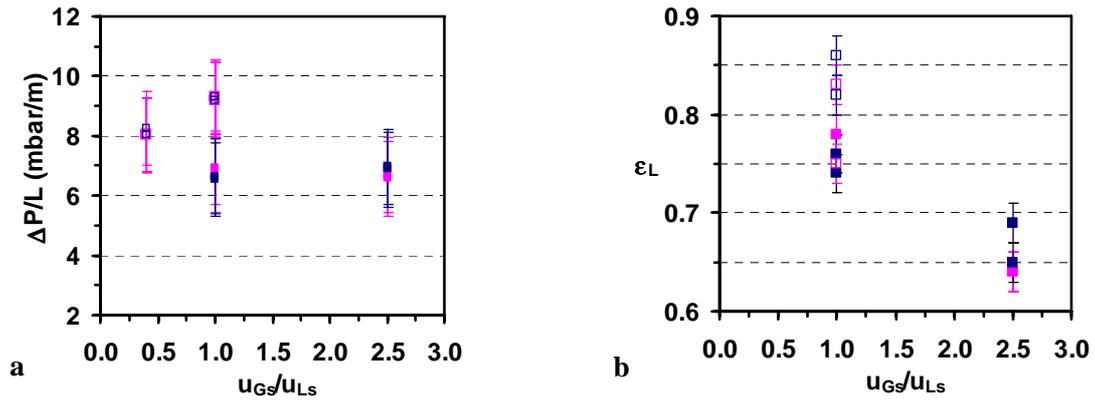


Figure III-6 : Perte de pression par longueur de réacteur (a) et taux de rétention de liquide (b), en fonction du ratio u_{Gs}/u_{Ls} , pour deux vitesses de liquide dans les deux systèmes de mélange gaz/ liquide: ■ et ● - $u_{Ls} = 6.9$ mm/s dans le μ -mélangeur et dans le coaxial, respectivement ; □ et ○ - $u_{Ls} = 17.4$ mm/s dans le μ -mélangeur et dans le coaxial, respectivement.

D'après les résultats présentés, on conclut que l'hydrodynamique dans le réacteur n'est pas affectée par le système de mélange gaz/liquide. Il faut aussi remarquer que la reproductibilité des deux systèmes de mélange a été confirmée en répétant deux fois chaque condition opératoire. Pour la suite de l'étude de l'hydrodynamique, le système coaxial est retenu car il est plus facile à opérer.

III.4. Organisation des particules dans les canaux

Dans la Figure III-7 et dans la Figure III-8 sont représentées, schématiquement, les dispositions des particules dans le canal (vue de côté et de face), dans les différentes configurations testées. Dans les configurations R2 et V2 ($d_p = 2 \text{ mm}$) (Figure III-7 et Figure III-8- a), les particules se disposent dans le canal d'une manière à peu près aléatoire mais tout en formant un système compact. Ce cas est, parmi toutes les configurations testées, le plus semblable à un lit fixe du fait de la plus grande tortuosité. La porosité dans la configuration R2 est égale à 0.48, alors que, dans la configuration V2, la porosité mesurée est de 0.54. Dans cette dernière configuration, les particules se réarrangent d'une manière assez compacte à la mise en route d'un écoulement mais quelques zones du canal, d'environ 1 cm de longueur, restent sans particules, ce qui augmente la valeur moyenne de la porosité dans le lit. L'arrangement des particules ne changera pas au cours des essais car les billes sont "bloquées" dans la structure qu'elles ont adoptée.

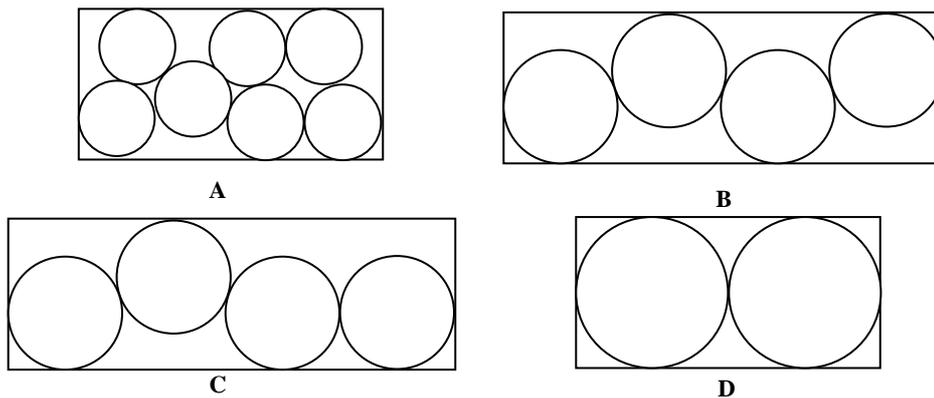


Figure III-7 : Représentation de la disposition des particules dans le canal (vue de côté) :
a – R2 et V2 ($d_p=2 \text{ mm}$) ; *b* et *c* – R3 et V3 ($d_p = 3 \text{ mm}$) ; *d* - HR3 ($d_p= 4\text{mm}$).

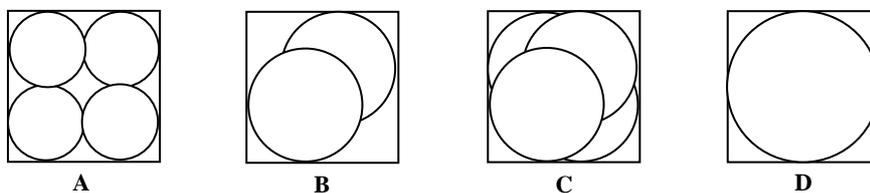


Figure III-8 : Représentation de la disposition des particules dans le canal (vue suivant la section) :
a – R2 et V2 ($d_p=2 \text{ mm}$) ; *b* et *c* – R3 et V3 ($d_p = 3 \text{ mm}$) ; *d* – R4 et V4 ($d_p= 4\text{mm}$).

Dans les configurations R3 et V3 ($d_p = 3 \text{ mm}$), la plupart des billes se disposent dans le canal comme dans le schéma *b* de la Figure III-7 et de la Figure III-8. Dans le lit de cette configuration, il y a aussi quelques billes qui sont alignées (Figure III-7 et Figure III-8 - *c*). Par conséquent, la porosité moyenne

dans la configuration R3 est supérieure à celle où la compacité des particules dans le lit est maximale (cf. Tableau III-3). Cette dernière a été calculée partir d'hypothèses géométriques théoriques. Dans la configuration V3, la porosité moyenne est encore plus grande car les particules sont presque toutes alignées dans la partie inférieure du canal, ce qui est une conséquence du fait que le chargement est réalisé dans l'horizontal, avec le couvercle ouvert.

En ce qui concerne les configurations R4 et V4 ($d_p = 4$ mm), les particules sont alignées (Figure III-7 et Figure III-8 - d) et donc, les porosités dans les deux géométries de canaux sont identiques.

Tableau III-3 : Conditions opératoires et caractéristiques géométriques des différentes configurations testées.

Configuration	R2	V2	R3	V3	R4	V4
d_p (mm)	2.0		3.0		4.0	
d_p/d_R	0.5		0.75		1.0	
S_p/V_R (m^2/m^3)	1560	1380	740	640	780	
Porosité mesurée (ϵ)	0.48	0.54	0.63	0.68	0.48	
Porosité calculée :						
Maximum de compacité	0.48		0.60		0.48	
Minimum de compacité (billes alignées)	0.87		0.71		0.48	

La comparaison entre la porosité du lit estimée à partir d'hypothèses géométriques théoriques et la porosité mesurée, indique que la disposition des billes dans le canal rectiligne, pour les trois configurations (R2, R3 et R4), est proche ou égale à une disposition où la compacité des billes est maximale. La compacité maximale est atteinte pour les billes de 2 mm et 4 mm, ce qui indique que, dans la configuration R2, la présence de quelques "défauts" dans la structure du lit a un faible impact sur la porosité globale. En ce qui concerne le canal avec virages, dans les configurations V2 et V3, comme le chargement est réalisé à l'horizontale et avec le couvercle ouvert, la porosité sera supérieure à celle dans le canal rectiligne, ce qui rend difficile l'analyse des résultats expérimentaux obtenus dans ces deux configurations et les conclusions sur l'impact de la géométrie du canal sur l'hydrodynamique.

III.5. Régimes d'écoulement

III.5.1 Canal rectiligne

Dans les configurations R2 ($d_p = 2$ mm) et R3 ($d_p = 3$ mm), le liquide circule dans la partie inférieure du canal et sous la forme d'un film dans les coins supérieurs et autour des particules. Dans la configuration R2, la phase gaz circule dans la partie supérieure et au centre du canal, autour des billes. En ce qui concerne la configuration R3 ($d_p = 3$ mm), le gaz circule préférentiellement en haut du canal sauf quand une particule bloque le passage. Dans cette situation, le gaz passe en-dessous et autour de l'obstacle et revient à la partie supérieure dès que possible.

Finalement, dans la configuration R4 ($d_p = 4$ mm), les fluides circulent seulement dans les coins et dans les espaces entre chaque deux billes. Le gaz circule dans les coins supérieurs du canal dans les deux côtés des billes. Le liquide est présent dans les coins du canal sous la forme d'un film.

Pour les trois cas étudiés (R2, R3 et R4), deux principaux régimes d'écoulement ont été identifiés. L'occurrence de ces régimes dépend plus du ratio entre les vitesses superficielles du gaz et du liquide, u_{Gs}/u_{Ls} , que des vitesses superficielles elles-mêmes, ce qui a été aussi observé dans l'étude de Kallinikos et Papayannakos (2007) ^[2], réalisée avec un réacteur du type "filaire". Pour des ratios u_{Gs}/u_{Ls} élevés, la phase liquide est observée en bas du canal et dans les coins alors que la phase gaz circule en haut du canal (et au centre dans la configuration R2), sous forme de longues bulles séparées par des segments de liquide (avec une longueur variable). Ces segments de liquide occasionnels occupent la totalité de la section du canal. Ce régime a été dénommé "stratifié" (Figure III-9).

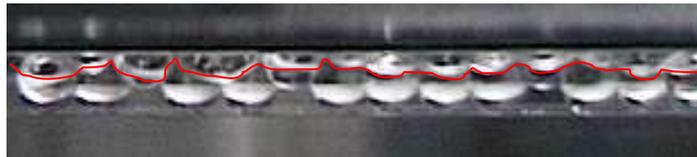


Figure III-9 : Photographie représentative du régime stratifié (vue de côté), dans la configuration R3 pour une vitesse de liquide et de gaz de 17.4 mm/s et 347.2 mm/s, respectivement ($u_{Gs}/u_{Ls} = 20$). La ligne rouge délimite l'interface gaz/liquide.

À faibles ratios u_{Gs}/u_{Ls} , la partie supérieure est occupée par la phase liquide où quelques bulles de gaz circulent. Dans la configuration R2, il y a quelques bulles qui semblent être statiques car elles s'allongent et puis se coupent en laissant une partie au point de blocage. Ces petites bulles sont poussées par le gaz et "remplacées" par d'autres bulles. Ce régime a été appelé "bulles isolées" (Figure III-10). Dans les deux régimes identifiés, les billes et les parois semblent mouillées. L'étude qualitative réalisée pour vérifier ce mouillage sera présentée plus loin dans ce chapitre.

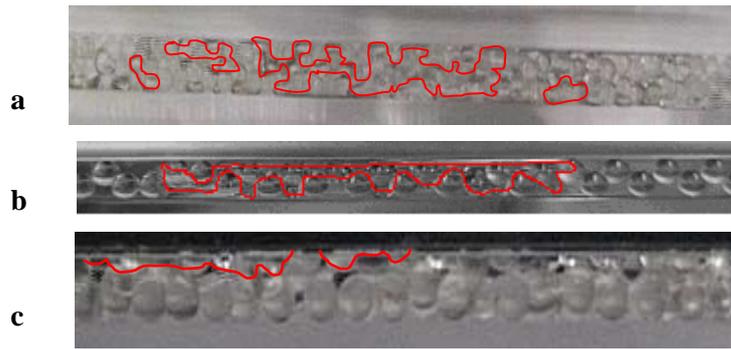


Figure III-10 : Photographies représentatives du régime "bulles isolées" prises de dessus (a et b) et de côté (c), dans les configurations R2 (a et c) et R3 (b) pour une vitesse de liquide et de gaz de 17.4 mm/s et 8.7 mm/s, respectivement ($u_{Gs}/u_{Ls} = 0.5$). Les lignes rouges délimitent les interfaces gaz/liquide.

La visualisation de l'écoulement et l'analyse des données expérimentales obtenues au cours de ce travail ont permis de conclure qu'il n'existe pas un ratio u_{Gs}/u_{Ls} bien défini, à partir duquel on passe d'un régime à l'autre. En effet, une transition progressive a été observée entre les ratios u_{Gs}/u_{Ls} 5 et 20. Donc, dans la majorité des conditions opératoires de cette étude, on est à la transition entre le régime "bulles isolées" et "stratifié".

III.5.2 Canal en serpentin

Les deux types d'écoulement identifiés dans le canal rectiligne ont aussi été observés dans le canal en serpentin. Le passage de l'écoulement dans les virages ne provoque ni le blocage ni la fragmentation des bulles de gaz. Dans la configuration V2, quand le gaz traverse une zone sans billes, les bulles augmentent de diamètre sans occuper toute la section.

III.6. Mouillage

Afin de mieux appréhender le phénomène de mouillage des particules, une étude qualitative sur le mouillage a été réalisée par colorimétrie. Cette technique est utilisée pour vérifier l'existence ou pas des zones non exposées au liquide dans les particules et consiste en l'injection d'un traceur coloré à l'entrée du réacteur, sous la forme d'un échelon. Dans la présente étude, des billes poreuses d'alumine avec un diamètre entre 2.83 et 3.15 mm sont utilisées.

Le colorant retenu pour cette étude est le rouge de soudan dans le n-heptane. La concentration initiale en colorant doit remplir trois critères :

- permettre d'obtenir un contraste important entre les zones mouillées et celles qui ne le sont pas, pour une meilleure visualisation du phénomène de mouillage ;
- ne pas modifier les propriétés de la phase liquide, notamment, la propension au mouillage du liquide car, comme la coloration du liquide s'atténue au long du réacteur, les variations de cette propriété peuvent impliquer une évolution axiale du mouillage qui serait un artefact ;
- éviter la saturation de la solution liquide et, donc, des particules solides en suspension.

Selon l'étude de Baussaron (2005)^[3], les critères précédents sont satisfaits à une concentration initiale de 0.2 g/L et donc, cette valeur a été retenue pour les essais.

Le liquide coloré circule dans le réacteur entre 5 et 10 minutes, suivant le débit de liquide étudié. Puis, l'alimentation du traceur est coupée et une étape de rinçage à l'heptane pur est réalisée. Après drainage, le réacteur est ouvert et le lit de particules est photographié. Cette procédure a été appliquée pour deux vitesses superficielles de liquide (8.7 et 17.4 mm/s) et plusieurs ratios u_{Gs}/u_{Ls} (0.5, 20 et 50). Dans toutes les conditions opératoires testées, les particules sont totalement couvertes d'un film rouge en moins d'une minute après le contact avec le liquide coloré. À la fin des essais, les particules sont totalement rouges, comme on peut observer dans la Figure III-11.

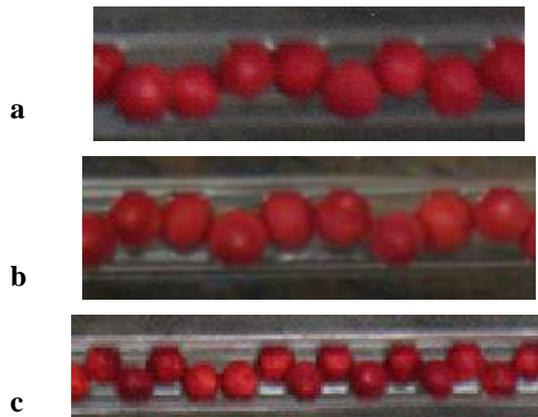


Figure III-11 : Photographies des particules à la fin des essais de colorimétrie : $a - u_{Ls} = 17.4 \text{ mm/s}$ et $u_{Gs}/u_{Ls} = 0.5$; $b - u_{Ls} = 17.4 \text{ mm/s}$ et $u_{Gs}/u_{Ls} = 20$; $c - u_{Ls} = 8.7 \text{ mm/s}$ et $u_{Gs}/u_{Ls} = 50$.

Avec l'objectif de vérifier l'impact de la durée de l'échelon sur le mouillage, une bille mouillée de n-heptane pur a été immergée à moitié de son volume dans une solution de liquide coloré. La coloration de la surface de la particule en contact direct avec le liquide est instantanée. Par contre, à la fin d'une heure, la surface de la bille qui n'est pas en contact avec du liquide, n'est toujours pas colorée. Cette observation indique que, dans la présente étude, la durée de l'échelon n'as pas d'impact sur le mouillage car la durée d'un essai est bien inférieure au temps de diffusion du traceur dans le volume poreux de la particule.

Finalement, pour s'affranchir de l'impact du pré-mouillage des particules avant l'injection du liquide coloré, un essai a été réalisé où le colorant a été injecté dans un lit sec et dans la condition opératoire la moins favorable au mouillage, *i.e.*, vitesses superficielles de la phase gaz élevées. Le mouillage est identique avec ou sans un pré-mouillage du lit de particules, ce qui confirme, encore une fois, le bon mouillage des particules.

En conclusion, cette étude a permis de conclure que les particules sont couvertes avec un film de liquide même à des vitesses superficielles de gaz élevées. Ce résultat est en accord avec les observations visuelles de l'écoulement et avec les valeurs élevées du taux de rétention de la phase liquide (*cf.* § III.8.2.2).

III.7. Vitesse et longueur des bulles

III.7.1.1 Principe de la mesure

Comme a été déjà cité dans le Chapitre II, deux sondes optiques ont été utilisées pour mesurer la vitesse et la longueur des bulles dans le canal rectiligne avec le système heptane/azote. Ces sondes sont placées au milieu de la longueur totale du réacteur et sont introduites dans la verticale, par la partie inférieure du canal, de manière à avoir une mesure correcte en perturbant le moins possible l'écoulement et l'arrangement des particules. La distance entre les deux sondes est de 27.8 mm. Une représentation schématique du positionnement des sondes, dans la configuration R3, est présentée dans la Figure III-12.

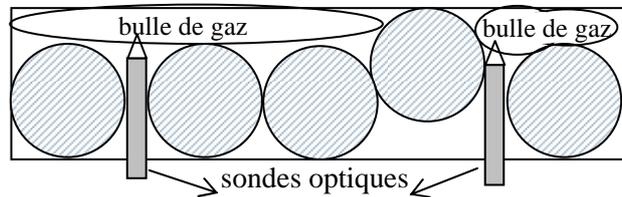


Figure III-12 : Représentation schématique du positionnement des sondes optiques dans la configuration R3.

Dans la Figure III-13, sont présentés deux exemples des signaux obtenus : les valeurs de tension plus élevées correspondent à la présence de gaz (bulles) et les valeurs de tension plus faibles correspondent à la présence de liquide (segments).

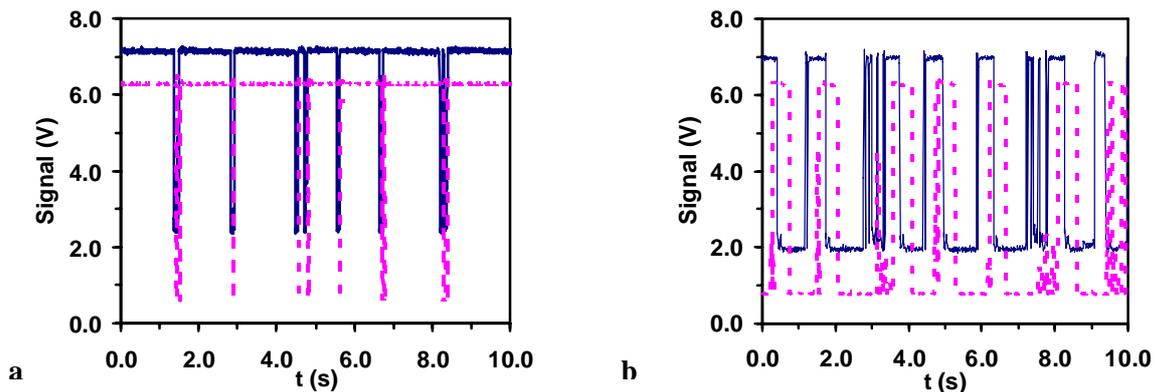


Figure III-13 : Signal de la sonde plus proche de l'entrée (ligne bleue) et de la sortie (ligne pointillée rose) pour deux conditions opératoires : *a* – R3 avec $u_{Ls} = 8.7$ mm/s et $u_{Gs}/u_{Ls} = 20$; *b* – R4 avec $u_{Ls} = 17.4$ mm/s et $u_{Gs}/u_{Ls} = 0.5$.

III.7.1.2 Résultats expérimentaux

Les temps de passage du front et de l'arrière de chaque bulle dans chaque sonde ont été détectés après traitement des signaux bruts. Ensuite, en connaissant la distance entre les deux sondes et le temps que le front de chaque bulle prend à parcourir cette distance, la vitesse moyenne des bulles peut être calculée. Les valeurs calculées, pour les configurations R2 (2 mm), R3 (3 mm) et R4 (4 mm), sont présentées dans la Figure III-14.

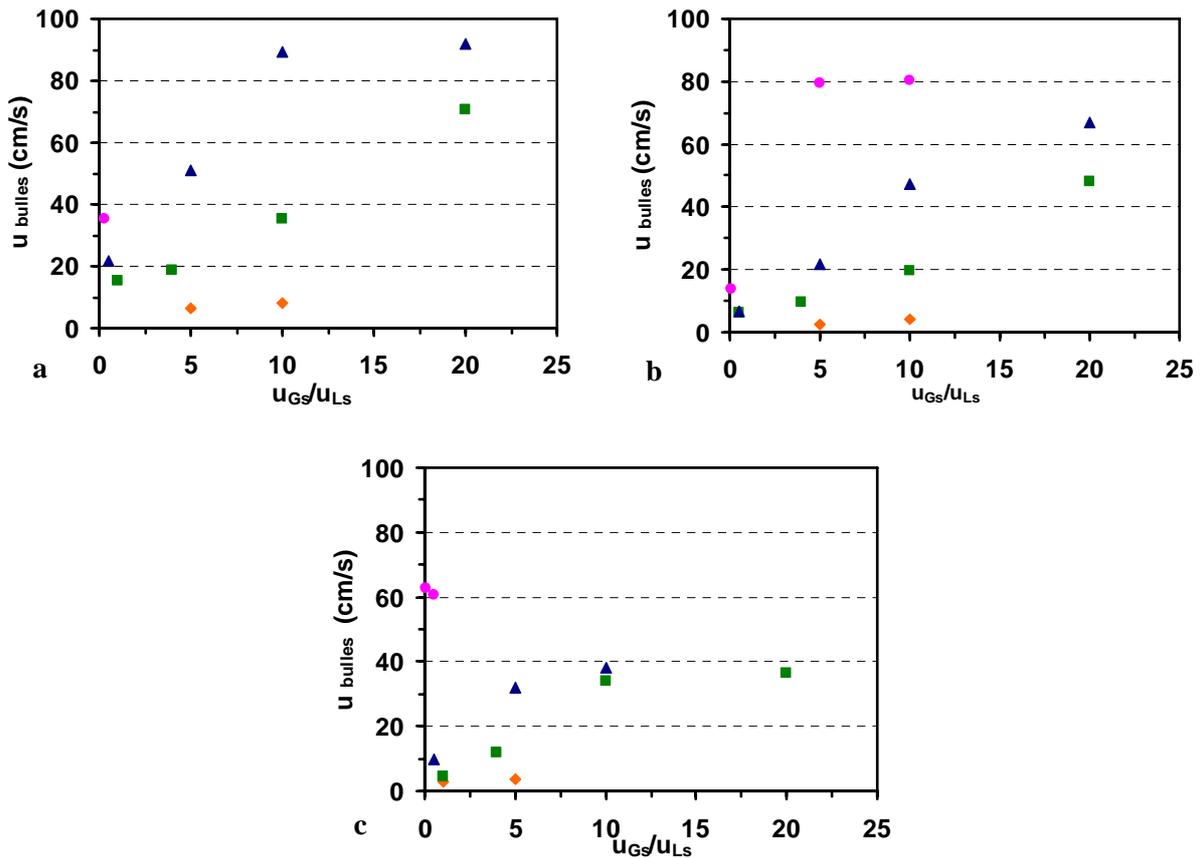


Figure III-14 : Vitesse moyenne des bulles en fonction du ratio u_{Gs}/u_{Ls} pour R2 (a), R3 (b) et R4 (c) et différentes vitesses de liquide : 1.7 mm/s (♦), 8.7 mm/s (■), 17.4 mm/s (▲) et 52.1 mm/s (●).

D'une manière générale, pour une vitesse de liquide donnée, la vitesse moyenne des bulles augmente quand la vitesse de gaz augmente. Néanmoins, dans chaque configuration, il y a une vitesse de liquide où, à partir d'un ratio u_{Gs}/u_{Ls} de 5 ou 10, la vitesse des bulles devient constante. Cette observation peut être associée à un phénomène de fractionnement des bulles de gaz. En effet, quand les bulles de gaz traversent des zones plus étroites dans le canal, si la vitesse de liquide et de gaz est suffisamment élevée, il peut être énergétiquement plus facile de fractionner la bulle en deux que de déformer les interfaces de la bulle pendant son passage entre les particules. Le peu de données ne permet pas de définir le seuil de vitesse de liquide au-dessus duquel la vitesse des bulles est constante à partir d'un ratio u_{Gs}/u_{Ls} 5 ou 10.

En comparant les trois configurations, les vitesses moyennes des bulles sont toujours élevées mais, en général, sont supérieures dans la configuration R2 ($d_p = 2$ mm), suivies par la configuration R4 ($d_p = 4$ mm) et ensuite par la configuration R3 ($d_p = 3$ mm). Ce classement peut être expliqué par la taille des passages libres pour la circulation du gaz : à une vitesse de gaz constante, la vitesse des bulles de gaz est plus élevée dans les configurations où les espaces disponibles pour la circulation du gaz sont plus petits.

En connaissant les vitesses moyennes des bulles et les temps de passage du front et de l'arrière de chaque bulle dans chaque sonde, la longueur moyenne des bulles dans le canal peut être calculée. Dans la Figure III-15, sont présentées les longueurs moyennes des bulles, pour les trois configurations, en fonction du ratio u_{Gs}/u_{Ls} .

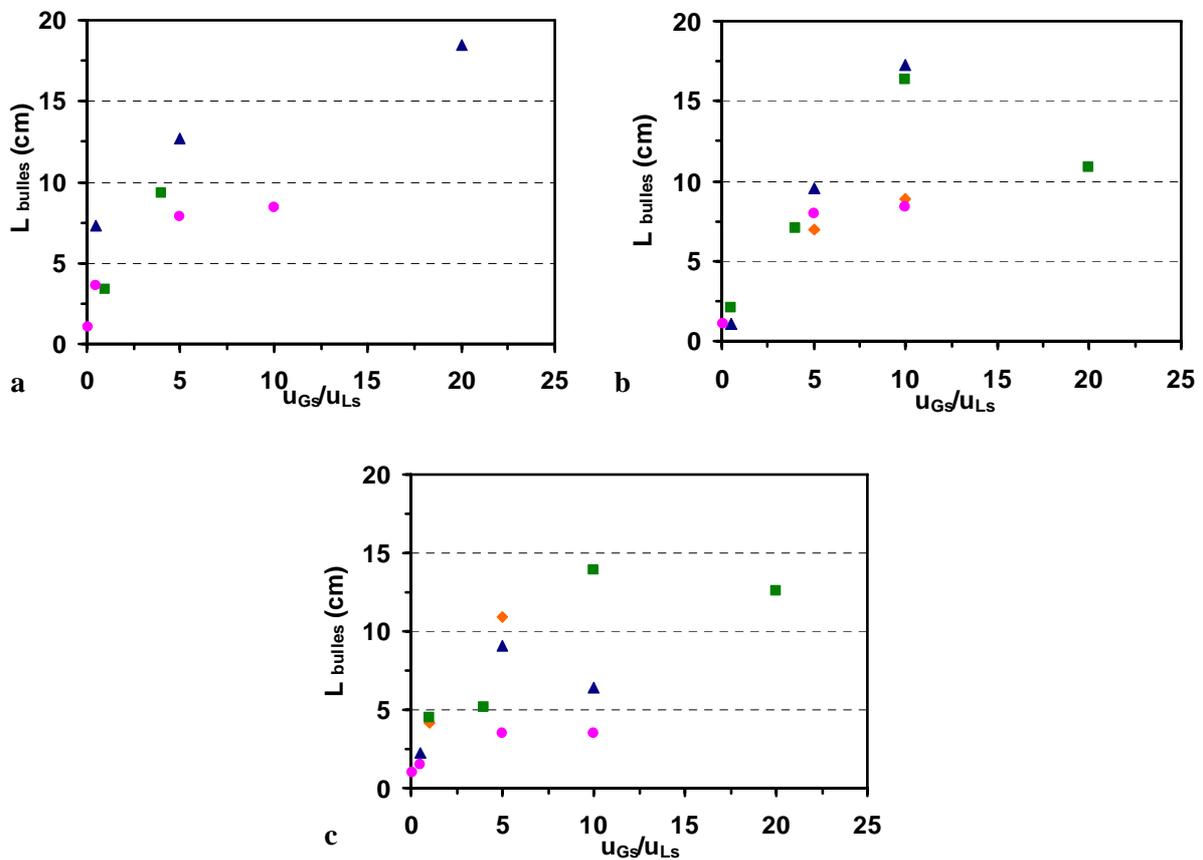


Figure III-15 : Longueur moyenne des bulles en fonction du ratio u_{Gs}/u_{Ls} pour R2 (a), R3 (b) et R4 (c) et différentes vitesses de liquide : 1.7 mm/s (◆), 8.7 mm/s (■), 17.4 mm/s (▲) et 52.1 mm/s (●).

Pour une vitesse de liquide donnée, quand la vitesse de gaz augmente, la longueur moyenne des bulles augmente sauf dans certains cas à hauts ratios u_{Gs}/u_{Ls} où la longueur des bulles diminue. Cette observation est en accord avec les données expérimentales de vitesse des bulles. D'une manière

générale, dans le régime "bulles isolées" et à la transition entre les deux régimes, quand la vitesse de gaz augmente, la longueur des bulles augmente, comme observé visuellement.

Par contre, à très fort ratio u_{Gs}/u_{Ls} et lors de l'augmentation de la vitesse superficielle du liquide à vitesse de gaz ou ratio u_{Gs}/u_{Ls} constant, une diminution de la longueur des bulles est observée. Cette diminution a été aussi vérifiée par Garstecki et coll. (2006) ^[4] et Leclerc (2007) ^[5] dans des micro – contacteurs gaz/liquide. Dans ces conditions, il est raisonnable de penser que les effets inertiels sont alors suffisants pour fractionner les bulles et générer de l'interface gaz/liquide.

III.7.1.3 Modélisation de la longueur des bulles

Les résultats expérimentaux de longueur des bulles obtenus à des ratios u_{Gs}/u_{Ls} inférieurs ou égaux à 10, ont été corrélés en s'inspirant de l'approche de Leclerc (2007) ^[5] pour les micro – canaux. L'auteur a proposé une corrélation du type :

$$\frac{L_{bulle}}{d} = b + a \left(\frac{u_{Gs}}{u_{Ls}} \right) \quad \text{Équation III.1}$$

où d est le diamètre caractéristique du système et a et b sont des constantes qui dépendent du contacteur gaz/liquide utilisé.

L'Équation III.1 est basé sur le mécanisme simplifié proposé par Garstecki et coll. (2006) ^[4] pour la formation des bulles de Taylor dans des micro – contacteurs gaz/liquide rectangulaires (en T). Selon ce mécanisme, la bulle commence à croître jusqu'à toucher la paroi opposée du canal principal et après est cisailée à sa base par le liquide pour former une bulle de Taylor. Ce mécanisme de formation de bulles se retrouve dans le réacteur "filare". En effet, selon la vitesse du liquide et du gaz et la taille des espaces libres pour la circulation des fluides, quand une bulle traverse un passage entre deux particules ou entre une particule et la paroi, le film de liquide qui est autour de la bulle peut exercer une certaine pression sur la bulle et peut arriver à la cisailier pour minimiser l'énergie nécessaire au passage de la bulle.

Du fait de la dépendance non linéaire de la longueur de bulle avec le diamètre des particules, le diamètre caractéristique du système utilisé dans l'Équation III.1 a été modifié par un terme en puissance du diamètre de particule, ce qui conduit à une équation à trois paramètres à optimiser. Ces paramètres ont été déterminés de manière à obtenir le plus faible écart possible par rapport aux résultats expérimentaux. L'Équation III.2 peut être utilisée pour prédire la longueur des bulles dans le réacteur "filare" de cette étude.

$$\frac{L_{bulle}}{d_p^{-0.37}} = 1.1 \times 10^{-3} + 1.8 \times 10^{-3} \left(\frac{u_{Gs}}{u_{Ls}} \right) \quad \text{Équation III.2}$$

Dans l'équation précédente, L_{bulle} est la longueur des bulles (m) et d_p est le diamètre des particules (m).

Les valeurs de longueur des bulles obtenues par l'application de cette équation ainsi que ceux obtenues expérimentalement sont représentées dans la Figure III-16.

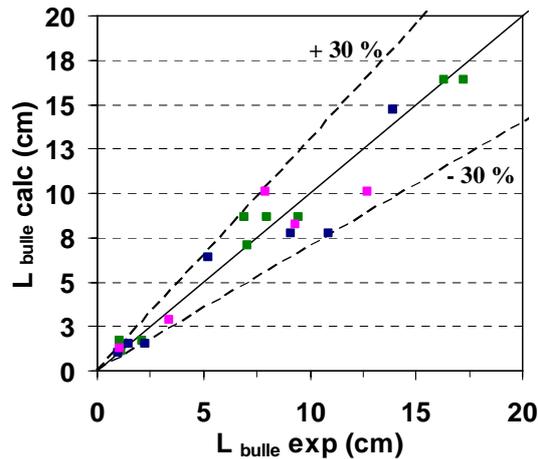


Figure III-16 : Diagramme de parité entre la longueur des bulles calculée et celle obtenue expérimentalement, dans le canal A pour les configurations R2 (■), R3 (■) et R4 (■).

L'Équation III.2 prédit la longueur des bulles dans le réacteur "filare" étudié pour des ratios u_{Gs}/u_{Ls} inférieurs ou égaux à 10, avec une erreur moyenne de 16 %.

Comme remarque finale, il faut noter que tous les résultats expérimentaux utilisés pour le développement de la corrélation proposée, ont été obtenus dans des situations où les nombres Capillaire varient entre 3.5×10^{-5} et 1.1×10^{-3} , ce qui indique qu'on est à la transition entre l'écoulement contrôlé par les forces capillaires et celui dominé par les forces inertiels et visqueuses (cf. § III.1). Le fait qu'à fortes vitesses, les effets inertiels fractionnent les bulles, confirme qu'on est dans une zone de transition où l'importance relative des différentes forces varie selon des vitesses des deux fluides.

III.8. Distribution des temps de séjour

Comme décrit dans le Chapitre II, la technique retenue pour les mesures de la dispersion axiale et du taux de rétention de la phase liquide est le traçage par réfractométrie (cf. § II.2.2.2). Le traceur (isohexadecane) est injecté à l'entrée du réacteur sous la forme d'un pulse. La distribution des temps de séjour est déterminée en suivant les profils de concentration de ce traceur à l'entrée et à la sortie du réacteur. Ensuite, un modèle piston-dispersion (Équation III.3) est appliqué au signal d'entrée pour simuler le signal de sortie et le comparer au signal de sortie expérimental. Dans ce modèle, le réacteur est considéré comme fermé à la dispersion, à l'entrée et à la sortie du réacteur. Les paramètres à optimiser sont la dispersion axiale, D_{AX} , et le taux de rétention de la phase liquide, ε_L .

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{AX} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{u_{Ls}}{\varepsilon_L} \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{Équation III.3}$$

Dans l'Équation III.3, C est la concentration du traceur dans la phase liquide et z est la coordonnée dans l'axe du réacteur.

Les distributions des temps de séjour en écoulement monophasique liquide et en diphasique sont présentées et analysées dans les paragraphes suivants.

III.8.1 Écoulement Monophasique Liquide

III.8.1.1 Canal rectiligne

Dans la Figure III-17 sont présentées quelques distributions des temps de séjour (D.T.S.) obtenues dans la configuration R3 ($d_p = 3$ mm) avec le système heptane/azote. Ces résultats sont identiques à ceux obtenus dans le même système et avec les configurations R2 ($d_p = 2$ mm) et R4 ($d_p = 4$ mm).

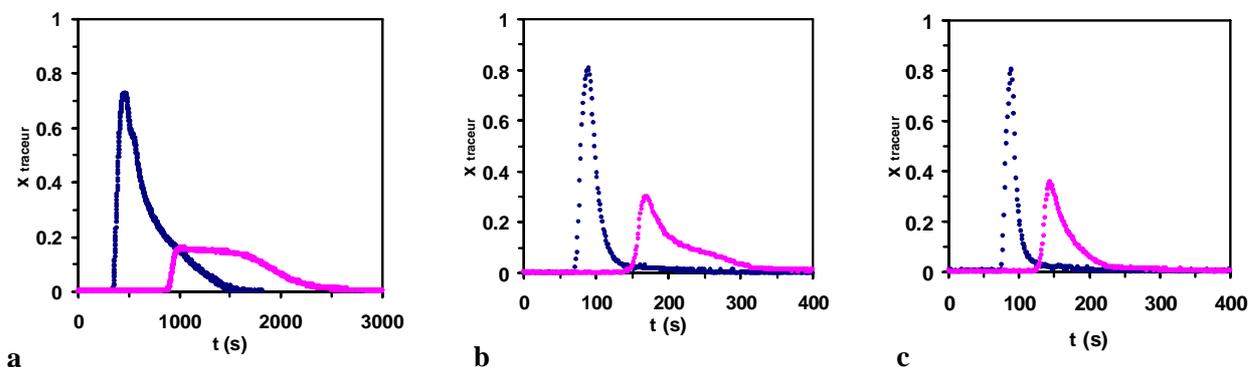


Figure III-17 : Distributions des temps de séjour dans la configuration R3 ($d_p = 3$ mm) , pour différentes vitesses de liquide : *a* – 1.74 mm/s ; *b* – 12.1 mm/s ; *c* – 17.4 mm/s. Signal d'entrée – points bleus ; Signal de sortie – points rose.

Un exemple des résultats issus du modèle piston- dispersion (Équation III.3) est représenté dans la Figure III-18 pour une vitesse de liquide de 8.7 mm/s, dans la configuration R3, ainsi que les données expérimentales à la sortie du réacteur. Dans ce cas, ainsi que pour toutes les vitesses de liquide, dans les trois configurations, le modèle utilisé ne décrit pas correctement les résultats expérimentaux quelles que soient les valeurs du nombre de Peclet. En plus, le signal de sortie expérimental semble être en retard par rapport à ce qui est attendu.

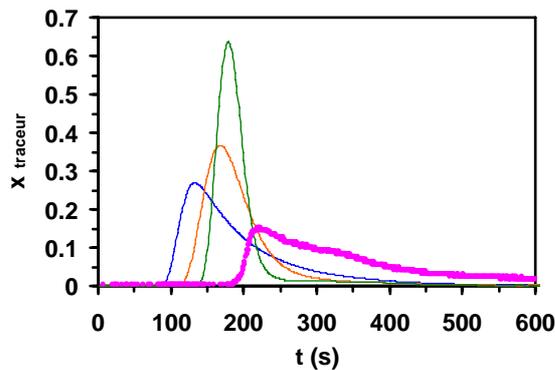


Figure III-18 : Signal expérimental de sortie (rose) et résultats de l'application d'un modèle piston – dispersion (Équation III.3) au signal d'entrée, pour une vitesse de liquide de 8.7 mm/s, dans la configuration R3 ($d_p = 3$ mm) : $Pe = 0.5$ (ligne bleue), 10 (ligne orange), 100 (ligne verte).

Dans toutes les configurations, l'hydrodynamique de l'écoulement monophasique liquide est assez complexe et ne peut pas être interprétée par un modèle classique piston – dispersion. Néanmoins, pour des vitesses de liquide élevées (supérieures ou égales à 17.4 mm/s), l'écoulement devient plus proche d'un écoulement piston – idéal.

Pour des faibles vitesses de liquide, le temps caractéristique de la diffusion moléculaire dans une bande de liquide de 1 mm est du même ordre de grandeur que le temps de séjour de la phase liquide. Par conséquent, la diffusion radiale depuis le courant principal de l'écoulement vers les possibles volumes stagnants peut avoir un effet perturbateur sur la dispersion axiale. Cette hypothèse est appuyée par des simulations CFD qui ont été réalisées à l'aide du logiciel COMSOL[®]. Les premiers centimètres du réacteur ont été simulés avec des particules de 3 mm de diamètre et pour une vitesse de liquide de 1 mm/s. Le traceur a été injecté sur la forme d'un pulse gaussien. Les résultats d'une simulation de l'écoulement, où les équations de transport et de diffusion du traceur dans le liquide ($D_m = 10^{-8}$ m²/s) ont été résolus, sont présentés dans la Figure III-19.

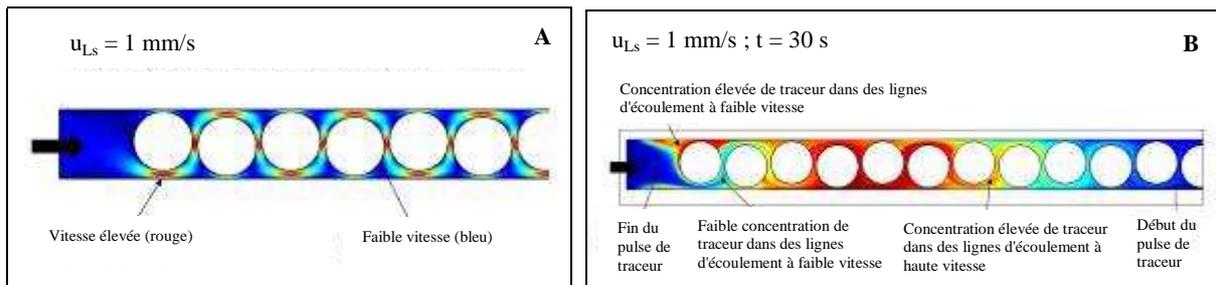


Figure III-19 : Simulations CFD (2D) de l'écoulement monophasique liquide dans un réacteur "filaire" pour une vitesse de liquide de 1 mm/s et une injection du traceur sous la forme d'un pulse. : a – champs de vitesses ; b – profil de concentration du traceur 30 s après l'injection.

La simulation montre que l'écoulement monophasique n'est pas homogène dans une section mais suit le chemin du plus grand diamètre de passage. Les calculs indiquent aussi que le traceur diffuse de la ligne de courant principale de l'écoulement vers les zones stagnantes et plus tard, après le passage du pic de concentration de traceur, il revient à la ligne de courant principale, ce qui peut expliquer les longues traînées obtenues dans les profils de concentration en sortie (Figure III-17 et Figure III-18).

Quand la vitesse de liquide augmente, le temps caractéristique de convection devient petit devant celui de la diffusion moléculaire radiale et donc, l'influence de cette dernière diminue : l'écoulement devient plus piston-dispersion. Cette explication est une conséquence de l'existence des zones stagnantes dans le réacteur.

Une autre piste d'explication a été de simuler le réacteur comme une succession de réacteurs parfaitement agités en utilisant le logiciel DTSP[®]. Le nombre de réacteurs en série est déterminé en minimisant l'écart entre les profils de concentration simulés et ceux obtenus expérimentalement, à la sortie du réacteur. Un exemple d'une simulation est illustré dans la Figure III-20.

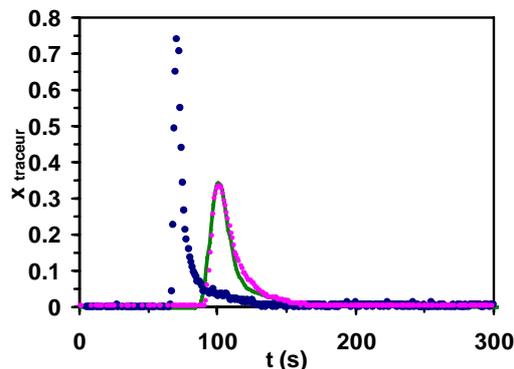


Figure III-20 : Signal expérimental d'entrée (points bleus) et de sortie (points rose) du réacteur et résultats de l'application du signal d'entrée à un modèle représentatif d'une série de 31 réacteurs parfaitement agités (ligne verte), dans la configuration R3 ($d_p = 3$ mm) et pour une vitesse de liquide de 34.7 mm/s.

D'après la figure précédente, on peut conclure que le réacteur est bien représenté par le modèle choisi mais avec un nombre de réacteurs en série relativement faible (Tableau III-4).

Tableau III-4 : Nombre de réacteurs parfaitement agités en série qui représentent les résultats expérimentaux pour des vitesses de liquide supérieures ou égales à 34.7 mm/s, dans les trois configurations.

u_{Ls} (mm/s)	R2 ($d_p = 2$ mm)	R3 ($d_p = 3$ mm)	R4 ($d_p = 4$ mm)
34.7	n = 15	n = 31	n = 16
52.1	n = 27	n = 34	n = 35

Étant donné que le volume total était fixé, quand la vitesse de liquide augmente, le temps de séjour diminue. Si le temps moyen de séjour diminue et le nombre de réacteurs parfaitement agités augmente, le volume de chaque réacteur parfaitement agité doit être plus petit, ce qui fait que l'écoulement s'approche plus d'un écoulement piston-dispersion. En effet, l'existence de plusieurs petites zones de retro-mélange entre les particules fait que l'ensemble de ces zones agissent comme une grande série de réacteurs parfaitement agités et donc, l'écoulement devient plus proche d'un écoulement piston. Par contre, si, dans le réacteur, ces zones sont plus grandes et en petite quantité, le retro-mélange associé aura un impact négatif sur l'écoulement et celui s'éloignera de l'écoulement piston.

Il faut remarquer que l'analyse des résultats issus de ce type de simulations est très délicate car une même D.T.S. peut être représentée par différents modèles, plus ou moins complexes. De cette première partie de l'étude de l'écoulement monophasique liquide, il ressort que, à faible vitesse, il y a certainement des zones stagnantes et que la diffusion moléculaire radiale vers ces zones peut avoir un impact assez important sur la dispersion axiale. Cet effet est moins marqué pour des vitesses élevées où l'écoulement se rapproche d'un écoulement piston.

III.8.1.2 Canal en serpentin

Les distributions du temps de séjour ont été aussi mesurées dans le canal en serpentin (*cf.* § III.2) dans le système heptane/azote, pour vérifier quel est l'impact des changements de direction sur le mélange du liquide dans l'écoulement monophasique.

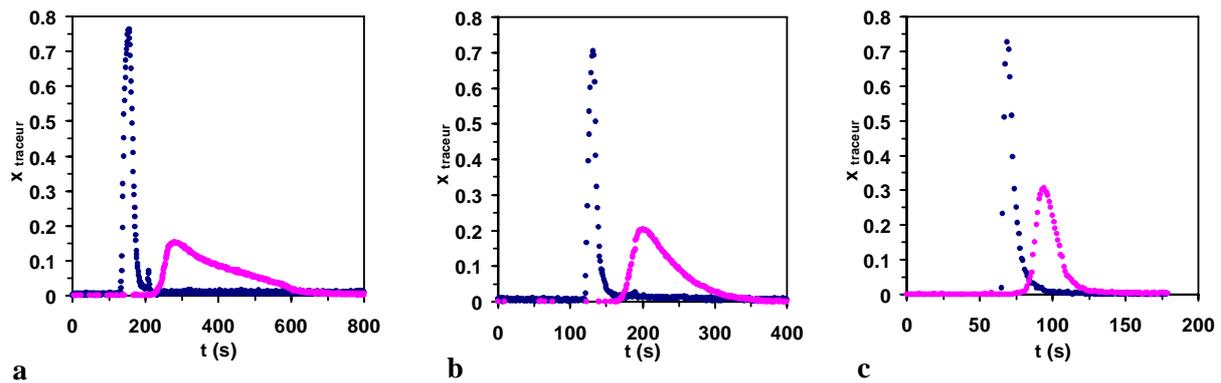


Figure III-21 : Distributions des temps de séjour dans la configuration V3 ($d_p = 3$ mm), pour différentes vitesses de liquide : *a* – 8.7 mm/s ; *b* – 17.4 mm/s ; *c* – 52.1 mm/s. Signal d'entrée – points bleus ; Signal de sortie – points rose.

Comme pour le canal rectiligne, l'écoulement devient plus proche d'un écoulement piston lorsque la vitesse de liquide augmente. Pour la vitesse superficielle de liquide maximale (i.e., 52.1 mm/s), les résultats expérimentaux sont bien représentés par un modèle piston – dispersion avec des nombres de Peclet de 28 et 48 pour les configurations V3 ($d_p = 3$ mm) et V4 ($d_p = 4$ mm), respectivement (Figure III-22).

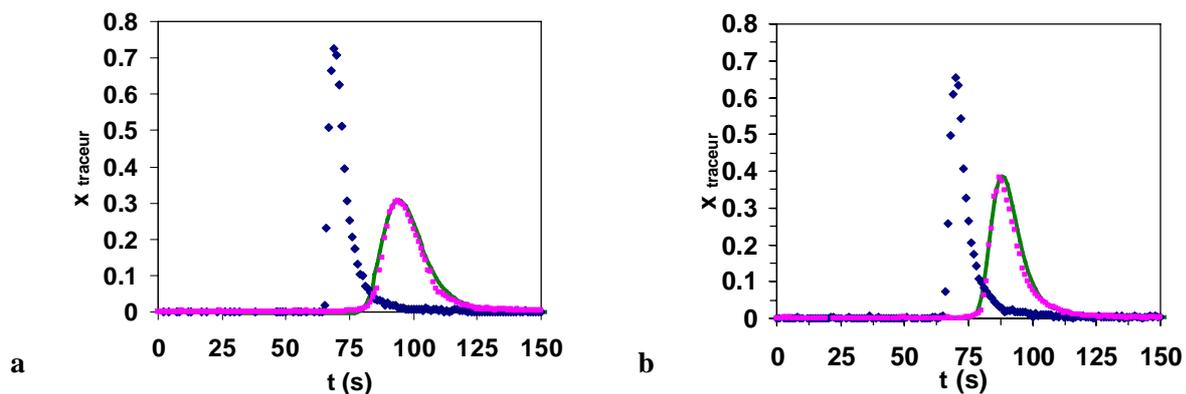


Figure III-22 : Distributions des temps de séjour dans la configuration V3 – $d_p = 3$ mm (*a*) et V4 – $d_p = 4$ mm (*b*) pour une vitesse de liquide de 52.1 mm/s. Signal d'entrée – points bleus ; Signal de sortie – points rose ; Signal de sortie simulé (modèle piston-dispersion) – ligne verte.

Quand le réacteur est rempli avec des particules de 2 mm de diamètre (configuration V2), l'écoulement s'écarte plus de l'écoulement piston et n'est pas représenté par le modèle classique piston-dispersion. Il est possible que cela soit une conséquence de l'existence des espaces vides dans le canal, qui se forment suite au tassement du lit lors de la mise en route de l'écoulement. Ce tassement n'existe pas pour le canal rectiligne qui est chargé verticalement.

À faibles vitesses de liquide, les distributions des temps de séjour dans le canal avec virages présentent une traînée plus importante que dans le canal rectiligne. Cette observation peut être expliquée par la

plus grande porosité du canal avec virages, qui implique l'existence d'un plus grand volume vide où le liquide peut être temporairement stocké.

III.8.1.3 Effet de l'ajout de fines particules

Afin d'améliorer l'écoulement monophasique liquide, i.e., de diminuer au maximum les zones stagnantes en améliorant la distribution du liquide, des fines particules de verre avec un diamètre moyen de 200 μm ont été additionnées au chargement du canal rectiligne, avec la configuration R4 ($d_p = 4 \text{ mm}$). Les distributions des temps de séjour obtenues avec et sans l'ajout des fines particules sont présentées dans la figure suivante.

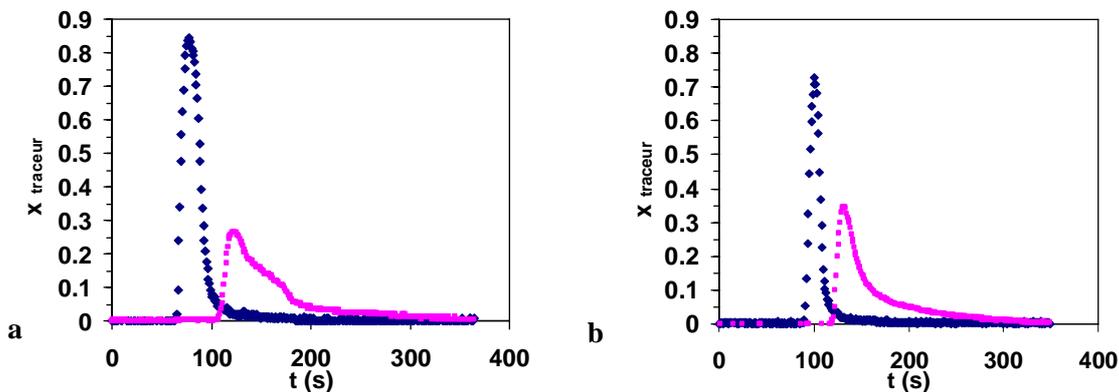


Figure III-23 : Distributions des temps de séjour dans la configuration R4 ($d_p = 4 \text{ mm}$) sans (a) et avec (b) l'ajout des fines particules au chargement du lit et pour une vitesse de liquide de 17.4 mm/s. Signal d'entrée – points bleus ; Signal de sortie – points rose.

En comparant la forme du signal de sortie des deux distributions des temps de séjour, on observe que en ajoutant des fines particules, l'écoulement devient plus proche d'un écoulement piston mais encore avec une longue traînée. Cette amélioration de la distribution du liquide a été aussi observée en plusieurs études réalisées dans des réacteurs à lit fixe, comme par exemple, dans les travaux de Bellos et coll. (2004) ^[6] et Wu et coll. (1996) ^[7]. Néanmoins, dans le réacteur "filaire", même avec l'ajout des fines particules au chargement, l'écoulement s'écarte encore un peu de l'écoulement piston, ce qui peut être lié au fait que le remplissage de la porosité avec les fines particules n'est pas optimal et donc, il y a un réarrangement des petites particules lors de la mise en circulation des fluides. Par conséquent, il y a des zones du réacteur où la porosité du lit n'est pas remplie par des fines particules dans lesquelles on peut avoir du liquide stagnant. Comme cela a été expliqué précédemment (sans l'ajout des fines particules), la diffusion moléculaire radiale vers ces zones stagnantes et ensuite, vers le courant principale de l'écoulement peut expliquer les longues traînées obtenues dans le profil de concentration en sortie du réacteur.

III.8.1.4 Effet des propriétés du liquide

L'impact des propriétés du liquide utilisé a été aussi étudié en réalisant les mesures des distributions des temps de séjour avec un système eau/azote. La procédure des essais est identique à celle des mesures des distributions des temps de séjour avec le système heptane/azote et le traceur utilisé est de l'eau salée (13 % massique de sel). Ces mesures ont été réalisées dans les deux géométries de canaux avec des particules de 3 et 4 mm de diamètre.

Dans les essais réalisés avec le système eau/azote dans les configurations R4, R3, V4 et V3, le signal de sortie issu de l'application d'un modèle piston – dispersion représente bien les résultats expérimentaux (Figure III-26).

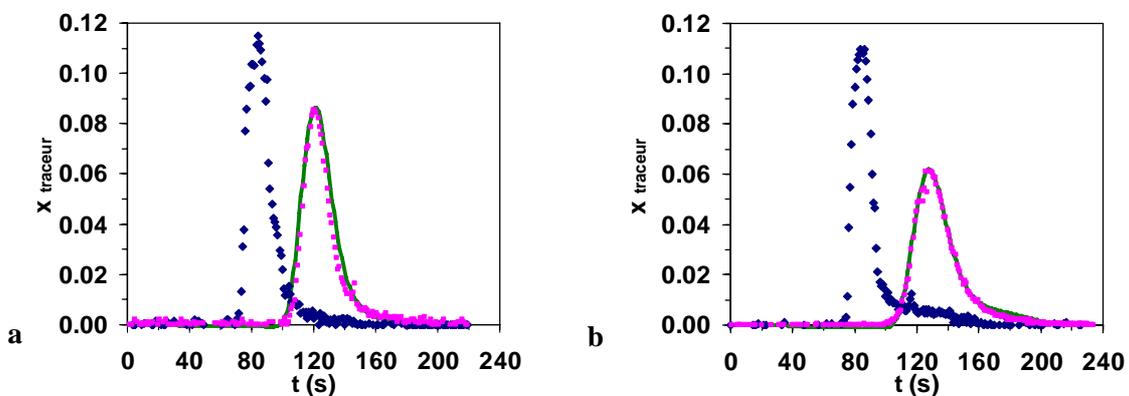


Figure III-24 : Distributions des temps de séjour dans les configurations R4 (a) et V4 (b) ($d_p = 4$ mm) pour une vitesse de liquide de 17.4 mm/s. Signal d'entrée – points bleus ; Signal de sortie – points rose ; Signal de sortie simulé (modèle piston-dispersion) – ligne verte.

Le fait que l'écoulement devienne piston avec l'utilisation de l'eau peut être lié aux différentes interactions entre le liquide et le matériel dont le canal est fabriqué, i.e., le PMMA. En effet, au contraire du n-heptane, l'eau n'as pas d'affinité pour le PMMA, ce qui implique que les interfaces du liquide iront se déformer de manière à avoir le minimum de contact possible avec les parois du canal. Par conséquent, la formation des zones stagnantes, qui ont été observés avec le n-heptane, doit être moins probable et l'écoulement se rapproche plus d'un écoulement piston.

En appliquant le modèle classique piston – dispersion à chaque D.T.S. à l'entrée du réacteur, il est possible d'obtenir la valeur du nombre de Peclet qui correspond, à chaque condition opératoire, à un signal de sortie du réacteur simulé qui a le minimum d'écart par rapport au signal de sortie expérimental. Les valeurs du nombre de Peclet optimisées pour chaque vitesse superficielle de liquide, sont présentées dans la Figure III-25.

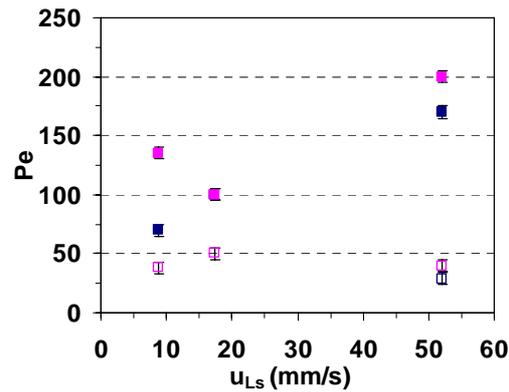


Figure III-25 : Nombre de Peclet en fonction de la vitesse superficielle du liquide dans les configurations R4 (■), R3 (■), V4 (□) et V3 (□).

Les nombres de Peclet obtenus pour l'écoulement monophasique liquide sont toujours supérieurs à 30 et sont plus importantes dans les configurations où le canal rectiligne est utilisé. Cet effet négatif de la présence des virages dans le canal est aussi observé dans l'écoulement diphasique et sera discuté dans le paragraphe suivant (§ III.8.2.1).

III.8.2 Écoulement Diphasique

La caractérisation de l'écoulement diphasique (gaz/liquide) en termes de dispersion axiale et du taux de rétention du liquide a été aussi réalisée par l'analyse des distributions des temps de séjour. Dans tous les essais en diphasique, dans les trois configurations et dans les deux géométries du canal, le signal de sortie issu de l'application d'un modèle piston – dispersion représente bien les résultats expérimentaux (Figure III-26) : l'écoulement est piston-dispersion.

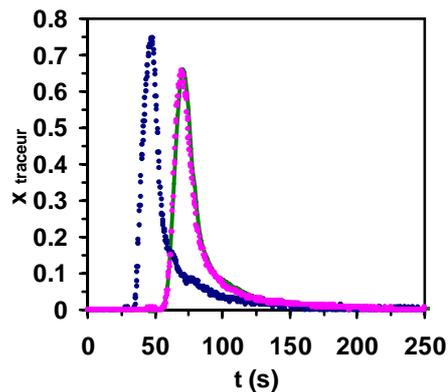


Figure III-26 : Signal expérimental d'entrée et de sortie et résultats de l'application d'un modèle piston – dispersion au signal d'entrée, dans le système heptane/azote, avec la configuration R4 ($d_p = 4$ mm) pour une vitesse de liquide de 17.4 mm/s et une vitesse de gaz de 173.6 mm/s.

Comme cela a été déjà expliqué dans le paragraphe précédent (*cf.* § III.8.1.4), en appliquant le modèle piston – dispersion à chaque D.T.S. à l'entrée du réacteur, on obtient une valeur du nombre de Peclet,

Pe, et du taux de rétention de liquide, ε_L , par minimisation de l'écart quadratique entre le signal de sortie simulé et celui mesuré. L'incertitude expérimentale dans ces deux paramètres a été évaluée en répétant deux fois cinq points expérimentaux. Le modèle piston – dispersion a été appliqué à chaque condition opératoire et les résultats du nombre de Peclet et du taux de rétention de liquide différent entre eux de ± 5 pour le Pe et de ± 0.02 pour le taux de rétention de liquide.

III.8.2.1 Nombre de Peclet

▪ Canal rectiligne

Les nombres de Peclet issus du modèle piston – dispersion sont représentés dans la Figure III-27 pour les trois configurations, dans le canal rectiligne et avec le système heptane/azote.

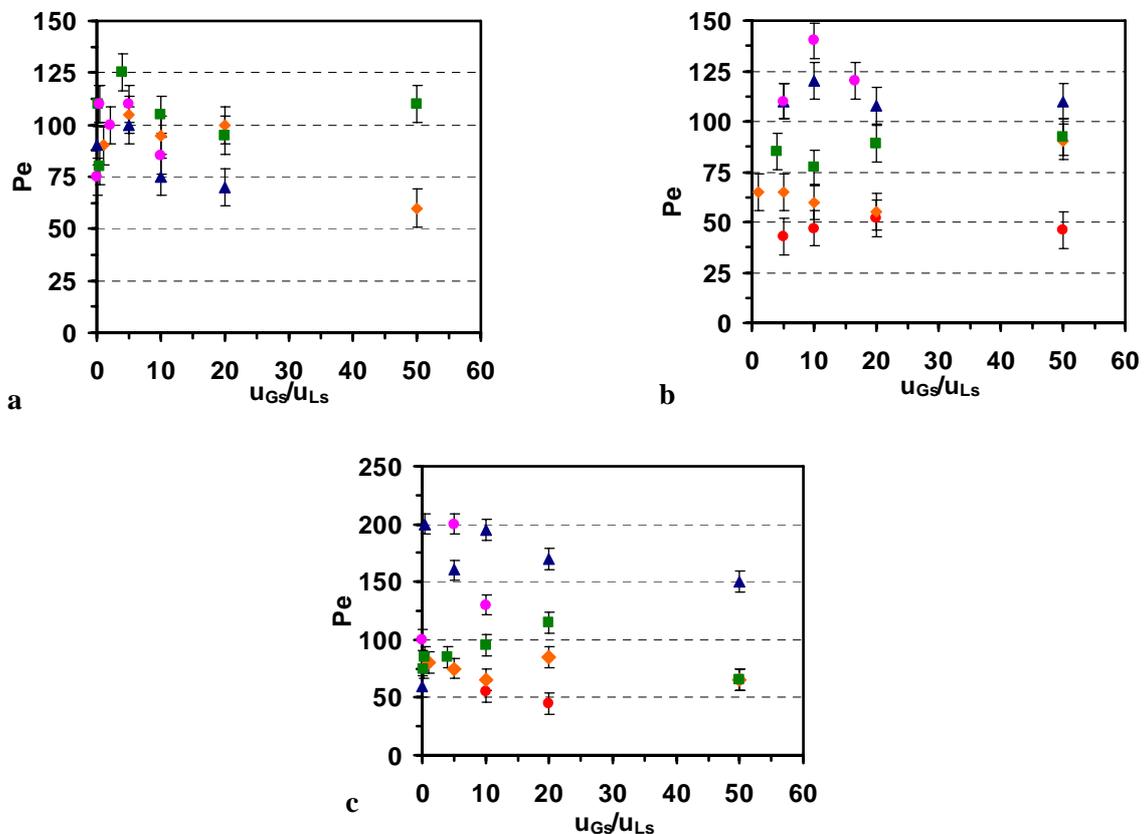


Figure III-27 : Nombre de Peclet en fonction du ratio u_{Gs}/u_{Ls} dans la configuration R2 – $d_p = 2$ mm (a), R3 – $d_p = 3$ mm (b) et R4 – $d_p = 4$ mm (c), pour différentes vitesses de liquide : 0.35 mm/s (●), 1.7 mm/s (◆), 8.7 mm/s (■), 17.4 mm/s (▲) et 52.1 mm/s (●)

Toutes les valeurs de nombre de Peclet obtenues sont supérieures à 40. Donc, l'opération du réacteur dans les trois configurations est proche de celle d'un réacteur piston idéal, indépendamment du régime

d'écoulement. La dispersion des résultats est importante et n'est pas liée à l'erreur expérimentale car plusieurs conditions opératoires ont été répétées deux fois et les résultats obtenus sont identiques.

Les écoulements en diphasique et en monophasique liquide sont assez différents : pour une vitesse de liquide donnée, quand une phase gaz, même en faible quantité, est ajoutée, l'écoulement devient piston. En effet, quand une phase gaz est additionnée à l'écoulement, la vitesse locale du liquide augmente et donc, on peut supposer que l'effet de la diffusion moléculaire radiale sur la dispersion axiale diminue. En plus, l'écoulement gaz peut augmenter le rétro- mélange local dans les zones de liquide situées dans le sillage des bulles et favoriser, de cette façon, l'écoulement piston. Cet effet des bulles de gaz sur le mélange dans le liquide est observé dans des écoulements de Taylor dans des micro-canaux (Figure III-28) et a été objet de plusieurs études comme par exemple ceux de Leclerc (2007) ^[5], Kreutzer et coll. (2005) ^[8] et Thulasidas et coll. (1997) ^[9].

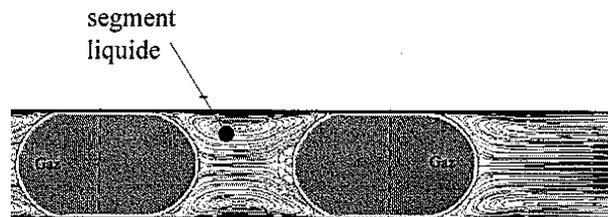


Figure III-28 : Simulation numérique du profil de vitesses dans les segments de liquide d'un train de bulles de Taylor dans un canal de section carrée. D'après, Leclerc (2007) ^[5]

De l'analyse des résultats expérimentaux, on n'observe pas une tendance claire du nombre de Peclet avec le ratio u_{Gs}/u_{Ls} . Par contre, à un ratio u_{Gs}/u_{Ls} donné, quand la vitesse superficielle du liquide augmente, le nombre de Peclet augmente. Cette tendance a été aussi vérifiée par plusieurs auteurs dans des réacteurs pilotes à lit fixe, comme par exemple, dans les études de Cassanello et coll. (1998) ^[10], Thanos et coll. (1996) ^[11] et Stiegel et Shah (1977) ^[12].

En comparant les gammes des nombres de Peclet (valeurs maximales et minimales) dans les trois configurations, le classement est différent selon la vitesse superficielle du liquide. Pour des vitesses inférieures ou égales à 8.7 mm/s, le classement est : $Pe_{R2} > Pe_{R4} > Pe_{R3}$. Ce classement est identique à celui observé dans les résultats de vitesses des bulles et peut être attribué aux différents effets qu'une bulle a dans l'écoulement, i.e., quand une bulle passe dans un canal avec des passages plus petits, elle a une vitesse plus importante et donc, peut induire une augmentation du rétro – mélange dans le liquide entre deux bulles successives. Comme ces petites zones de rétro – mélange agissent comme une série de réacteurs parfaitement agités, la dispersion axiale sera plus faible où les tailles des passages sont plus petites. Quand la vitesse superficielle du liquide augmente (≥ 17.4 mm/s), le classement devient : $Pe_{R4} > Pe_{R3} > Pe_{R2}$. La dispersion axiale dans la configuration R4 ($d_p = 4$ mm) présente les

valeurs les plus faibles, probablement à cause de l'écoulement "direct" dans les coins à vitesses élevées, ce qui implique moins de rétro- mélange à grande échelle et donc, moins de dispersion axiale.

▪ Canal en serpentin

Les nombres de Peclet dans le canal en serpentin et avec le système heptane/azote, ont été aussi déterminés. Les résultats sont présentés dans la Figure III-29.

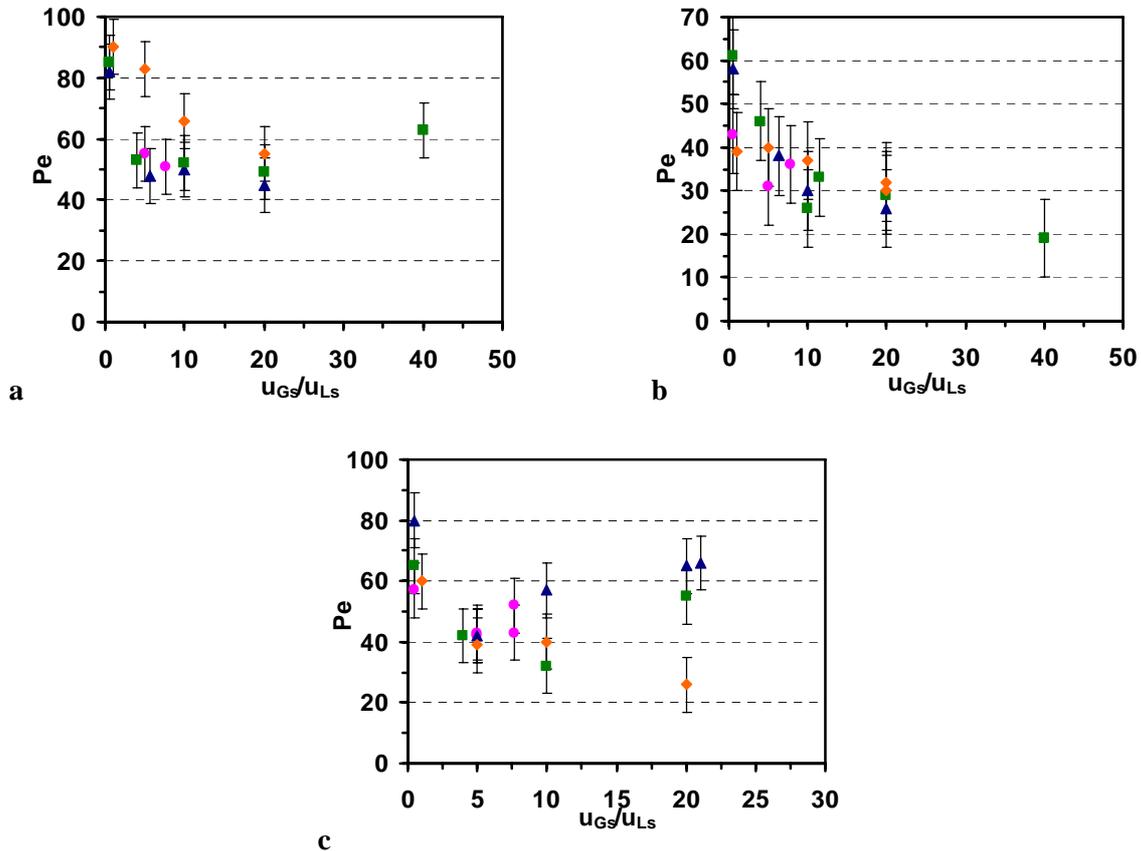


Figure III-29 : Nombre de Peclet en fonction du ratio u_{Gs}/u_{Ls} dans la configuration V2 – $d_p = 2$ mm (a), V3 – $d_p = 3$ mm (b) et V4 – $d_p = 4$ mm (c), pour différentes vitesses de liquide : 1.7 mm/s (◆), 8.7 mm/s (■), 17.4 mm/s (▲) et 52.1 mm/s (●)

En analysant les résultats du nombre de Peclet obtenus dans le canal en serpentin, on observe que, pour un ratio u_{Gs}/u_{Ls} donné, l'effet de la vitesse de liquide sur le nombre de Peclet n'est pas très clair car les valeurs sont dans l'incertitude de la mesure. En effet, avec le canal en serpentin, on observe qu'à un ratio u_{Gs}/u_{Ls} constante, les résultats expérimentaux varient peu et donc, que la vitesse de liquide a moins d'impact sur le nombre de Peclet que dans le canal rectiligne. Néanmoins, dans la configuration V4 (Figure III-29 – c) et pour un ratio u_{Gs}/u_{Ls} de 20, on constate une augmentation du nombre de Peclet avec la vitesse de liquide, ce qui a été aussi observée dans le canal rectiligne.

Dans les configurations V2 ($d_p = 2$ mm) et V3 ($d_p = 3$ mm), le nombre de Peclet semble diminuer avec le ratio u_{Gs}/u_{Ls} . Thanos et coll. (1996) ^[11] ont aussi vérifié cette tendance dans leur étude de

l'hydrodynamique dans un réacteur à lit fixe mais ne proposent pas une explication pour décrire cette diminution. Cette tendance est plus marquée pour des ratios u_{Gs}/u_{Ls} inférieurs à 10, ce qui correspond à la transition des deux régimes d'écoulement. Dans le régime "bulles isolées" ($u_{Gs}/u_{Ls} < 10$), la partie supérieure du canal est occupée par la phase liquide où quelques bulles de gaz circulent. Quand une bulle de gaz passe, le liquide qui occupait la partie supérieure du canal est poussé vers l'avant et/ou vers la partie inférieure du canal. Ces mouvements du liquide peuvent induire une plus grande recirculation locale du liquide dans les espaces vides entre les particules qui peuvent agir comme une série de réacteurs parfaitement agités, ce qui a comme résultat une plus faible dispersion axiale. Quand la vitesse de la phase gaz augmente, les segments de liquide entre les bulles de gaz deviennent plus petits et donc, les mouvements de recirculation du liquide sont restreints à la partie inférieure du canal. Comme conséquent, quand le régime devient "stratifié", l'augmentation de la phase gaz doit avoir très peu d'impact sur la dispersion axiale et donc, le nombre de Peclet n'évolue presque plus.

La dispersion des résultats obtenus dans le canal rectiligne ne permet pas d'identifier cette diminution du nombre de Peclet avec le ratio u_{Gs}/u_{Ls} . Les variations de porosité selon les chargements semblent mieux expliquer ces résultats que les effets de géométrie du canal. En effet, dans le canal en serpentin, comme la manière dont on charge le réacteur ne permet pas de tasser le lit au maximum, la porosité est supérieure à celle du canal rectiligne, ce qui peut impliquer que, à cause du plus grand volume vide, les régimes d'écoulement auront un impact plus important sur les zones de recirculation du liquide et donc, sur la dispersion axiale.

En ce qui concerne l'effet du diamètre des particules, le classement des résultats obtenus dans le canal en serpentin est : $Pe_{R2} > Pe_{R4} > Pe_{R3}$. Ce classement a été déjà observé dans le canal rectiligne, à faibles vitesses de liquide et est attribué à la taille des passages. Le plus petits seront les passages, le plus importante sera la vitesse des bulles et donc, le plus importante sera le retro – mélange local entre chaque deux billes, induit par le passage des bulles. Comme l'ensemble de ces zones ont un comportement analogue à une série de petits réacteurs parfaitement agités, la dispersion axiale sera plus faible.

Finalement, si on compare les deux géométries de canal, on observe un effet négatif des virages sur le nombre de Peclet. Dans les configurations où le diamètre des particules est égal à 2 et 3 mm, cette différence peut être attribuée à la plus grande porosité dans le canal en serpentin, qui est une conséquence du fait que, dans ce canal, le chargement ne permet pas l'obtention d'un lit au maximum de compacité. En effet, dans la configuration V2 ($d_p = 2$ mm) on observe des espaces sans particules pendant que, dans la configuration V3 ($d_p = 3$ mm) les particules sont presque toutes alignées. Ces deux configurations présentent alors, des chargements où est plus probable la formation des zones stagnantes, ce qui peut expliquer les valeurs plus élevées de dispersion axiale. Concernant la

configuration où le canal est rempli avec des particules de 4 mm de diamètre, il n'y a pas de défaut de chargement dans aucune des géométries, et donc, le fait que la dispersion axiale soit plus élevée dans le canal en serpentin est assez surprenant. Dans le canal en serpentin, à cause de l'existence des virages, la tortuosité du lit est plus élevée que dans le canal rectiligne, ce qui devrait conduire à un meilleur mélange du liquide et ainsi à une diminution de la dispersion axiale.

Les résultats expérimentaux du nombre de Peclet n'ont pas été représentés au travers d'un modèle ou d'une corrélation à cause de la dispersion importante des données. Comme l'écoulement diphasique est toujours très proche d'un écoulement piston pur, le nombre de Peclet n'est pas limitant pour l'opération du réacteur en conditions réactionnelles.

▪ Effet des propriétés du liquide

Les nombres de Peclet obtenus avec le système eau/azote, dans les deux géométries du canal sont présentés dans la Figure III-30.

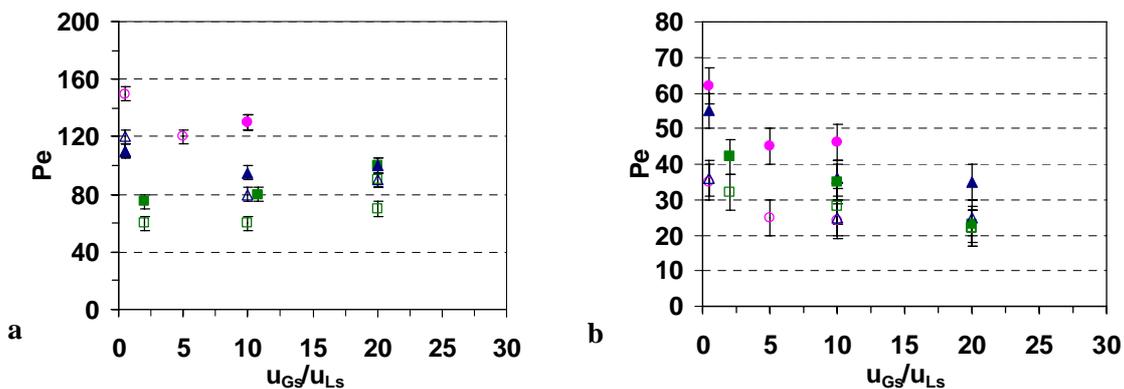


Figure III-30 : Nombre de Peclet en fonction du ratio u_{Gs}/u_{Ls} , pour différentes vitesses de liquide : 8.7 mm/s (■ et □), 17.4 mm/s (▲ et △) et 52.1 mm/s (● et ○). a – configurations R3 ($d_p = 3$ mm / symboles creux) et R4 ($d_p = 4$ mm / symboles pleins) ; b - configurations V3 ($d_p = 3$ mm / symboles creux) et V4 ($d_p = 4$ mm / symboles pleins).

Les effets de la vitesse superficielle du liquide, du diamètre des particules et de la géométrie du canal sont identiques à ceux observés dans le système heptane/azote. En effet, dans les paragraphes précédents, les explications proposées pour ces tendances sont basées sur l'arrangement des particules dans le canal et son impact sur l'écoulement. Donc, même si on utilise un liquide différent, on aura des différences entre les deux liquides mais, dans les résultats obtenus avec chaque un des fluides, l'effet de l'augmentation des vitesses, du diamètre des particules ou du changement de la géométrie du canal doit être identique.

En utilisant l'eau à la place de l'heptane, les interactions entre le liquide et le solide (particules et parois) seront différentes, ce qui peut avoir un effet sur l'écoulement et par conséquent, sur les valeurs

du nombre de Peclet. Pour mettre en évidence cet effet, les résultats expérimentaux obtenus dans l'eau et dans l'heptane, dans les deux géométries de canal et avec des particules de 4 mm de diamètre, sont regroupés dans la Figure III-31.

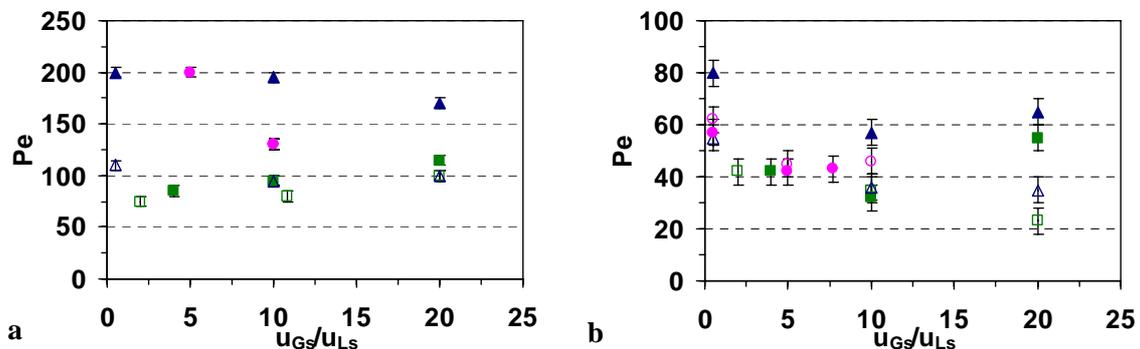


Figure III-31 : Nombre de Peclet en fonction du ratio u_{Gs}/u_{Ls} , dans les configurations R4 (a) et V4 (b), avec les systèmes heptane/azote (symboles pleins) et eau/azote (symboles creux), pour différentes vitesses de liquide : 8.7 mm/s (■ et □), 17.4 mm/s (▲ et △) et 52.1 mm/s (● et ○).

En écoulement monophasique liquide, l'eau n'a pas d'affinité avec le matériel du canal (PMMA), ce qui implique que l'interface du liquide va se déformer de manière à avoir le minimum de contact possible avec les parois du canal et donc, la formation des zones stagnantes de liquide est moins probable que dans le cas où le liquide est l'heptane. Cet effet est bien marqué dans les D.T.S. en monophasique liquide. Néanmoins, il a été observé que, quand une phase gaz est ajoutée à l'écoulement, celle-ci a un grand impact sur le retro-mélange dans le liquide et donc, sur la dispersion axiale dans le réacteur. Cet impact est plus importante dans l'heptane que dans l'eau car à une condition opératoire donnée, la dispersion axiale dans l'eau est toujours supérieure ou égale à celle mesurée dans l'heptane. Cette observation est aussi vérifiée lors de la transition de l'écoulement monophasique liquide à l'écoulement diphasique. Le nombre de Peclet mesuré dans l'eau avec et sans la présence de gaz ne change presque pas, alors que dans l'heptane on passe d'un écoulement qui n'est pas piston à faibles vitesses vers un écoulement diphasique piston, avec des nombres de Peclet entre 20 et 200. En conclusion, on observe que, dans le système eau/azote, le fait que l'impact du gaz sur le mélange dans le liquide soit faible conduit à des valeurs de dispersion axiale plus faibles que dans le système heptane/azote. Néanmoins, dans les deux systèmes, l'écoulement diphasique est toujours piston avec des valeurs du nombre de Peclet supérieures à 20.

▪ Comparaison entre le réacteur "filaire" et un réacteur à lit fixe conventionnel

Afin de pouvoir comparer l'ordre de grandeur de la dispersion axiale mesurée dans le réacteur "filaire" à celle observée dans un réacteur pilote à lit fixe conventionnel, les corrélations Bellos et coll. (2004)^[6], Thanos et coll. (1996)^[11], Tsamatsoulis et Papayannakos (1994)^[13] et de Stiegel et Shah (1977)^[12] ont été appliquées à un cas où la VVH est égale à 10 h⁻¹ et le volume de catalyseur est de 10 et 50 cm³.

Chapitre III. ÉTUDE DE L'HYDRODYNAMIQUE

Les valeurs de dispersion axiale obtenues à partir des corrélations de la littérature sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau III-5 : Dispersion axiale calculée à partir des corrélations de la littérature pour un réacteur pilote conventionnel à lit fixe et mesurée dans le réacteur "filaire" de cette étude.

VVH (h ⁻¹)	10			
d _p (mm)	3.0			
V catalyseur (cm ³)	10		50	
u _{Ls} (mm/s)	0.11		0.56	
u _{Gs} /u _{Ls}	5	10	5	10
D _{AX} (m ² /s) Bellos et coll. (2004) ^[6] (écoulement ascendant / lit dilué avec du SiC)	2.8 x 10 ⁻⁶	3.7 x 10 ⁻⁶	1.56 x 10 ⁻⁵	1.58 x 10 ⁻⁵
D _{AX} (m ² /s) Thanos et coll. (1996) ^[11] (écoulement ascendant / lit non-dilué)	3.5 x 10 ⁻⁵	4.9 x 10 ⁻⁵	9.9 x 10 ⁻⁵	1.4 x 10 ⁻⁴
D _{AX} (m ² /s) Tsamatsoulis et Papayannakos (1994) ^[13] (écoulement descendant / lit non-dilué)	2.2 x 10 ⁻⁵		1.2 x 10 ⁻⁴	
D _{AX} (m ² /s) Stiegel et Shah (1977) ^[12] (écoulement ascendant / lit non-dilué)	1.8 x 10 ⁻⁶	2.2 x 10 ⁻⁶	8.2 x 10 ⁻⁶	1.0 x 10 ⁻⁵
Réacteur "filaire" (heptane/azote) – d _p = 3 mm				
u _{Ls} (mm/s)	0.35 – 52.1			
D _{AX} (m ² /s)	1.7 x 10 ⁻⁵ – 8.2 x 10 ⁻⁴			

Les corrélations et les caractéristiques des lits où les études citées ont été réalisées sont présentées dans l'Annexe B.1. D'après l'analyse des valeurs présentées dans le Tableau III-5, on observe que les corrélations de Bellos et coll. (2004) et de Stiegel et Shah (1977) donnent des valeurs plus faibles de dispersion axiale. La corrélation de Bellos et coll. (2004) a été obtenue dans un lit dont sa porosité a été remplie avec des fines particules d'inertes, ce qui améliore la distribution du liquide conduisant à des valeurs plus faibles de dispersion axiale. En ce qui concerne l'étude de Stiegel et Shah (1977), les auteurs ont obtenu les D.T.S. dans un réacteur dont le diamètre est deux fois plus élevé que celui utilisé dans les autres études citées, ce qui implique un plus faible impact des parois sur l'écoulement. Comme conséquence, le mélange et la distribution du liquide peuvent être améliorés et donc, la dispersion axiale sera plus faible.

En générale, la dispersion axiale calculée pour un réacteur à lit fixe conventionnel est de l'ordre de grandeur de 10^{-6} à 10^{-4} m²/s. Dans la présente étude, les dispersions axiales mesurées sont dans la même gamme d'ordre de grandeur (i.e., entre 10^{-5} et 10^{-4} m²/s). Dans la nouvelle géométrie de réacteur, comme les vitesses des deux phases fluides sont plus élevées que dans les réacteurs pilote conventionnels à lit fixe, quand l'écoulement traverse le lit, les déflexions du trajet du liquide et du gaz lors du contact avec une particule devraient être moins écartés de l'axe du canal, et donc une diminution de la dispersion axiale serait attendue par rapport aux réacteurs à lit fixe. Néanmoins, dû à l'arrangement des particules dans le réacteur "filaire", l'écoulement doit contourner les particules, lesquelles occupent presque toute la section du canal, ce qui peut induire une plus grande dispersion axiale par rapport à celle attendue.

III.8.2.2 Taux de rétention de la phase liquide

Un autre paramètre issu de l'application du modèle piston – dispersion aux distributions des temps de séjours est le taux de rétention de la phase liquide. Pour mieux comparer les résultats des trois configurations, les résultats expérimentaux sont présentés et analysés en termes de saturation de liquide : ratio entre le volume de liquide et le volume poreux du lit.

- **Canal rectiligne**

Les valeurs de saturation de liquide, pour les trois configurations dans le canal rectiligne, sont présentées dans la Figure III-32 :

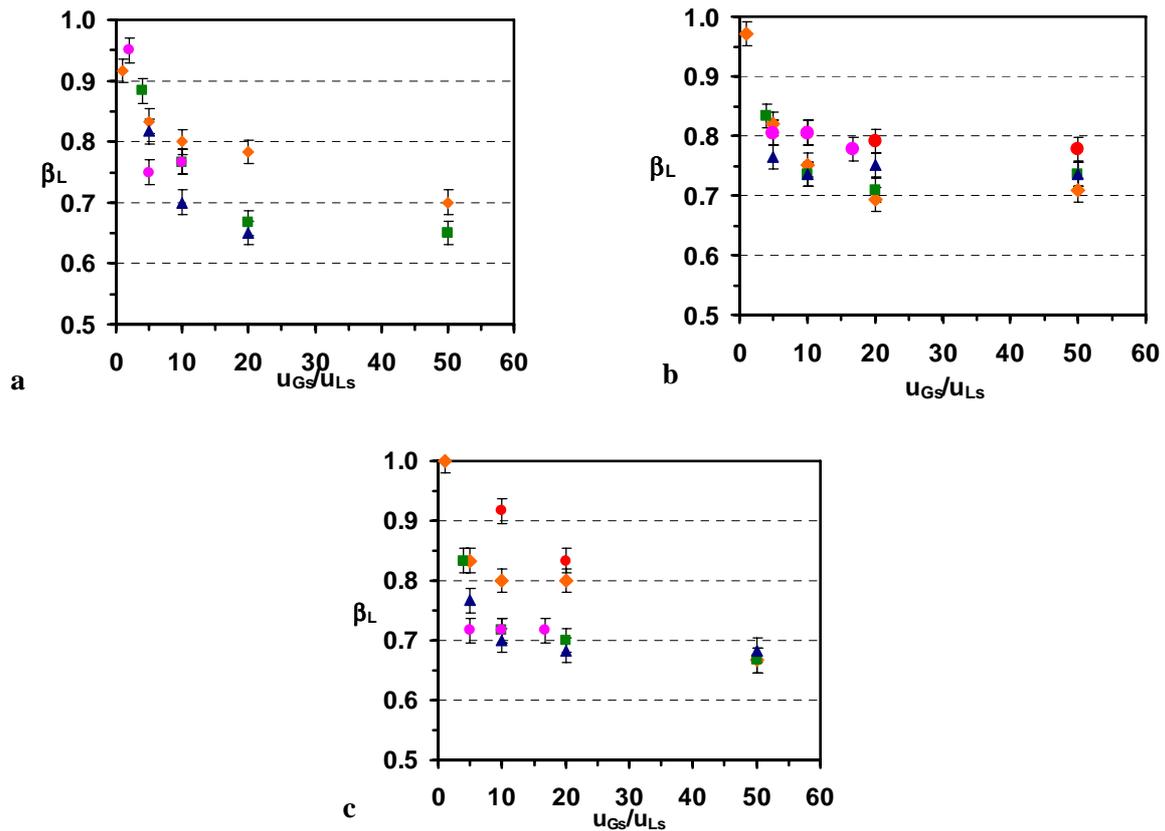


Figure III-32 : Saturation de liquide en fonction du ratio u_{Gs}/u_{Ls} dans les configurations R2 (a), R3 (b) et R4 (c), pour différentes vitesses de liquide : 0.35 mm/s (●), 1.7 mm/s (◆), 8.7 mm/s (■), 17.4 mm/s (▲) et 52.1 mm/s (●)

Dans toutes les configurations, la saturation de liquide a des valeurs élevées (supérieurs à 0.6), quel que soit le débit de liquide, confirmant le bon mouillage du catalyseur, même à ratios u_{Gs}/u_{Ls} très élevés. La saturation de liquide diminue quand le ratio u_{Gs}/u_{Ls} augmente, jusqu'à atteindre une valeur asymptotique au-delà d'un seuil. Cette tendance a été aussi observée dans l'étude de Kallinikos et Papayannakos (2007) ^[2] dans un réacteur du type "filaire" et dans plusieurs travaux réalisés dans des réacteurs à lit fixe. ^[11, 14-17]

Les résultats expérimentaux sont cohérents avec les observations visuelles des écoulements. À hauts ratios u_{Gs}/u_{Ls} , les valeurs de saturation de liquide sont plus faibles et correspondent à la présence des longues bulles de gaz dans la partie supérieure du canal (régime "stratifié"). Une augmentation de la vitesse superficielle du gaz implique une augmentation du glissement entre les deux phases sans modification de la saturation de liquide. L'interface entre le liquide et le gaz semble être contrôlée principalement, par des forces de tension de surface avec presque pas d'impact de frottement entre les deux phases. La valeur asymptotique de ce paramètre est indépendante de la vitesse de liquide et est d'environ 0.65 pour R2 ($d_p = 2$ mm) et R4 ($d_p = 4$ mm) et 0.75 pour R3 ($d_p = 3$ mm). Dans les

configurations R2 et R4, les tailles des passages sont plus petits et donc, le film autour des particules doit être plus fin dans ces restrictions. Par conséquent, la saturation liquide moyenne est inférieure.

À faibles ratios u_{Gs}/u_{Ls} , l'écoulement est sous forme de petites bulles isolées qui circulent dans le canal, ce qui induit une saturation de liquide plus élevée que dans l'écoulement "stratifié". Pour une vitesse de liquide donnée, quand la vitesse de gaz augmente, la longueur des bulles augmente et la saturation de liquide diminue jusqu'à atteindre le régime "stratifié" où la saturation de liquide devient constante.

L'évolution de la saturation de liquide avec la vitesse superficielle du liquide est mise en évidence dans la Figure III-33.

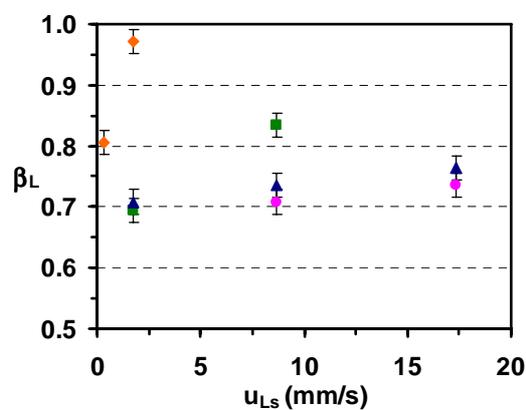


Figure III-33 : Saturation de liquide en fonction de la vitesse superficielle du liquide dans la configuration R4, pour différentes vitesses de gaz : 1.7 mm/s (◆), 34.7 mm/s (■), 86.8 mm/s (▲) et 173.6 mm/s (●)

D'après l'analyse des résultats présentés dans la Figure III-33, on observe que, comme attendu, la saturation de liquide augmente avec la vitesse superficielle de liquide. En effet, à une vitesse de gaz constante, quand la vitesse de liquide augmente, la longueur des bulles diminue et le volume de liquide dans le réacteur devient plus important. Cette tendance a été déjà citée dans plusieurs études publiées dans la littérature, effectuées dans des réacteurs à lit fixe, comme par exemple, les travaux de Al-Dahhan et coll. (1994)^[18], Wammes et coll. (1991)^[19] et Rao et coll. (1983)^[20].

En ce qui concerne l'effet du diamètre des particules, la Figure III-35 regroupe les résultats des trois configurations testées à une vitesse superficielle de liquide constante.

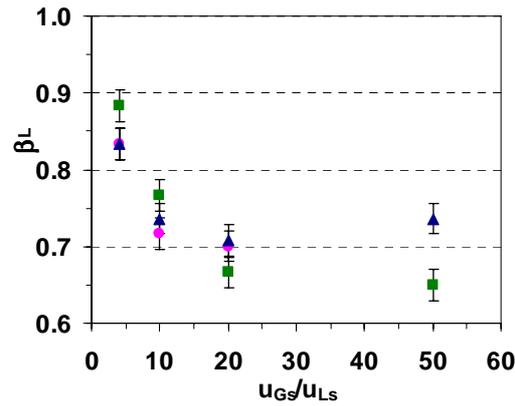


Figure III-34 : Saturation de liquide en fonction du ratio u_{Gs}/u_{Ls} dans la configuration R2 (■), R3 (▲) et R4 (●), pour une vitesse superficielle de liquide de 8.7 mm/s.

L'impact du diamètre des particules sur la saturation liquide semble dépendre du régime d'écoulement. Quand le ratio u_{Gs}/u_{Ls} est supérieur à 20, le régime d'écoulement observé est le "stratifié", où le gaz circule sous la forme de longues bulles dans la partie supérieure du canal. Dans ce régime, plus les dimensions des restrictions entre les particules sont petites, plus le gaz pousse le liquide contre la particule, en diminuant son épaisseur et par conséquent, la saturation de liquide dans le réacteur. Donc, dans ce régime, la saturation de liquide doit être plus importante dans la configuration R3 ($d_p = 3$ mm) suivie par la configuration R4 ($d_p = 4$ mm) et R2 ($d_p = 2$ mm).

D'autre part, dans le régime "bulles isolées", le gaz circule sous la forme de petites bulles isolées et donc, à une vitesse de liquide et de gaz constantes, les bulles de gaz semblent ne pas avoir un impact important sur la saturation de liquide.

▪ Canal en serpentin

Les valeurs de la saturation de liquide issues de l'exploitation des distributions des temps de séjour mesurées dans le canal en serpentin, sont présentées dans la Figure III-35.

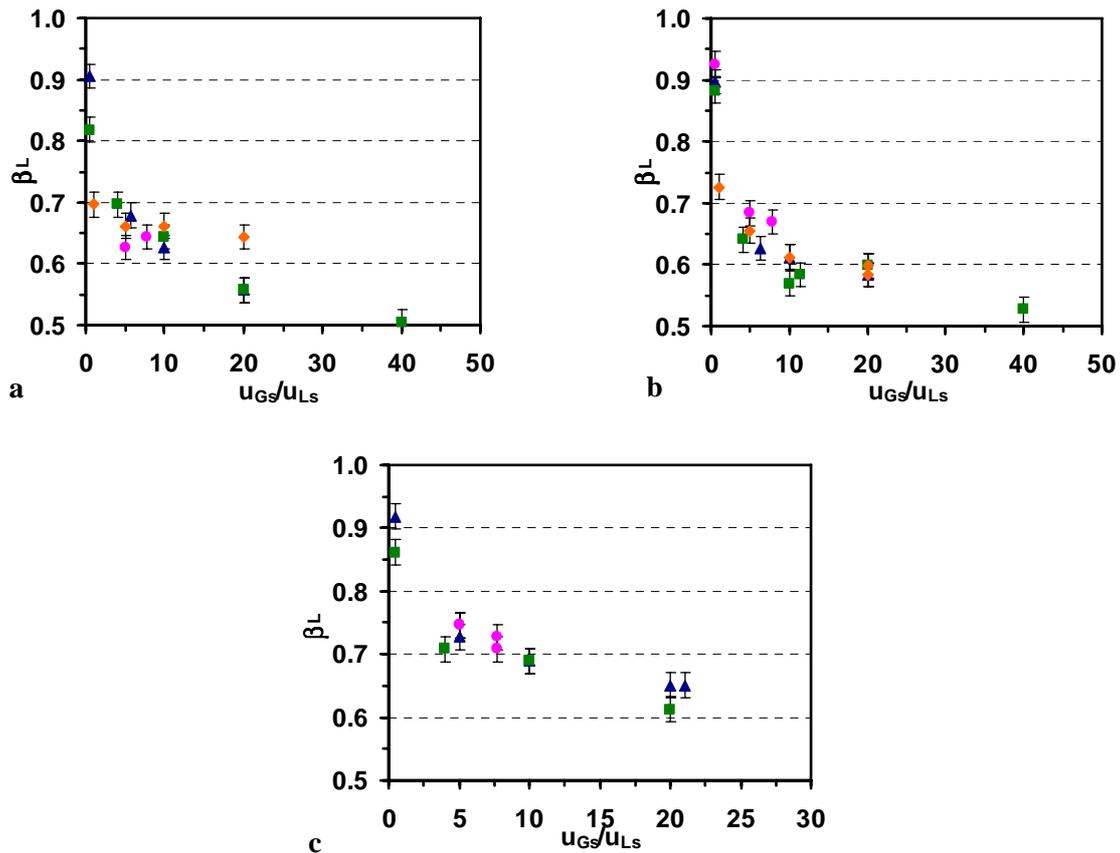


Figure III-35 : Saturation de liquide en fonction du ratio u_{Gs}/u_{Ls} dans les configurations V2 (a), V3 (b) et V4 (c), pour différentes vitesses de liquide : 1.7 mm/s (♦), 8.7 mm/s (■), 17.4 mm/s (▲) et 52.1 mm/s (●).

Pour une vitesse de liquide donnée, quand la vitesse de la phase gaz augmente, la saturation de liquide diminue. Pour des ratios u_{Gs}/u_{Ls} supérieurs à 10, la diminution de la saturation liquide est moins marquée mais, au contraire des résultats obtenus dans le canal rectiligne, on n'observe pas une stabilisation de ce paramètre. D'une manière générale, la saturation du liquide dans le canal en serpentin est légèrement inférieure à celle mesurée dans le canal rectiligne mais est toujours assez élevée (valeurs supérieures à 0.5). Cette différence peut être liée à la longueur des réacteurs. En effet, Kallinikos et Papayannakos (2007) ^[2] ont mesuré la saturation liquide dans deux réacteurs dont la seule différence était la longueur du canal. Les auteurs ont observé que la saturation liquide diminue avec la longueur du canal, ce qui est aussi vérifié dans la présente étude.

En comparant les données expérimentales des trois configurations, on observe que, la saturation de liquide est plus élevée dans la configuration V4 ($d_p = 4$ mm). Parmi toutes les configurations testées, celle-ci correspond à la configuration avec la plus faible porosité et où l'arrangement des particules dans le canal est le plus compact possible. Il faut rappeler que, dans la configuration V3 ($d_p = 3$ mm) les particules sont presque toutes alignées dans la partie inférieure du canal et que, dans la configuration V2 ($d_p = 2$ mm), des espaces sans particules ont été formés lors de la mise en circulation des fluides. Donc, probablement la tortuosité du lit dans la configuration V4 est plus importante, ce

qui conduirait à des valeurs de saturation de liquide plus élevées, comme a été déjà expliqué dans le paragraphe précédent.

▪ Effet du liquide

Dans la Figure III-36 sont présentés les résultats expérimentaux de saturation de liquide obtenus dans le système eau/azote.

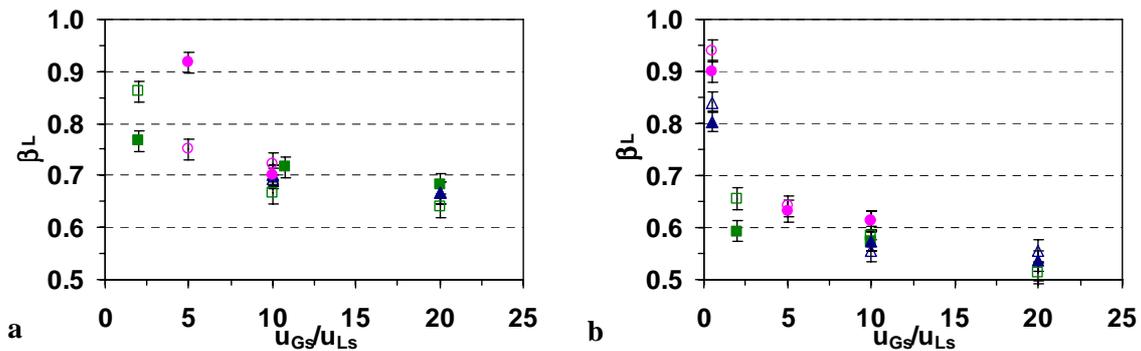


Figure III-36 : Saturation de liquide en fonction du ratio u_{Gs}/u_{Ls} , pour différentes vitesses de liquide : 8.7 mm/s (■ et □), 17.4 mm/s (▲ et △) et 52.1 mm/s (● et ○). a – configurations R3 ($d_p = 3$ mm / symboles creux) et R4 ($d_p = 4$ mm / symboles pleins) ; b - configurations V3 ($d_p = 3$ mm / symboles creux) et V4 ($d_p = 4$ mm / symboles pleins).

L'effet des vitesses superficielles des deux fluides et du diamètre des particules sur la saturation de liquide dans le système eau/azote est identique à celui observés précédemment dans le système heptane/azote. En ce qui concerne l'impact des propriétés du liquide utilisé, elles sont mises en évidence dans la Figure III-37.

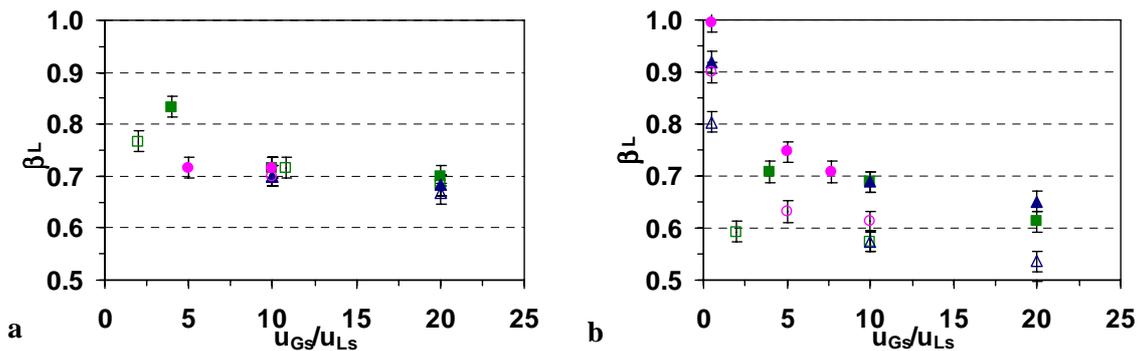


Figure III-37 : Saturation de liquide en fonction du ratio u_{Gs}/u_{Ls} , dans les configurations R4 (a) et V4 (b), avec les systèmes heptane/azote (symboles pleins) et eau/azote (symboles creux), pour différentes vitesses de liquide : 8.7 mm/s (■ et □), 17.4 mm/s (▲ et △) et 52.1 mm/s (● et ○).

Dans le canal rectiligne (Figure III-37 – a), pour des ratios supérieurs ou égaux à 10, l'impact du type de liquide sur les valeurs de saturation de liquide n'est pas perceptible. Néanmoins, pour des ratios inférieurs à 5 et dans toutes les conditions opératoires dans le canal en serpentin (Figure III-37 – b), la

saturation de liquide est plus faible dans le système eau/azote. L'affinité entre le PMMA (matériel de fabrication des canaux) et chacun des fluides est assez différente. Cette différence implique que, dans l'eau l'angle de contact entre le liquide et les parois du canal doit être le plus grand possible, de manière à diminuer le contact entre les deux phases. Par conséquent, le volume de liquide dans les coins du canal peut être inférieur à celui observé avec l'heptane ce qui pourrait expliquer la différence entre les valeurs de saturation de liquide des deux systèmes de fluides.

▪ **Modélisation**

Dans la littérature, les corrélations le plus fréquemment utilisées pour calculer la saturation de liquide sont exprimées en termes de la saturation de la phase gaz, α_G . Pour un écoulement de Taylor dans un tube vide, la corrélation de Armand (1946) ^[21] et celle de Kawahara et coll.(2002) ^[22] sont les plus citées et appliquées dans la littérature. En ce qui concerne les réacteurs avec un diamètre hydraulique de l'ordre des millimètres et opérant dans le régime à bulles, l'approche de Zuber et Findlay (1965) ^[23] est souvent appliquée. En ce qui concerne les réacteurs opérant en régime ruisselant, le modèle d'Attou et coll. (1999) ^[24] est fréquemment utilisé. Les expressions proposées par les auteurs cités sont résumées dans le Tableau III-6.

Tableau III-6 : Résumé des corrélations le plus fréquemment utilisées dans la littérature pour le calcul de la saturation de gaz.

Auteurs	Corrélation
Armand (1946) ^[21]	$\alpha_G = 1 - \beta_L = 0,833 \cdot \frac{u_{Gs}}{(u_{Gs} + u_{Ls})}$
Kawahara et coll.(2002) ^[22]	$\alpha_G = 1 - \beta_L = \frac{(1 - 0,97) \left[\frac{u_{Gs}}{(u_{Gs} + u_{Ls})} \right]^{0.5}}{1 - 0,97 \cdot \left[\frac{u_{Gs}}{(u_{Gs} + u_{Ls})} \right]^{0.5}}$
Zuber et Findlay (1965) ^[23]	$\frac{u_{Gs}}{\alpha_G \cdot \varepsilon} = C_0 \frac{(u_{Gs} + u_{Ls})}{\varepsilon} + C_1 \sqrt{g \cdot d_{pore}}$ où d_{pore} est le diamètre hydraulique moyen d'un pore entre deux particules adjacentes dans le lit
Attou et col. (1999) ^[24]	$\frac{d(\alpha_G \rho_G u_G^2)}{dz} = -\alpha_G \frac{dP}{dz} - F_{GL} - F_I + \alpha_G \rho_G g$ $\frac{d((1 - \alpha_G) \rho_L u_L^2)}{dz} = -(1 - \alpha_G) \frac{dP}{dz} + F_{GL} - F_{LS} + (1 - \alpha_G) \rho_L g$

Les corrélations développées pour les écoulements de Taylor sont basées sur le fait que, les bulles de gaz et les segments de liquide circulent dans un "canal" de section restreinte par le film de liquide en

paroi du tube et donc, la section où l'écoulement circule est plus petite que la section total du canal. Par conséquence, la vitesse de l'écoulement des bulles et bouchon est supérieure à la somme des vitesses superficielles des deux fluides (basées sur la section totale du canal). Armand (1946)^[21] a vérifié que la saturation de la phase gaz est directement proportionnelle au ratio entre la vitesse superficielle du gaz et la somme des vitesses superficielles des deux fluides. En revanche, Kawahara et coll. (2002)^[22] ont obtenu une loi empirique du type puissance pour le calcul de la saturation de gaz.

Dans des canaux avec des diamètres plus importants, remplis avec des particules et dans le régime à bulles, la vitesse de glissement du gaz semble être proportionnelle à la vitesse moyenne de l'écoulement, ce qui suggère l'utilisation du formalisme de Zuber et Findlay (1965)^[23] pour prédire la saturation de gaz. Ce formalisme est basé dans le fait que la vitesse de l'écoulement et la saturation de gaz varient dans la section du canal, perpendiculairement à la direction de l'écoulement. La vitesse locale du gaz est alors, exprimée en fonction de la vitesse moyenne de l'écoulement et de la vitesse de glissement entre les deux phases. Dans un lit de particules, la bulle ira occuper les espaces libres dans la porosité du lit et donc, l'écoulement peut être comparé à un écoulement de Taylor dans un tube avec un diamètre équivalent au diamètre hydraulique moyen d'un pore entre deux particules adjacentes. En plus, comme les lits conventionnels sont verticaux, la gravité est prise en compte dans le calcul de la vitesse locale du gaz. Dans un réacteur horizontal, le terme gravitationnel peut être négligé et donc, la corrélation de Zuber et Findlay (1965) devient identique à celle d'Armand (1946) avec une constante égale à $1/C_0$.

Pour des réacteurs à lit fixe opérant en régime ruisselant, le modèle d'Attou et coll. (1999) est assez utilisé pour le calcul de la saturation de gaz. Ce modèle est basé dans les bilans de quantité de mouvement aux deux phases fluides et il implique le calcul simultané de la perte de pression et de la saturation de gaz. Cette approche ne sera pas appliquée aux données expérimentales de ce travail car, dans la présente étude, l'application de ce type de modèle au réacteur "filaire" résulte dans une seule équation (*cf.* § III.9.2), qui ne permet pas le calcul simultané de la perte de pression et de la saturation de gaz, au contraire du modèle d'Attou et coll. (1999). En effet, dans le réacteur "filaire" les forces en jeu ne sont pas les mêmes que dans un réacteur a lit fixe.

Afin de prédire les valeurs de saturation de liquide dans les deux géométries de canal étudiées dans ce travail de thèse, les données expérimentales de ce paramètre ont été représentées en fonction du ratio entre la vitesse superficielle du liquide et la somme des vitesses superficielles des deux fluides, i.e., $u_{Ls}/(u_{Gs} + u_{Ls})$.

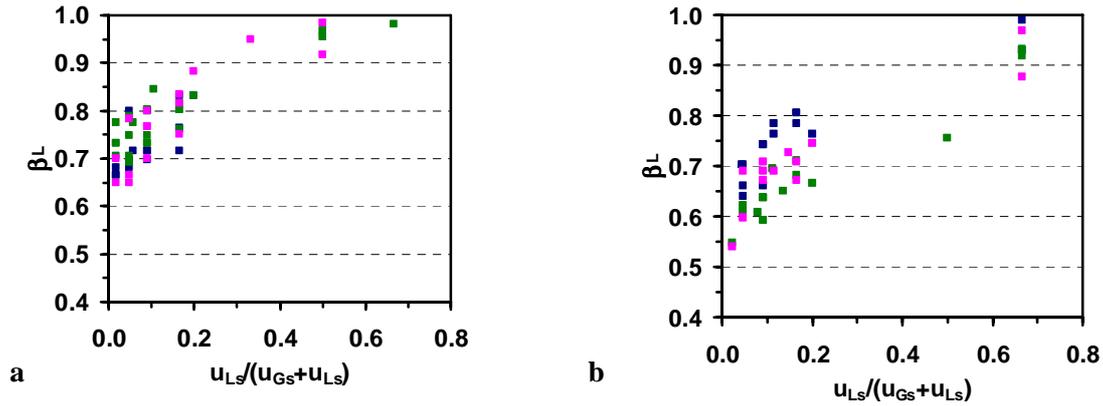


Figure III-38 : Saturation de liquide en fonction du ratio entre la vitesse superficielle du liquide et la somme des vitesses superficielles des deux fluides, dans le canal rectiligne (a) et en serpentin (b) remplis avec des particules de diamètre égale à 2.0 mm (■), 3.0 mm (■) et 4.0 mm (■).

D'après la Figure III-38, on observe que, la saturation de liquide augmente avec le ratio $u_{Ls}/(u_{Gs}+u_{Ls})$ en tendant asymptotiquement vers 1. Ces deux paramètres, i.e., β_L et $u_{Ls}/(u_{Gs}+u_{Ls})$, ne sont pas directement proportionnels et donc, les lois de Armand (1946) et de Zuber et Findlay (1965) ne sont pas directement applicables aux résultats obtenus dans le réacteur "filaire" de cette étude. La corrélation de Kawahara et coll. (2002) a été utilisée avec deux paramètres d'ajustement : l'exposant dans le ratio $u_{Ls}/(u_{Gs}+u_{Ls})$ et une constante qui est égale à 0.97 dans la corrélation de Kawahara et coll. (2002). On a vérifié que les données expérimentales de la présente étude, ne sont pas bien représentées par cette expression.

La saturation de liquide semble dépendre du ratio $u_{Ls}/(u_{Gs}+u_{Ls})$ de manière non linéaire. Donc, une expression du type puissance (Équation III.4) a été appliquée pour prédire correctement les valeurs de la saturation de liquide.

$$\beta_L = \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon} = \left(\frac{u_{Ls}}{u_{Gs} + u_{Ls}} \right)^n \quad \text{Équation III.4}$$

La constante n a été obtenue à partir de la minimisation de la somme du carré des différences entre la saturation de liquide calculée par l'Équation III.4 et celle obtenue expérimentalement.

Les valeurs de saturation de liquide obtenues à partir de l'Équation III.4 et ceux mesurés expérimentalement, dans les deux géométries de canal, sont présentées dans la Figure III-39.

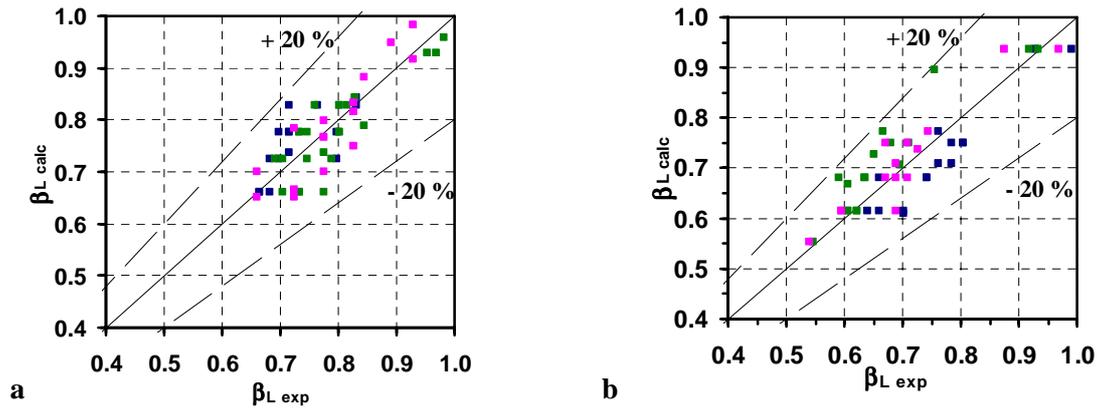


Figure III-39 : Diagramme de parité entre la saturation de liquide calculée par l'Équation III.4 et celle obtenue expérimentalement, dans le canal rectiligne (a) et en serpentin (b) remplis avec des particules de diamètre égale à 2.0 mm (■), 3.0 mm (■) et 4.0 mm (■).

Les données expérimentales sont bien représentées par l'Équation III.4 avec une erreur moyenne d'environ 6 %. La constante n est égal à 0.11 dans le canal rectiligne et 0.16 dans le canal en serpentin. Cette différence entre les valeurs de la constante n traduit les valeurs de la saturation de liquide plus élevées dans le canal B (avec virages).

L'Équation III.4 est utilisable en écoulement monophasique liquide et gaz. En effet, quand la vitesse de gaz est zéro, le volume vide du réacteur est complètement rempli de liquide et donc, la saturation de liquide est égale à 1. De même, quand la vitesse du liquide est zéro, la saturation de liquide est égale à zéro.

▪ **Comparaison entre le réacteur "filare" et un réacteur à lit fixe conventionnel**

Pour comparer les valeurs de la saturation de liquide dans le réacteur "filare" à ceux dans les réacteurs conventionnels à lit fixe, le diamètre des particules est fixé à 3 mm, ce qui correspond au diamètre moyen des particules utilisées dans les réactions d'hydrogénation sélective. La vitesse volumique horaire est fixée à 10 h^{-1} et le volume de catalyseur est égal à 10 et 50 cm^3 . Ces volumes sont fréquemment utilisés dans les tests réalisés sur l'application citée.

Pour le calcul de la saturation de liquide dans un réacteur conventionnel à lit fixe opérant en régime ruisselant, le modèle d'Attou et coll. (1999)^[24] a été appliqué. Dudukovic et coll. (2002)^[25] et Boyer et Volpi (2007)^[26] ont vérifié que les modèles phénoménologiques existants dans la littérature, comme celui d'Attou et coll. (1999)^[24], présentent le meilleur accord avec les valeurs de la saturation liquide et de la perte de pression expérimentales obtenus dans des systèmes avec des hydrocarbures. Pour l'écoulement à bulles, la corrélation de Boyer et Ferschneider (2003)^[27] a été utilisée. Les auteurs ont proposé une expression basée dans le formalisme de Zuber et Findlay^[23] où les constante C_0 et C_1 ont

Chapitre III. ÉTUDE DE L'HYDRODYNAMIQUE

été déterminées à partir des résultats expérimentaux obtenus dans un réacteur à lit fixe fonctionnant en écoulement à bulles. Finalement, avec l'objectif de comparer la saturation de liquide dans deux réacteurs "filaires", la corrélation de Kallinikos et Papayannakos (2007) ^[2] a été aussi appliquée. Dans le Tableau III-7 sont résumés les principaux paramètres de comparaison.

Tableau III-7 : Comparaison entre la saturation de liquide dans un réacteur "filaire" et dans un réacteur conventionnel à lit fixe.

VVH (h^{-1})	10			
d_p (mm)	3.0			
$V_{\text{catalyseur}}$ (cm^3)	10		50	
u_{Gs}/u_{Ls}	5	10	5	10
	Réacteur pilote conventionnel à lit fixe			
u_{Ls} (mm/s)	0.11		0.56	
β_L - Attou et coll. (1999) ^[24] Régime ruisselant	0.22	0.22	0.33	0.33
β_L - Boyer et Ferschneider (2003) ^[27] (formalisme de Zuber et Findlay) Régime à bulles	0.96	0.93	0.86	0.78
	Réacteur "filaire"			
u_{Ls} (mm/s)	1.7		8.7	
β_L - Kalinnikos et Papayannakos (2007) ^[2]	0.35	0.32	0.35	0.32
β_L - Présente étude (Équation III.4 - réacteur rectiligne)	0.82	0.77	0.82	0.77
β_L - Présente étude (Équation III.4 - réacteur en serpent)	0.75	0.68	0.75	0.68

Les corrélations et les caractéristiques des lits où les études citées ont été réalisées sont présentées dans l'Annexe B.2. En analysant les valeurs présentées pour les réacteurs pilotes conventionnels à lit fixe (Tableau III-7), on observe que, comme attendu, la saturation de liquide dans l'écoulement à bulles est supérieure à celle de l'écoulement ruisselant.

En comparant le réacteur "filaire" étudié dans ce travail de thèse aux réacteurs pilotes conventionnels à lit fixe, on remarque que la saturation de liquide dans la nouvelle géométrie de réacteur se situe entre les valeurs correspondant aux deux régimes d'écoulement dans les réacteurs pilotes à lit fixe. Néanmoins, ce paramètre présente des valeurs plus proches de ceux obtenus dans un réacteur fonctionnant dans le régime à bulles. En effet, dans les deux réacteurs (lit fixe et "filaire"), le liquide

est la phase continue et le gaz circule sous la forme de bulles entre les grains de catalyseur. Cette remarque va dans le sens de l'observation visuelle d'un mouillage total des grains dans le réacteur "filaire".

Finalement, si on compare les deux corrélations existantes en réacteur "filaire", on observe une grande différence entre les valeurs obtenues. Il faut remarquer que l'étude de Kallinikos et Papayannakos (2007)^[0] a été réalisée dans un canal de section circulaire en spirale alors que, dans la présente étude, le canal a une section carrée et est horizontal. La présence de liquide dans les coins du canal de cette étude conduit à des valeurs de saturation de liquide supérieures.

III.9. Perte de pression

La perte de pression est représentative de la résistance à l'écoulement dans le milieu granulaire. Dans la présente étude, la perte de pression a été mesurée en écoulement monophasique liquide et diphasique.

III.9.1 Écoulement Monophasique Liquide

Dans la figure suivante sont présentés les résultats de la perte de pression, dans les deux géométries de canal, en écoulement monophasique liquide et avec différents diamètres de particules.

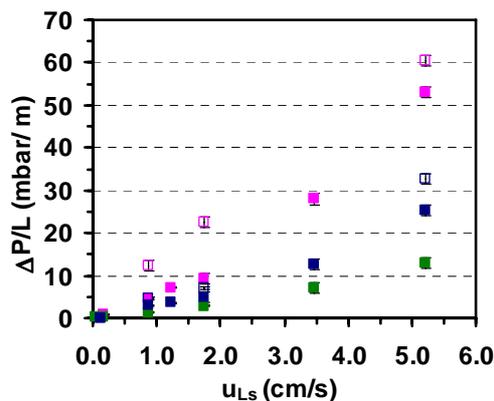


Figure III-40 : Perte de pression par longueur de réacteur en fonction de la vitesse superficielle du liquide (u_{Ls}) dans le canal rectiligne (symboles remplis) et en serpentín (symboles creux) pour les configurations R2 (■ - $d_p = 2$ mm), V2 (□ - $d_p = 2$ mm), R3 (■ - $d_p = 3$ mm), R4 (■ - $d_p = 4$ mm) et V4 (□ - $d_p = 4$ mm).

La perte de pression augmente avec la vitesse superficielle de liquide et cette augmentation n'est pas linéaire, ce qui indique que les termes d'inertie doivent être intégrés dans la modélisation de ce paramètre.

La configuration R3 ($d_p = 3.0$ mm) présente les plus faibles valeurs de perte de pression, ce qui implique que ce paramètre ne se classe pas dans l'ordre de la taille des particules. La perte de pression la plus élevée correspond aux configurations où les particules utilisées ont 2.0 mm de diamètre, i.e., R2 et V2. Ceci peut être relié à la plus grande surface spécifique des particules (ratio entre la surface des particules et le volume de réacteur, S_p/V_R) dans ces configurations, laquelle est de 1560 et 1380 m^2/m^3 pour les configurations R2 et V2, respectivement. En effet, le plus la surface de contact est grande, le plus le frottement et la perte de pression sont élevés. Cependant, la surface spécifique des particules dans les configurations R3 et R4 est de 740 et 780 m^2/m^3 , respectivement. Ces valeurs sont très proches et l'écart entre eux n'est pas suffisant pour expliquer la différence entre les valeurs de perte de pression. Cette observation semble indiquer la perte de pression n'est pas seulement contrôlée

par la surface spécifique des particules mais aussi par la dimension des passages, entre les particules, disponibles pour la circulation des fluides.

En ce qui concerne l'effet de la géométrie du canal, on observe une perte de pression plus élevée dans le canal en serpentin, cohérente avec les changements successifs de direction de l'écoulement.

▪ **Effet des propriétés du liquide**

Dans la Figure III-41, les résultats expérimentaux de perte de pression obtenus dans l'eau sont comparés à ceux mesurés dans l'heptane.

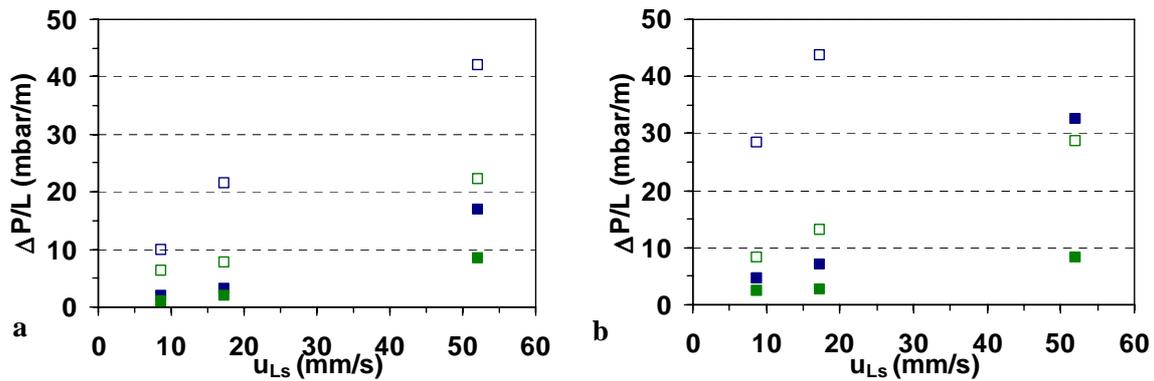


Figure III-41 : Perte de pression dans l'eau (symboles creux) et dans l'heptane (symboles pleins) en fonction de la vitesse superficielle du liquide (u_{Ls}) dans le canal rectiligne (a) et en serpentin (b). ■ et □ – configurations R3 et V3 ($d_p=3$ mm) ; ■ et □ – configurations R4 et V4 ($d_p=4$ mm).

Etant donné que l'eau est plus dense et plus visqueuse que l'heptane, l'inertie et le frottement liés à la circulation du liquide dans le réacteur seront plus importantes dans l'eau que dans l'hydrocarbure utilisé, ce qui conduit à une perte de pression plus élevée.

▪ **Modélisation**

Pour corréliser les résultats de la perte de pression de l'écoulement monophasique liquide (heptane), l'équation d'Ergun (1952) [28] a été appliquée (Équation III.5). Seulement les données obtenues en heptane ont été modélisées car dans les applications du réacteur "filaire" les fluides utilisés sont des hydrocarbures avec des propriétés physico-chimiques proches de celles de l'heptane.

$$\frac{\Delta P}{L_R} = E_1 \frac{\mu_L u_{Ls} (1-\varepsilon)^2}{d_e^2 \varepsilon^3} + E_2 \frac{\rho_L u_{Ls}^2 (1-\varepsilon)}{d_e \varepsilon^3} \tag{Équation III.5}$$

Dans l'Équation III.5, le terme en E_1 (linéaire en vitesse) correspond à la perte de pression provoquée par les gradients de vitesse induits par le frottement liquide/solide alors que le terme en E_2 (quadratique en vitesse) peut être associé à la perte d'énergie cinétique qui est induite par les

successives contractions et expansions du liquide dans la section du canal lors de son passage entre les particules et entre les particules et les parois.^[29]

Les coefficients E_1 et E_2 ont été optimisés par la minimisation de la somme de la différence au carré entre la valeur expérimentale et celle calculée par l'Équation III.5. Dans le réacteur "filaire" les particules ont un diamètre proche de celui du réacteur et donc, l'effet des parois ne peut pas être négligé. Pour le prendre en compte, la surface des parois doit être incluse dans la définition du diamètre hydraulique, comme suggéré par Scott et coll. (1974)^[30]. Par conséquent, un diamètre équivalent, d_e , peut être défini en fonction de la surface spécifique du réacteur "filaire", S_m (Équation III.6).

$$S_m = \frac{(A_R^T + A_P^T)}{V_P^T} = \frac{6}{d_e} \quad \text{Équation III.6}$$

Les valeurs optimisées des coefficients E_1 et E_2 , pour les deux géométries de canal, sont présentées dans le Tableau III-8.

Tableau III-8 : Coefficients E_1 et E_2 pour les deux géométries de canal et les différentes configurations.

	Canal rectiligne	Canal en serpentin	
Configuration	R2, R3 et R4	V2	V4
E_1	78	286	121
E_2	0.34	0	0.29

Les valeurs de E_2 apparaissent faibles, voire nulles. Ce résultat provient en partie du peu de données dans le régime turbulent. Quand on compare les coefficients E_1 et E_2 dans les géométries de canal on observe que, comme attendu, le coefficient E_2 est identique dans les deux canaux car la taille des passages disponibles pour la circulation des fluides est identique. Par contre, en ce qui concerne la perte de pression par frottement (associée au coefficient E_1), celle-ci est plus importante dans le canal où le fluide est obligé à changer de direction successivement (canal en serpentin) car la résistance à la circulation du liquide est plus élevée que dans le canal rectiligne.

Dans la Figure III-42 sont représentées les valeurs de la perte de pression calculées par l'Équation III.5 et ceux obtenues expérimentalement, dans les deux géométries de canal.

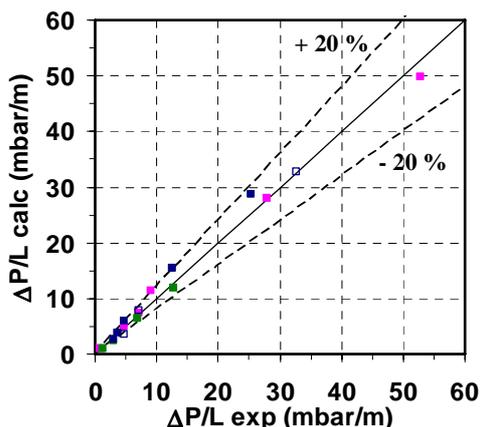


Figure III-42 : Diagramme de parité entre la perte de pression calculée par l'Équation III.5 et celle obtenue expérimentalement, dans le canal rectiligne (symboles remplis) et en serpentin (symboles creux) avec les configurations R2 (■), R3 (■), R4 (■) et V4 (□).

Les résultats expérimentaux sont bien représentés par l'Équation III.5 avec une erreur moyenne sur toutes les valeurs de 12 %.

▪ **Comparaison entre le réacteur "filaire" et un réacteur à lit fixe conventionnel**

Pour comparer les pertes de pression entre le réacteur "filaire" et les réacteurs conventionnels à lit fixe, le diamètre des particules est fixé à 3 mm, comme précédemment. La comparaison est réalisée à une VVH de 1 h^{-1} et 10 h^{-1} et à un volume de catalyseur de 10 et 50 cm^3 , lesquelles sont fréquemment utilisés dans les réactions d'hydrogénation sélective. Pour le calcul de la perte de pression dans les deux réacteurs, l'équation d'Ergun (1952) ^[28] a été utilisée avec les coefficients E_1 et E_2 du Tableau III-8 pour le réacteur "filaire". Dans un réacteur à lit fixe, E_1 et E_2 sont égaux à 150 et 1.75, respectivement et les pertes de pression gravitaires ne sont pas prises en compte. Dans le Tableau III-9 sont résumés les principaux paramètres de comparaison.

Tableau III-9 : Comparaison entre la perte de pression d'un écoulement monophasique liquide dans un réacteur "filaire" et dans un réacteur pilote conventionnel à lit fixe.

VVH (h^{-1})	1		10	
$V_{\text{catalyseur}} \text{ (cm}^3\text{)}$	10	50	10	50
$d_p \text{ (mm)}$	3.0			
Réacteur pilote conventionnel à lit fixe				
$u_{Ls} \text{ (mm/s)}$	0.01	0.06	0.11	0.56
$\Delta P/L \text{ (Pa/m)}$	0.4	2.1	4.2	22.1
Réacteur "filaire"				
$u_{Ls} \text{ (mm/s)}$	0.17	0.87	1.7	8.7
$d_e \text{ (mm)}$	1.3			
$\Delta P/L \text{ (Pa/m)}$ Réacteur rectiligne	1.8	9.2	18.9	111
$(\Delta P/L_{\text{FBR}}) / (\Delta P/L_{\text{RF}})$	0.23	0.23	0.22	0.20

Malgré les plus faibles coefficients E_1 et E_2 , la perte de pression de l'écoulement monophasique liquide dans le réacteur "filaire" est supérieure à celle observée dans un réacteur pilote conventionnel à lit fixe. Cette augmentation de la perte de pression peut être expliquée par les vitesses superficielles de liquide plus élevées et par la diminution du diamètre équivalent, due à la surface des parois. Néanmoins, les valeurs de perte de pression restent très faibles dans les deux géométries de réacteurs et peuvent être considérées comme négligeables. Donc, d'un point de vue du fonctionnement du réacteur en monophasique liquide, la perte de pression n'est pas un paramètre limitant.

III.9.2 Écoulement Diphasique

- **Canal rectiligne**

Les valeurs de perte de pression obtenues en écoulement diphasique dans le canal rectiligne, avec les trois configurations, sont présentées dans la Figure III-43.

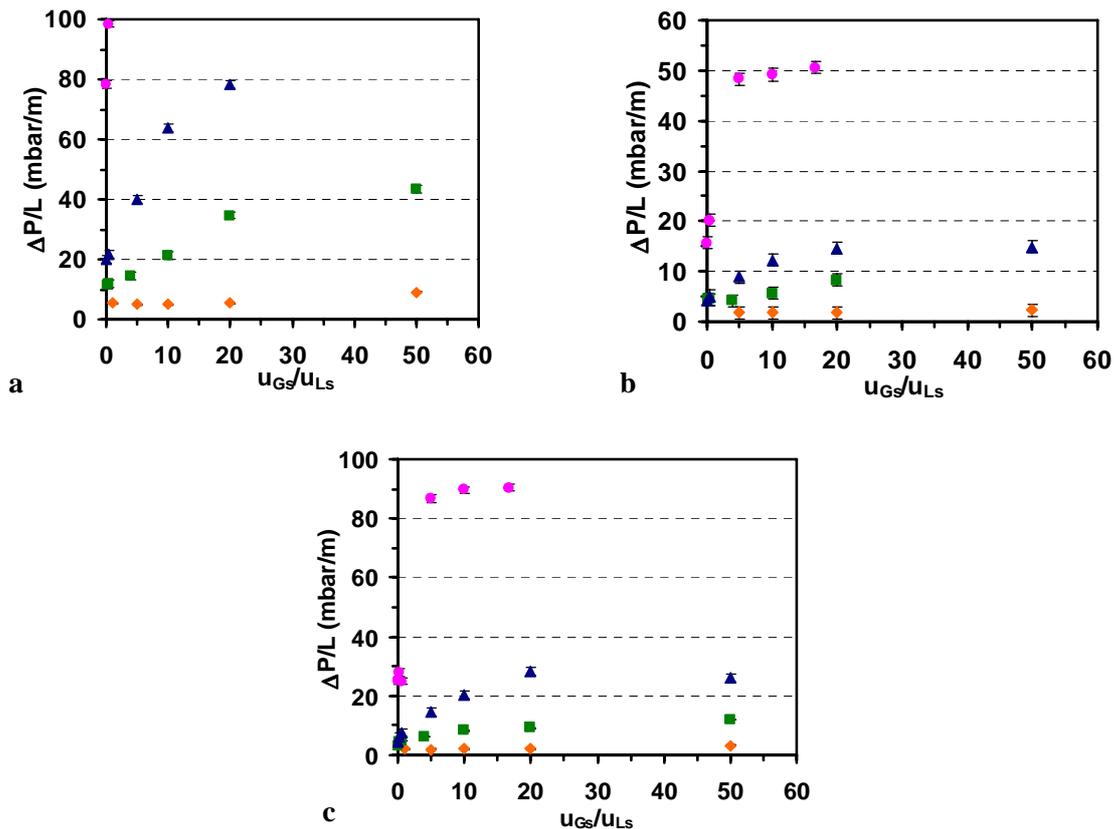


Figure III-43 : Perte de pression par longueur de réacteur en fonction du ratio u_{Gs}/u_{Ls} dans les configurations R2 (a), R3 (b) et R4 (c), pour différentes vitesses de liquide : 1.7 mm/s (◆), 8.7 mm/s (■), 17.4 mm/s (▲) et 52.1 mm/s (●).

Comme attendu, la perte de pression de l'écoulement diphasique est supérieure à celle de l'écoulement monophasique liquide. À une vitesse superficielle de liquide constante, quand une phase gaz est ajoutée à l'écoulement, elle aura une perte de pression associée à sa circulation dans le lit de particules et, en plus, elle induira une augmentation de la vitesse locale du liquide, ce qui implique une augmentation de la perte de pression par rapport à l'écoulement monophasique liquide.

En écoulement diphasique, le classement de la perte de pression, dans les trois configurations, est identique à celui observé dans les résultats en monophasique liquide, i.e., $\Delta P_{R2} > \Delta P_{R4} > \Delta P_{R3}$. Comme a été déjà cité dans le paragraphe précédent, ce classement peut être expliqué par les différences au niveau de la surface de contact liquide/solide et la taille des passages disponibles pour la circulation des fluides.

La Figure III-43 montre l'existence de deux zones différentes dans toutes les configurations et pour toutes les vitesses de liquide : une zone, à faibles ratios u_{Gs}/u_{Ls} , où la perte de pression augmente quand la vitesse de gaz augmente et une zone, à hauts ratios u_{Gs}/u_{Ls} , où la perte de pression atteint une valeur constante. Ces deux zones correspondent aux deux régimes d'écoulement identifiés. À faibles ratios

u_{Gs}/u_{Ls} , on est dans le régime "bulles isolées" et donc, pour une vitesse de liquide donnée, quand on augmente la vitesse de gaz, la longueur des bulles peut augmenter ainsi que le frottement entre les deux phases. À hauts ratios u_{Gs}/u_{Ls} , le régime est "stratifié". Dans ce régime, il y a peu d'interactions entre les phases gaz et liquide. Quand la vitesse de gaz augmente, on augmente la vitesse des bulles mais la vitesse de liquide reste constante. Dans le régime "stratifié", la perte de pression varie peu, indiquant une faible dépendance au frottement gaz/liquide et plus au frottement liquide/solide. Le ratio u_{Gs}/u_{Ls} correspondant à la transition de régime, varie selon la vitesse de liquide mais ne varierait presque pas avec le ratio d_p/d_R .

▪ Canal en serpentin

La perte de pression en diphasique a été aussi mesurée dans le canal en serpentin avec des particules de diamètre égale à 2, 3 et 4 mm. Les résultats expérimentaux sont présentés dans la Figure III-44.

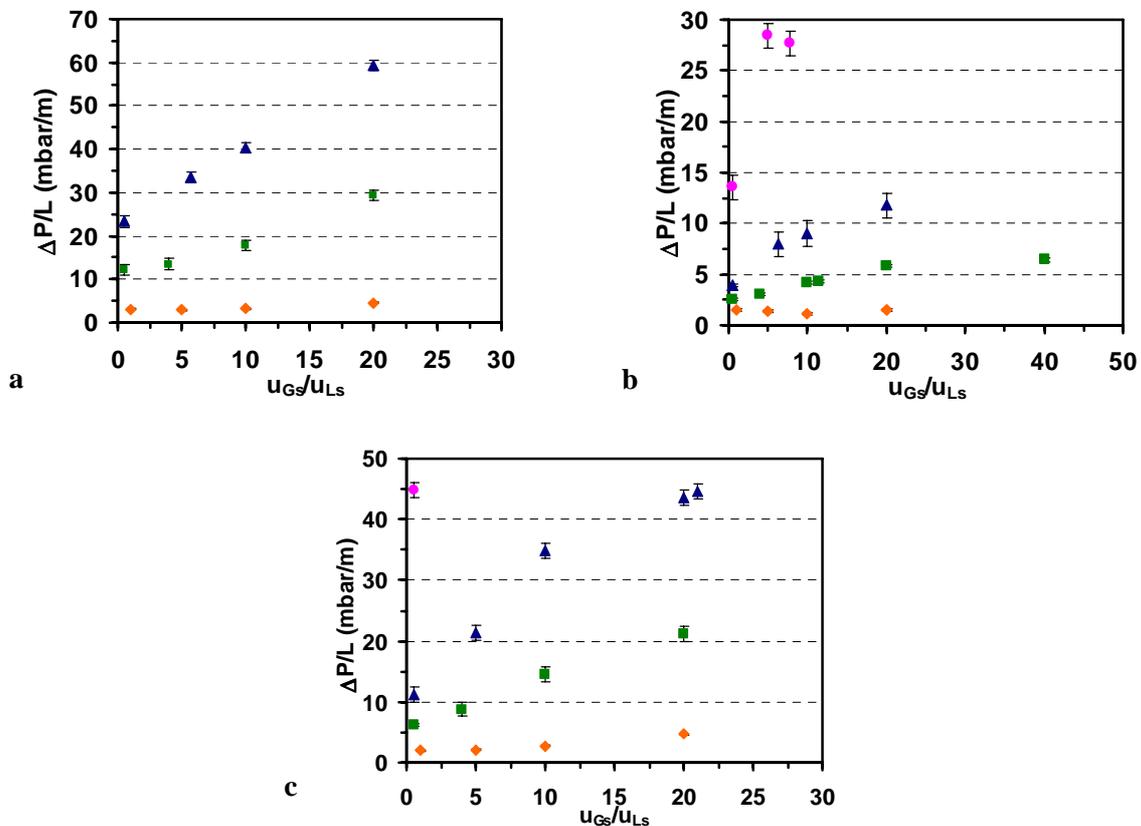


Figure III-44 : Perte de pression par longueur de réacteur en fonction du ratio u_{Gs}/u_{Ls} dans les configurations V2 (a), V3 (b) et V4 (c), pour différentes vitesses de liquide : 1.7 mm/s (◆), 8.7 mm/s (■), 17.4 mm/s (▲) et 52.1 mm/s (●).

La transition des deux régimes n'est pas observée pour toutes les vitesses de liquide car, dans cette géométrie, la majorité des mesures ont été réalisées à des ratios u_{Gs}/u_{Ls} inférieurs ou égaux à 20. Le classement des trois configurations et l'impact des vitesses des deux phases fluides sur la perte de pression est identique à celui observé dans le canal rectiligne (cf. Figure III-43) : la perte de pression

est plus élevée dans la configuration V2 et plus faible dans la configuration V3 et elle augmente avec la vitesse superficielle de liquide et de gaz (à des ratios u_{Gs}/u_{Ls} inférieures ou égales à 20).

Dans les configurations V2 ($d_p = 2$ mm) et V3 ($d_p = 3$ mm), la perte de pression en écoulement diphasique est plus faible que celle mesurée dans les mêmes configurations dans le canal rectiligne (R2 et R3). Il faut remarquer que, dans ces configurations, le chargement n'est pas homogène avec des zones sans particules, où les surfaces de frottement sont plus faibles, ce qui est cohérent avec la plus faible perte de pression observée. En ce qui concerne les configurations où les particules ont 4.0 mm de diamètre (V4 et R4), la perte de pression est plus élevée dans le canal en serpentin (configuration V4). Étant donné que la porosité est identique dans les deux géométries de canal, les différences au niveau de la perte de pression démontrent l'effet négatif des virages dans le canal sur ce paramètre.

▪ Effet des propriétés du liquide

Les données expérimentales de perte de pression obtenues dans les configurations R3, R4, V3 et V4, avec le système eau/azote, sont présentées dans la Figure III-45.

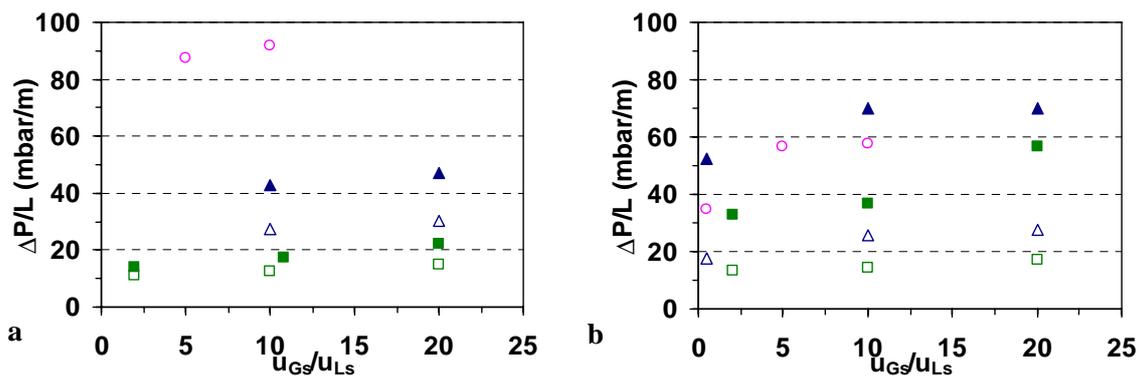


Figure III-45 : Perte de pression (dans le système eau/azote) en fonction du ratio u_{Gs}/u_{Ls} , pour différentes vitesses de liquide : 8.7 mm/s (■ et □), 17.4 mm/s (▲ et △) et 52.1 mm/s (● et ○). a – configurations R3 ($d_p = 3$ mm / symboles creux) et R4 ($d_p = 4$ mm / symboles pleins) ; b - configurations V3 ($d_p = 3$ mm / symboles creux) et V4 ($d_p = 4$ mm / symboles pleins).

D'après l'analyse des résultats présentés, on observe que le type de liquide utilisé ne change pas la dépendance entre la perte de pression et les paramètres d'étude (vitesse des deux phases fluides, diamètre des particules et géométrie du canal). Néanmoins, dans le canal en serpentin (Figure III-45 – b), le ratio u_{Gs}/u_{Ls} à partir duquel la perte de pression devient constante (transition entre les deux régimes d'écoulement) semble être inférieur dans le système eau/azote. En effet, avec l'heptane, pour des ratios u_{Gs}/u_{Ls} inférieurs ou égaux à 20, la perte de pression n'est pas constante pendant que, dans l'eau, pour certaines vitesses de liquide, la transition entre les deux comportements de la perte de pression est observée à des ratios u_{Gs}/u_{Ls} entre 5 et 10. Cette valeur du ratio semble dépendre de la

vitesse de liquide et pas du diamètre des particules, ce qui a été également observé dans le canal rectiligne avec le système heptane/azote (Figure III-43).

Due aux différences au niveau des propriétés physico – chimiques des liquides utilisés, les valeurs de perte de pression dans les systèmes eau/azote et heptane/azote doivent être différentes. L'effet des propriétés du liquide utilisé est mis en évidence dans la Figure III-46.

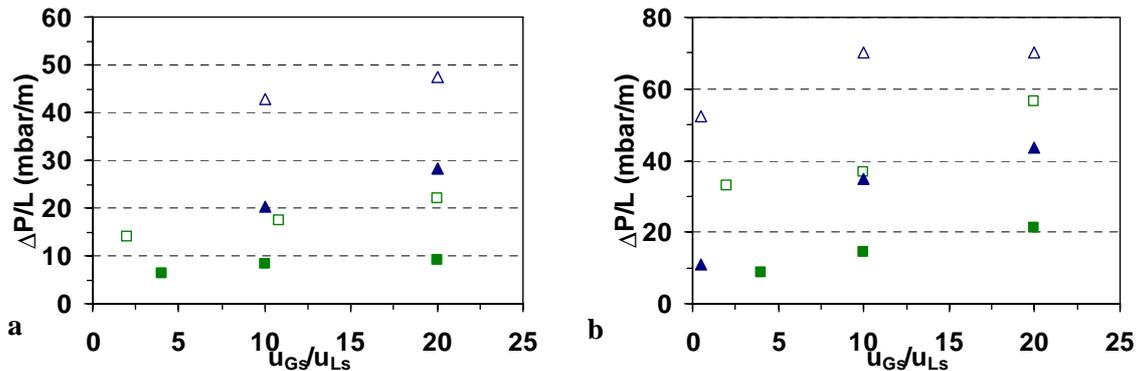


Figure III-46 Perte de pression en fonction du ratio u_{Gs}/u_{Ls} , dans les configurations R4 (a) et V4 (b), avec les systèmes heptane/azote (symboles pleins) et eau/azote (symboles creux), pour différentes vitesses de liquide : 8.7 mm/s (■ et □), 17.4 mm/s (▲ et △).

La perte de pression dans l'eau est plus importante que dans l'heptane, ce qui a été aussi observé dans l'écoulement monophasique liquide (cf. § III.9.1). Comme attendu, la perte de pression augmente avec la viscosité et la densité. Néanmoins, il faut remarquer que dans les deux systèmes de fluides testés, les valeurs de perte de pression sont toujours faibles (inférieures à 100 mbar/m).

▪ Modélisation

Afin de prédire la perte de pression (en heptane/azote) dans les deux géométries de canal, deux approches différentes ont été testées : les corrélations en écoulement de Taylor et les modèles physiques qui sont souvent utilisés dans les écoulements en lit fixe. Les corrélations en écoulement de Taylor comme celles de Kreutzer et coll. (2005)^[31] et de Yue et coll. (2009)^[32] donnent des valeurs de perte de pression très inférieures à celles obtenues expérimentalement. Dans ces corrélations, seules les forces capillaires sont prises en compte, ce qui n'est pas suffisant pour expliquer les pertes de pression observées. La prise en compte des forces d'inertie et visqueuses est donc, nécessaire dans le réacteur "filaire".

D'après l'analyse des résultats expérimentaux, la surface de contact liquide/solide et la taille des passages semblent contrôler la perte de pression. Par conséquent, une approche de type bilan de quantité de mouvement a été utilisée, dans laquelle la perte de pression globale est fonction d'une force liquide/solide nommée F_{LS} , qui représente le frottement liquide/solide et à laquelle est associée

un facteur de tortuosité, τ , pour prendre en compte le caractère tortueux de l'écoulement et la taille des passages (Équation III.7).

Étant donné que le liquide et le gaz sont considérés comme deux phases complètement séparées par une interface stable et que les deux fluides se comportent comme des milieux continus, l'équation d'Ergun (1952) ^[28] peut être appliquée pour définir la loi de fermeture de la force F_{LS} , si l'écoulement diphasique est pris en compte (Équation III.7).

$$\frac{dP}{dz} = F_{LS} \quad \text{avec} \quad F_{LS} = (1 - \alpha_G) \left[E_1 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3 (1 - \alpha_G)^3 d_{eq}^2} \mu_L u_{LS} + E_2 \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3 (1 - \alpha_G)^3 d_{eq}} \rho_L u_{LS}^2 \right] \cdot \tau \quad \text{Équation III.7}$$

Dans l'Équation III.7, d_{eq} est le diamètre équivalent des particules défini par l'Équation III.6, α_G est la saturation de la phase gaz, τ est le facteur de tortuosité et les coefficients E_1 et E_2 sont égaux à ceux obtenus dans l'écoulement monophasique liquide (Tableau III-8).

Le facteur de tortuosité est différent selon les géométries considérées. Dans les configurations R2 ($d_p = 2$ mm), R3 et V3 ($d_p = 3$ mm), des billes bloquent le passage de l'écoulement dans la partie supérieure du canal (Figure III-47 – a), de sorte que l'écoulement contourne ces particules en formant un angle θ par rapport à la ligne de courant qui dépend des conditions opératoires. Dans la configuration R4 ($d_p = 4$ mm), les particules occupent presque la totalité de la section et donc, la majorité de l'écoulement doit être direct dans les coins du canal (Figure III-47 – b). Par conséquent, dans cette configuration, la tortuosité sera supposée constante pour toutes les conditions opératoires. Cette hypothèse n'est pas appliquée à la configuration V4 car la présence des virages dans le canal peuvent induire une plus grande tortuosité, une fois que, lors du passage des fluides dans les virages, ceux-ci peuvent traverser la section du canal, en changeant sa trajectoire.



Figure III-47 : Représentation schématique l'empilement des particules et des lignes de courant principales (lignes en pointillée) dans la configuration R3 (a) et R4 (b) – vue de côté. Dans la figure a, g représente la force gravitaire et θ l'angle d'inclinaison de l'écoulement pour pouvoir contourner les particules que bloquent le passage.

Afin de décrire la tortuosité, le formalisme de Narasimhan et coll. (2002) ^[33] a été appliqué. Ces auteurs ont réalisé un bilan des forces sur un volume élémentaire de fluide qui circule dans un plan incliné et ont exprimé la tortuosité par l'équation suivante :

$$\tau = \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) - \mu \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \quad \text{Équation III.8}$$

où μ indique l'excès de quantité de mouvement perdue à la cause du frottement des deux phases fluides lors de son parcours.

Les auteurs ont observé que la tortuosité augmente avec les vitesses superficielles du gaz et du liquide. Ces observations ont conduit à l'expression suivante pour le calcul de l'angle θ :

$$\frac{d\theta}{d(u_{Ls} + u_{Gs})} \propto \left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) \rightarrow \theta = \frac{\pi}{2} \cdot [1 - \exp(-K(u_{Ls} + u_{Gs}))] \quad \text{Équation III.9}$$

En observant que le facteur de friction μ diminue quand les vitesses augmentent, Narasimhan et coll. (2002) ont proposé la relation suivante :

$$\frac{d\mu}{d(u_{Ls} + u_{Gs})} \propto \frac{1}{(u_{Ls} + u_{Gs})^N} \rightarrow \mu = k_1 - k_2 \cdot (N - 1) \cdot \frac{1}{(u_{Ls} + u_{Gs})^{N-1}} \quad \text{Équation III.10}$$

D'après ce formalisme, la prédiction de la perte de pression nécessite de caler quatre paramètres (K , k_1 , k_2 et N) qui dépendent du système de fluides utilisé. Ces paramètres ont été déterminés par minimisation de la somme du carré des différences entre la perte de pression expérimentale et celle calculé par les équations précédentes. Les valeurs des constantes K , k_1 , k_2 et N , obtenues pour chaque géométrie de canal, sont présentés dans le Tableau III-10

Tableau III-10 : Constantes K , k_1 , k_2 et N obtenues pour décrire la tortuosité dans les configurations R2, R3, R4 et V4.

	Canal rectiligne		Canal en serpentin
	R2 ($d_p= 2$ mm) et R3 ($d_p= 3$ mm)	R4 ($d_p= 4$ mm)	V4 ($d_p= 4$ mm)
K	0.57	-	1.01
k_1	- 2.38	-	-1.83
k_2	0.18	-	0 (*)
N	1.57	-	1.0
Facteur de tortuosité, τ	2.6 – 3.8	1.7	1.9 – 2.1

(*) Le paramètre k_2 n'a pas été calé dans cette configuration car le deuxième terme dans l'Équation III.10 est nul ($N = 1$).

Dans la Figure III-48 sont représentées les valeurs de perte de pression déterminées par le modèle physique présenté en fonction des données expérimentales obtenues dans le canal rectiligne (Figure III-48 – a) et en serpentin (Figure III-48 – b).

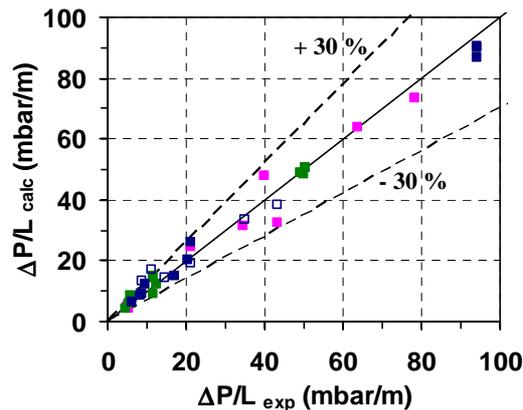


Figure III-48 : Diagramme de parité entre la perte de pression calculée et celle obtenue expérimentalement, dans les configurations R2 (■), R3 (■), R4 (■) et V4 (□).

Les résultats expérimentaux sont relativement bien décrits par le modèle physique avec une erreur moyenne de 15.9 % pour les configurations R2 et R3, 8.7 % pour la configuration R4 et 22.1 % pour la configuration V4.

Dans le canal rectiligne, le facteur de tortuosité associé aux configurations R2 et R3 est, comme attendu, plus important que celui dans la configuration R4, ce qui peut être expliqué par le fait que, dans cette dernière configuration, les deux phases fluides circulent majoritairement dans les coins du canal. En ce qui concerne la configuration V4 ($d_p = 4$ mm / canal en serpentin), on montre que, le facteur de friction est constant et indépendant des vitesses des deux fluides et que l'angle θ augmente avec la vitesse superficielle du liquide et du gaz. Cette observation est en accord avec l'hypothèse d'une augmentation de la tortuosité de l'écoulement, lors de son passage dans les virages. En effet, le plus élevées seront les vitesses des fluides, le plus probable est le changement de direction de l'écoulement dans la section du canal lors de son passage dans les virages, i.e., l'écoulement ira traverser l'espace entre les particules dans le virage à la fois de circuler seulement dans les coins. Ceci peut aussi expliquer le fait que le facteur de tortuosité dans la configuration V4 est plus élevé que celui déterminé pour la configuration R4.

▪ **Comparaison entre le réacteur "filare" et un réacteur à lit fixe conventionnel**

Finalement, la perte de pression de l'écoulement diphasique dans le réacteur "filare" (en heptane) est comparée à celle d'un réacteur pilote conventionnel à lit fixe (Tableau III-11). Pour calculer la perte de pression dans ce dernier réacteur, le modèle Boyer et Ferschneider (2003) ^[27] a été appliqué (Annexe A), lequel représente assez bien les résultats expérimentaux de perte de pression dans des réacteurs à lit fixe en régime à bulles. ^[25, 26, 34] Ce modèle a été retenu car, parmi les régimes d'écoulement observés dans un réacteur à lit fixe, l'écoulement à bulles est celui qui ressemble le plus à l'écoulement observé dans le réacteur "filare".

Chapitre III. ÉTUDE DE L'HYDRODYNAMIQUE

Le diamètre des particules et la VVH utilisés pour calculer la perte de pression dans un réacteur pilote conventionnel à lit fixe sont les mêmes qu'ont été utilisés précédemment pour réaliser la comparaison en écoulement monophasique liquide. Le volume de catalyseur est maintenu constant et égale à 50 cm³. La vitesse de la phase gaz est calculée pour deux ratios u_{Gs}/u_{Ls} : 5 et 20. La comparaison entre un réacteur pilote conventionnel à lit fixe et le réacteur "filaire" de cette étude, dans les conditions opératoires cités, est présentée dans le Tableau III-11.

Tableau III-11 : Comparaison entre la perte de pression d'un écoulement diphasique dans un réacteur "filaire" et dans un réacteur pilote conventionnel à lit fixe.

V_{cata} (cm ³)	50			
d_p (mm)	3.0			
VVH (h ⁻¹)	1		10	
u_{Gs}/u_{Ls}	5	10	5	10
	Réacteur Pilote Conventionnel à Lit Fixe (RLF)			
u_{Ls} (mm/s)	0.06		0.56	
u_{Gs} (mm/s)	0.28	0.56	2.8	5.6
$\Delta P/L$ (mbar/m) Boyer et Ferschneider (2003) ^[27]	64.5	63.3	56.3	50.8
	Réacteur "filaire" (RF)			
u_{Ls} (mm/s)	0.87		8.7	
u_{Gs} (mm/s)	4.3	8.7	43.4	86.8
$\Delta P/L$ (mbar/m) Réacteur rectiligne	0.65	0.58	5.1	5.1
$(\Delta P/L)_{RLF} / (\Delta P/L)_{RF}$	100	108	11	10

Malgré le fait que les vitesses de circulation des fluides dans le réacteur "filaire" sont 150 fois plus élevées que celles dans un réacteur pilote conventionnel à lit fixe, à une VVH et un volume de catalyseur donnés, la perte de pression de l'écoulement diphasique dans le réacteur "filaire" est bien inférieure à celle observée dans un réacteur pilote conventionnel à lit fixe fonctionnant dans le régime à bulles. Cela peut être expliqué par le fait que la porosité dans le réacteur "filaire" est plus grande et l'écoulement moins tortueux et donc, le frottement liquide/solide est plus faible même à des vitesses élevées.

Pour conclure, il est bon de remarquer que les pertes de pression sont très faibles comparées aux pressions généralement mises en œuvre dans les réacteurs (dizaine de bars) et n'auront pas d'effet sur l'hydrodynamique et l'opération des réacteurs pilotes.

III.10. Conclusions

L'hydrodynamique d'un réacteur du type "filaire" a été étudiée en réalisant des mesures de la vitesse et longueur des bulles de gaz, des distributions de temps de séjour et de la perte de pression. En plus, une étude qualitative du mouillage a été effectuée. Les paramètres d'étude étaient les vitesses des deux fluides, le diamètre des particules, la géométrie du canal et le système de fluides. Il a été démontré que l'hydrodynamique dans le réacteur n'est pas influencée par le système de mélange gas/liquide situé en amont du réacteur.

Une analyse des nombres adimensionnels a montré que le système à étudier dans ce travail de thèse se situe à la transition entre les macro-écoulements contrôlés par les forces de gravité et d'inertie et les micro-écoulements où les forces visqueuses et capillaires prédominent.

À partir de la visualisation de l'écoulement et de l'analyse des données expérimentales de la vitesse et longueur des bulles de gaz, de la perte de pression et de la saturation de liquide, deux régimes d'écoulement ont été identifiés dans les différentes configurations : "bulles isolées" (faibles ratios u_{Gs}/u_{Ls}) et "stratifié" (hauts ratios u_{Gs}/u_{Ls}).

Dans les deux régimes d'écoulement et dans toutes les configurations, la saturation de liquide présente des valeurs élevées (toujours supérieures à 0.5), ce qui est en accord avec l'étude qualitative du mouillage où un film de liquide semble couvrir totalement les particules dans toute la gamme de vitesses étudiée. Il faut également remarquer que, dans toutes les configurations et dans les deux géométries de canaux, la perte de pression reste très faible devant la pression opératoire.

L'analyse des distributions de temps de séjour en écoulement monophasique a montré que l'écoulement est complexe et n'est pas piston-dispersion. Quelques simulations CFD ont permis d'identifier un phénomène de diffusion radiale vers des zones stagnantes qui peut avoir un impact sur la dispersion axiale. Cet effet est moins important lorsqu'on augmente la vitesse du liquide. En système aqueux, l'écoulement devient piston – dispersion. Le changement de l'affinité entre le liquide et le matériel de fabrication du canal, semble conduire à une réduction des zones stagnantes dans le canal. Cette différence au niveau des interactions liquide/solide induit également une diminution des valeurs de saturation de liquide en écoulement diphasique.

Quand une phase gaz est ajoutée, l'écoulement devient piston (nombres de Peclet toujours supérieurs à 40), indépendamment du régime d'écoulement, pendant que, dans le système eau/azote, l'ajout de la phase gaz n'a presque pas d'impact sur les valeurs du nombre de Peclet. L'utilisation de particules de

petits diamètres conduit à une augmentation du nombre de Peclet qui s'explique par une plus grande recirculation du liquide dans les zones entre les particules, qui agissent comme une série de réacteurs parfaitement agités. .

Concernant la modélisation des résultats, une corrélation pour prédire la longueur des bulles a été développée en ayant pour base les corrélations issues des études de Garstecki et coll. (2006) [4] et de Leclerc (2007) [5] sur la formation de bulles de Taylor dans des micro – contacteurs gaz/liquide rectangulaires (en T). Les données expérimentales de saturation de liquide sont bien prédites par un modèle semi – empirique basé dans le formalisme de la corrélation d'Armand (1952) [35]. Pour représenter les résultats expérimentaux de perte de pression en écoulement monophasique liquide, l'équation d'Ergun (1952) [28] est proposée avec l'utilisation d'un diamètre équivalent qui prend en compte l'effet des parois. En ce qui concerne les résultats de perte de pression en écoulement diphasique, un bilan de quantité de mouvement a été réalisé où une force liquide/solide est responsable pour la perte de pression. Dans ce modèle, la tortuosité de l'écoulement est exprimée en utilisant le modèle de Narashiman et coll. (2002) [33]. Les corrélations/modèles proposés pour prédire les différents paramètres hydrodynamiques dans le réacteur "filaire" de cette étude sont résumés dans le Tableau III-12.

Tableau III-12 : Résumé des corrélations et modèles proposés dans cette étude pour prédire les principaux paramètres de l'hydrodynamique dans un réacteur du type "filaire".

Paramètre hydrodynamique	Corrélation / Modèle
L_{bulles} (écoulement diphasique)	$\frac{L_{bulle}}{d_p^{-0.37}} = 1.1 \times 10^{-3} + 1.8 \times 10^{-3} \left(\frac{u_{Gs}}{u_{Ls}} \right)$
β_L (écoulement diphasique)	$\beta_L = \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon} = \left(\frac{u_{Ls}}{u_{Gs} + u_{Ls}} \right)^n$
ΔP (écoulement monophasique liquide)	$\frac{\Delta P}{L_R} = E_1 \frac{\mu_L u_{Ls} (1-\varepsilon)^2}{d_e^2 \varepsilon^3} + E_2 \frac{\rho_L u_{Ls}^2 (1-\varepsilon)}{d_e \varepsilon^3}$
ΔP (écoulement diphasique)	$\frac{dP}{dz} = F_{LS} \text{ avec } F_{LS} = (1-\alpha) \left[E_1 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 (1-\alpha)^3 d_{eq}^2} \mu_L u_{Ls} + E_2 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3 (1-\alpha)^3 d_{eq}} \rho_L u_{Ls}^2 \right] \cdot \tau$ et $\tau = \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) - \mu \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)$ ou $\tau = cste$

Dans les conditions de VVH des réactions d'hydrogénation sélective, les valeurs de dispersion axiale mesurées dans le réacteur "filaire" sont du même ordre de grandeur que ceux observés dans des réacteurs pilotes conventionnels à lit fixe. Comme attendu, la saturation de liquide est identique dans les deux réacteurs si on suppose que le réacteur à lit fixe fonctionne en écoulement à bulles.

Néanmoins, la perte de pression dans le réacteur "filaire" est entre 10 à 100 fois plus faible que dans un réacteur pilote conventionnel à lit fixe fonctionnant en régime à bulles.

En conclusion, d'un point de vue hydrodynamique, le réacteur "filaire" présente des caractéristiques compatibles avec son utilisation en réacteur de test catalytiques :

- la dispersion axiale est faible en écoulement diphasique et l'écoulement est relativement piston à tous les débits ;
- la saturation de liquide présente des valeurs élevées, dans toutes les configurations et pour tous les débits, ce qui est en accord avec les observations visuelles d'un mouillage total ;
- la perte de pression n'est pas limitant car les valeurs sont faibles et paraît être contrôlée par la surface de contact liquide/solide et par la taille des passages dans les restrictions.

III.11. Références Bibliographiques

- [1] ROLLAND M., Transition to Capillary Fingering Flow in Fixed Bed. Cocurrent Gas - Liquid Flow, *11th International Conference on Microreaction Technology*, Kyoto, Japan, 2010.
- [2] KALLINIKOS L.E., PAPAYANNAKOS N.G., Fluid Dynamic Characteristics of a Structured Bed Spiral Mini-Reactor, *Chemical Engineering Science*, 2007, **62**, n°21, pp.5979-5988
- [3] BAUSSARON L. *Etude du Mouillage Partiel et du Transfert de Matière Liquide-solide en Réacteur à Lit Fixe Arrosé*, Doctorat : Institute National Polytechnique de Toulouse, 2005.
- [4] GARSTECKI P., FUERSTMAN M.J., STONE H.A. et WHITESIDES G.M., Formation of Droplets and Bubbles in a Microfluidic T-Junction - Scaling and Mechanism of Break-Up, *Lab Chip*, 2006, **6**, n°-, pp.437-446
- [5] LECLERC A. *Conception, Réalisation et évaluation de Réacteurs Micro-Structurés Gaz-Liquide pour des Procédés Chimiques à Fortes Contraintes*, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2007.
- [6] BELLOS G.D., GOTSIS K.P., GALTIER P.A. et PAPAYANNAKOS N., The Gas-Liquid Contacting Effects on Liquid Dispersion in Pilot Scale Upflow Hydrotreaters, *Chemical Engineering Science*, 2004, **59**, n°7, pp.1415-1422
- [7] WU Y., KHADILKAR M.R., AL-DAHAN M.H. et DUDUKOVIC M.P., Comparison of Upflow and Downflow Two-Phase Flow Packed-Bed Reactors with and without Fines: Experimental Observations, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996, **35**, n°2, pp.397-405
- [8] KREUTZER M.T., KAPTEIJN F., MOULIJN J.A. et HEISZWOLF J.J., Multiphase monolith reactors: Chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels, *Chemical Engineering Science*, 2005, **60**, n°22, pp.5895-5916
- [9] THULASIDAS T.C., ABRAHAM M.A. et CERRO R.L., Flow Patterns in Liquid slugs During Bubble-Train Flow Inside Capillaries, *Chemical Engineering Science*, 1997, **52**, n°17, pp.2947-2962
- [10] CASSANELLO M.C., MARTINEZ O.M. et CUKIERMAN A.L., Liquid Hold-Up and Backmixing in cocurrent Upflow Three-Phase Fixed-Bed Reactors, *Chemical Engineering Science*, 1998, **53**, n°6, pp.1015-1025
- [11] THANOS A.M., GALTIER P.A. et PAPAYANNAKOS N., Liquid Flow Non-Idealities and Hold-Up in a Pilot Scale Packed Bed Reactor with Cocurrent Gas-Liquid Upflow, *Chemical Engineering Science*, 1996, **51**, n°11, pp.2709-2714
- [12] STIEGEL G.J., SHAH Y.T., Backmixing and Liquid Holdup in a Gas-Liquid Cocurrent Upflow Packed Column, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1977, **16**, n°1, pp.37-43
- [13] TSAMATSOULIS D., PAPAYANNAKOS N., Axial Dispersion and Hold-Up in a Bench-Scale Trickle-Bed Reactor at Operating Conditions, *Chemical Engineering Science*, 1994, **49**, n°4, pp.523-529
- [14] LAMINE A.S., COLLI SERRANO M.T. et WILD G., Hydrodynamics and Heat Transfer in Packed Bed with Cocurrent Upflow, *Chemical Engineering Science*, 1992, **47**, n°13-14, pp.3493-3500

- [15] LARACHI F., LAURENT A., MIDOUX N. et WILD G., Experimental Study of a Trickle-Bed Reactor Operating at High Pressure: Two-Phase Pressure Drop and Liquid Saturation, *Chemical Engineering Science*, 1991, **46**, n°5-6, pp.1233-1246
- [16] SPECCHIA V., BALDI G., Pressure Drop and Liquid Hold Up for Two Phase Concurrent Flow in Packed Beds, *Chemical Engineering Science*, 1977, **32**, n°5, pp.515-523
- [17] WAMMES W.J.A., WESTERTERP K.R., The Influence of the Reactor Pressure on the Hydrodynamics in a Cocurrent Gas-Liquid Trickle-Bed Reactor, *Chemical Engineering Science*, 1990, **45**, n°8, pp.2247-2254
- [18] AL-DAHMAN M.H., DUDUKOVIC M.P., Pressure Drop and Liquid Hold Up in High Pressure Trickle-Bed Reactors, *Chemical Engineering Science*, 1994, **49**, n°24B, pp.5681-5698
- [19] WAMMES W.J.A., MIDDELKAMP J., HUISMAN W.J., DEBAAS C.M. et WESTERTERP K.R., Hydrodynamics in Cocurrent Gas-Liquid Trickle Bed at Elevated Pressures, *AIChE Journal*, 1991, **37**, n°12, pp.1849-1862
- [20] RAO V.G., ANANTH M.S. et VARMA Y.B.G., Hydrodynamics of Two-Phase Cocurrent Downflow Through Packed Beds, *AIChE Journal*, 1983, **29**, n°3, pp.467-483
- [21] ARMAND A.A., The Resistance during the Movement of a Two-Phase Flow System in Horizontal Pipes, *Izv.Vses.Teplotekh Inst., AERE-Lib-trans 828*, 1946, **1**, n°pp.16-23
- [22] KAWAHARA A., CHUNG P.M.Y. et KAWAJI M., Investigation of Two-Phase Flow Pattern, Void Fraction and Pressure Drop in a Microchannel, *International Journal of Multiphase Flow*, 2002, **28**, n°9, pp.1411-1435
- [23] ZUBER N., FINDLAY J.A., Average Volumetric Concentration in Two-Phase Flow Systems, *Journal of Heat Transfer*, 1965, pp.453-468
- [24] ATTOU A., BOYER C. et FERSCHNEIDER G., Modelling of the Hydrodynamics of the Cocurrent Gas - Liquid Trickle Flow Through a Trickle-Bed Reactor, *Chemical Engineering Science*, 1999, **54**, n°6, pp.785-802
- [25] DUDUKOVIC M.P., LARACHI F. et MILLS P.L., Multiphase Catalytic Reactors: A Perspective on Current Knowledge and Future Trends, *Catalysis Reviews*, 2002, **44**, n°1, pp.123-246
- [26] BOYER C., VOLPI C. *Modèle de perte de pression et rétention liquide pour les écoulements gaz/liquide descendant en lit fixe*. Rapport IFP, 2007.
- [27] BOYER C., FERSCHNEIDER G., Experimental Validation of a Two-Phase Flow Model for Pressure Drop and Liquid Hold-up in Downflow Packed Bed Bubble Reactors, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2003, **81**, n°1, pp.1-6
- [28] ERGUN S., Fluid Flow Through Packed Columns, *Chemical Engineering Progress*, 1952, **48**, n°2, pp.89-94
- [29] LEE M., SHEN S., CHUNG T. et KUEI C., Flow and Dispersive Behaviors of Cylindrical Pellet String Reactor, *AIChE Journal*, 1984, **30**, n°4, pp.639-641
- [30] SCOTT D.S., LEE W. et PAPA J., The measurement of transport coefficients in gas-solid heterogeneous reactions, *Chemical Engineering Science*, 1974, **29**, n°11, pp.2155-2167

- [31] KREUTZER M.T., HEISZWOLF J.J., MOULIJN J.A., KAPTEIJN F. et WEI W., Pressure Drop of Taylor Flow in Capillaries: Impact of Slug Length, *Proceedings of the First International Conference on Microchannels and Minichannels*, 2003, pp.153-159
- [32] YUE J., CHEN G., YUAN Q., LUO L. et GONTHIER Y., Hydrodynamics and Mass Transfer Characteristics in Gas-Liquid Flow Through a Rectangular Microchannel, *Chemical Engineering Science*, 2007, **62**, n°7, pp.2096-2108
- [33] NARASIMHAN C.S.L., VERMA R.P., KUNDU A. et NIGAM K.D.P., Modeling Hydrodynamics of Trickle-Bed Reactors at High Pressure, *AIChE Journal*, 2002, **48**, n°11, pp.2459-2474
- [34] ATTOU A., BOYER C., Revue des aspects hydrodynamiques des réacteurs catalytiques gaz-liquide-solide à lit fixe arrosé, *Oil & Gas Science and Technology- Revue de l'IFP*, 1999, **54**, n°1, pp.29-66
- [35] ARMAND A.A., TRESCHÉV G.G., The Resistance During the Movement of a Two-Phase System in Horizontal Pipes, *Izvestiya Vsesoyuznogo Teplotekhnicheskogo Instituta*, 1946, **1**, n°1, pp.16-23

SOMMAIRE

CHAPITRE IV. ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE TRANSFERT DE MATIÈRE	157
IV.1. ÉTUDE DU TRANSFERT DE MATIÈRE LIQUIDE/ SOLIDE	157
IV.1.1 PARAMÈTRES D'ÉTUDE ET OUTILS EXPÉRIMENTAUX	157
IV.1.2 FABRICATION DES BILLES DE B - NAPHTOL	158
IV.1.3 MISE AU POINT DE LA MÉTHODE DE MESURE	160
IV.1.4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET MODÉLISATION	166
IV.2. ÉTUDE DU TRANSFERT DE MATIÈRE GLOBAL	177
IV.2.1 PARAMÈTRES D'ÉTUDE ET OUTILS EXPÉRIMENTAUX	177
IV.2.2 MISE AU POINT ET VALIDATION DE LA MÉTHODE DE MESURE	180
IV.2.3 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET MODÉLISATION	196
IV.3. DÉTERMINATION DU TRANSFERT DE MATIÈRE GAZ/LIQUIDE	201
IV.4. CONCLUSIONS	202
IV.5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	204

Chapitre IV. ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE TRANSFERT DE MATIÈRE

La revue bibliographique a montré l'inexistence d'études concernant la caractérisation des réacteurs du type "filaire" au niveau des phénomènes de transfert de matière. Ce chapitre présente les travaux réalisés pour quantifier les performances de cette nouvelle géométrie de réacteur en termes des transferts de matière gaz/liquide et liquide/solide et établir des lois phénoménologiques pour prédire les coefficients de transfert de matière en fonction des propriétés des fluides utilisés et des conditions opératoires. Cette étude a été réalisée en découplant le transfert de matière liquide/solide du transfert de matière global, i.e., gaz/liquide/solide.

IV.1. Étude du transfert de matière liquide/solide

Ce paragraphe décrit la caractérisation du transfert de matière liquide/solide dans le réacteur "filaire" : les paramètres d'étude, les outils expérimentaux utilisés, la mise au point de la méthode de mesure, les résultats expérimentaux et modélisation. Finalement, la performance du réacteur "filaire" en terme de transfert de matière liquide/ solide est comparée à celle d'un réacteur pilote conventionnel à lit fixe en écoulement monophasique liquide et diphasique.

IV.1.1 Paramètres d'étude et outils expérimentaux

Comme a été déjà décrit dans le Chapitre II (*cf.* § II.2.3.2), la méthode retenue pour mesurer le coefficient de transfert de matière liquide/solide, k_{LS} , s'appuie sur le suivi de la dissolution d'un solide. Avec cette méthode, le coefficient k_{LS} mesuré est représentatif de l'ensemble du lit de particules et permet une grande liberté quant à la nature des fluides à utiliser. Le solide choisi est le β -naphthol pour sa faible solubilité dans le n-heptane (1 Kg/m^3 à 25°C). Le n-heptane a été retenu comme le fluide à utiliser car ses propriétés physico-chimiques sont représentatives des hydrocarbures.

L'étude de dissolution du β -naphthol dans l'heptane est réalisée dans le même dispositif expérimental que celui utilisé pour l'étude de l'hydrodynamique (*cf.* Chapitre III). Les essais seront réalisés à la température ambiante et à la pression atmosphérique en écoulement monophasique liquide et diphasique. Le débit de liquide variera entre 0.1 et 3 L/h et le débit de gaz entre 0.5 et 30 L/h, ce qui correspond à une vitesse superficielle de liquide entre 1.7 et 52.1 mm/s et à une vitesse superficielle du gaz entre 8.7 et 521 mm/s.

L'effet du diamètre des particules sur le coefficient de transfert de matière liquide/solide sera aussi étudié en réalisant des essais avec deux granulométries différentes de particules. La configuration où le réacteur est rempli avec des particules de diamètre entre 2.0 et 2.83 mm est nommée "configuration A". Quand le remplissage du réacteur est réalisé avec des billes dont le diamètre varie entre 3.15 et 4.0 mm, la configuration est appelée "configuration B". Afin d'avoir un écoulement gaz/ liquide établi avant le lit actif, les particules de β - naphthol sont placées à la fin du réacteur. La longueur du canal en amont du lit actif est remplie avec des billes de verre de 3.0 mm de diamètre. Pour chaque condition opératoire, un échantillon liquide est prélevé en sortie et la teneur en β - naphthol des échantillons est analysée par spectrométrie d'absorption U.V. (cf. Annexe C.1).

IV.1.2 Fabrication des billes de β - naphthol

La mise en œuvre de la méthode de dissolution du β -naphthol, implique la fabrication des billes de ce produit. Le procédé de "prilling fusion" a été employé. Cette technique consiste à faire passer le β -naphthol liquide au travers d'une plaque perforée. Les gouttes formées se solidifient par trempage thermique dans de l'eau maintenue à une température contrôlée. Le dispositif utilisé (Figure IV-1) est constitué par deux zones séparées par une vanne : d'une part la zone en-dessus de la vanne où le solide est chauffé dans un pot d'alimentation (1) pour devenir liquide, et d'une zone en-dessous de la vanne où une plaque perforée est installée.

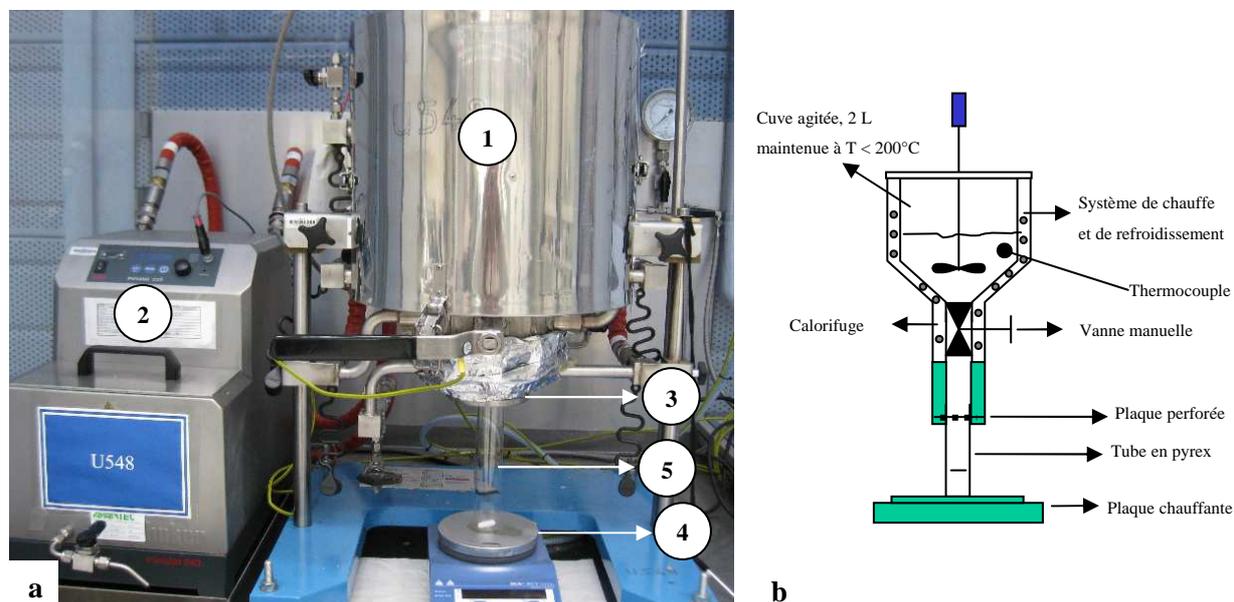


Figure IV-1 : Dispositif utilisé pour la fabrication des billes de β - naphthol.

La température de la zone supérieure du dispositif est contrôlée par un bain thermostaté (2). La plaque perforée (3) est maintenue à la température du β - naphthol chaud par conduction thermique. Un tube en pyrex (5) est rempli d'eau distillée jusqu'à la surface de la plaque perforée. L'eau est maintenue à la température souhaitée à l'aide d'une plaque chauffante avec agitation (4). Étant donné que le chauffage

de l'eau n'est pas homogène et que l'agitation n'est pas suffisamment efficace pour éliminer les gradients de température entre le fond du tube et la surface, les billes de naphтол qui se forment dans les premiers centimètres d'eau se fusionnent quand elles arrivent au fond du tube. Pour éviter ce phénomène, une grille a été installée à quelques centimètres du fond du tube. De cette manière, l'eau traverse la grille et les billes sont récupérées avant de coalescer.

Afin de fabriquer des billes avec des diamètres entre 2 et 4 mm, les températures de la zone supérieure du dispositif et du bain d'eau thermostaté ainsi que le diamètre des orifices de la plaque et la masse de solide introduite dans le pot d'alimentation (1) ont été ajustés. Les conditions optimales ont été déterminées de manière à obtenir des particules de forme sphérique et dimensions les plus uniformes possible, en grande quantité par essai. Ces conditions sont les suivantes :

- Température du bain thermostaté (2) : 150 °C ;
- Température du bain de refroidissement (4) : 80 °C ;
- Diamètre des orifices dans la plaque perforée (3) : 1 mm ;
- Masse de solide à introduire dans le pot d'alimentation (1), à chaque essai : 25.0 g.

L'effet d'un surfactant, le CMC (carboxyméthyl cellulose), sur le rendement en billes produites a été testé avec l'objectif d'obtenir des billes plus sphériques et d'améliorer le rendement en billes en diminuant la vitesse de chute des gouttes dans l'eau. Cet effet a été rapporté dans la thèse de Baussaron (2005)^[1]. Dans la Figure IV-2, sont présentées deux distributions du diamètre des particules, obtenues dans deux essais, l'un avec du surfactant dans l'eau et l'autre seulement avec de l'eau.

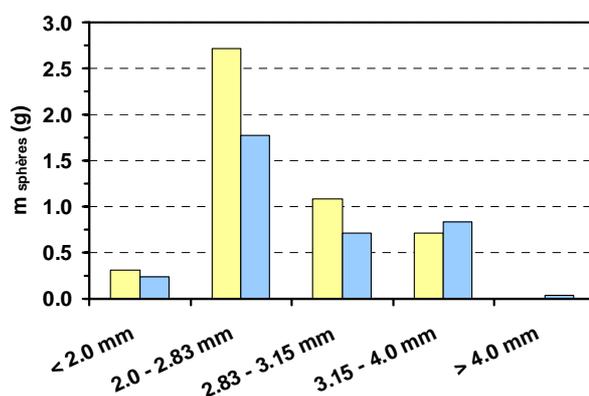


Figure IV-2 : Distributions du diamètre des particules pour deux essais : un avec du surfactant dans l'eau (bleu) et l'autre sans l'utilisation du CMC (jaune)

Le rendement en billes pendant l'essai avec du surfactant est d'environ 16 % contre environ 20 % quand le surfactant n'est pas utilisé. Par conséquent, le surfactant CMC n'a pas été retenu.

Après leur fabrication, les billes de β - naphtol, sont tamisées et trois lots principaux de particules ont été obtenus :

- lot n° 1 : diamètre des particules compris entre 2.0 et 2.83 mm (Figure IV-3) ;
- lot n° 2 : diamètre compris entre 2.83 et 3.15 mm ;
- lot n° 3 : diamètre des particules compris entre 3.15 et 4.0 mm.



Figure IV-3 : Billes de β -naphtol avec un diamètre entre 2.0 et 2.83 mm, produites par la méthode de "prilling fusion".

Les particules obtenues en plus grande quantité ont un diamètre entre 2.0 et 2.83 mm (lot n° 1) et entre 3.15 et 4.0 mm (lot n° 3). Les distributions des tailles des particules et les rendements sont résumés dans l'Annexe C.2. Ces deux lots de particules seront utilisés pour les mesures du coefficient de transfert de matière liquide/solide (configurations A et B, respectivement).

IV.1.3 Mise au point de la méthode de mesure

La dissolution du β – naphtol dans le liquide (heptane) est contrôlée par le transfert de matière du film de liquide vers le sein de la phase liquide. Cette étape est représentée par le schéma de la Figure IV-4.

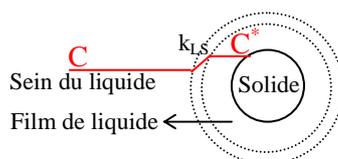


Figure IV-4 : Représentation schématique du profil de concentration du β – naphtol dans le liquide.

Afin de déterminer le coefficient de transfert de matière liquide/solide, k_{LS} , on suppose que le flux de transfert de matière de la particule vers le liquide est identique à celui du liquide vers la particule. En plus, on admet que ce flux est homogène sur toute la surface de la particule et que l'écoulement est piston. Cette dernière hypothèse a été validée lors de l'étude de l'hydrodynamique (cf. Chapitre III) où il a été vérifié que le réacteur "filaire" avait un comportement de type piston-dispersion avec un nombre de Peclet assez élevé sauf pour les écoulements monophasiques liquides à faible vitesse. L'application du modèle piston pour interpréter les données de transfert liquide/solide en monophasique liquide est donc sujette à caution.

Le bilan de matière au film de liquide peut alors s'exprimer par :

$$u_{LS} \frac{\partial C}{\partial z} = k_{LS} \cdot a_{LS} (C^* - C) \quad \text{Équation IV.1}$$

où u_{LS} est la vitesse superficielle de la phase liquide, z est la coordonnée dans l'axe du réacteur, C est la concentration de β - naphthol dans le liquide, k_{LS} est le coefficient de transfert de matière liquide/solide et a_{LS} est l'aire interfaciale liquide/solide et C^* est la concentration de β - naphthol à la saturation.

En intégrant l'Équation IV.1 dans la longueur du lit actif (L), on obtient l'Équation IV.2 qui permet de calculer le ratio entre la concentration de β - naphthol dans le liquide à la sortie du réacteur (C_f) et la concentration à la saturation (C^*).

$$\frac{C_f}{C^*} = 1 - \exp\left(-\frac{k_{LS} \cdot a_{LS} \cdot L}{u_{LS}}\right) \quad \text{Équation IV.2}$$

Dans l'Équation IV.2, l'aire interfaciale liquide/solide, a_{LS} , est exprimée par l'Équation IV.3.

$$a_{LS} = \frac{6}{d_P} \cdot (1 - \varepsilon) \quad \text{Équation IV.3}$$

Les équations ci-dessus seront utilisées dans la suite de cette étude pour le calcul du coefficient de transfert de matière liquide/solide et dans tous les calculs préliminaires (mise au point de la méthode de mesure).

La première étape de la mise au point de la méthode de dissolution d'un solide consiste en définir la longueur de lit actif. Cette longueur optimale sera définie par rapport à deux contraintes. Une première contrainte concerne la précision de mesure de la concentration par absorbance dont l'incertitude augmente avec la concentration : à forte concentration, il est nécessaire de diluer beaucoup l'échantillon. Le critère retenu est que la concentration en solide dissous dans le liquide, à la sortie du réacteur, C , ne doit pas excéder 70 % de la concentration à la saturation, notée C^* . La contrainte de $C/C^* < 70\%$ calculée pour la vitesse de liquide la plus faible détermine la longueur maximale du lit de particules (Figure IV-5 - a). On se place à la vitesse de liquide minimale car c'est le cas où la dissolution du solide sera maximale du fait du plus grand temps de contact entre les deux phases. Cette contrainte impose une longueur maximale dépendant du diamètre de particules.

Une autre contrainte est de limiter l'incertitude sur le coefficient de transfert de matière liquide/solide à 5 %. L'incertitude (Équation IV.4) se décompose en 2 termes. Le premier terme correspond à l'incertitude sur la longueur du lit. Elle est estimée comme étant égale à un rayon de particule. Le deuxième terme correspond à l'incertitude liée à la mesure de la concentration de β - naphthol dans la phase liquide, dC . D'après les données du constructeur du spectrophotomètre UV utilisé (Varian), il est possible d'estimer dC à 0.003 Kg/m^3 .

$$\frac{dk_{LS}}{k_{LS}} = \frac{dL}{L} + \frac{u_{LS}dC}{C * k_{LS}a_{LS}L \exp\left(-\frac{k_{LS}a_{LS}L}{u_{LS}}\right)} \quad \text{Équation IV.4}$$

L'évaluation complète du deuxième terme nécessite en outre de connaître le coefficient k_{LS} . La corrélation de Ranz (1952) [2], Équation IV.5, classiquement utilisée pour prédire le coefficient k_{LS} en écoulement monophasique dans des réacteurs conventionnels à lit fixe, a été retenue pour les calculs préliminaires.

$$Sh = \frac{k_{LS}d_P}{D_m} = 2 + 1.8Re_L^{1/2} Sc^{1/3} \quad \text{Équation IV.5}$$

Dans l'Équation IV.5, le coefficient de diffusion moléculaire du β -naphthol dans le n-heptane, D_m , est calculé en appliquant la corrélation de Wilke et Chang (1955) [3] et est égal à $2.42 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. En utilisant la plus forte vitesse, la contrainte de 5 % sur l'incertitude de mesure du k_{LS} permet d'estimer une longueur de lit minimale qui dépend aussi du diamètre des particules (Figure IV-5 - b).

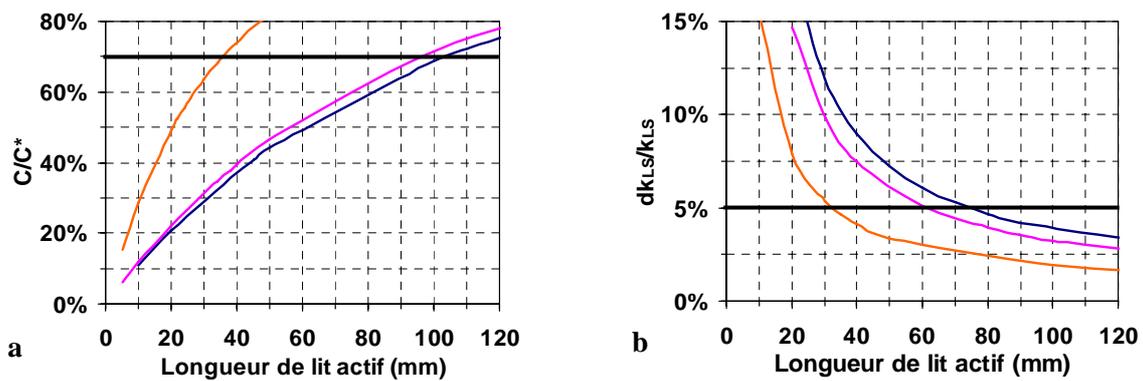


Figure IV-5 : Évolution du ratio C/C^* à $u_{Gs} = 1.7\text{mm/s}$ (a), et de l'incertitude relative sur le coefficient k_{LS} à $u_{Gs} = 52.1 \text{ mm/s}$ (b), avec la longueur de lit actif pour des particules avec un diamètre de 2.0 mm (orange), 3.0 mm (bleu) et 4.0 mm (rose).

Dans le Tableau IV-1 sont résumées les gammes de longueur de lit dans lesquelles il est possible réaliser des mesures du coefficient k_{LS} en respectant les contraintes imposées.

Tableau IV-1 : Gammes de longueur de lit où les mesures du coefficient de transfert de matière liquide/solide respectent les critères définis.

Diamètre des particules (mm)	Gamme de longueur de lit (mm)
2.0	33 – 36
3.0	62 – 96
4.0	74 – 103

Étant donné la difficulté de fabriquer des billes de β - naphthol et le faible rendement en particules dans la gamme de diamètre souhaité (entre 2 et 4 mm), la longueur de lit choisie sera relativement proche de la limite basse. Donc, la longueur de lit sera d'environ 34 mm dans la configuration A ($2.0 < d_p < 2.83$ mm) et 70 mm dans la configuration B ($3.15 < d_p < 4.0$ mm).

Il a été également vérifié que le transfert gaz/liquide du β - naphthol de la phase liquide à la phase gaz ne perturbait pas les mesures. Pour effectuer cette vérification, du gaz (avec un débit de 30 L/h) a été injecté (bullage) dans une solution de β - naphthol d'environ 50 mL, avec une concentration connue, pendant un temps équivalent à un temps de séjour dans le réacteur. À la fin de l'essai, la concentration de β - naphthol dans la solution était identique à la concentration initiale, avec une différence inférieure à 2 %.

Pendant les essais de mise au point de la méthode de mesure du coefficient de transfert de matière liquide/solide, les échantillons de liquide ont été prélevés en sortie de réacteur, tous les 10 minutes, pendant une heure après le démarrage de l'expérience. Dans la Figure IV-6 et dans la Figure IV-7, plusieurs exemples de l'évolution de la concentration de β - naphthol à la sortie du réacteur en fonction du temps d'opération sont présentés.

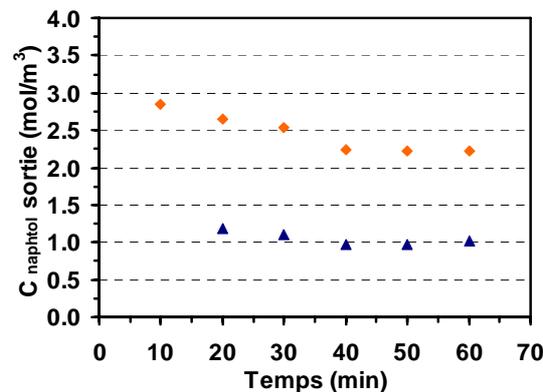


Figure IV-6 : Variation de la concentration de β - naphthol à la sortie du réacteur dans la configuration B ($3.15 < d_p < 4.0$ mm), en écoulement monophasique liquide pour deux vitesses de liquide : \blacklozenge – $u_{L,S} = 1.7$ mm/s ; \blacktriangle – 17.4 mm/s.

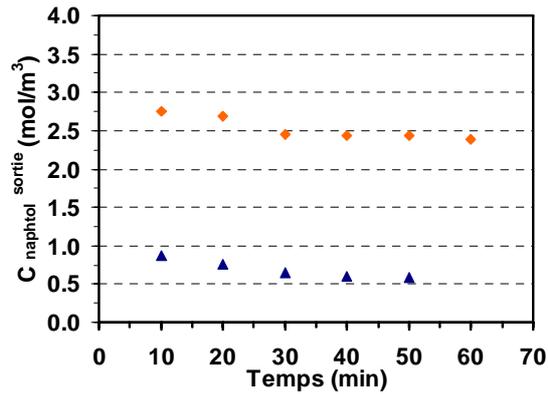


Figure IV-7 : Variation de la concentration de β - naphtol à la sortie du réacteur dans la configuration B ($3.15 < d_p < 4.0$ mm), en écoulement diphasique pour deux conditions opératoires : ◆ – $u_{Ls} = 1.7$ mm/s et $u_{Gs} = 17.4$ mm/s ; ▲ – 17.4 mm/s et $u_{Gs} = 8.7$ mm/s.

Les profils de concentration présentés montrent que, l'état stationnaire est atteint après environ 40 minutes. Au début de chaque essai, la concentration initiale diminue vraisemblablement à cause du conditionnement de la surface des particules : les particules de β - naphtol ont une couche extérieure légèrement différente (moins compacte) qu'il faut enlever pour effectuer une mesure correcte du transfert de matière liquide/solide. Seules les valeurs de concentration à l'état stationnaire sont utilisées dans la suite, pour déterminer les coefficients de transfert de matière liquide/solide au moyen de l'équation de bilan matière (Équation IV.2).

Pour chaque essai, avant l'introduction des particules dans le réacteur, le diamètre de chaque bille est mesuré par analyse d'image. Ainsi, l'aire interfaciale liquide/solide au début de chaque test est bien connue. Dans la Figure IV-8 est présenté un exemple d'une photographie prise aux particules avant les introduire dans le réacteur.

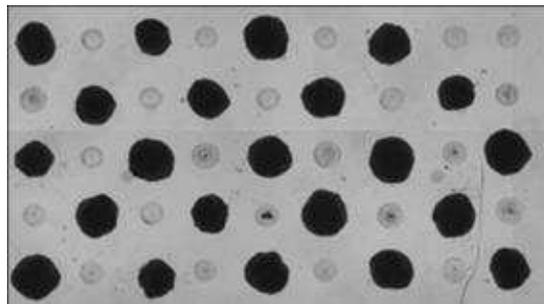
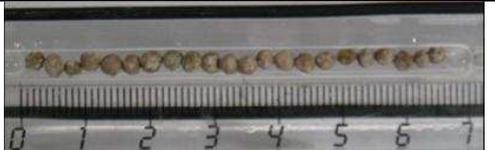
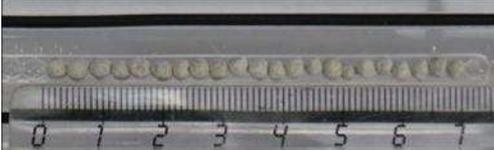


Figure IV-8 : Photographie des particules d'un lit de la configuration B ($3.15 < d_p < 4.0$ mm), à partir de laquelle le diamètre de chaque particule au début de chaque test, est mesuré.

Cependant, la taille des billes change de manière significative entre le début et la fin d'un essai (Tableau IV-2) : l'aire interfaciale liquide/solide évolue fortement au cours de l'essai. L'aire interfaciale liquide/solide à la fin d'un test est estimée à partir de la connaissance du diamètre des billes avant l'essai ainsi que de la perte de masse du lot de billes utilisé qui est déterminée par pesage de l'ensemble des billes avant et après l'essai. Pour estimer l'aire interfaciale liquide/solide finale, on suppose une consommation homogène des particules et on admet que la perte de masse des particules est proportionnelle à la perte de volume. Cette hypothèse a été vérifiée par visualisation de la taille des particules au début ($t = 0$ min) et à la fin ($t = 60$ min) de chaque essai (Tableau IV-2) où l'on n'observe pas de dissolution accélérée de certaines particules par rapport aux autres. La valeur calculée de l'aire interfaciale liquide/solide à la fin d'un test est ensuite utilisée pour calculer le coefficient de transfert de matière liquide/solide.

Tableau IV-2 : Photographies prises au début ($t = 0$ min) et à la fin ($t = 60$ min) de chaque essai.

$t = 0$ min	$t = 60$ min
$u_{Ls} = 1.7$ mm/s et $u_{Gs} = 8.7$ mm/s	
	
$u_{Ls} = 17.4$ mm/s et $u_{Gs} = 8.7$ mm/s	
	
$u_{Ls} = 52.1$ mm/s et $u_{Gs} = 26.0$ mm/s	
	

L'incertitude expérimentale a été déterminée en répétant deux fois, quatre conditions opératoires en écoulement monophasique liquide et cinq conditions opératoires en écoulement diphasique. L'écart moyen entre les coefficients k_{Ls} mesurés, dans les mêmes conditions opératoires, est de 14 %. Cette valeur est supérieure à 5 % car à l'incertitude sur l'analyse et la mesure de la longueur du lit, il faut rajouter les autres erreurs inhérentes au dispositif expérimental (incertitude sur les débits, prise échantillon, etc.).

IV.1.4 Résultats expérimentaux et modélisation

IV.1.4.1 Écoulement monophasique liquide

Comme décrit dans le paragraphe IV.1.3, le calcul du coefficient de transfert de matière liquide/solide à partir de l'Équation IV.2 implique que l'hypothèse d'un écoulement piston soit vérifiée. Dans l'écoulement monophasique liquide, cette hypothèse a été vérifiée seulement pour des vitesses de liquide supérieures ou égales à 17.4 mm/s. Donc, l'application du modèle piston à des vitesses inférieures à cette valeur est sujette à caution et les valeurs présentées serviront uniquement pour présenter l'ordre de grandeur du coefficient de transfert de matière liquide/solide.

Les coefficients de transfert de matière liquide/solide, dans la configuration A ($2.0 < d_p < 2.83$ mm) et B ($3.15 < d_p < 4.0$ mm), pour des vitesses de liquide entre 1.7 et 52.1 mm/s sont présentés dans la Figure IV-9.

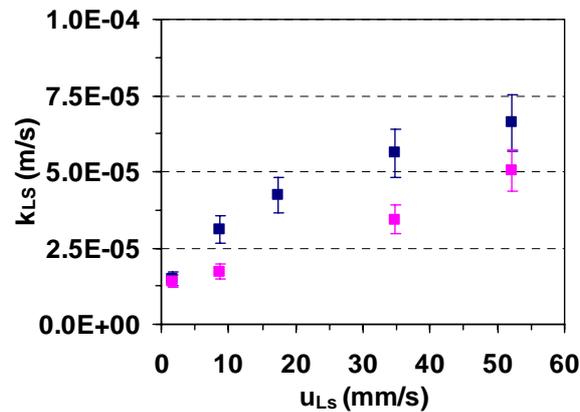


Figure IV-9 : Coefficient de transfert de matière liquide/solide en fonction de la vitesse superficielle du liquide, dans les configurations A (■), i.e., $2.0 < d_p < 2.83$ mm, et B (■), i.e., $3.15 < d_p < 4.0$ mm.

Comme attendu, le coefficient de transfert de matière liquide/solide augmente avec la vitesse superficielle du liquide via une augmentation de la convection dans le film de liquide autour des particules. En comparant les deux configurations, on observe que le coefficient k_{LS} est plus élevé dans les essais réalisés avec des particules plus petites, ce qui a été aussi observé dans la littérature sur les lits fixes, surtout dans les études réalisées en écoulement diphasique.^[0, 0, 0] Cette observation peut être expliquée par le fait que, quand les particules sont plus petites, l'épaisseur du film diffusionnel autour des particules (Figure IV-4) doit être plus faible, ce qui conduit à une augmentation du coefficient de transfert de matière liquide/solide.

Malgré le peu nombre de données expérimentales, une corrélation a été développée en ayant pour base la corrélation de Ranz (Équation IV.5). Comme a été déjà cité précédemment, cette dernière corrélation est souvent appliquée pour prédire le coefficient k_{LS} dans les réacteurs conventionnels à lit fixe. L'Équation III.3 est proposée pour le calcul du nombre de Sherwood liquide/solide en écoulement monophasique liquide, dans le réacteur "filaire" de cette étude.

$$Sh = \frac{k_{LS}d_P}{D_m} = 2 + 0.7 Re_L^{1/2} Sc^{1/3} \quad \text{Équation IV.6}$$

L'expression proposée a été obtenue en minimisant la somme du carré des différences entre les valeurs expérimentales et celles obtenues à partir de l'Équation IV.6. Les résultats expérimentaux ainsi que les nombres de Sherwood calculés à partir de l'Équation IV.6 sont présentés dans la Figure IV-10.

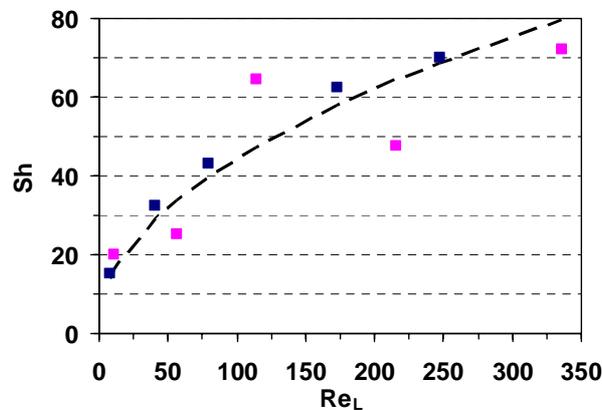


Figure IV-10: Nombres de Sherwood liquide/solide en fonction du nombre de Reynolds de la phase liquide dans la configuration A (■), i.e., $2.0 < d_p < 2.83$ mm et B (■), i.e., $3.15 < d_p < 4.0$ mm. La ligne pointillée représente les nombres de Sherwood calculés à partir de l'Équation III.3.

L'ajustement avec les particules plus petites (configuration A - $2.0 < d_p < 2.83$ mm) est meilleur qu'avec les plus grandes particules (configuration B - $3.15 < d_p < 4.0$ mm). Cela est cohérent avec l'étude de l'hydrodynamique, où nous avons constaté que l'écoulement dans un canal avec des particules plus petites dépend moins de la gravité et est plus piston (*cf.* Chapitre III). L'écart moyen entre les résultats expérimentaux et la corrélation proposée est de 16 %.

La constante 0.7 qui multiplie le produit $Re_L^{1/2} Sc^{1/3}$ dans l'Équation III.3 est inférieure à celle obtenue par Ranz^[0] dans des réacteurs à lit fixe, i.e, 1.8 (Équation IV.5). Ceci peut s'expliquer par une porosité du lit plus importante dans le réacteur "filaire" qui implique des vitesses locales plus faibles et donc, pour un même nombre de Reynolds de la phase liquide, les coefficients k_{LS} seront plus faibles. Néanmoins, cette diminution dans la valeur de la constante n'implique pas que le coefficient de transfert de matière liquide/solide dans le réacteur "filaire" soit inférieur car, dans ce type de réacteur,

les vitesses superficielles du liquide sont supérieures à celles observées dans un réacteur à lit fixe conventionnel.

▪ Comparaison entre le réacteur "filaire" et les réacteurs à lit fixe pilotes et industriels

Afin de vérifier si, dans le réacteur "filaire", le transfert de matière liquide/solide est amélioré par rapport aux réacteurs pilotes conventionnels à lit fixe, les valeurs du coefficient de transfert ont été comparées pour ces deux configurations de réacteurs. Une comparaison entre le réacteur "filaire" et le réacteur industriel à lit fixe a également été réalisée. Les comparaisons sont effectuées pour des particules avec 3.0 mm de diamètre, pour des vitesses volumiques horaires (VVH) de 1 et 10 h⁻¹ et un volume de catalyseur de 10 et 50 cm³, conditions habituelles pour les hydrogénations en lit fixe. Dans ces conditions et type de réacteurs, la corrélation de Ranz ^[2] (Équation IV.5) est, encore une fois, utilisée pour le calcul des nombres de Sherwood liquide/solide. En ce qui concerne le réacteur "filaire" de cette étude, l'Équation IV.6 est appliquée pour calculer le coefficient k_{LS} . Les résultats de cette comparaison sont indiqués dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Comparaison des coefficients de transfert de matière liquide/solide, k_{LS} dans un réacteur pilote conventionnel à lit fixe, un réacteur industriel et le réacteur "filaire" de cette étude, en écoulement monophasique liquide.

VVH (h ⁻¹)	1		10	
V _{catalyseur} (cm ³)	10	50	10	50
d _p (mm)	3.0			
Réacteur "filaire"				
u _{LS} (mm/s)	0.17	0.87	1.7	8.7
k _{LS} (m/s) (Équation III.3)	5.0 x 10 ⁻⁶	9.1 x 10 ⁻⁶	1.2 x 10 ⁻⁵	2.5 x 10 ⁻⁵
Réacteur pilote conventionnel à lit fixe				
u _{LS} (mm/s)	0.01	0.06	0.11	0.56
k _{LS} (m.s ⁻¹) (Équation IV.5)	3.8 x 10 ⁻⁶	6.5 x 10 ⁻⁶	8.5 x 10 ⁻⁶	1.7 x 10 ⁻⁵
Amélioration dans le transfert de matière liquide/solide	30 %	40 %	43 %	48 %
Réacteur industriel à lit fixe				
u _{LS} (mm/s)	0.17	0.87	1.7	8.7
k _{LS} (m.s ⁻¹) (Équation IV.5)	1.0 x 10 ⁻⁵	2.1 x 10 ⁻⁵	2.9 x 10 ⁻⁵	6.2 x 10 ⁻⁵
k_{LS} réacteur "filaire"/k_{LS} réacteur industriel	0.49	0.44	0.42	0.40

En comparant les coefficients k_{LS} calculés pour le réacteur "filaire" et le réacteur pilote conventionnel à lit fixe on observe une amélioration de 30 à 48 % dans le transfert de matière liquide/solide, en

faveur du réacteur "filaire". Cette augmentation de la performance du transfert de matière liquide/solide est expliquée par les plus grandes vitesses superficielles de la phase liquide dans le réacteur "filaire". Néanmoins, cette amélioration est inférieure à celle espérée.

Les performances du réacteur "filaire" en termes de transfert de matière liquide/solide sont inférieures de 60% à celles prédites dans un réacteur industriel à lit fixe alors que les vitesses superficielles sont identiques. Ces observations peuvent être expliquées par un mauvais mélange du liquide dans les coins de la section carrée du réacteur et par un plus grand diamètre hydraulique moyen, ce qui implique que le film autour des particules est plus épais que dans un réacteur à lit fixe et donc, la résistance au transfert de matière est plus importante.

Il faut aussi remarquer que l'équation de Ranz ^[2] (Équation IV.5) a été développée à partir des résultats expérimentaux obtenus dans des réacteurs où le ratio entre le diamètre des particules et celui du réacteur était beaucoup plus petit que dans le cas des réacteurs pilotes conventionnels à lit fixe. En effet, à cause des faibles diamètres des réacteurs pilotes (environ 19 mm), l'effet des parois dans ces réacteurs n'est pas négligeable et le transfert de matière calculé par l'équation de Ranz est probablement surestimé.

IV.1.4.2 Écoulement diphasique

Le coefficient de transfert de matière liquide/solide a été déterminé, dans un deuxième temps, en écoulement diphasique qui correspond au régime le plus souvent rencontré lors des tests catalytiques en hydrotraitement. Les tests ont été effectués dans les configurations A ($2.0 < d_p < 2.83$ mm) et B ($3.15 < d_p < 4.0$ mm), avec une vitesse superficielle de liquide comprise entre 1.7 mm/s et 52.1 mm/s et une vitesse superficielle de gaz entre 8.7 mm/s et 520.8 mm/s. Les résultats expérimentaux obtenus dans la configuration A sont présentés dans la Figure IV-11.

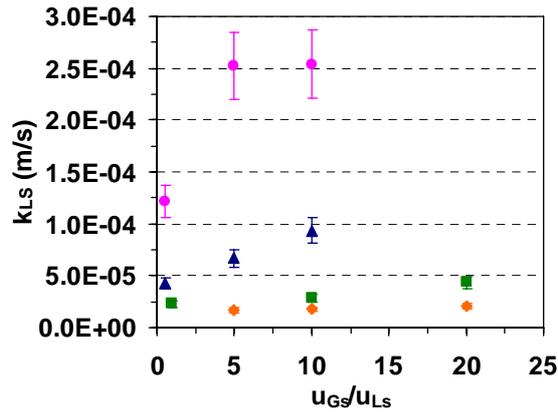


Figure IV-11 : Coefficients de transfert de matière liquide/solide en fonction du ratio entre la vitesse superficielle du gaz et du liquide, dans la configuration A ($2.0 < d_p < 2.83$ mm) et pour différentes vitesses superficielles de liquide : 52.1 mm/s (●), 17.4 mm/s (▲), 8.7 mm/s (■) et 1.7 mm/s (◆).

Les résultats expérimentaux montrent que, comme attendu, la vitesse superficielle du liquide a un fort impact sur le transfert de matière liquide/solide. Quand ce paramètre augmente, la turbulence dans le film liquide augmente et favorise le renouvellement du film liquide autour des particules. La vitesse de la phase gaz semble aussi avoir un impact sur le coefficient k_{LS} . Quand ce paramètre augmente, le transfert de matière liquide/solide est amélioré. Pour vérifier si cette amélioration du transfert de matière est une conséquence de l'augmentation des vitesses locales de liquide lors de l'augmentation du débit de gaz, les coefficients de transfert de matière liquide/solide sont présentés dans la Figure IV-12, à vitesses locales de liquide constantes. Les vitesses locales ont été calculées en utilisant les valeurs du taux de rétention de la phase liquide obtenues lors de l'étude de l'hydrodynamique (cf. Chapitre III). Comme le montre la Figure IV-12, la vitesse locale de la phase liquide ne suffit pas à expliquer les évolutions du coefficient k_{LS} avec la vitesse superficielle du gaz. Pour la vitesse locale de liquide de 100 mm/s, le coefficient k_{LS} obtenu est identique pour deux vitesses de gaz différentes. Cependant, à cause de l'erreur de la mesure, il n'est pas très judicieux de tirer une conclusion précise basée sur ces données.

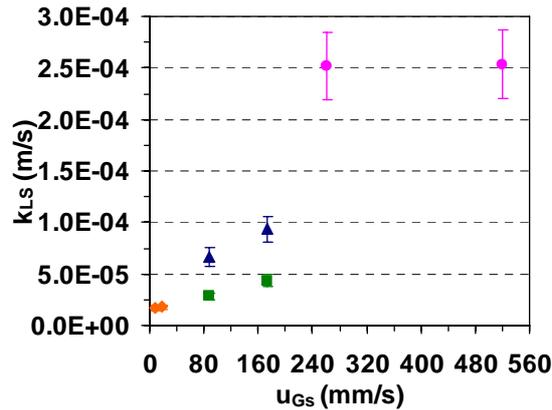


Figure IV-12 : Coefficients de transfert de matière liquide/solide en fonction de la vitesse superficielle du gaz, dans la configuration A ($2.0 < d_p < 2.83$ mm) et pour différentes vitesses locales de liquide : 100.2 mm/s (◆), 36.0 mm/s (▲), 18.6 mm/s (■) et 3.5 mm/s (◆).

Une possible explication pour l'augmentation du coefficient de transfert de matière liquide/solide avec la vitesse superficielle de gaz est le fait que l'augmentation de celle-ci peut induire une diminution de l'épaisseur moyenne du film de liquide autour des particules et, en même temps, une augmentation de la recirculation locale du liquide au passage des bulles de gaz.

Dans la Figure IV-13 sont présentés les coefficients de transfert de matière liquide/solide obtenus expérimentalement dans une configuration où le réacteur a été rempli avec des particules de β -naphtol plus grosses que précédemment, dont les diamètres varient entre 3.15 et 4.0 mm (configuration B).

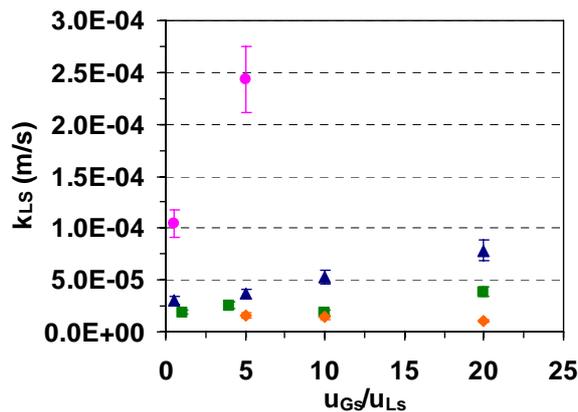


Figure IV-13 : Coefficients de transfert de matière liquide/solide en fonction du ratio entre la vitesse superficielle du gaz et du liquide, dans la configuration B ($3.15 < d_p < 4.0$ mm) et pour différentes vitesses superficielles de liquide : 52.1 mm/s (◆), 17.4 mm/s (▲), 8.7 mm/s (■) et 1.7 mm/s (◆).

Dans la configuration B, l'effet des vitesses superficielles de la phase gaz et liquide sur le coefficient de transfert de matière liquide/solide est identique à celui observé précédemment dans la configuration

A (Figure IV-11). Si on compare à iso conditions opératoires, les résultats obtenus avec les configurations A et B, on constate que le coefficient k_{LS} est plus élevé dans la configuration où le diamètre des particules est plus petit (configuration A) (Figure IV-14).

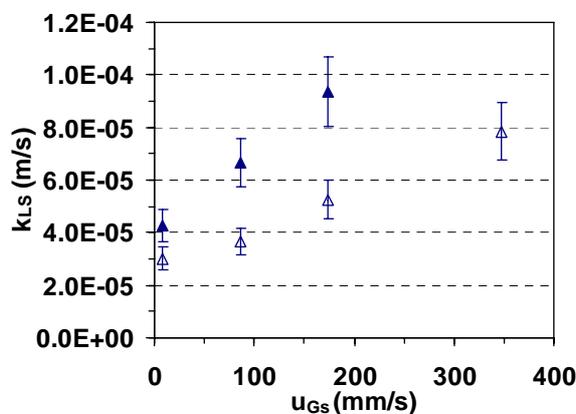


Figure IV-14 : Coefficients de transfert de matière liquide/solide en fonction de la vitesse superficielle du gaz, dans la configuration A (▲), i.e., $2.0 < d_p < 2.83$ mm et B (△), i.e., $3.15 < d_p < 4.0$ mm, pour une vitesse superficielle de liquide de 17.4 mm/s.

Dans la littérature, Saroha (2008)^[5], Larachi et coll. (2003)^[4], Speechia et coll. (1978)^[7] et Satterfield et coll. (1978)^[6] ont observé le même effet du diamètre des particules sur le coefficient de transfert de matière liquide/solide. Speechia et coll. (1978)^[7] ont expliqué cette amélioration du transfert de matière liquide/solide ($k_{LS,a_{LS}}$ dans leur étude) par l'augmentation de la surface spécifique liquide/solide. Néanmoins, les auteurs n'ont pas vérifié quel était l'effet du diamètre sur le coefficient k_{LS} , découplé de l'effet de l'aire interfaciale liquide/solide. L'impact du diamètre des particules observé dans cette étude peut être expliqué par une diminution de l'épaisseur du film de liquide autour des particules, ce qui diminuerait la résistance au transfert de matière liquide/solide. Saroha (2008)^[5] a démontré que pour une vitesse de liquide donnée, le ratio entre l'épaisseur du film de liquide et le diamètre des particules était constant et donc, quand le diamètre des particules diminue, le film devient plus fin.

La comparaison entre les coefficients de transfert de matière liquide/solide en écoulement monophasique liquide (Figure IV-9) et en diphasique (Figure IV-11 et Figure IV-13) montre que la résistance au transfert de matière liquide/solide diminue lors qu'une phase gaz est ajoutée à l'écoulement ($k_{LS \text{ diphasique}}/k_{LS \text{ monophasique}}$ entre 1.1 et 4.8). Cela peut s'expliquer par une augmentation des vitesses locales de la phase liquide et par le fait que les bulles de gaz augmentent la turbulence dans la phase liquide au passage des bulles.

Les coefficients de transfert de matière liquide/solide mesurés dans les deux configurations (A et B) peuvent être représentés par la corrélation suivante :

$$Sh = \frac{k_{LS} d_P}{D_m} = 0.24 \left(\frac{Re_L}{\varepsilon_L} \right) Re_G^{1/5} \quad \text{Équation IV.7}$$

L'expression proposée a été obtenue en minimisant la somme du carré des différences entre les valeurs expérimentales et celles obtenues à partir de l'Équation IV.7. Dans l'Équation IV.7, le nombre de Reynolds de la phase liquide a été divisé par le taux de rétention de la phase liquide pour intégrer la vitesse locale du liquide dans la corrélation. Les données expérimentales obtenues à la vitesse de liquide de 1.7 mm/s n'ont pas été prises pour le développement de cette corrélation car la variation de ces valeurs avec la vitesse de gaz et avec le diamètre des particules est dans l'erreur de la mesure du coefficient de transfert de matière liquide/solide. La corrélation proposée est basée dans les données expérimentales obtenues dont la validation sera discutée plus tard dans le paragraphe IV.3.

Les coefficients de transfert de matière liquide/solide obtenus expérimentalement et ceux calculés par l'Équation IV.7 sont représentés dans la Figure IV-15.

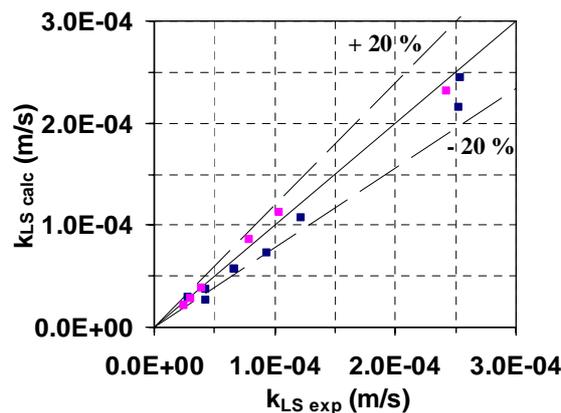


Figure IV-15 : Comparaison entre les coefficients de transfert de matière liquide/solide calculés à partir de l'Équation IV.7 et ceux obtenus expérimentalement, dans la configuration A (■), i.e., $2.0 < d_p < 2.83$ mm et B (■), i.e., $3.15 < d_p < 4.0$ mm.

D'après la Figure IV-15 on peut conclure que l'Équation IV.7 représente correctement les résultats expérimentaux avec un écart moyen de 13 % (moyenne des écarts entre les coefficients k_{LS} calculées par l'Équation IV.7 et ceux obtenus expérimentalement).

▪ Comparaison entre le réacteur "filaire" et les réacteurs à lit fixe pilotes et industriels

Finalement, la performance du réacteur "filaire" en écoulement diphasique, en termes de transfert de matière liquide/solide, est comparée à celle d'un réacteur pilote conventionnel à lit fixe et à celle d'un réacteur industriel à lit fixe (Tableau IV-4). Pour calculer le coefficient de transfert de matière liquide/solide dans les réacteurs à lit fixe (pilote et industriel), la corrélation de Lakota et Levec (1990)^[8] (Équation IV.8) est appliquée. Selon l'analyse de Larachi et coll. (2003)^[4], cette corrélation prédit le coefficient k_{LS} avec le plus faible écart sur toute la base de données de la littérature concernant les réacteurs fonctionnant en régime ruisselant. De plus, les conditions opératoires (nombres de Reynolds de la phase liquide) dans lesquelles l'étude de Lakota et Levec (1990) a été effectuée, intègrent celles de la présente étude. Il faut aussi remarquer que, la corrélation proposée par les auteurs prend en compte l'effet de la phase gaz sur le transfert de matière liquide/solide, en utilisant la vitesse locale du liquide, à la différence d'un grand nombre de corrélations. Pour ces raisons, les coefficients k_{LS} obtenus par l'Équation IV.8 semble être adaptés pour comparer les performances, en termes de transfert de matière liquide/solide, d'un réacteur à lit fixe opérant en régime ruisselant, au réacteur "filaire" étudié dans ce travail de thèse.

$$Sh = \frac{k_{LS} d_P}{D_m} = 0.487 \left(\frac{Re_L}{\varepsilon_L} \right)^{0.495} Sc_L^{1/3} \quad \text{Équation IV.8}$$

Étant donné que l'écoulement gaz/liquide dans le réacteur "filaire" ressemble à l'écoulement à bulles observé dans les réacteurs à lit fixe, il semble judicieux de comparer aussi les coefficients k_{LS} obtenus dans la nouvelle géométrie de réacteur à ceux d'un réacteur à lit fixe (pilote et industriel) fonctionnant dans le régime à bulles. Pour ce calcul, l'équation de Jadhav et Pangarkar (1990)^[9] (Équation IV.9) est appliquée.

$$Sh = \frac{k_{LS} d_P}{D_m} = 0.221 Re_L^{0.64} Sc_L^{1/2} \quad \text{Équation IV.9}$$

Cette corrélation a été testée par Larachi et coll. (2003)^[4] sur une base de 230 données expérimentales et est conseillée par les auteurs pour prédire le coefficient k_{LS} dans un réacteur en régime à bulles.

La comparaison entre le réacteur pilote conventionnel à lit fixe, le réacteur industriel à lit fixe et le réacteur "filaire" de cette étude, est présentée dans le Tableau IV-4. Le diamètre des particules est fixé à 3.0 mm et le volume de catalyseur à 50 cm³. La vitesse volumique horaire (VVH) est supposée égale à 10 h⁻¹. La vitesse de la phase gaz est calculée pour deux ratios u_G/u_{LS} : 5 et 20, représentatifs des réactions d'hydrogénation.

Tableau IV-4 : Comparaison des coefficients de transfert de matière liquide/solide, k_{LS} , dans un réacteur pilote conventionnel à lit fixe, un réacteur industriel et le réacteur "filaire" de cette étude, en écoulement diphasique.

VVH (h^{-1})	10	
$V_{\text{catalyseur}}$ (cm^3)	50	
u_{Gs}/u_{Ls}	5	20
d_p (mm)	3.0	
Réacteur "filaire" (RF)		
u_{Ls} (mm/s)	8.7	
k_{LS} (m/s) (Équation IV.7)	2.8×10^{-5}	3.2×10^{-5}
Réacteur Pilote Conventionnel à Lit Fixe (RLF-pilote)		
u_{Ls} (mm/s)	0.56	
k_{LS} (m/s) (Équation IV.8) – régime ruisselant	6.4×10^{-6}	6.9×10^{-6}
k_{LS} (m/s) (Équation IV.9) – régime à bulles	4.6×10^{-6}	
k_{LS} RF (Équation IV.7) / k_{LS} RLF-pilote (Équation IV.8)	4.5	5.7
k_{LS} RF (Équation IV.7) / k_{LS} RLF-pilote (Équation IV.9)	6.0	7.1
Réacteur Industriel à Lit Fixe (RLF-industriel)		
u_{Ls} (mm/s)	8.7	
k_{LS} (m/s) (Équation IV.8) – régime ruisselant	2.2×10^{-5}	
k_{LS} (m/s) (Équation IV.9) – régime à bulles	1.7×10^{-5}	
k_{LS} RF (Équation IV.7) / k_{LS} RLF-industriel (Équation IV.8)	1.3	1.5
k_{LS} RF (Équation IV.7) / k_{LS} RLF-industriel (Équation IV.9)	1.7	2.0

Pour une VVH et un volume de catalyseur donnés, le coefficient de transfert de matière liquide/solide dans le réacteur "filaire" est entre 5 et 7 fois supérieur à ceux observés dans un réacteur pilote conventionnel à lit fixe Cette amélioration du transfert liquide/solide peut être expliquée par l'augmentation significative des vitesses de liquide à iso VVH, le mouillage totale (*cf.* Chapitre III) et le fait que toutes les particules sont en contact avec le même écoulement gaz/liquide contrairement à un lit fixe où la distribution du gaz et du liquide n'est pas uniforme (passages préférentiels possible de l'écoulement liquide et du gaz dans certaines zones du lit).

En comparant les coefficients de transfert de matière liquide/solide déterminés dans le réacteur "filaire" à ceux calculés pour le réacteur industriel à lit fixe, on observe que, dans la nouvelle géométrie de réacteur, le coefficient k_{LS} est entre 30 % et 200 % plus élevé. Dans certaines conditions, les transferts liquide/solide en présence d'une phase gaz dans le réacteur "filaire" sont potentiellement

plus performants que dans un réacteur industriel. L'extrapolation directe des résultats présente un risque de surestimation des performances industrielles.

On note que, dans les réacteurs à lit fixe (pilote et industriel), une incohérence subsiste entre le coefficient k_{LS} calculé par des corrélations ci-dessus pour l'écoulement diphasique et le coefficient k_{LS} calculé par l'équation de Ranz ^[2] (Équation IV.5) pour l'écoulement monophasique liquide. Les coefficients de transfert de matière liquide/solide en écoulements monophasiques liquide sont plus élevés que ceux calculés pour les écoulements diphasiques (ruisselant et à bulles), même à un ratio u_{Gs}/u_{Ls} élevé. Cette observation est assez surprenante puisque l'ajout d'une phase gaz induit forcément une accélération des vitesses locales de liquide et doit donc induire une augmentation du transfert de matière de matière liquide/solide, si l'on suppose que le mouillage par la phase liquide reste identique. Lors des essais effectués avec le réacteur "filaire", l'augmentation du k_{ls} entre liquide seul et l'écoulement gaz/liquide est de 100 à 480 % selon la vitesse superficielle de la phase gaz.

IV.2. Étude du transfert de matière global

La définition des paramètres d'étude et des outils expérimentaux seront d'abord décrits. Ensuite, la mise au point et la validation de la méthode de mesure seront commentées. Le paragraphe suivant sera consacré aux résultats expérimentaux et leur modélisation. Finalement, la performance du réacteur "filaire", en termes de transfert de matière global, est comparée à celle des réacteurs pilotes conventionnels à lit fixe.

IV.2.1 Paramètres d'étude et outils expérimentaux

La méthode de mesure retenue pour caractériser le transfert de matière gaz/liquide est l'absorption réactive. L'application de cette méthode à des systèmes catalytiques triphasiques conduit à la détermination du coefficient de transfert de matière global, i.e., combinant le transfert gaz/liquide et liquide/solide. Le coefficient de transfert de matière gaz/liquide pourra être obtenu indirectement à partir des coefficients de transfert de matière globaux et liquide/solide.

La réaction chimique choisie pour ces mesures est l'hydrogénation de l'alpha- méthyl styrène (Figure IV-16) car il s'agit d'une réaction très rapide, simple (pas de compétition entre des réactions parallèles ou consécutives) et dont la cinétique est connue.^[10, 11]

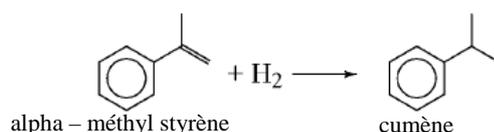


Figure IV-16 : Schéma de la réaction d'hydrogénation de l'alpha- méthyl styrène

L'alpha-méthyl styrène (AMS) utilisé est dilué dans un solvant (n-heptane). Étant donné que l'hydrogène est toujours en excès dans tous les essais, le pourcentage d'AMS dans la charge a été fixé de manière à avoir une conversion maximale de ce composé à la sortie du réacteur d'environ 50 %. Pour respecter cette contrainte, le pourcentage d'AMS dans la charge a été fixé à 20 % (massique). En plus, comme cette réaction est très sensible à l'eau, la charge est séchée au travers d'un lit de tamis moléculaire (zéolithe A) avant d'être mise en contact avec le catalyseur.

Les mesures sont réalisées pour des débits volumiques de charge et de gaz entre 0.2 et 2.5 L/h et 0.5 et 20 L/h, respectivement, ce qui correspond à des vitesses superficielles de liquide entre 3.5 et 43.4 mm/s et des vitesses superficielles de gaz entre 8.7 et 347 mm/s. La pression opératoire a été fixée à 10 bars. Les essais seront réalisés à une température entre 30 °C et 100°C, choisie lors de la mise au point de la méthode, de manière à avoir une réaction suffisamment rapide et à obtenir une

énergie d'activation apparente minimale, pour être en conditions de limitation aux transferts de matière externes.

Le catalyseur métallique utilisé est un catalyseur commercial au palladium supporté sur de l'alumine ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) où des particules métalliques de palladium sont imprégnées. Cette imprégnation est réalisée sur une couche d'environ 150-200 μm du support et le pourcentage de métal est de 0.5 % (m/m) Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le diamètre des billes de catalyseur varie entre 2 et 4 mm. Après tamisage de ces particules, deux granulométries ont été sélectionnées pour étudier l'impact du diamètre des grains sur le transfert de matière global. Dans une des configurations testées, les particules ont un diamètre entre 2.0 et 2.83 mm (configuration A) pendant que, dans l'autre configuration (B), le diamètre des particules varie entre 2.83 et 3.15 mm.

Le réacteur utilisé dans cette étude ne peut pas être le même que celui de l'étude de l'hydrodynamique car la réaction d'hydrogénation de l'alpha-méthyl styrène nécessite des conditions de pression incompatibles avec l'usage de polyméthacrylate de méthyle, PMMA. Le réacteur utilisé pour l'étude du transfert de matière global est un réacteur à plaques (technologie Ehrfeld), composé de cinq modules identiques disposés en série. Le schéma d'une partie de la section réactionnelle du réacteur est présenté dans la Figure IV-17. Il est possible de faire varier la longueur du réacteur en jouant sur le nombre de modules à utiliser et sur la quantité de catalyseur introduite dans chaque module.

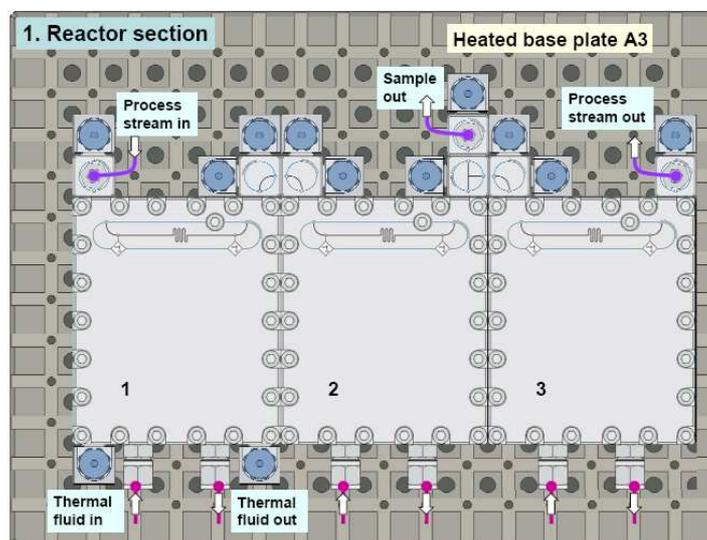


Figure IV-17 : Schéma d'une partie de la section réactionnelle (3 modules) de l'unité utilisée pour les mesures en réaction (unité pilote IFP)

Chaque module de réacteur (Figure IV-18 - a) comprend une plaque où est gravé un canal de section carré de 4 x 4 mm² disposé horizontalement sous la forme d'un serpent. C'est dans ce canal que le catalyseur est déposé (Figure IV-18 - b). Cette plaque est comprise entre deux plaques situées en

dessous et en-dessus où sont gravées deux séries de canaux pour la circulation d'un fluide caloporteur à température contrôlée.

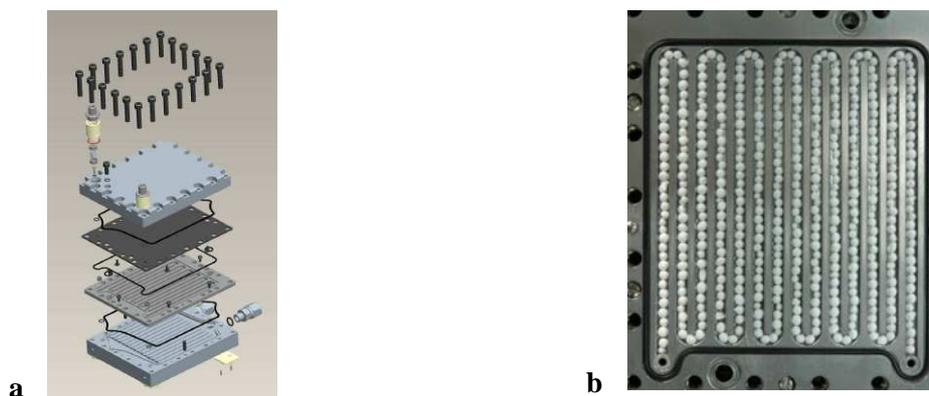


Figure IV-18 : Schéma d'un module de réacteur (a) et photographie de la plaque réactionnelle d'un module remplie avec des billes d'alumine (b).

Avec cette configuration, il est possible d'accéder directement à l'intégralité du canal lors du chargement du catalyseur et donc, le risque de blocage au chargement est nul. Le chargement se fait en ouvrant le réacteur et en remplissant le canal par le haut ce qui implique qu'il n'est pas possible d'obtenir un chargement avec le maximum de compacité possible. En effet, lors du déchargement du canal, des petites longueurs de canal vides ont été observées.

Des prélèvements de l'effluent liquide et des mesures de température sont possibles entre chaque module de réacteur. Le réacteur peut fonctionner dans des conditions de pression comprises entre 1 et 30 bars et à des températures comprises entre 20 et 200 °C. Le schéma général de l'unité est présenté dans la Figure IV-19. La charge liquide et l'hydrogène sont mis en contact via un micro – mélangeur et il a été vérifié, par calcul, que la longueur du tube entre la sortie du micro-mélangeur et l'entrée du premier module est suffisante pour saturer le liquide en hydrogène, en supposant un écoulement de Taylor dans ce tube.

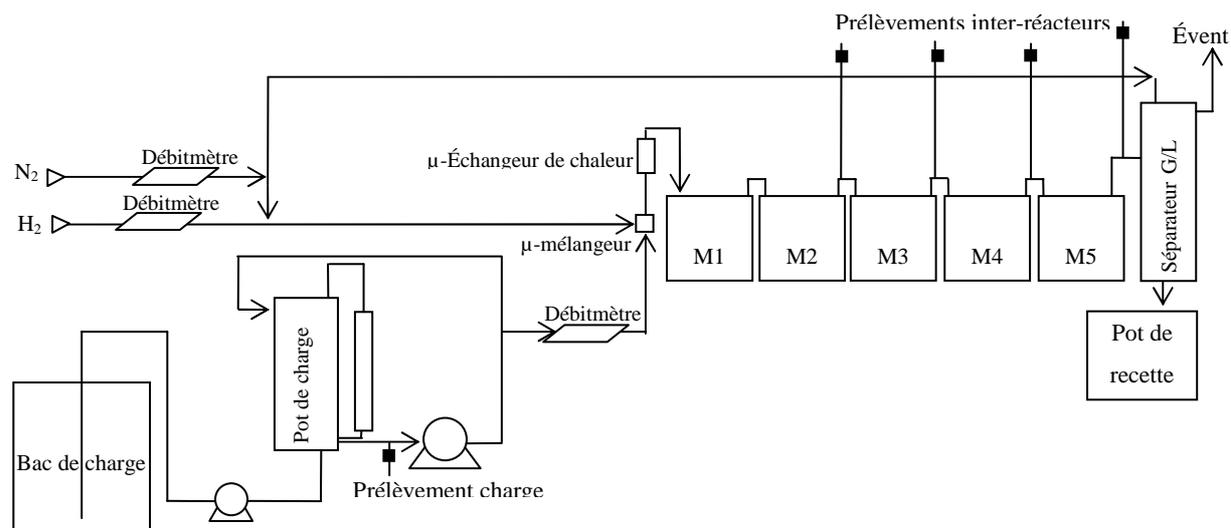


Figure IV-19 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures en réaction (unité pilote IFP Énergies Nouvelles)

Pour chaque test, la charge et quatre effluents intermédiaires sont prélevés plusieurs fois en différents points du lit catalytique (à la sortie des modules 2, 3, 4 et 5). Ces effluents correspondent donc à différents temps de séjour dans le réacteur.

IV.2.2 Mise au point et validation de la méthode de mesure

La mise au point et la validation de la méthode de mesure pour la réalisation des tests expérimentaux en absorption réactive comprennent les étapes suivantes :

- Vérification que la réaction s'effectue en condition isotherme dans le réacteur ;
- Détermination du temps de stabilisation de la réaction catalytique ;
- Définition du protocole expérimental ;
- Vérification de la désactivation du catalyseur ;
- Identification de la température minimale pour laquelle la conversion est uniquement contrôlée par les transferts de matière externes ;
- Définition de la méthode de calcul du coefficient de transfert global à partir des mesures de concentrations d'alpha – méthyl styrène et de cumène ;
- Détermination de la quantité de catalyseur à introduire dans chaque module et de la méthode de dilution ;
- Vérification de la reproductibilité des résultats expérimentaux et calcul de l'incertitude dans les coefficients K_{1a} mesurés.

IV.2.2.1 Profil thermique dans le réacteur

L'isothermicité du réacteur a été vérifiée en suivant la température à l'entrée et à la sortie de chaque module pendant l'opération du réacteur en réaction. Un exemple des profils de température pendant un essai en réaction est présenté dans la Figure IV-20, où la température visée est 40 °C.

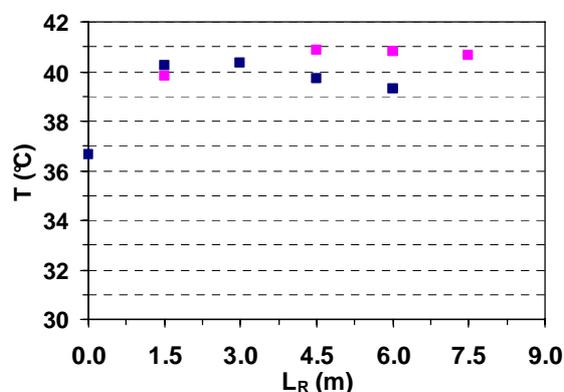


Figure IV-20 : Profils de température, pendant un essai en réaction, à l'entrée (■) et à la sortie (■) de chaque module. Module 1 rempli avec du support inerte. Module 2 et 5 remplis avec 0.20 m de catalyseur et module 3 et 4 remplis avec 0.10 m de catalyseur.

Remarque : Les choix concernant la dilution du catalyseur seront discutés plus loin dans ce chapitre.

D'après la Figure IV-20, un gradient de la température d'environ 3/4 °C apparaît à l'entrée du premier module. Ce gradient correspond au préchauffage insuffisant de la charge, en amont du réacteur. Donc, pour tous les essais réalisés dans cette étude, le module 1 servira d'échangeur de préchauffe du mélange charge/H₂ et sera rempli avec des particules de support inerte, dont le diamètre varie entre 2 et 4 mm. Pour les autres modules, l'écart entre les températures à l'entrée et à la sortie d'un module est compris entre 0.8 et 1.8 °C (module 4) ce qui est acceptable. On peut donc considérer que le réacteur est isotherme. Cette conclusion est aussi appuyée par des simulations 3D des échanges thermiques au sein d'un module du réacteur "filaire" utilisé dans la présente étude, réalisés par Schweitzer et coll. (2010)^[12]. Les auteurs ont simulé une réaction exothermique en écoulement monophasique liquide. Le profil de température simulé par les auteurs est présenté dans la Figure IV-21. La différence maximale de températures calculée était de 1 °C, ce qui confirme que la réaction s'effectue en conditions isothermes.

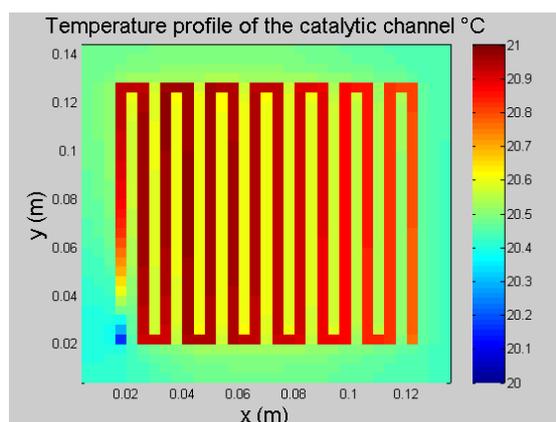


Figure IV-21 : Profil de température dans un module de réacteur obtenu par des simulations 3D dans l'étude de Schweitzer et coll. (2010) [12].

IV.2.2.2 Stabilisation de la réaction catalytique

Le deuxième point à vérifier concerne le temps de stabilisation de la réaction catalytique. La Figure IV-22 montre un exemple de l'évolution de la conversion d'alpha méthyl-styrène à la sortie des modules 2, 3 et 4, pendant un test. Plusieurs prélèvements sont effectués à la sortie de chaque module. Le temps qui sépare chaque prélèvement est équivalent au temps de séjour de la phase liquide dans toute la longueur du réacteur.

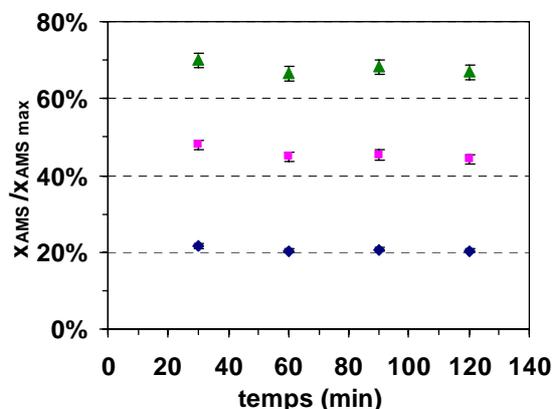


Figure IV-22 : Évolution de la conversion d'alpha- méthyl styrène (AMS) dans le module 2 (◆), 3 (■) et 4 (▲) en fonction du temps d'opération. Les résultats présentés correspondent à un essai réalisé à 40 °C et à une vitesse de liquide et de gaz de 7.7 mm/s et 33.8 mm/s, respectivement. Le module 1 et la moitié de la longueur des modules 2, 3, 4 et 5 sont remplis avec des particules de support inerte.

À partir d'un temps d'opération équivalent à deux fois le temps de séjour dans le réacteur (2^{ème} point), la conversion d'alpha- méthyl styrène devient constante. Dans la suite de l'étude, les prélèvements seront réalisés après un délai correspondant à deux fois le temps de séjour.

IV.2.2.3 Protocole expérimental

Après le chargement du catalyseur et du support dans tous les modules et les tests d'étanchéité, la réduction du catalyseur est réalisée sous hydrogène à 150 °C, à la pression atmosphérique et à un débit d'hydrogène de 1 NL/h/g_{catalyseur}. Ensuite, avant de commencer un test, le réacteur est mis sous pression d'hydrogène (10 bar) et à la température du test. Une fois que le réacteur est dans les conditions de pression et de température souhaitées, le test peut commencer. Les prélèvements des effluents liquides inter-réacteurs et de la charge sont effectués quand la durée du test est égale à deux temps de séjour dans le réacteur. Ces échantillons liquides sont analysés par chromatographie gazeuse le plus rapidement possible. À la fin du test, la charge liquide est arrêtée et un débit d'hydrogène (d'environ 50 NL/h) est mis en circulation dans le réacteur.

IV.2.2.4 Désactivation du catalyseur

Pour chaque test, le Turnover Number (TON) est calculé pour surveiller la désactivation du catalyseur. Le TON représente une mesure de l'utilisation du catalyseur. Il est défini comme le ratio entre le nombre de moles d'alpha – méthyl styrène convertis à la sortie du réacteur et le nombre de moles de métal dans la masse totale de catalyseur. Lors des premiers essais, il a été vérifié qu'à partir d'une valeur de TON d'environ 20000, la conversion diminuait d'environ 10 %. Cette valeur a été définie comme référence dans les essais expérimentaux de cette étude. Si, à la fin d'un test, le TON est inférieur à la valeur de référence, le test suivant est lancé, sinon un nouveau chargement de catalyseur frais est réalisé.

IV.2.2.5 Énergie d'activation et régime de fonctionnement du réacteur

La cinétique de la réaction et les transferts de matière externes sont par essence couplés. Si la cinétique de réaction est beaucoup plus rapide que les transferts de matière externes les équations permettant de déduire le coefficient $K_L a$ à partir des mesures de concentration peuvent se simplifier (voir § IV.2.2.6). Une méthode pour évaluer l'importance relative entre la cinétique et les transferts de matière externes consiste à réaliser la même expérience à différentes températures et à calculer l'énergie d'activation apparente (E_{app}). Le calcul de ce paramètre entre deux températures différentes est réalisé en supposant que la dépendance de la vitesse apparente de consommation de l'alpha – méthyl styrène (r_{app}) avec la température est décrite par une loi de Arrhenius (Équation IV.10).

$$\ln\left(\frac{r_{app}^1}{r_{app}^2}\right) = -\frac{E_{app}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad \text{Équation IV.10}$$

Si la cinétique est très rapide par rapport aux transferts, l'énergie d'activation apparente sera faible mais non nulle en particulier à cause de la dépendance en température de la dissolution et de la

diffusion moléculaire de l'hydrogène dans le liquide. L'énergie d'activation associée à ces deux phénomènes est évaluée en supposant que les variations de la diffusion moléculaire et de la concentration d'hydrogène dissous dans le liquide avec la température sont aussi représentées par une loi d'Arrhenius. La diffusion moléculaire est calculée avec l'équation de Wilke et Chang (1955)^[0] et la concentration d'hydrogène dissous dans le liquide est déterminée à l'aide de l'Équation IV.25. Pour des températures entre 30 et 100 °C, l'énergie d'activation nécessaire à la dissolution et à la diffusion de l'hydrogène dans le liquide varie entre 7 et 8 kJ/mol. Si l'énergie apparente d'activation est plus élevée que cette valeur mais inférieure à l'énergie d'activation apparente qui correspond à la réaction et au transfert de matière interne, le test a été réalisé dans un régime intermédiaire où la cinétique de la réaction ne peut pas être découplée des transferts de matière externe.

L'énergie d'activation apparente a été mesurée dans des conditions les plus favorables au transfert de matière global, dans les configurations A ($2.0 \text{ mm} < d_p < 2.83 \text{ mm}$) et B ($2.83 \text{ mm} < d_p < 3.15 \text{ mm}$) et pour les deux chargements de catalyseur (cf. Tableau IV-7 pour leur définition). Les graphiques d'Arrhenius, où la vitesse de réaction est représentée en fonction de l'inverse de la température, sont présentés dans l'Annexe C-3.

Dans le Tableau IV-5 sont résumés les principaux résultats de l'étude sur l'énergie d'activation dans la configuration B.

Tableau IV-5 : Énergie d'activation apparente de la réaction, dans la configuration B ($2.83 \text{ mm} < d_p < 3.15 \text{ mm}$) avec les deux chargements.

u_{Ls} (mm/s)	u_{Gs}/u_{Ls}	Chargement 1 ($L_{M2}=L_{M3}=L_{M4}=L_{M5}=0.1 \text{ m}$)	Chargement 2 ($L_{M2}=L_{M5}=0.2 \text{ m}$ et $L_{M3}=L_{M4}=0.1 \text{ m}$)
3.5	20	$E_{app} \sim 8 \text{ kJ/mol}$ à $T \geq 40 \text{ °C}$	–
8.7	20	–	$E_{app} \sim 8 \text{ kJ/mol}$ à $T \geq 40 \text{ °C}$
17.4	5	–	$E_{app} \sim 15 \text{ kJ/mol}$ à T entre 40 °C et 90 °C
	10	–	$E_{app} \sim 17 \text{ kJ/mol}$ à T entre 40 °C et 90 °C
	18	–	$E_{app} \sim 25 \text{ kJ/mol}$ à T entre 40 °C et 100 °C
43.4	0.5	$E_{app} \sim 8 \text{ kJ/mol}$ à $T \geq 60 \text{ °C}$	–
	25	–	$E_{app} \sim 17 \text{ kJ/mol}$ à T entre 40 °C et 60 °C

Pour la configuration B ($2.83 \text{ mm} < d_p < 3.15 \text{ mm}$), selon les conditions opératoires et le type de chargement, le réacteur fonctionne en régime de transfert de matière ($E_{app} \sim 8 \text{ kJ/mol}$) ou en régime intermédiaire, contrôlé par la réaction chimique et par les transferts de matière externes. Le régime intermédiaire est observé pour les écoulements gaz/liquide les plus rapides. En effet dans ce cas les

transferts de matière externes étant accélérés, la cinétique n'est plus "infiniment" rapide devant les transferts de matière externes.

La même étude a été réalisée dans la configuration A ($2.0 \text{ mm} < d_p < 2.83 \text{ mm}$). Les valeurs d'énergie d'activation apparente calculées pour cette configuration sont présentées dans le Tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Énergie d'activation apparente de la réaction, dans la configuration A ($2.0 \text{ mm} < d_p < 2.83 \text{ mm}$) avec les deux chargements.

u_{Ls} (mm/s)	u_{Gs}/u_{Ls}	Chargement 2 ($L_{M2}=L_{M5}=0.2 \text{ m}$ et $L_{M3}=L_{M4}=0.1 \text{ m}$)
		$E_{app} \sim 8 \text{ kJ/mol}$ à $T \geq 80 \text{ °C}$
3.5	10	E_{app} entre 13 et 15 kJ/mol à T entre 40 °C et 80 °C
		$E_{app} \sim 8 \text{ kJ/mol}$ à $T \geq 80 \text{ °C}$
8.7	20	E_{app} entre 12 et 20 kJ/mol à T entre 40 °C et 80 °C

D'après les résultats présentés dans le tableau précédent, on conclut que le réacteur fonctionne souvent en régime intermédiaire et qu'il faut travailler à une température supérieure ou égale à 80 °C et à des vitesses de liquide inférieures ou égales à 8.7 mm/s pour que l'opération du réacteur soit contrôlée par les phénomènes de transfert de matière externes.

IV.2.2.6 Méthode de calcul du coefficient K_{La}

Ce paragraphe résume la méthode de calcul et les équations utilisées pour le calcul du coefficient de transfert de matière global, K_{La} à partir des concentrations du liquide en alpha – méthyl styrène et en cumène.

En supposant un écoulement piston parfait, en régime stationnaire et avec des limitations aux transferts de matière gaz/liquide et liquide/solide, les bilans de matière sur l'hydrogène, l'alpha – méthyl styrène et le cumène dans la phase liquide s'écrivent comme suit :

$$0 = -u_{Ls} \frac{\partial C_{H_2}^L}{\partial z} + k_L \cdot a \cdot (C_{H_2}^* - C_{H_2}^L) - k_{LS} a_{LS} (C_{H_2}^L - C_{H_2}^S) \quad \text{Équation IV.11}$$

$$0 = -u_{Ls} \frac{\partial C_{AMS}^L}{\partial z} - k_{LS} a_{LS} (C_{H_2}^L - C_{H_2}^S) \quad \text{Équation IV.12}$$

$$0 = -u_{Ls} \frac{\partial C_{CUM}^L}{\partial z} + k_{LS} a_{LS} (C_{H_2}^L - C_{H_2}^S) \quad \text{Équation IV.13}$$

Dans les équations précédentes, C_i^L et C_i^S représentent les concentrations du composé i dans la phase liquide et à la surface du solide, respectivement ; $k_L a$ est le coefficient de transfert de matière

gaz/liquide, $C_{H_2}^*$ est la concentration de l'hydrogène à la saturation, et z est la cordonnée selon l'axe du réacteur.

Dans l'étude de l'hydrodynamique réalisée avec un écoulement diphasique (cf. Chapitre III), il a été vérifié que l'écoulement est piston dans toute la gamme de conditions opératoires testées de sorte que le terme associé à la dispersion axiale est négligé dans les bilans ci-dessus.

Pour résoudre l'Équation IV.11, il faut connaître l'expression de la concentration de l'hydrogène à la surface du solide, $C_{H_2}^S$, en fonction de la concentration de ce composé dans le liquide, $C_{H_2}^L$. Cette expression est obtenue à partir du bilan de matière de l'hydrogène dans le film de liquide situé autour des particules en régime stationnaire (Équation IV.14) où on suppose que une cinétique de grain d'ordre 1 sur l'hydrogène et 0 sur l'alpha – méthyl styrène.

$$k_{LS}a_{LS}(C_{H_2}^L - C_{H_2}^S) = kC_{H_2}^S \quad \text{Équation IV.14}$$

L'Équation IV.11, l'Équation IV.12 et l'Équation IV.13 peuvent s'intégrer en supposant qu'à l'entrée de la zone catalytique le liquide est saturé en hydrogène et on obtient les équations suivantes pour exprimer la concentration des trois composés en fonction de la longueur du lit catalytique :

$$C_{H_2}(z) = C_{H_2}^* \left(\frac{k_1 \cdot a}{k' + k_1 \cdot a} + \left(1 - \frac{k_1 \cdot a}{k' + k_1 \cdot a} \right) \cdot e^{-\frac{(k' + k_1 \cdot a) \cdot z}{u_{LS}}} \right) \text{ en posant } k' = \frac{kk_{LS}a_{LS}}{k + k_{LS}a_{LS}} \quad \text{Équation IV.15}$$

$$C_{AMS}(z) = C_{AMS,0} - C_{H_2}^* \left(\frac{k'}{u_{LS}} \frac{k_1 \cdot a}{k' + k_1 \cdot a} \cdot z + \frac{k' \cdot k_1 \cdot a}{(k' + k_1 \cdot a)^2} \left(1 - \frac{k_1 \cdot a}{k' + k_1 \cdot a} \right) \left(1 - e^{-\frac{(k' + k_1 \cdot a) \cdot z}{u_{LS}}} \right) \right) \quad \text{Équation IV.16}$$

$$C_{CUM}(z) = C_{H_2}^* \left(\frac{k'}{u_{LS}} \frac{k_1 \cdot a}{k' + k_1 \cdot a} \cdot z + \frac{k' \cdot k_1 \cdot a}{(k' + k_1 \cdot a)^2} \left(1 - \frac{k_1 \cdot a}{k' + k_1 \cdot a} \right) \left(1 - e^{-\frac{(k' + k_1 \cdot a) \cdot z}{u_{LS}}} \right) \right) \quad \text{Équation IV.17}$$

La dépendance de la concentration avec la longueur, dans l'Équation IV.16 et l'Équation IV.17, comporte un terme linéaire et un terme exponentiel décroissant. Ce dernier terme correspond à la consommation de l'hydrogène au début du lit actif. En effet, comme on a supposé que le liquide est saturé en hydrogène à l'entrée du réacteur, la consommation d'hydrogène sera assez rapide au début du lit actif jusqu'à que l'équilibre entre la vitesse de consommation (réaction) et d'alimentation (transfert de matière) soit atteint. Pendant cette longueur de catalyseur, la vitesse de formation de cumène et de consommation de l'alpha – méthyl styrène est plus élevée que celle dans l'équilibre. Néanmoins, le terme exponentiel est deux à trois ordres de grandeur inférieur au terme linéaire, de sorte qu'il peut être négligé. Cela revient à dire que l'équilibre consommation /alimentation est atteint en une longueur très courte. Les concentrations d'alpha – méthyl styrène et de cumène dans le liquide peuvent alors être exprimées par l'Équation IV.18 et par l'Équation IV.19, respectivement.

$$C_{AMS}(z) = C_{AMS,0} - C_{H2}^* \cdot \left(\frac{k'}{u_{LS}} \frac{k_l \cdot a}{k' + k_l \cdot a} \cdot z \right) \quad \text{Équation IV.18}$$

$$C_{CUM}(z) = C_{H2}^* \cdot \left(\frac{k'}{u_{LS}} \frac{k_l \cdot a}{k' + k_l \cdot a} \cdot z \right) \quad \text{Équation IV.19}$$

En remplaçant, dans les équations précédentes, la constante k' par $\frac{kk_{LS}a_{LS}}{k + k_{LS}a_{LS}}$, on obtient les expressions suivantes pour la concentration d'alpha – méthyl styrène et de cumène dans le liquide, respectivement :

$$C_{AMS}(z) = C_{AMS,0} - \frac{C_{H2}^*}{u_{LS}} \cdot \frac{1}{\frac{1}{k_l a} + \frac{1}{k_{LS} \cdot a_{LS}} + \frac{1}{k}} \cdot z \quad \text{Équation IV.20}$$

$$C_{CUM}(z) = \frac{C_{H2}^*}{u_{LS}} \cdot \frac{1}{\frac{1}{k_l a} + \frac{1}{k_{LS} \cdot a_{LS}} + \frac{1}{k}} \cdot z \quad \text{Équation IV.21}$$

Le dénominateur des équations présentées représente la somme des résistances aux transferts de matière externes et à la réaction chimique. On peut alors, regrouper les deux termes qui concernent le transfert de matière pour introduire le coefficient de transfert de matière global qui est égale à la somme des résistances au transfert de matière gaz/liquide et liquide/solide (Équation IV.22)

$$\frac{1}{K_L a} = \frac{1}{k_L a} + \frac{1}{k_{LS} a_{LS}} \quad \text{Équation IV.22}$$

Alors, les concentrations d'alpha – méthyl styrène et de cumène dans la phase liquide peuvent s'écrire comme suit :

$$C_{AMS}(z) = C_{AMS,0} - \frac{C_{H2}^*}{u_{LS}} \frac{1}{\frac{1}{K_L a} + \frac{1}{k}} \cdot z \quad \text{Équation IV.23}$$

$$C_{CUMS}(z) = \frac{C_{H2}^*}{u_{LS}} \frac{1}{\frac{1}{K_L a} + \frac{1}{k}} \cdot z \quad \text{Équation IV.24}$$

En connaissant les valeurs de conversion de l'alpha – méthyl styrène, AMS, à la sortie de chaque module, on peut tracer une droite dont l'ordonnée dans l'origine est égale à la concentration d'AMS dans la charge et où la pente dépend de la vitesse de la réaction et du coefficient de transfert de matière global (cf. Équation IV.23).

La concentration de l'hydrogène à la saturation, C_{H2}^* est déterminée à partir de l'Équation IV.25, qui a été obtenue en multipliant l'expression de Herskowitz et coll. (1978)^[13] par un facteur de 1.3. Ce facteur est nécessaire pour prendre en compte la plus grande solubilité de l'hydrogène dans l'alpha –

méthyl styrène dilué en heptane (20% massique) et a été déduit des résultats de simulations des équilibres à différentes pressions et températures, en utilisant le logiciel PROII.

$$C_{H_2}^* (mol.m^{-3}) = 1.3(0.0145.T(K) - 1.6985)P(bar) \quad \text{Équation IV.25}$$

Comme vu précédemment, une partie des expériences est réalisée en régime de transfert, et une autre dans le régime intermédiaire. En régime de transfert, la réaction est très rapide et donc, la constante cinétique k sera beaucoup plus élevée que le coefficient $K_L a$. L'Équation IV.23 peut alors, se simplifier encore plus (Équation IV.26). Dans ces conditions, la détermination du coefficient $K_L a$ à partir de la conversion d'AMS est immédiate et ne nécessite pas de connaître la cinétique de la réaction.

$$C_{AMS}(z) = C_{AMS,0} - \frac{C_{H_2}^* K_L a}{u_{Ls}} . z \quad \text{Équation IV.26}$$

En régime intermédiaire, pour calculer le coefficient de transfert global, il est nécessaire d'évaluer la constante cinétique k . Cette constante correspond à la cinétique de grain et est déterminée à partir de la loi de la cinétique intrinsèque corrigée du facteur d'efficacité du catalyseur, η .

La loi cinétique de Meille et coll. (2002)^[11] a été retenue car elle a été obtenue avec un catalyseur de palladium sur alumine (1 % massique de Pd) avec une dispersion du métal identique à celle du catalyseur utilisé dans cette étude (*c.a.* 35 %). Comme le métal utilisé et la dispersion sont identiques, le diamètre moyen des particules de palladium doit être identique et, en conséquence, l'activité intrinsèque du catalyseur ne doit pas être très différente de celle obtenue avec le catalyseur de ce travail. Selon cette étude, la réaction cinétique est d'ordre 0.73 par rapport à l'hydrogène et d'ordre zéro sur l'alpha – méthyl styrène et le cumène.

$$a_c (mol.s^{-1}.g_{Pd}^{-1}) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \frac{K_H C_{H_2}^S}{\left(1 + \sqrt{K_H C_{H_2}^S}\right)^2} \quad \text{Équation IV.27}$$

Dans l'Équation IV.27, k_0 est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius ($8.5 \times 10^6 \text{ mol.s}^{-1}.g_{Pd}^{-1}$), E_a est l'énergie d'activation de la réaction (38.7 kJ.mol^{-1}) et K_H est la constante d'adsorption de l'hydrogène à l'équilibre ($1.4 \times 10^{-2} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$).

Pour simplifier l'intégration des équations des bilans de matière sur la phase liquide, l'ordre de la réaction sur l'hydrogène a été admise comme étant égale à 1 en supprimant le terme en $C_{H_2}^S$ au dénominateur. Cette simplification a été validée *a posteriori* car son effet sur la valeur du coefficient de transfert global est faible.

En effectuant ces hypothèses et simplifications, la constante k dans le terme de consommation d'hydrogène du bilan dans le film de liquide (Équation IV.14) s'exprime par l'équation suivante :

$$k = \eta \cdot k_{\text{int rinsèque}} = \eta \cdot (\%Pd) \cdot \rho_p \cdot k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot K_H \quad \text{Équation IV.28}$$

Dans l'Équation IV.28, η est le facteur d'efficacité du grain, $\%Pd$ est le pourcentage massique de palladium dans le volume totale de la particule et ρ_p est la densité de la particule.

Le facteur d'efficacité du grain de catalyseur, η , est calculé au moyen du module de Thiele, ϕ , et de l'Équation IV.29 et Équation IV.30. Comme la réaction est d'ordre 1, le module de Thiele est d'ordre 0 sur la concentration $C_{H_2}^S$. Strictement parlant, cette équation est valable pour une imprégnation à cœur du catalyseur. En l'appliquant à notre catalyseur en croûte, nous supposons que le catalyseur est imprégné totalement avec la même densité de palladium que celle dans la croûte du catalyseur. Il a été vérifié, à partir des valeurs du facteur d'efficacité, que le volume actif du grain était effectivement très inférieur au volume de la croûte.

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right) \quad \text{Équation IV.29}$$

$$\phi = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) K_H \%Pd \cdot \rho_p}{D_{\text{eff}}}} \quad \text{Équation IV.30}$$

IV.2.2.7 Masse de catalyseur et dilution

Des essais préliminaires à la température minimale des tests à réaliser (40°C) ont montré que la conversion maximale était obtenue avec moins de trois modules entièrement chargés de catalyseur et en moins de quatre modules à moitié remplis de catalyseur. Donc, afin de travailler à conversion modérée, il est nécessaire diluer plus le catalyseur.

La dilution du catalyseur peut être effectuée par deux méthodes différentes : 1) en alternant, sur toute la longueur du réacteur, une bille de catalyseur avec une ou plusieurs billes de support inerte ; 2) en diluant par secteurs, c'est-à-dire en remplissant le module d'un segment de particules inertes suivi par un segment avec des billes de catalyseur. Afin de choisir la meilleure option de dilution pour le calcul du coefficient de transfert de matière global, une simulation des deux cas a été effectuée à partir de la résolution des bilans de matière de chaque composé dans la phase liquide (cf. § IV.2.2.5) où le transfert de matière est constant tout au long du réacteur alors que l'activité catalytique est une fonction dépendant uniquement de la position dans le réacteur.

Les profils de concentration de l'hydrogène et du cumène obtenus pour un lit non-dilué et pour les deux lits dilués de manière différente sont présentés dans la Figure IV-23 pour un cas où le diamètre

des particules est 3 mm, la vitesse superficielle de liquide est 9 mm/s, la température est égale à 40°C et le coefficient de transfert de matière est égal à 0.20 s⁻¹.

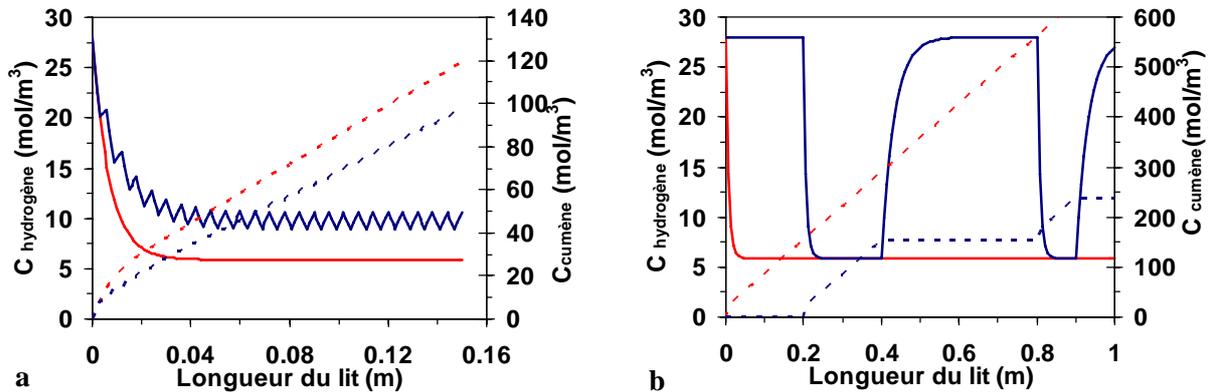


Figure IV-23 : Représentation des profils de concentration d'hydrogène (lignes continues) et de cumène (lignes pointillées) dans un réacteur sans dilution (lignes rouges) et avec dilution (lignes bleues). *a* : dilution d'une bille de catalyseur sur deux billes, *b* ; dilution par secteurs.

Dans le cas où la dilution est réalisée en alternant une bille de catalyseur avec une bille de support (Figure IV-23 – *a*), la concentration d'hydrogène dans le liquide augmente et diminue selon le passage de l'écoulement sur une particule de support (transfert de matière) ou sur une bille de catalyseur (transfert de matière et réaction). La concentration de cumène augmente continûment le long du réacteur de manière non linéaire et avec une pente moyenne inférieure à celle du cas non dilué. Dans ce type de dilution, les facteurs en exponentiels des Équation IV.15 à Équation IV.17 ne sont plus négligeables. Par conséquent, si l'Équation IV.24 est utilisée pour le calcul du coefficient K_{La} , les valeurs obtenues sont sous-estimées d'environ 10%. La méthode de dilution d'une bille sur deux implique l'utilisation d'un modèle complexe pour déterminer le coefficient K_{La} .

Quand la dilution est réalisée par secteurs (Figure IV-23– *b*), lorsque l'écoulement traverse un segment de particules de support, la phase liquide se recharge complètement en hydrogène ($C_{H_2}^L = C_{H_2}^*$) sans l'évolution de la concentration de cumène. Dans le segment avec du catalyseur, la teneur en hydrogène diminue à la valeur stationnaire et la concentration en cumène augmente linéairement avec la même pente que dans le cas non dilué. Il est donc possible d'appliquer l'Équation IV.24.

Pour être le plus représentatif possible d'un réacteur sans dilution, en utilisant un modèle le plus simple possible (Équation IV.23 et Équation IV.24), le catalyseur sera dilué par secteurs. En supprimant les longueurs inertes, on peut alors reconstruire un profil de concentration en fonction de la longueur de catalyseur (Figure IV-24). En outre, avec cette méthode de dilution et en utilisant des segments de longueur différente entre modules, il est possible s'affranchir de l'impact de la partie

initiale des profils de concentration où on observe une consommation initiale rapide de l'hydrogène jusqu'à que l'équilibre soit atteint.

Dans la Figure IV-24 est représenté le profil générique de concentration du cumène dans un cas où la longueur du catalyseur est identique dans tous les modules.

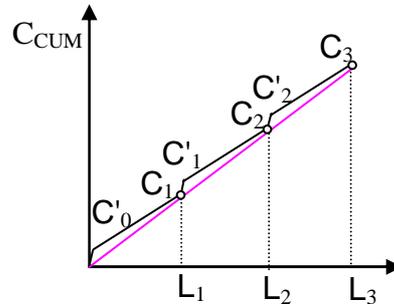


Figure IV-24: Profil de concentration en cumène après suppression des longueurs inertes. La figure représente le cas où la partie transitoire n'est pas négligée ($L_2 = 2.L_1$ et $L_3 = 3.L_1$).

Si on utilise la même longueur de catalyseur dans tous les modules, quand on applique l'Équation IV.24 entre l'entrée et la sortie du réacteur (ligne rose dans la Figure IV-24), on fait l'hypothèse que la partie transitoire du profil de concentration au début de chaque segment de catalyseur est négligeable (Équation IV.31). Ainsi, on peut écrire :

$$\text{Flux transfert matière} \propto \frac{C_3 - C_2}{l_3 - l_2} = \frac{C_2 - C_1}{l_2 - l_1} = \frac{C_1}{l_1} \propto K_L a \quad \text{où} \quad \begin{cases} l_2 = 2.l_1 \\ l_3 = 3.l_1 \end{cases} \quad \text{Équation IV.31}$$

Cependant, une meilleure estimation du coefficient $K_L a$ est donnée par la pente de la droite après cette partie transitoire, ce qui correspond aux droites entre C'_0 et C_1 , C'_1 et C_2 et C'_2 et C_3 dans la Figure IV-24.

Le profil de concentration en cumène dans un cas où trois longueurs différentes sont utilisées est présenté dans la Figure IV-25 – a.

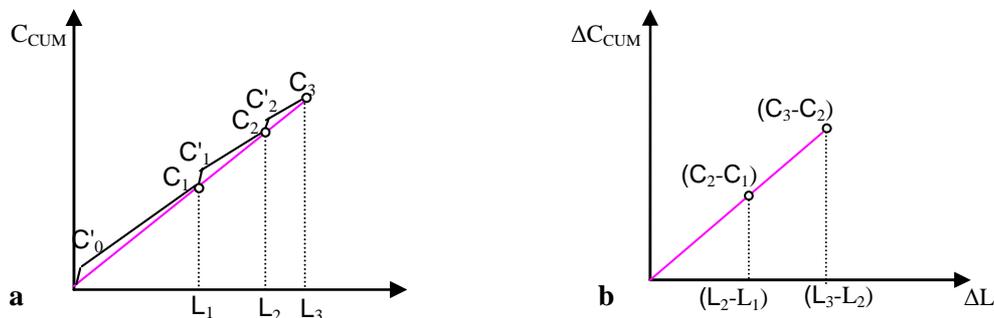


Figure IV-25 : Représentation graphique du profil de concentration en cumène en fonction de la longueur de lit catalytique (a) et du gradient de concentrations dans chaque module (b). $L_1 \neq L_2 \neq L_3$

Si on réalise les mesures avec des segments de longueur de catalyseur différentes, la différence entre les gradients de concentration de chaque segment catalytique est bien proportionnelle au coefficient $K_L a$ (Équation IV.32), qui peut être calculé de manière plus précise indépendamment que la partie transitoire soit négligeable ou non.

$$Flux \propto \frac{[(C_3 - C_2) + (C_2' - C_2)] - [(C_2 - C_1') + (C_1' - C_1)]}{l_3 - l_2} = \frac{(C_3 - C_2) - (C_2 - C_1)}{l_3 - l_2} \propto K_L a \quad \text{Équation IV.32}$$

Pour s'affranchir de la partie transitoire des profils de concentration, on a utilisé dans les deux premiers modules des segments de catalyseur de longueur identique mais différente de celle des deux autres modules. Les deux longueurs de catalyseur sont calculées de manière à respecter deux critères :

1. la consommation d'hydrogène doit être, à la sortie du réacteur, inférieure à 50 % de l'hydrogène molaire totale disponible à l'entrée du module 1, pour ne pas modifier l'hydrodynamique au long du réacteur ;
2. le pourcentage d'alpha- méthyl styrène et de cumène dans les effluents liquides doit être toujours supérieur à 0.5 % (m/m) pour garantir la qualité de l'analyse.

Le calcul des longueurs de catalyseur est réalisé en supposant que l'opération du réacteur est uniquement contrôlée par les transferts de matière externes (réaction infiniment rapide) et donc, l'Équation IV.26 est appliquée. Les deux longueurs ont été calculées de manière à pouvoir réaliser, avec un même chargement, la plus grande quantité possible de conditions opératoires.

D'après ces calculs, le respect des critères définis impose de réaliser deux chargements différents selon le ratio u_{Gs}/u_{Ls} . Quand ce ratio est égal ou inférieur à 1, on est obligé à utiliser la même longueur de catalyseur dans tous les modules et donc, la quantité de catalyseur à introduire est de 0.1 m par module (Tableau IV-7). Cette longueur correspond à une consommation d'environ 50 % de l'hydrogène disponible à l'entrée du réacteur. Pour faciliter la lecture et compréhension des résultats, dans la suite de cette étude, ce chargement sera cité comme "chargement 1".

Pour des ratios u_{Gs}/u_{Ls} supérieurs à 1, la condition opératoire dimensionnante est celle où le débit de liquide est le plus élevé car le pourcentage de cumène à la sortie du module 2 (où la conversion est plus faible) est très faible et doit être supérieur ou égal à 0.5 % (m/m). Pour ces ratios, 0.2 m de la longueur du module 2 et du module 5 seront remplis avec du catalyseur. Les deux autres modules, 3 et 4, auront 0.1 m de longueur remplie avec des billes de catalyseur (Tableau IV-7). Dans la suite de cette étude, ce chargement est cité comme "chargement 2".

Tableau IV-7 : Résumé des longueurs des segments de catalyseur dans les deux chargements du réacteur

Module	2	3	4	5
	Chargement 1 ($u_{Gs}/u_{Ls} \leq 1$)			
Longueur du segment de catalyseur (m)	0.1	0.1	0.1	0.1
	Chargement 2 ($u_{Gs}/u_{Ls} > 1$)			
Longueur du segment de catalyseur (m)	0.2	0.1	0.1	0.2

Finalement, pour vérifier l'impact de la partie transitoire des profils de concentration sur la détermination du coefficient K_{La} , les résultats issus du chargement 2 ont été utilisés pour, dans un premier temps, calculer le coefficient K_{La} en négligeant cette partie transitoire et sans faire cette hypothèse. En comparant les coefficients K_{La} obtenus avec les deux méthodes, présentés dans la Figure IV-26, on constate que la différence entre les valeurs est faible et est dans l'incertitude de la mesure (cf. § IV.2.2.8). Par conséquent, dans la suite de cette étude, **le coefficient K_{La} sera calculé en négligeant la partie transitoire des profils de concentration et en utilisant l'Équation IV.26 si l'opération du réacteur est contrôlée par les transferts de matière externe et l'Équation IV.23 si le réacteur est dans un régime intermédiaire.**

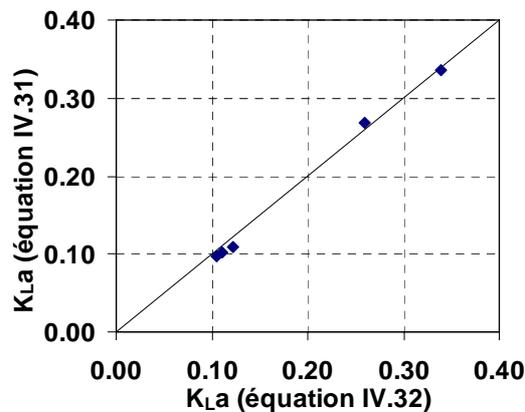


Figure IV-26 : Coefficients de transfert de matière global, K_{La} , calculés par l'Équation IV.31 et par l'Équation IV.32. Conditions opératoires : d_p entre 2.83 et 3.15 mm ; $T = 40$ °C ; $P = 10$ bars ; $u_{Ls} = 3.5$ et 8.7 mm/s et u_{Gs}/u_{Ls} entre 5 et 20.

IV.2.2.8 Reproductibilité des résultats expérimentaux et calcul d'incertitude relative

L'incertitude relative associée au coefficient de transfert de matière global a été déterminée en appliquant la théorie de la propagation des erreurs aux expressions impliquées dans le calcul du coefficient K_{La} . L'incertitude expérimentale associée à la mesure de la longueur de catalyseur est supposée égale à un rayon des particules et l'incertitude dans l'analyse des effluents liquides est égale à

2 % du pourcentage mesuré d'alpha – méthyl styrène et 0.4 % du pourcentage mesuré de cumène. L'erreur sur le coefficient $K_L a$ calculée en négligeant la partie transitoire des profils de concentration est estimée à environ 22 % alors que, pour les coefficients calculés à partir de la différence entre les gradients de concentration de chaque segment catalytique (partie transitoire pas négligée), l'incertitude est estimée à 45 %. Cette incertitude beaucoup plus élevée est due au calcul du coefficient $K_L a$ à partir de la soustraction de plusieurs données obtenues expérimentalement.

La reproductibilité des résultats expérimentaux a été confirmée en répétant deux fois cinq conditions opératoires différentes (Tableau IV-8).

Tableau IV-8 : Différence entre les coefficients $K_L a$ obtenus en deux essais à plusieurs conditions opératoires, dans la configuration B ($2.83 < d_p < 3.15$ mm).

Condition opératoire		Différence entre les coefficients $K_L a$ calculés pour deux essais identiques
u_{Ls} (mm/s)	u_{Gs}/u_{Ls}	
3.5	5	10 %
	10	11 %
	20	10 %
8.7	10	5 %
	20	11 %

La différence entre les coefficients de transfert de matière globaux obtenus dans les deux essais est toujours inférieure à l'incertitude dans le calcul de ce coefficient, ce qui indique que les mesures expérimentales sont reproductibles.

IV.2.2.9 Mise en régime

Les coefficients de transfert de matière globaux obtenus dans la configuration B ($2.83 < d_p < 3.15$ mm) dans des conditions opératoires où l'opération du réacteur est contrôlée uniquement par les transferts de matière externes, sont présentés dans la Figure IV-27. Dans la majorité des conditions opératoires, les coefficients de transfert de matière globaux sont légèrement inférieurs dans les deux premiers modules actifs mais l'écart reste dans l'erreur de la mesure. Ces observations semblent indiquer qu'il y a une mise en régime jusqu'au module 4. Par conséquent, les valeurs du coefficient $K_L a$ supposés représentatifs du transfert de matière global, à chaque condition opératoire, sont ceux qui ont été déterminés dans les deux derniers modules.

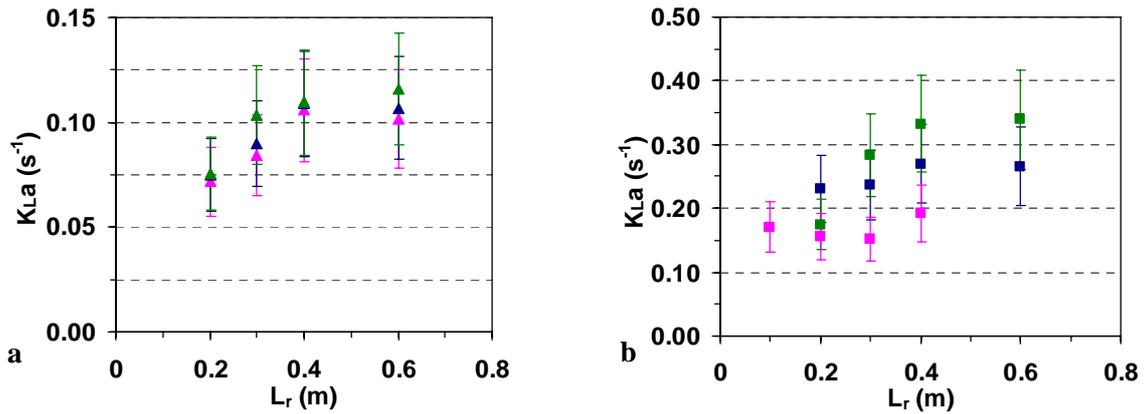


Figure IV-27 : Coefficients de transfert de matière globaux, $K_{L,a}$, obtenus dans la configuration B ($2.83 < d_p < 3.15$ mm) en fonction de la longueur de lit actif. Conditions opératoires : a - $u_{L,s} = 3.5$ mm/s et $u_{G,s}/u_{L,s} = 5$ (▲), 10 (▲) et 20 (▲); b - $u_{L,s} = 8.7$ mm/s et $u_{G,s}/u_{L,s} = 1$ (■), 10 (■) et 20 (■).

IV.2.2.10 Synthèse des méthodes de calcul pour la détermination du coefficient $K_{L,a}$

Dans le Tableau IV-9 sont résumés les principaux paramètres mis au point pour la réalisation des mesures du coefficient de transfert de matière global, $K_{L,a}$.

Tableau IV-9 : Résumé des conditions opératoires mises au point pour la détermination du coefficient $K_{L,a}$

Chargement 1 ($L_{M2}=L_{M3}=L_{M4}=L_{M5}=0.1$ m) et Configuration B (d_p entre 2.83 et 3.15 mm)		
$u_{L,s}$ (mm/s)	3.5	43.4
$u_{G,s}/u_{L,s}$	≤ 20	0.5
Température des tests (°C)	40	60
Régime	Contrôlé par les transferts externes	
Calcul du coefficient $K_{L,a}$	Équation IV.26	
Chargement 2 ($L_{M2}=L_{M5}=0.2$ et $L_{M3}=L_{M4}=0.1$ m) et Configuration B (d_p entre 2.83 et 3.15 mm)		
$u_{L,s}$ (mm/s)	≤ 8.7	entre 8.7 et 43.4
Température des tests (°C)	40	90
Régime	Contrôlé par les transferts externes	Intermédiaire
Calcul du coefficient $K_{L,a}$	Équation IV.26	Équation IV.23
Chargement 2 ($L_{M2}=L_{M5}=0.2$ et $L_{M3}=L_{M4}=0.1$ m) et Configuration A (d_p entre 2.0 et 2.83 mm)		
$u_{L,s}$ (mm/s)	≤ 8.7	entre 8.7 et 43.4
Température des tests (°C)	80	90
Régime	Contrôlé par les transferts externes	Intermédiaire
Calcul du coefficient $K_{L,a}$	Équation IV.26	Équation IV.23

IV.2.3 Résultats expérimentaux et modélisation

La Figure IV-28 résume les coefficients de transfert de matière globaux obtenus dans la configuration B ($2.83 < d_p < 3.15$ mm), pour toute la gamme de conditions opératoires testées.

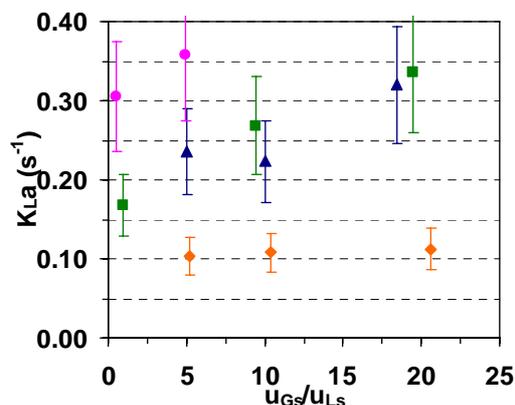


Figure IV-28 : Coefficients de transfert de matière global, $K_{L,a}$, en fonction du ratio u_{G_s}/u_{L_s} , dans la configuration B (d_p entre 2.83 et 3.15 mm), pour différentes vitesses superficielles de liquide : 3.5 mm/s (◆), 8.7 mm/s (■), 17.4 mm/s (▲) et 43.4 mm/s (●).

Les valeurs mesurées du coefficient de transfert de matière global sont, dans toutes les conditions opératoires, très élevés, entre 0.10 et 0.36 s⁻¹. Les résistances aux transferts de matière externes gaz/liquide et liquide/solide sont donc très faibles dans un réacteur de type "filaire".

D'une manière générale, une augmentation du coefficient $K_{L,a}$ est observée quand la vitesse superficielle du liquide augmente, ce qui est en accord avec les études de la littérature.^[14-16] Quand la vitesse de liquide est plus élevée, l'intensité turbulence dans l'écoulement liquide est plus élevée, ce qui conduit à une amélioration du transfert de l'hydrogène de la phase gaz vers le liquide et simultanément, de la phase liquide vers la surface du solide. L'effet de la vitesse de la phase gaz reste faible et dans l'erreur de la mesure sauf pour une vitesse superficielle de liquide de 8.7 mm/s où, quand le ratio u_{G_s}/u_{L_s} passe de 1 à 20, le coefficient $K_{L,a}$ double (Figure IV-29). L'augmentation du débit gaz doit entraîner une accélération des vitesses de liquide et une réduction de l'épaisseur de la veine liquide, ce qui est favorable au transfert de matière.

L'impact du diamètre des particules sur le transfert de matière est mis en évidence dans la Figure IV-29. Le diamètre moyen des particules dans chaque configuration a été calculé à partir des analyses granulométriques laser sur un échantillon d'environ 300 particules pour chaque configuration et est égal à 2.5 et 3.0 mm pour les configurations A et B, respectivement.

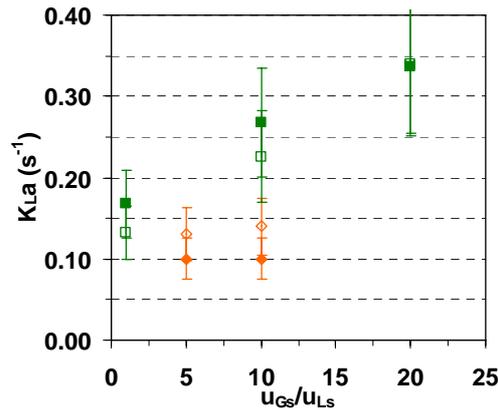


Figure IV-29 : Coefficients de transfert de matière global en fonction du ratio u_{Gs}/u_{Ls} , dans la configuration A - d_p entre 2.0 et 2.83 mm (symboles vides) et B - d_p entre 2.83 et 3.15 mm (symboles pleins), pour différentes vitesses superficielles de liquide : 3.5 mm/s (◆ et ◇), 8.7 mm/s (■ et □).

L'impact du diamètre des particules apparaît faible. Les écarts observés étant du même ordre de grandeur de l'incertitude, il est difficile de tirer des conclusions sur les tendances qui apparaissent.

IV.2.3.1 Modélisation

Les valeurs des coefficients de transfert de matière global peuvent s'exprimer en fonction des vitesses, des propriétés physico-chimiques de chaque phase fluide et du diamètre des particules en utilisant une loi reliant le nombre de Sherwood et les nombres de Reynolds des phases gaz et liquide :

$$Sh = \frac{K_L a d_p^2}{D_m} = 21 Re_L^{1/3} Re_G^{3/25} \quad \text{Équation IV.33}$$

Le coefficient de diffusion moléculaire de l'hydrogène utilisé pour le calcul du nombre de Sherwood a été déterminé par l'équation de Wilke et Chang (1955) [31]. Sur la Figure IV-30 est représenté le diagramme de parité entre les coefficients de transfert de matière globaux expérimentaux et ceux calculés par l'Équation IV.33.

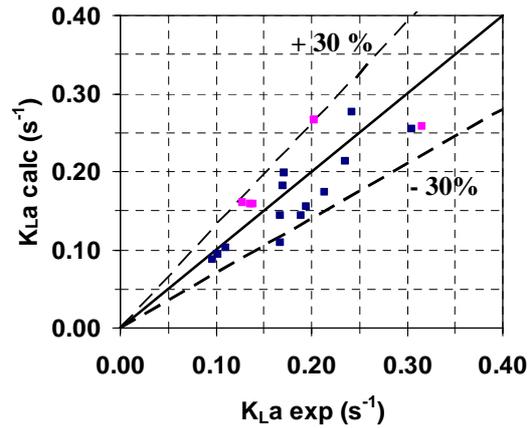


Figure IV-30: Comparaison entre les coefficients de transfert de matière globaux calculés à partir de l'Équation IV.33 et ceux obtenus expérimentalement, dans la configuration A (■) et B (■).

Les résultats expérimentaux sont représentés par la corrélation avec un écart moyen de 17 %. L'accord n'est pas excellent mais est cohérent avec l'incertitude de mesure qui a été estimée à 22.%

IV.2.3.2 Comparaison entre le réacteur "filare" et les réacteurs à lit fixe pilotes et industriels

Les performances du réacteur "filare" étudié en terme de transfert de matière global ont été comparées à celles d'un réacteur pilote conventionnel à lit fixe et d'un réacteur industriel (Tableau IV-10).

Le calcul du coefficient de transfert de matière global dans le réacteur "filare" est réalisé à l'aide de la corrélation ci-dessus (Équation IV.33). Le coefficient $K_{L}a$ dans les réacteurs à lit fixe (pilote et industriel), est calculé en sommant les résistances au transfert de liquide/solide, k_{LS} , calculé comme précédemment par la corrélation de Lakota et Levec (1990)^[8] (cf. § IV.1.4.2) et au transfert gaz/liquide, $k_{L}a$, avec les corrélations de Wild et coll. (1992)^[17], Équation IV.34, et de Saada (1972)^[18], Équation IV.35. Les corrélations de Wild et coll. (1992)^[17] et de Saada (1972)^[18] ont été retenues car, selon l'analyse de Larachi et coll. (2003)^[4], celles-ci prédisent le coefficient de transfert de matière gaz/liquide dans un réacteur fonctionnant dans un régime ruisselant et à bulles, respectivement, avec le plus faible écart par rapport à une large base de données expérimentales.

$$Sh = \frac{k_L a d_H^2}{D_m} = 0.45 \left[\chi_{VG}^{0.5} Re_L^{0.2} We_L^{0.2} Sc_L^{0.5} \varphi^{0.25} \right]^{1.3} \quad \text{où} \quad \begin{cases} \chi_G = \sqrt{\frac{We_G}{We_L}} \\ \varphi = \frac{a_c d_H}{1 - \varepsilon} \\ d_H = d_P \left(\frac{16\varepsilon^3}{9\pi(1 - \varepsilon)^2} \right)^{0.33} \end{cases} \quad \text{Équation IV.34}$$

$$Sh = \frac{k_L a d_P^2}{D_m} = 10.72 Re_L^{0.32} Re_G^{0.22} \left(\frac{d_P}{d_R} \right)^{0.33} \quad \text{Équation IV.35}$$

Chapitre IV. ÉTUDE DES PHÉNOMÈNES DE TRANSFERT DE MATIÈRE

La comparaison est effectuée pour des particules avec 3.0 mm de diamètre, à une vitesse volumique horaire de 1 et 10 h⁻¹ et à un volume de catalyseur de 10 et 50 cm³. Le ratio entre les vitesses superficielles, u_{Gs}/u_{Ls} , est de 20. Les données présentées dans le Tableau IV-10 montrent la performance des deux géométries de réacteur, dans les conditions opératoires citées.

Tableau IV-10 : Comparaison des coefficients de transfert de matière globaux, $K_L a$, dans un réacteur pilote conventionnel à lit fixe, un réacteur industriel et le réacteur "filaire" de cette étude.

u_{Gs}/u_{Ls}	20		
VVH (h ⁻¹)	1	10	
V catalyseur (cm ³)	50	10	50
d _p (m)	3.0 x 10 ⁻³		
Réacteur "filaire" (RF)			
u_{Ls} (mm/s)	0.87	1.8	8.7
$K_L a$ (s ⁻¹) (Équation IV.33)	5.7 x 10 ⁻²	7.8 x 10 ⁻²	0.16
Réacteur Pilote Conventionnel à Lit Fixe en Régime Ruisselant (TBR-pilote)			
u_{Ls} (mm/s)	0.056	0.11	0.56
$K_L a$ (s ⁻¹) (Équation IV.34 + Équation IV.8)	2.8 x 10 ⁻³	4.7 x 10 ⁻³	1.2 x 10 ⁻²
Réacteur Pilote Conventionnel à Lit Fixe en Régime à Bulles (PBC-pilote)			
$K_L a$ (s ⁻¹) (Équation IV.35 + Équation IV.8)	2.4 x 10 ⁻³	3.4 x 10 ⁻³	7.8 x 10 ⁻³
$K_L a$ RF (Équation IV.33)/$K_L a$ TBR-pilote (Équation IV.34)	20	16	14
$K_L a$ RF (Équation IV.33)/$K_L a$ PBC-pilote (Équation IV.35)	24	23	21
Réacteur Industriel à Lit Fixe en Régime Ruisselant (TBR-industriel)			
u_{Ls} (mm/s)	0.87	1.8	8.7
$K_L a$ (s ⁻¹) (Équation IV.34 + Équation IV.8)	1.5 x 10 ⁻²	2.1 x 10 ⁻²	4.5 x 10 ⁻²
Réacteur Industriel à Lit Fixe en Régime à Bulles (PBC-indus)			
$K_L a$ (s ⁻¹) (Équation IV.35 + Équation IV.8)	9.8 x 10 ⁻³	1.4 x 10 ⁻²	3.2 x 10 ⁻²
$K_L a$ RF (Équation IV.33)/$K_L a$ TBR-indus (Équation IV.34)	4	4	4
$K_L a$ RF (Équation IV.33)/$K_L a$ PBC-indus (Équation IV.35)	6	6	5

Pour une VVH et un volume de catalyseur donnés, les coefficients de transfert de matière globaux dans le réacteur "filaire" sont beaucoup plus élevés que ceux calculés pour un réacteur pilote conventionnel et pour un réacteur industriel à lit fixe.

Plusieurs facteurs expliquent cette amélioration des transferts de matière externes dans le réacteur "filaire". Tout d'abord, les vitesses de liquide sont augmentées d'un facteur 10 par rapport aux réacteurs pilotes conventionnels à lit fixe, ce qui implique une augmentation de la convection dans le

liquide. Un autre facteur important est le type d'écoulement. Dans la partie "stratifiée" de l'écoulement, celui-ci est semblable à un écoulement de Taylor très favorable aux transferts de matière gaz/liquide, notamment via la grande recirculation du liquide entre les bulles de gaz ^[19-21] (Figure IV-31).



Figure IV-31 : Simulation d'une bulle de Taylor dans un tube capillaire. D'après Kreutzer et coll. (2005)^[22].

Le contact gaz/liquide/solide est probablement également amélioré dans cette nouvelle géométrie de réacteur grâce à la présence d'un film liquide extrêmement mince sur la partie supérieure des particules solides. De plus, toutes les particules sont en contact avec le même écoulement gaz/liquide, alors que l'existence des chemins préférentiels dans les réacteurs à lit fixe peut limiter l'aire interfaciale de contact entre la phase gaz et liquide.

Comme a été cité au début de cette étude, l'intérêt du réacteur "filaire" est d'utiliser un réacteur à l'échelle laboratoire le plus représentatif possible d'un réacteur industriel où il sera possible d'obtenir les performances catalytiques des nouveaux catalyseurs en conditions industrielles, sans le développement des modèles de réacteur pour l'extrapolation des résultats expérimentaux. Dans le réacteur "filaire" les vitesses superficielles sont identiques à celles observées dans le réacteur industriel mais les performances en termes de transfert de matière global sont 4 à 6 fois plus importantes que celles dans un réacteur industriel (*cf.* Tableau IV-10).

Il faudra être attentif à l'extrapolation des résultats : il se pourrait que le réacteur industriel soit plus limité que le réacteur "filaire". Une extrapolation directe pourrait conduire à une surestimation des performances en réacteur industriel.

IV.3. Détermination du transfert de matière gaz/liquide

Le coefficient de transfert de matière gaz/liquide, $k_{L,a}$, peut être calculé à l'aide de l'Équation IV.22. Il est déterminé à partir des coefficients de transfert de matière global, $K_{L,a}$, obtenus expérimentalement, et des coefficients volumiques de transfert de matière liquide/solide, $k_{L,S}a_{L,S}$, calculés par l'Équation IV.7 et par l'Équation IV.3. Lors de ce calcul, on a constaté que, dans les deux configurations, les valeurs du coefficient $k_{L,a}$ ainsi estimées pour une vitesse de liquide égale à 3.5 mm/s sont inférieures à zéro. Cette observation a été aussi vérifiée, dans la configuration B, pour les essais à une vitesse de liquide égale à 8.7 mm/s. Le fait que, pour certaines conditions opératoires, les coefficients de transfert de matière gaz/liquide calculés soient négatifs indique que le coefficient de transfert de matière liquide/solide est sous-estimé. Dans la littérature, Saroha (2008) ^[5] a constaté que les coefficients $k_{L,S}$ obtenus à partir de la méthode de dissolution d'un solide sont souvent sous-estimés. De plus, l'utilisation du réacteur en conditions de réaction et en température conduit probablement à une minimisation de l'épaisseur du film au sommet des particules et à accélérer ainsi l'accès de l'hydrogène au catalyseur.

Les valeurs positives du coefficient de transfert de matière gaz/liquide sont présentées dans la Figure IV-32 et, comme expliqué, sont probablement sous-estimés. Ils doivent alors, être considérés comme indicatifs. L'incertitude dans les coefficients $k_{L,a}$ présentés, a été calculée en appliquant la théorie de la propagation des erreurs à l'Équation IV.22 et est estimée à 49 %.

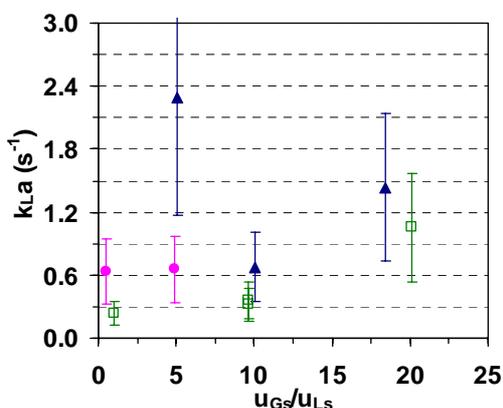


Figure IV-32 : Coefficients de transfert de matière gaz/liquide en fonction du ratio u_{Gs}/u_{Ls} , dans la configuration A (symboles vides) et B (symboles pleins), pour différentes vitesses superficielles de liquide : 8.7 mm/s (□), 17.4 mm/s (▲) et 43.4 mm/s (●).

D'après la Figure IV-32, les coefficients $k_{L,a}$ varient entre 0.24 et 2.3 s^{-1} , ce qui indique une très bonne performance en termes de transfert de matière gaz/liquide.

IV.4. Conclusions

Dans ce chapitre, les phénomènes de transfert de matière externes dans un réacteur du type "filaire", ont été caractérisés. Cette étude a été réalisée en découplant le transfert de matière liquide/solide du transfert de matière global, i.e., gaz/liquide/solide.

En premier lieu, le coefficient de transfert de matière liquide/solide a été mesuré par dissolution de particules de β – naphthol en écoulement monophasique liquide et diphasique. Une augmentation du coefficient k_{LS} a été observée lors de l'augmentation de la vitesse de la phase liquide et/ou de la phase gaz. Des corrélations empiriques ont été proposées pour l'évaluation du coefficient de transfert de matière liquide/solide, k_{LS} , en écoulement monophasique liquide et gaz/liquide (Tableau IV-11) lesquelles présentent un bon accord avec les résultats expérimentaux. Dans un écoulement monophasique liquide, le transfert de matière liquide/solide dans le réacteur "filaire" est 30 à 48 % meilleur que dans un réacteur pilote conventionnel à lit fixe pendant qu'en écoulement diphasique, l'intensification du transfert de matière liquide/solide est estimée à un facteur 5 à 7.

Le coefficient de transfert de matière global, K_{La} , a été mesuré par l'application de la méthode d'absorption réactive. La réaction retenue pour ces mesures est l'hydrogénation de l'alpha – méthyl styrène. La mise au point de la méthode a permis de déterminer les conditions le plus adaptées pour une mesure le plus précise possible du coefficient K_{La} . D'après les résultats expérimentaux, il a été observé un fort impact de la vitesse de liquide sur les phénomènes de transfert de matière externes. En plus, une corrélation de prédiction du coefficient de transfert de matière global a été proposée (Tableau IV-11). Les coefficients K_{La} obtenus dans le réacteur "filaire" ont été comparés à ceux observés dans des réacteurs pilotes conventionnels à lit fixe et dans des réacteurs industriels fonctionnant dans le régime ruisselant et à bulles. Les coefficients de transfert de matière globaux en réacteur "filaire" ont été estimés supérieurs à ceux dans des réacteurs à lit fixe (pilotes et industriels).

Tableau IV-11 : Résumé des valeurs des coefficients de transfert de matière obtenues et des corrélations proposées lors de cette étude dans le réacteur "filaire".

	Valeurs obtenues	Corrélation proposée
Coefficient de transfert de matière liquide/ solide en écoulement monophasique liquide (k_{LS})	$1.4 \times 10^{-5} - 6.6 \times 10^{-5}$ m/s	$Sh = \frac{k_{LS} d_P}{D_m} = 2 + 0.7 Re_L^{1/2} Sc^{1/3}$
Coefficient de transfert de matière liquide/ solide en écoulement diphasique (k_{LS})	$1.8 \times 10^{-5} - 2.5 \times 10^{-4}$ m/s	$Sh = \frac{k_{LS} d_P}{D_m} = 0.24 \left(\frac{Re_L}{\epsilon_L} \right) Re_G^{1/5}$
Coefficient de transfert de matière global, i.e., gaz/ liquide/ solide (K_{La})	$0.10 - 0.36$ s ⁻¹	$Sh = \frac{K_{La} d_P^2}{D_m} = 21 Re_L^{1/3} Re_G^{3/25}$

Finalement, les coefficients de transfert de matière gaz/liquide, k_{La} , ont été déduits à partir des coefficients de transfert de matière globaux et liquide/solide. On a constaté que, pour certaines conditions opératoires (faibles vitesses superficielles de liquide), les coefficients k_{La} calculés étaient négatifs. Il est probable que les coefficients de transfert de matière liquide/solide obtenus par dissolution du β – naphthol soient sous-estimés. En effet, en conditions de réaction, probablement le film de liquide dans la partie supérieure des particules (plus en contact avec la phase gaz) soit extrêmement fin en accélérant de cette manière l'accès de l'hydrogène à la particule (intensification des transferts de matière gaz/liquide et liquide/solide). Néanmoins, les valeurs de k_{La} positifs (sous-estimées) indiquent que le réacteur "filaire" présente une bonne performance en termes de transfert de matière externe.

La présente caractérisation des phénomènes de transfert de matière dans un réacteur "filaire" a permis de quantifier les performances de ce réacteur en terme des phénomènes de transfert de matière externes. D'une manière générale, les transferts sont très élevés par rapport à un réacteur conventionnel à lit fixe, probablement grâce à l'augmentation des vitesses locales du liquide (augmentation de la convection dans le liquide), d'un meilleur contact entre les trois phases (particules toujours couvertes avec un film de liquide) et d'un écoulement du type Taylor modifié (augmentation de la recirculation du liquide entre les bulles de gaz).

IV.5. Références bibliographiques

- [1] BAUSSARON L. *Etude du Mouillage Partiel et du Transfert de Matière Liquide-solide en Réacteur à Lit Fixe Arrosé*, Doctorat : Institute National Polytechnique de Toulouse, 2005.
- [2] RANZ W.E., Friction and Transfer Coefficients for Single Particles and Packed Beds, *Chemical Engineering Progress*, 1952, **48**, n°5, pp.247-253
- [3] WILKE C.R., CHANG P., Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions, *AIChE Journal*, 1955, **1**, n°2, pp.264-270
- [4] LARACHI F., BELFARES L., ILIUTA I. et GRANDJEAN B.P.A., Heat and Mass Transfer in Cocurrent Gas-Liquid Packed Beds. Analysis, Recommendations and New Correlations, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, **42**, n°1, pp.222-242
- [5] SAROHA A.K., Solid-Liquid Mass Transfer Studies in Trickle Bed Reactors, *Chemical Engineering Research and Design*, 2008, **88**, n°5-6, pp.744-747
- [6] SATTERFIELD C.N., VAN EEK M. et BLISS G.S., Liquid-solid Mass Transfer in Packed Beds with Downward Concurrent Gas-Liquid Flow, *AIChE Journal*, 1978, **24**, n°4, pp.709-717
- [7] SPECCHIA V., BALDI G. et GIANETTO A., Solid-Liquid Mass Transfer in Concurrent Two-Phase Flow through Packed Beds, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1978, **17**, n°3, pp.362-367
- [8] LAKOTA A., LEVEC J., Solid-Liquid Mass Transfer in Packed Beds with Cocurrent Downward Two-Phase Flow, *AIChE Journal*, 1990, **36**, n°9, pp.1444-1448
- [9] JADHAV S.V., PANGARKAR V.G., Solid-Liquid Mass Transfer in Packed Bubble Columns, *Chemical Engineering Science*, 1990, **45**, n°4, pp.1139-1143
- [10] MEILLE V., PESTRE N., FONGARLAND P. et DE BELLEFON C., Gas/Liquid Mass Transfer in Small Laboratory Batch Reactors : Comparison of Methods, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, **43**, n°4, pp.924-927
- [11] MEILLE V., DE BELLEFON C. et SCHWEICH D., Kinetics of alpha-Methylstyrene Hydrogenation on Pd/Al₂O₃, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, **41**, n°7, pp.1711-1715
- [12] SCHWEITZER J.M., DANDEU A. et HIPOLITO A., Modeling of Three-Phase Single Pellet String Reactor: Application to the Selective Hydrogenation, *ISCRE 21*, Philadelphia (U.S.A.), 2010.
- [13] HERSKOWITZ M., MORITA S. et SMITH J.M., Solubility of Hydrogen in α -Methylstyrene, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1978, **23**, n°3, pp.227-228
- [14] LARA MARQUEZ A., WILD G., LAURENT A. et LARACHI F., Mass transfer characteristics of fixed beds with cocurrent upflow and downflow. A special refence to the effect of pressure., *Chemical Engineering Science*, 1992, **47**, n°13-14, pp.3485-3492
- [15] SPECCHIA V., SICARDI S. et GIANETTO A., Absorption in Packed Towers with Concurrent Upward Flow, *AIChE Journal*, 1974, **20**, n°4, pp.646-653

- [16] TUREK F., LANGE R., Mass Transfer in trickle-Bed Reactors at Low Reynolds Number, *Chemical Engineering Science*, 1981, **36**, n°3, pp.569-579
- [17] WILD G., LARACHI F. et CHARPENTIER J.C., *Heat and Mass Transfer in Gas-Liquid-solid Fixed Bed Reactors*, in *Heat and Mass Transfer in Porous Media*, M. Quintard, M Todorovic, Amsterdam, 1992, p. 616-632.
- [18] SAADA M.S.Y., Assessment of Interfacial Area in co-current Two-Phase flow in Packed Beds, *Chimie et Industrie - Génie Chimique*, 1972, **105**, n°20, pp.1415-1422
- [19] BERCIC G., PINTAR A., The role of Gas Bubbles and Liquid Slug Lengths on Mass Transport in the Taylor Flow Through Capillaries, *Chemical Engineering Science*, 1997, **52**, n°21-22, pp.3709-3719
- [20] LECLERC A. *Conception, Réalisation et évaluation de Réacteurs Micro-Structurés Gaz-Liquide pour des Procédés Chimiques à Fortes Contraintes*, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2007.
- [21] VAN BATEN J.M., KRISHNA R., CFD Simulations of Mass Transfer from Taylor Bubbles Rising in Circular Capillaries, *Chemical Engineering Science*, 2004, **59**, n°12, pp.2535-2545
- [22] KREUTZER M.T., KAPTEIJN F., MOULIJN J.A. et HEISZWOLF J.J., Multiphase monolith reactors: Chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels, *Chemical Engineering Science*, 2005, **60**, n°22, pp.5895-5916

SOMMAIRE

CHAPITRE V. VALIDATION DU CONCEPT DE RÉACTEUR "FILAIRE"	209
V.1. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE INTRINSEQUE DE LA RÉACTION MODÈLE	209
V.1.1 OUTIL EXPERIMENTAL	209
V.1.2 PARAMÈTRES D'ÉTUDE	210
V.1.3 CARACTÉRISATION DU CATALYSEUR EN POUDRE	211
V.1.4 CARACTÉRISATION DU TRANSFERT DE MATIÈRE GAZ/LIQUIDE DANS LE RÉACTEUR BATCH	214
V.1.5 CALCUL DE L'ACTIVITÉ DU CATALYSEUR	215
V.1.6 RÉSULTATS EXPERIMENTAUX	217
V.1.7 DÉTERMINATION DE LA LOI CINÉTIQUE	220
V.2. VALIDATION DU RÉACTEUR "FILAIRE" COMME OUTIL DE MESURE CINÉTIQUE	223
V.2.1 DESCRIPTION DES ESSAIS	223
V.2.2 EXPLOITATION DES DONNÉES EXPERIMENTALES	224
V.3. COMPARAISON DU RÉACTEUR "FILAIRE" AU RÉACTEUR AGITÉ AVEC PANIER	229
V.3.1 TESTS CATALYTIQUES DANS UN RÉACTEUR AGITÉ AVEC PANIER	229
V.3.2 COMPARAISON DES PERFORMANCES : RÉACTEUR "FILAIRE" VS RÉACTEUR AGITÉ AVEC PANIER CATALYTIQUE	236
V.4. CONCLUSIONS	239
V.5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	240

Chapitre V. VALIDATION DU CONCEPT DE RÉACTEUR "FILAIRE"

Ce chapitre vise à :

- valider l'utilisation de l'outil et la corrélation du coefficient de transfert de matière globale obtenue dans le chapitre précédent pour retrouver la cinétique de grain d'une réaction rapide ;
- comparer les performances catalytiques du réacteur "filare" à celles obtenues, sur le même système réactif, avec un outil traditionnel, le réacteur agité avec panier catalytique.

La réaction modèle choisie est l'hydrogénation de l'alpha – méthyl styrène en présence ou non de toluène. L'addition de toluène permet, en effet, de moduler la vitesse de réaction et ainsi de varier le flux de consommation chimique. De plus, cette réaction est représentative des compétitions d'adsorption qui existent dans les tests de catalyseurs d'hydrogénation d'essences de pyrolyse. La cinétique intrinsèque de cette réaction, déjà publiée en absence de toluène, sera étudiée dans un réacteur agité fermé avec un catalyseur en poudre.

V.1. Étude de la cinétique intrinsèque de la réaction modèle

Dans ce paragraphe, l'étude cinétique de la réaction d'hydrogénation de l'alpha – méthyl styrène en présence de toluène sera détaillée.

V.1.1 Outil expérimental

Tous les tests sont réalisés dans un réacteur du type cuve agitée (volume total du réacteur = 300 mL), avec une turbine auto – aspirante et équipé de contre – pales latérales. Le solvant utilisé est le cyclohexane. Le schéma de l'unité utilisée est présenté dans la Figure V-1.

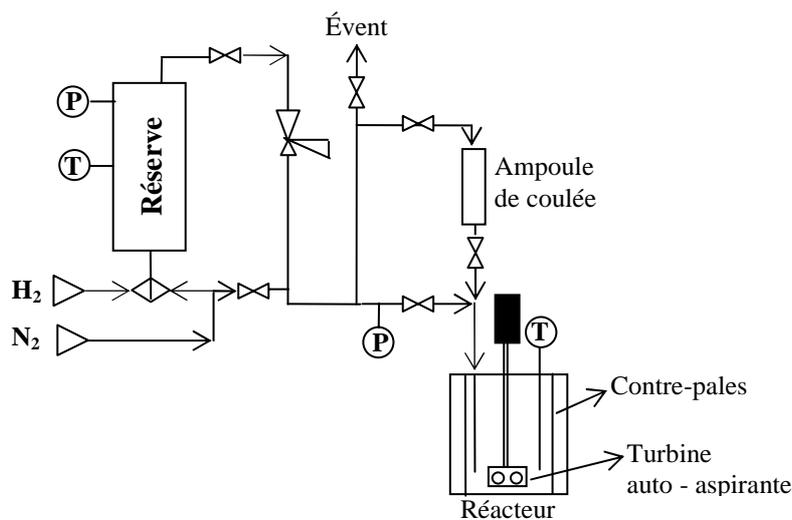


Figure V-1 : Schéma de l'unité utilisé pour l'étude cinétique.

V.1.2 Paramètres d'étude

Afin d'obtenir la loi cinétique de la réaction modèle choisie, l'activité du catalyseur a été mesurée à différentes pressions d'hydrogène, températures et teneurs en alpha – méthyl styrène et de toluène. Les conditions opératoires des tests réalisés sont résumées dans le Tableau V-1 .

Tableau V-1 : Conditions opératoires des tests réalisés dans l'étude cinétique de la réaction d'hydrogénation de l'alpha – méthyl styrène en présence de toluène.

Pression d'hydrogène	1.4 bar – 10.0 bar
Température	6.5 °C – 41.4 °C
Teneur en alpha – méthyl styrène	1 % – 15 % (massique)
Teneur en toluène	0 % – 80 % (massique)

Une étude de sensibilité aux transferts de matière externe gaz/liquide et liquide/solide a été réalisée pour définir la vitesse d'agitation minimale, la charge en catalyseur et la hauteur de liquide optimale permettant un fonctionnement en régime sans limitations aux transferts de matière externes. Les résultats de cette étude seront présentés dans le paragraphe V.1.4.

Pour avoir accès à la cinétique intrinsèque, le catalyseur en grain utilisé lors de l'étude du transfert de matière globale a été broyé et tamisé. Pour rappel, il s'agit d'un catalyseur de palladium sur alumine où le métal est déposé sur une couche périphérique d'environ 150 µm. Une caractérisation de la charge en palladium et de la dispersion a été réalisée pour vérifier que les propriétés du catalyseur n'ont pas été modifiées lors du broyage (*cf.* § V.1.3).

La préparation de chaque test catalytique commence par la pesée et l'introduction de la quantité de solvant (cyclohexane) souhaitée dans le réacteur. L'alpha – méthyl styrène (AMS) est introduit dans une ampoule de coulée et est seulement injecté dans le réacteur quand celui-ci est à la pression, température et vitesse d'agitation souhaitées. Comme cette réaction est très sensible à la présence d'eau ^[1], l'AMS est séché avant introduction dans l'ampoule de coulée par agitation en présence de tamis moléculaire (zéolithe A) en poudre (1 g de tamis pour 20 mL d'AMS), pendant environ 15 min. Ensuite, l'AMS est filtré et la quantité souhaitée pour le test est pesée et introduite dans l'ampoule de coulée. Pour éviter la présence d'eau dans le réacteur, environ 3 g de tamis moléculaire sont ajoutés au solvant. Finalement, le catalyseur pré-réduit *ex-situ* en poudre est pesé et introduit dans le réacteur.

Le contact du catalyseur avec l'atmosphère est minimisé en le conservant dans un tube Schlenck sous Argon. Pendant les tests expérimentaux, le réacteur est ouvert à l'hydrogène à l'entrée du réacteur et l'activité du catalyseur est mesurée à partir de la perte de pression dans la réserve. À la fin de chaque

test, un échantillon de liquide est analysé, pour vérifier le bilan matière et l'absence de réactions secondaires, comme par exemple l'hydrogénation du toluène.

V.1.3 Caractérisation du catalyseur en poudre

Afin d'obtenir la cinétique intrinsèque de la réaction modèle retenue, le catalyseur en grain a été broyé et tamisé. Étant donné que, dans le catalyseur en grain, le palladium est imprégné sur une couche de 150 μm , il est nécessaire de vérifier que le palladium est uniformément réparti dans la poudre et que le broyage n'a pas modifié la structure des particules de palladium. Pour réaliser cette vérification le catalyseur en poudre avec le plus faible diamètre ($\leq 40 \mu\text{m}$) a été caractérisé et ses propriétés physico-chimiques ont été comparées à celles du catalyseur non-broyé.

V.1.3.1 Granulométrie laser

Tout d'abord, une analyse de granulométrie laser a été effectuée pour connaître le diamètre moyen des particules et sa distribution en termes de quantité. Cette analyse a été réalisée dans l'eau et dans l'heptane, avec et sans la présence des ultra-sons. Les distributions obtenues sont identiques, ce qui indique que le catalyseur se comporte de manière identique dans les deux solvants et confirme l'inexistence d'agglomérats de particules.

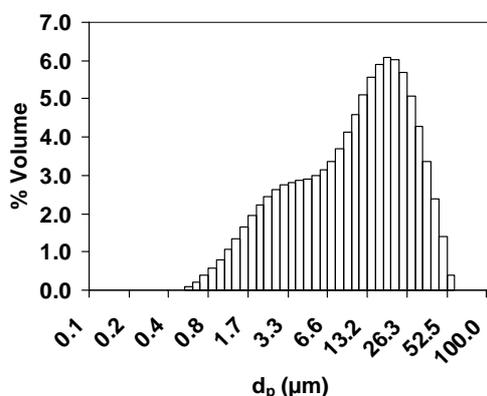


Figure V-2 : Distribution du diamètre des particules du catalyseur en poudre, utilisé pour l'étude de la cinétique de la réaction d'hydrogénation de l'alpha – méthyl styrène ($\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

La Figure V-2 indique une distribution bimodale des tailles de particules, dans le lot utilisé : une avec un diamètre moyen d'environ 3 μm et une autre où ce diamètre est approximativement 17 μm . Le diamètre moyen pondéré est de 12.1 μm .

V.1.3.2 Composition du catalyseur et dispersion métallique

Le catalyseur utilisé dans cette étude comprend un support d'alumine où le palladium est imprégné. Pour caractériser la surface du support, sa surface spécifique a été déterminée par la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett and Teller). La surface spécifique B.E.T., obtenue à partir de l'isotherme

d'adsorption d'azote, a une valeur de 125 m²/g pour le catalyseur en poudre (broyé) et de 129 m²/g pour le catalyseur en grain (non-broyé). En considérant l'incertitude de mesure, ces deux valeurs sont identiques, ce qui montre que la structure poreuse du catalyseur n'a pas été modifiée.

La teneur en palladium dans le catalyseur a été mesurée par fluorescence X. Comme le catalyseur n'est pas séché avant l'analyse, la teneur en métal obtenue par cette technique est inférieure à la valeur dans le catalyseur sec. Pour faire cette correction, la quantité d'eau existante dans la porosité du catalyseur est déterminée, en le pesant avant et après passage dans un four à 550 °C pendant 2 à 4 heures. Dans le catalyseur en poudre, le pourcentage de palladium corrigé est de 0.49 % (% pds). Cette valeur est la même que dans le catalyseur en grain (0.50 %), indiquant une bonne homogénéité de l'échantillon broyé. Il faut aussi remarquer que, dans le catalyseur en grain, un profil de la concentration en palladium a été identifié où la concentration augmente depuis la surface du grain jusqu'à atteindre un maximum et décroît ensuite jusqu'à l'extrémité de la croûte de dépôt. Ce profil n'a pas été caractérisé pendant de ce travail de thèse.

Ensuite, un titrage H₂/O₂ a été réalisé pour déterminer la proportion d'atomes accessibles dans les cristallites de palladium déposés sur le support. Dans cette technique le catalyseur est réduit puis l'hydrogène chimisorbé sur les atomes de palladium est titré par injection des pulses d'oxygène. Le volume d'oxygène non adsorbé est mesuré en sortie de l'appareil. Quand le catalyseur est saturé en oxygène, le volume mesuré correspond au volume du pulse injecté et le titrage est terminé. Le volume mesuré avec le catalyseur en poudre de cette étude est de 0.32 cm³/g. Cette valeur est utilisée pour calculer la dispersion métallique à l'aide de l'Équation V.1.

$$D = \frac{M_{Pd} \cdot V_a}{V_m \cdot \%Pd \cdot \chi} \quad \text{Équation V.1}$$

Dans l'Équation V.1, M_{Pd} est la masse atomique du palladium (106.4 g/mol), V_a est le volume d'oxygène adsorbé (0.32 cm³/g), V_m est le volume molaire (24466 cm³ à 25 °C), $\%Pd$ est la teneur massique en palladium déterminée par fluorescence X et χ est le coefficient stœchiométrique O₂/Pd (égal à 3/4).

Le catalyseur en poudre utilisé dans cette étude présente une dispersion de 37.9 % qui est similaire à la dispersion du catalyseur en grain (37.0 %). Ce résultat indique que la taille des cristallites n'a pas changée entre le catalyseur en grain et après broyage.

Ce dernier point a été vérifié par microscopie électronique à transmission. Le cliché présenté dans la Figure V-3 montre que la phase métallique se présente sous la forme de particules arrondies de palladium.

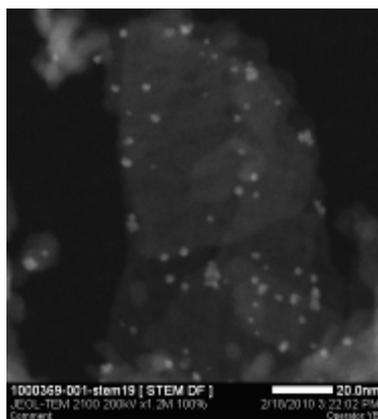


Figure V-3 : Cliché STEM des particules de palladium

La répartition en taille des particules est représentée par l'histogramme de la Figure V-4.

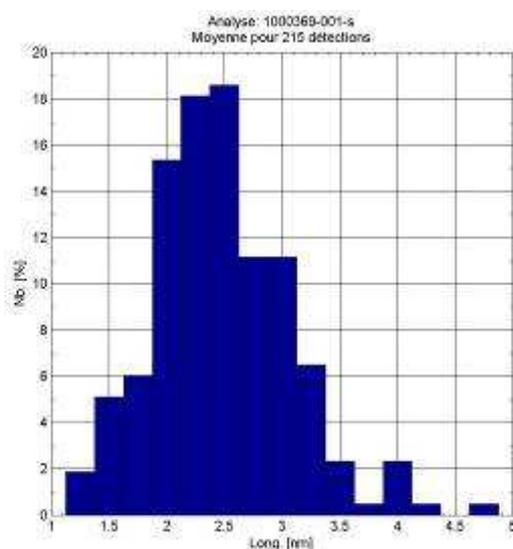


Figure V-4 : Histogramme de répartition en taille des particules de palladium

La taille des particules est comprise entre 1.4 et 5.0 nm et la taille moyenne des particules se situe aux alentours de 2.7 nm. Cette valeur est identique à celle mesurée dans le catalyseur non-broyé (2.7 nm), ce qui confirme que, lors du broyage du catalyseur, les particules de palladium n'ont pas été fractionnées.

Dans le Tableau V-2 sont résumées les principales propriétés physico-chimiques du catalyseur de cette étude, avant et après broyage.

Tableau V-2 : Caractéristiques du catalyseur en grain et en poudre utilisé dans ce travail de thèse

Catalyseur	grain	Poudre
d_p	2.0 – 4.0 mm	12.1 μm (moyenne)
$S_{\text{B.E.T.}}$ (m^2/g)	129	125
% Pd (% pds)	0.50 ± 0.02	0.49 ± 0.02
Dispersion	37.0 %	37.9 %
$d_{\text{moyen cristallites}}$ (nm)	2.70	2.68

En conclusion, le catalyseur en poudre conserve les propriétés du catalyseur en grain et la loi cinétique obtenue avec le catalyseur en poudre sera représentative de la cinétique intrinsèque du catalyseur.

V.1.4 Caractérisation du transfert de matière gaz/liquide dans le réacteur batch

Pour déterminer la loi cinétique de la réaction d'hydrogénation de l'alpha – méthyl styrène sans utiliser de modèle, il est nécessaire réaliser les tests catalytiques dans des conditions où le régime d'opération du réacteur n'est pas limité par les transferts de matière externes. Le coefficient de transfert de matière gaz/liquide a été mesuré par absorption physique de l'hydrogène dans le cyclohexane (solvant) pour des vitesses d'agitation entre 800 et 1500 rpm et des volumes de liquide entre 33 % et 67 % du volume total du réacteur, ce qui a permis de définir la vitesse d'agitation et la hauteur de liquide optimale dans le réacteur. Le protocole des mesures et les détails concernant le calcul du coefficient $k_L a$ dans le réacteur batch sont présentés dans l'Annexe D.1.

Les résultats expérimentaux issus cette étude sont présentés dans la Figure V-5.

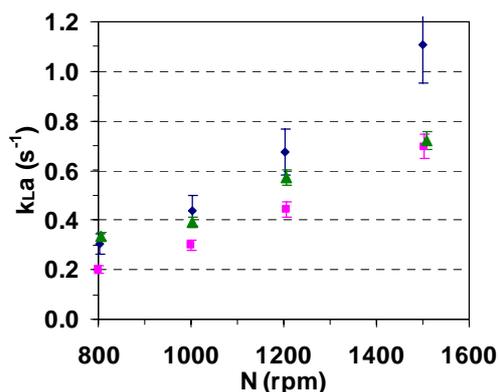


Figure V-5 : Coefficients de transfert de matière obtenus pour le système $\text{H}_2/\text{cyclohexane}$ en fonction de la vitesse d'agitation, à différents ratios entre le volume de liquide et le volume totale du réacteur, V_L/V_R : \blacktriangle - 33%; \blacklozenge - 43%; \blacksquare - 67%.

L'incertitude dans les valeurs mesurées a été déterminée en répétant deux à trois fois chaque condition opératoire et varie entre 5 % et 14 %.

D'après l'analyse des résultats expérimentaux, on observe que le coefficient k_{La} augmente avec la vitesse d'agitation, ce qui a été aussi observé dans la littérature. [2-5] La valeur la plus élevée du coefficient de transfert de matière gaz/liquide a été obtenue à une vitesse d'agitation de 1500 rpm et à une hauteur de liquide équivalente à un remplissage de 43 % du volume total du réacteur. Ces conditions ont été retenues pour la suite de l'étude cinétique.

V.1.5 Calcul de l'activité du catalyseur

Pendant les tests catalytiques, la consommation d'hydrogène par la réaction est calculée à partir de la diminution de la pression d'hydrogène dans la réserve au cours du temps (Figure V-6).

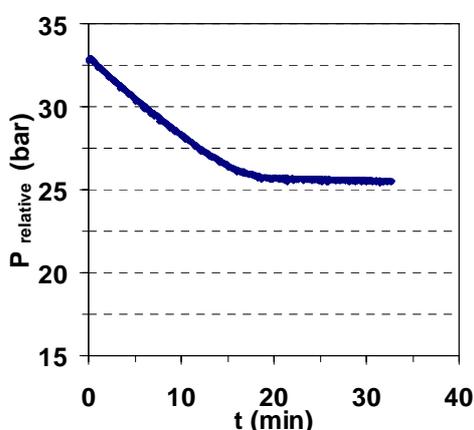


Figure V-6 : Évolution de la pression d'hydrogène dans la réserve pendant un essai où la température dans le réacteur était de 40 °C et la pression 10 bar.

Le débit de consommation chimique apparent, R_{app} , est donné par la variation du nombre de moles d'hydrogène consommés au cours du temps, $n_{H_2}^{consommé}$. D'après les profils de consommation de l'hydrogène, on a vérifié que pour des conversions inférieures à 80 %, la consommation d'hydrogène varie linéairement dans le temps. Etant donné que, dans le réacteur "filaire", on travaillera à des conversions inférieures à 50 %, cette linéarité observée indique, qu'entre 0 et 80 %, le débit de consommation chimique apparent peut être calculé à partir de l'Équation V.2, pour des temps correspondant à des conversions inférieures à 80 %.

$$R_{app} (mol / s) = \frac{dn_{H_2}^{consommé}}{dt} \quad \text{Équation V.2}$$

Ensuite, la vitesse apparente, r_{app} , est calculée en divisant la vitesse de la réaction par la masse de palladium utilisée dans le test catalytique. Cette activité est égale à l'activité intrinsèque du catalyseur, a_c , corrigée par le facteur d'efficacité du grain, η_T (Équation V.3).

$$r_{app} = a_c \cdot \eta_T \quad \text{Équation V.3}$$

Si les essais sont réalisés en l'absence des limitations internes au transfert de matière, le facteur d'efficacité sera très proche de 1. Pour vérifier et prendre en compte les possibles limitations internes au transfert de matière, le facteur d'efficacité a été calculé pour chaque condition opératoire. Il correspond à la somme des facteurs d'efficacité calculés pour chaque diamètre de particules (obtenu à partir de l'analyse granulométrique, cf. Figure V-2), pondérés par la fraction massique des particules avec ce diamètre (Équation V.4).

$$\eta_T = \sum \eta_i \cdot x_i \quad \text{Équation V.4}$$

En assimilant les grains de catalyseur à des sphères de diamètre $d_{p,i}$, les facteurs d'efficacité η_i , sont calculés à l'aide de l'Équation V.5.

$$\eta_i = \frac{1}{\phi_i} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi_i)} - \frac{1}{3\phi_i} \right) \text{ avec } \phi_i^2 = \frac{a_c \cdot \rho_p \cdot \% Pd \cdot d_{p,i}^2}{36 \cdot D_E \cdot C_{H_2}^S} \quad \text{Équation V.5}$$

Dans l'Équation V.5, ϕ_i est le module de Thiele des particules avec un diamètre $d_{p,i}$, ρ_p est la densité de la particule, D_E est la diffusivité effective et $C_{H_2}^S$ est la concentration d'hydrogène à la surface des particules.

L'expression précédente sous-tend deux hypothèses. En premier lieu, on suppose que l'hydrogène est le réactif limitant. En effet, dans les essais réalisés, pour des conversions inférieures à environ 80 % l'alpha – méthyl styrène est toujours en excès. Deuxièmement, on fait l'hypothèse que la réaction est d'ordre un par rapport à l'hydrogène et zéro par rapport à l'alpha – méthyl styrène (AMS). Comme a été déjà cité, le débit de consommation de l'hydrogène à des conversions inférieures à 80 % présente, dans tous les essais, une tendance linéaire dans le temps, ce qui semble indiquer que la réaction est d'ordre un sur ce composé. En plus, selon la loi cinétique proposée par Meille et coll. (2002) ^[6] (obtenue avec un catalyseur identique et dans la même gamme de conditions opératoires que cette étude), la réaction est d'ordre 0.73 sur l'hydrogène et zéro sur l'AMS, ce qui indique que cette hypothèse est acceptable.

Pour le calcul du module de Thiele, ϕ , on suppose que les transferts de matière externes ne sont pas limitant (ce qui sera vérifié dans le § V.1.6.1) et donc, que la concentration d'hydrogène à la surface du solide est égale à la concentration de ce composé à la saturation. L'activité du catalyseur (a_c) est optimisée par un processus itératif de manière à ce que la valeur de l'activité apparente (a_{app}) calculée par l'Équation V.3 soit égale à la valeur expérimentale.

V.1.6 Résultats expérimentaux

V.1.6.1 Régime d'opération du réacteur

Comme cela a été cité, le facteur d'efficacité du catalyseur a été calculé pour toutes les conditions opératoires. D'après ces calculs, le facteur η présente des valeurs entre 0.8 et 0.95, ce qui montre que, même avec des particules de diamètre moyen égal à 12 μm , on observe encore des limitations internes au transfert de matière, qui sont prises en compte par le calcul du facteur d'efficacité pour chaque essai.

L'existence des limitations au transfert de matière externe a été également étudiée en réalisant des tests à différentes températures et avec différentes masses de catalyseur. L'objectif de cette deuxième partie des essais est de définir la température et la masse de catalyseur permettant d'éviter les limitations aux transferts de matière externe.

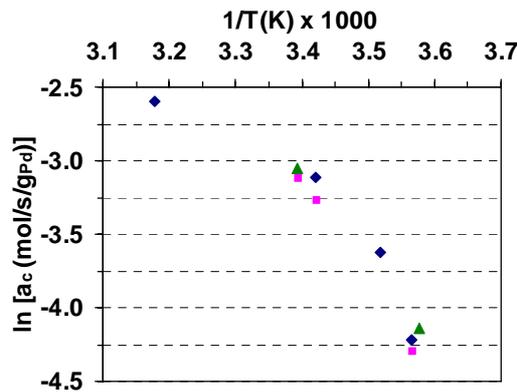


Figure V-7 : Variation de l'activité du catalyseur avec l'inverse de la température (entre 7 et 40 °C). Essais réalisés à une pression de 1.6 bar et avec différentes masses de catalyseur : ▲ 10 mg ; ◆ 15 mg ; ■ 30 mg.

L'énergie d'activation peut être calculée entre deux points expérimentaux en utilisant l'Équation V.6.

$$\ln\left(\frac{a_c^1}{a_c^2}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad \text{Équation V.6}$$

L'énergie d'activation calculée entre 7 et 20 °C est d'environ 44 kJ/mol (valeur déjà corrigée par l'énergie d'activation associée à la dissolution et diffusion moléculaire de l'hydrogène dans le liquide). Cette valeur est légèrement supérieure aux valeurs publiées pour cette réaction (entre 35 - 42 kJ/mol).^[6]

L'activité du catalyseur a été mesurée à 7 et 20 °C en utilisant 10, 15 et 30 mg de catalyseur (Figure V-8). Dans cette gamme de masses de catalyseur l'activité reste constante. Pour les essais suivants, la masse de catalyseur est fixée à 15 mg et la température variera entre 7 et 20 °C.

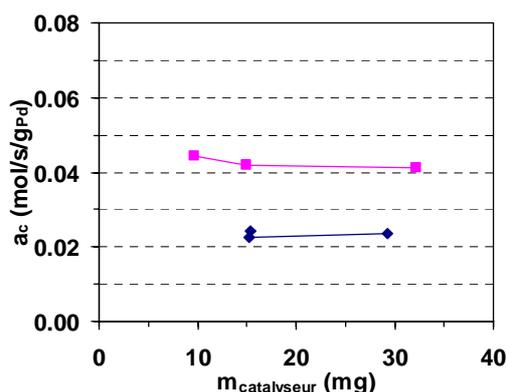


Figure V-8 : Variation de l'activité du catalyseur en fonction de la masse de catalyseur. Essais réalisés à la pression de 1.5 bar et à deux températures différentes : ♦ 7 °C ; ■ 20 °C.

V.1.6.2 Effet de la concentration des réactifs

L'étape suivante de cette étude consiste à étudier l'effet de la concentration de chacun des réactifs : l'hydrogène et l'alpha méthyl styrène.

▪ Effet de la pression d'hydrogène

L'activité du catalyseur a été mesurée à des pressions d'hydrogène dans le réacteur entre 1.5 et 10 bars. Les résultats expérimentaux sont présentés dans la Figure V-9.

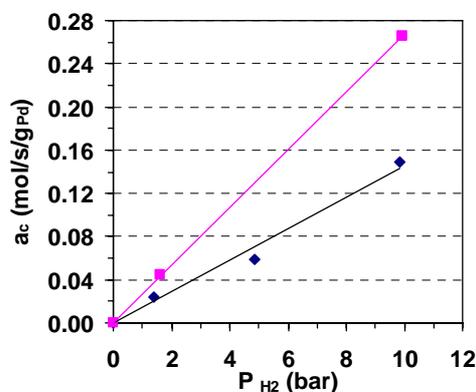


Figure V-9 : Variation de l'activité du catalyseur en fonction de la pression d'hydrogène dans le réacteur. Essais réalisés à deux températures différentes : ♦ 7 °C ; ■ 20 °C.

D'après les résultats présentés, on observe une augmentation linéaire de l'activité du catalyseur avec la pression d'hydrogène. Cette observation suggère que la réaction est d'ordre 1 sur l'hydrogène, car la pression d'hydrogène est directement proportionnelle à la concentration d'hydrogène dissous dans le liquide. Plusieurs auteurs dans la littérature, comme par exemple, Funk et coll. (1991)^[7], Cini et Harold (1991)^[8] et Turek et Lange (1981)^[9], ont également proposé, lors de ses études cinétiques, une ordre 1 sur l'hydrogène.

▪ Effet de la concentration d'alpha – méthyl styrène

L'effet de la quantité d'alpha – méthyl styrène a été également étudié. Des tests catalytiques ont été réalisés avec 5 à 15 % (massique) d'alpha – méthyl styrène dans le liquide (réactif et solvant). Les données expérimentales obtenues sont représentées dans la Figure V-10. Entre 5 et 15 % (massique) d'alpha – méthyl styrène dans le liquide, l'activité ne varie presque pas. Donc, dans la suite de cette étude, pour des pourcentages d'AMS inférieures ou égales à 15 %, la réaction est admise comme étant d'ordre zéro par rapport à l'alpha – méthyl styrène. Il faut remarquer que, dans la littérature, la majorité des auteurs proposent un ordre complexe sur l'alpha – méthyl styrène qui varie selon l'étude cinétique. L'existence de plusieurs et différentes lois cinétiques pour cette réaction semble indiquer que, dans certaines études, la cinétique intrinsèque était en compétition avec un autre phénomène, comme par exemple les transferts de matière externes ou la présence d'eau, ce qui a eu un impact sur les vitesses de réaction mesurées.

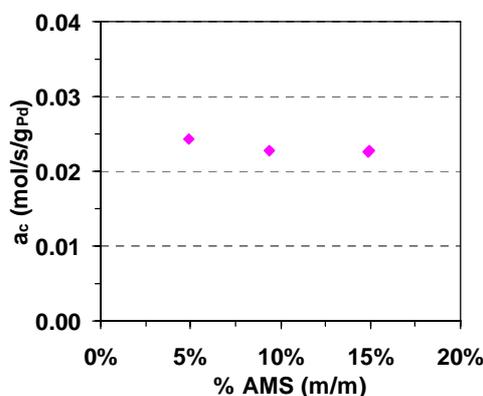


Figure V-10 : Variation de l'activité du catalyseur en fonction du pourcentage d'alpha – méthyl styrène (AMS) dans le liquide. Les essais ont été réalisés à 7 °C et à 1.5 bars.

V.1.6.3 Effet de la présence du toluène

Finalement, l'effet de la présence du toluène sur la vitesse de la réaction a été étudié. L'objectif de l'introduction du toluène dans le milieu réactionnel est de diminuer la vitesse de la réaction à travers de la compétition d'adsorption entre ce composé et l'alpha – méthyl styrène. La variation de l'activité du catalyseur en fonction du pourcentage de toluène dans le liquide est représentée dans la Figure V-11.

On observe une diminution de l'activité du catalyseur en présence de toluène. En effet, l'activité dans l'essai à 60 % de toluène est la moitié de celle mesurée dans l'essai sans toluène. Il a été vérifié, par analyse chromatographique de la phase liquide, que le toluène ne s'hydrogène pas et donc, cette diminution de la vitesse de la réaction d'hydrogénation de l'alpha – méthyl styrène est dû à la

compétition d'adsorption entre le toluène et l'alpha – méthyl styrène et non pas à la conversion du toluène.

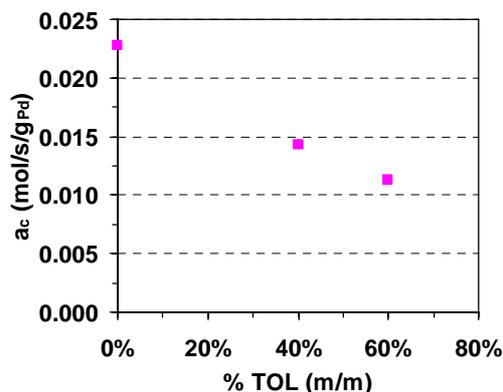


Figure V-11 : Variation de l'activité du catalyseur en fonction du pourcentage de toluène (TOL) dans le liquide. Les essais ont été réalisés avec 10 % (massique) d'alpha – méthyl styrène, à 7 °C et à 1.5 bars.

V.1.7 Détermination de la loi cinétique

Les résultats expérimentaux obtenus sans toluène, en régime cinétique, ont été comparés à ceux prédits par la loi cinétique de Meille et coll. (2002)^[6] (Équation V.7).

$$a_c (\text{mol.s}^{-1}.\text{g}_{Pd}^{-1}) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \frac{K_H C_{H_2}}{\left(1 + \sqrt{K_H C_{H_2}}\right)^2} \quad \text{Équation V.7}$$

Dans l'Équation V.7, k_0 est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius ($8.5 \times 10^6 \text{ mol.s}^{-1}.\text{g}_{Pd}^{-1}$), E_a est l'énergie d'activation de la réaction (38.7 kJ.mol^{-1}), K_H est la constante d'adsorption de l'hydrogène à l'équilibre ($1.4 \times 10^{-2} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$) et C_{H_2} est la concentration d'hydrogène dans le liquide qui est admise comme étant égale à la concentration de l'hydrogène à la saturation (pas de limitations aux transferts externes). Cette loi a été retenue parmi les diverses études existantes dans la littérature, car, comme cité dans le chapitre IV, elle a été obtenue pour un catalyseur avec palladium avec une dispersion métallique identique à celle du catalyseur en poudre utilisé dans cette étude. Le diagramme de parité entre l'activité mesurée expérimentalement et celle prédite par la loi de Meille et coll. (2002)^[6] est présenté dans la Figure V-12. L'activité mesurée est bien représentée par la loi de Meille et coll. (2002)^[6] sauf pour des vitesses de réaction plus importantes, i.e., supérieures à $0.10 \text{ mol/s.g}_{Pd}$, qui correspondent à des essais réalisés à une pression d'hydrogène de 10 bars. Il faut remarquer que la loi cinétique proposée par Meille et coll. (2002)^[6] a été développée pour des pressions inférieures ou égales à 6 bars, ce qui pourrait expliquer l'écart entre les valeurs mesurées et ceux calculées par l'Équation V.7.

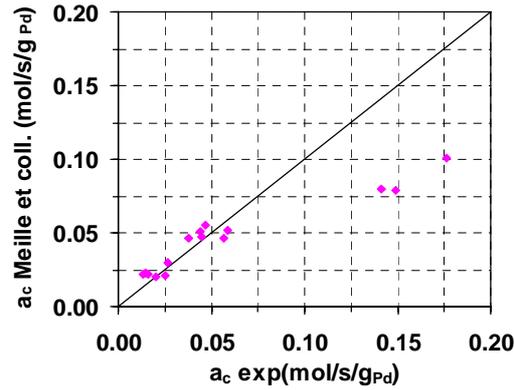


Figure V-12 : Diagramme de parité entre les valeurs expérimentales et celles obtenues à partir de la loi cinétique proposée par Meille et coll. (2002) ^[6]

Pour essayer de prédire le mieux possible l'activité du catalyseur dans la gamme de conditions opératoires de cette étude, les résultats expérimentaux obtenus sans toluène ont été représentés par la loi cinétique suivante, supposant un ordre un sur l'hydrogène :

$$a_c = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) K_H C_{H_2} \quad \text{Équation V.8}$$

Dans l'Équation V.8, E_a est égal à 44 kJ/mol (cf. § V.1.6.1), K_H est le même que dans l'étude de Meille et coll. (2002) ^[6], *i.e.*, $1.4 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et k_0 est $8.0 \times 10^8 \text{ mol/s/gPd}$. Ce dernier paramètre a été obtenu par la minimisation de la somme des différences au carré entre les valeurs d'activité du catalyseur mesurées expérimentalement et ceux calculées par l'Équation V.8. Le diagramme de parité entre ces deux activités est présenté dans la Figure V-13.

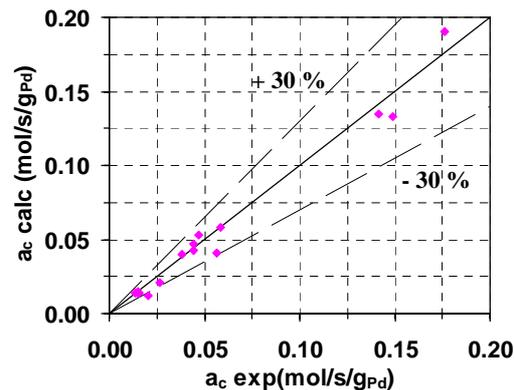


Figure V-13 : Diagramme de parité entre les valeurs expérimentales et celles obtenues à partir de l'Équation V.8.

La prédiction de l'activité du catalyseur à une pression de 10 bars (valeurs plus élevées d'activité) est améliorée. Néanmoins, l'écart moyen entre les données expérimentales et ceux calculés par l'Équation V.8 est de 19 %.

Ensuite, la perte d'activité du catalyseur en présence du toluène a été quantifiée. D'après les résultats présentés dans la Figure V-11, la diminution d'activité est linéaire avec la teneur en toluène. Un formalisme de type Langmuir avec un coefficient d'absorption pour le toluène n'a pas été appliqué car l'objectif de cette étude est de seulement quantifier la diminution d'activité du catalyseur dans la présence de toluène pour ultérieurement pouvoir comparer aux résultats obtenus dans le réacteur "filaire". Par conséquence, pour la réaction d'hydrogénation de l'alpha - méthyl styrène en présence de toluène on a choisi d'ajouter un facteur correctif qui dépend de la teneur en toluène dans le liquide et donc, l'activité du catalyseur devient :

$$a_c = a_c^{\text{sans toluène}} - 0.018 \%TOL \quad \text{Équation V.9}$$

Le coefficient présenté dans l'Équation V.9 (0.018) a été obtenu par régression linéaire des activités mesurées avec 0, 40, 60 et 80 % de toluène dans le liquide, à 7 °C et 1.5 bar.

Cette relation pour prédire l'activité intrinsèque du catalyseur pour la réaction d'hydrogénation de l'alpha - méthyl styrène en présence de toluène, a été obtenue pour des pressions d'hydrogène (autour de 1.5 bar) et températures faibles (d'environ 7°C). Malgré le très peu nombre de données expérimentales et de conditions opératoires dans lesquelles la loi cinétique a été établie, celle-ci sera utilisée comme référence pour la validation du concept de réacteur "filaire".

V.2. Validation du réacteur "filaire" comme outil de mesure cinétique

Afin de valider l'utilisation du réacteur "filaire" comme outil de mesure cinétique, le réacteur a été mis en œuvre avec une réaction catalytique rapide. Le catalyseur utilisé est celui caractérisé au paragraphe V.1.

V.2.1 Description des essais

Le protocole expérimental de ces tests catalytiques est le même que celui appliqué dans l'étude du transfert de matière global (*cf.* Chapitre IV.2) ainsi que le catalyseur utilisé. Le diamètre des particules varie entre 2.83 et 3.15 mm et la masse totale de catalyseur est d'environ 2.5 g. Le catalyseur a été dilué par secteurs (*cf.* Chapitre IV.2) et est distribué dans les différents modules de la manière suivante : $L_{M2} = L_{M5} = 0.2$ m / $L_{M3} = L_{M4} = 0.1$ m. Le solvant utilisé est le cyclohexane.

Tableau V-3 : Conditions opératoires des essais réalisés dans le réacteur "filaire" pour l'étape de validation.

Charge		P (bar)	T (°C)	u_{Ls} (mm/s)	u_{Gs} (mm/s)	
% alpha – méthyl styrène	% toluène					
10 % (m/m)	80 % (m/m)	10	30	16.7	169	
10 % (m/m)			20			
10 % (m/m)	0 % (m/m)		30	17.5	162	
			21			
			14			
			30	3.2		68.3
			22			
			13			

L'énergie d'activation apparente a été calculée à partir des données expérimentales obtenues entre 13 et 30 °C, avec et sans toluène. Les valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau V-4.

Tableau V-4 : Énergie d'activation apparente entre 13 °C et 30 °C, dans les essais en réaction d'hydrogénation de l'alpha – méthyl styrène avec et sans la présence de toluène.

Charge		T (°C)	E _{a app} (kJ/mol)
% alpha – méthyl styrène	% toluène		
10 % (m/m)	80 % (m/m)	20 – 30	37.4
10 % (m/m)	0 % (m/m)	13 – 20	22.1
		20 – 30	11.6

Comme cela a été déjà détaillé dans le chapitre IV.2, si le réacteur fonctionne en régime limité uniquement par les transferts de matière externes, l'énergie d'activation apparente doit être d'environ 7 à 8 kJ/mol. D'après les valeurs présentées dans le Tableau V-4, on observe que, pour les essais où le toluène n'a pas été utilisé, la valeur de l'énergie d'activation apparente, entre 20 °C et 30 °C, est assez proche des 8 kJ/mol, ce qui indique que dans ces essais le réacteur a été opéré dans un régime où les transferts contrôlent presque totalement l'opération du réacteur. Ce résultat n'est pas surprenant puisque l'on est dans des conditions très proches des conditions retenues pour lesquelles la vitesse de réaction intrinsèque est considérée comme infiniment plus rapide que les vitesses de transfert (*cf.* chapitre IV). En revanche, entre 13 et 20 °C, la réaction est plus lente et l'énergie d'activation apparente augmente, ce qui implique une diminution de l'impact des transferts de matière externes sur l'opération du réacteur. Dans les essais réalisés en présence de toluène, entre 20 et 30 °C, l'énergie d'activation est beaucoup plus élevée car, qualitativement, la vitesse intrinsèque ne peut plus être considérée comme très élevée.

Les essais effectués à des températures en dessous de 20°C, sans toluène et ceux réalisés en présence de toluène seront utilisés pour valider le fonctionnement du réacteur. Ces essais correspondent en effet à des réactions rapides mais plus infiniment rapide.

V.2.2 Exploitation des données expérimentales

V.2.2.1 Comparaison entre les conversions mesurées et celles prédites

Pour interpréter les valeurs de conversion de l'alpha – méthyl styrène mesurées avec le réacteur "filaire", le bilan de matière réalisé de l'alpha – méthyl styrène dans le liquide (*cf.* Chapitre IV.2) est écrit (Équation V.10) :

$$C_{AMS}(z) = C_{AMS,0} - \frac{C_{H_2}^*}{u_{Ls}} \frac{1}{\frac{1}{K_L a} + \frac{1}{k}} \cdot z \quad \text{Équation V.10}$$

Dans l'Équation V.10, la constante cinétique, k , correspond à la constante de vitesse de la réaction (Équation V.11). Le coefficient $K_L a$ est déterminé à partir de la corrélation développée dans le chapitre IV.2 (Équation V.12).

$$k = \eta \cdot \left(\frac{a_c}{C_{H_2}^s} \right) \cdot \% Pd \cdot \rho_p \quad \text{Équation V.11}$$

$$Sh = \frac{K_L a d_p^2}{D_m} = 21 Re_L^{1/3} Re_G^{3/25} \quad \text{Équation V.12}$$

Le facteur d'efficacité, η , utilisé pour calculer la constante de vitesse de la réaction, est calculé à partir du module de Thiele, ϕ , et de l'Équation V.13.

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right) \quad \text{où} \quad \phi = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{a_c \cdot \% Pd \cdot \rho_p}{C_{H_2}^s D_{eff}}} \quad \text{Équation V.13}$$

Cette équation est valable pour une imprégnation à cœur du catalyseur. Pour pouvoir l'appliquer à un catalyseur imprégné en croûte, on a, d'abord, calculé le pourcentage de palladium dans le volume actif du grain (1.8 % m/m). Ensuite, on a supposé que le catalyseur était imprégné de manière homogène dans tout le grain avec la même densité de palladium que celle dans la croûte du catalyseur (i.e., 1.8% massique) et on a vérifié, à partir des valeurs du facteur d'efficacité, que le volume actif du grain était bien inférieur au volume de la particule, ce qui indique que la réaction a lieu dans une couche extérieure du grain.

Si k est connue, il est possible d'utiliser les valeurs de la concentration d'alpha – méthyl styrène à l'entrée du réacteur et à la sortie des différentes modules pour calculer la conversion de ce composé et de la comparer à celle obtenue expérimentalement. Inversement, il est également possible d'utiliser les valeurs expérimentales de conversion et la corrélation du $K_L a$ pour en déduire la constante cinétique k de la réaction modèle. Les valeurs calculées de k seront ensuite à comparer à celles correspondant à l'intégration dans le grain de la loi cinétique de la réaction obtenue dans le paragraphe précédent. Les données expérimentales ont été obtenues avec la réaction d'hydrogénation d'alpha – méthyl styrène en présence de toluène. Quelques essais ont été aussi réalisés sans toluène à température modérée. Les conditions opératoires des essais réalisés pour cette validation sont résumées dans le Tableau V-3.

Dans la Figure V-14 est présenté le diagramme de parité entre les valeurs de conversion d'alpha – méthyl styrène calculées et celles obtenues expérimentalement.

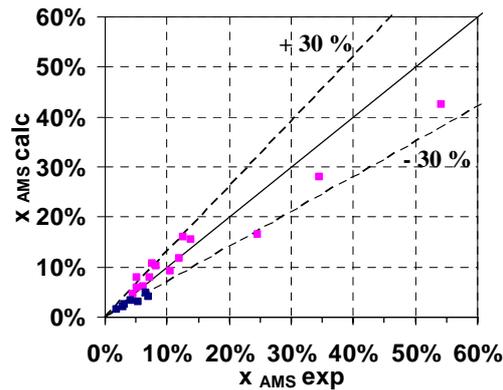


Figure V-14 : Conversion d'alpha – méthyl styrène calculée à l'aide de la loi cinétique et de la corrélation pour le coefficient $K_L a$ appliquée à la réaction d'hydrogénation d'alpha – méthyl styrène avec (■) et sans (■) la présence de toluène et dans les conditions opératoires présentées dans le Tableau V-3.

L'accord entre les données expérimentales et celles calculées est relativement bon avec un écart moyen de 19 % et 26 % pour les essais sans et avec toluène, respectivement, ce qui implique que l'on peut utiliser la corrélation du coefficient de transfert de matière globale obtenue dans le chapitre précédent et la loi cinétique déterminée dans le réacteur batch pour prédire les performances du réacteur "filaire" avec la réaction modèle retenue. L'écart le plus important, entre les résultats expérimentaux et ceux calculés, est observé avec les essais en présence de toluène, ce qui peut être associé à l'incertitude de l'estimation du paramètre k en utilisant la loi cinétique (Équation V.9). En effet deux types d'erreurs sont à considérer :

- la loi cinétique a été obtenue dans des conditions opératoires différentes de celles des tests catalytiques réalisés dans le réacteur "filaire", ce qui indique qu'un modèle cinétique plus détaillé serait nécessaire afin de re-calculer la constante cinétique k ;
- le calcul du facteur d'efficacité suppose une concentration en palladium homogène dans la croûte active. Comme a été déjà cité, la concentration en palladium augmente depuis la surface du grain jusqu'à atteindre un maximum et décroît ensuite jusqu'à l'extrémité de la croûte de dépôt. Il est de ce fait possible que le coefficient k calculé à partir de mesures sur des tests en grain soit surestimé.

V.2.2.2 Estimation de l'impact des limitations externes aux transferts de matière sur l'opération du réacteur

Il a été vérifié si, dans les essais entre 20 et 30°C en présence de toluène et entre 13 et 20 °C sans toluène, l'opération du réacteur est limitée uniquement par la cinétique de la réaction et par les transferts de matière internes ou si les transferts externes ont encore une influence non négligeable.

Cette vérification a été réalisée en calculant la vitesse apparente de la réaction à partir des conversions mesurées (à l'aide de l'Équation V.14) et en comparant les valeurs obtenues à celles déterminées à

partir de l'Équation V.15, qui correspond à la vitesse de la réaction obtenue quand le réacteur opère en régime de limitations par le transfert interne seulement.

$$r_{app} (\text{mol.s}^{-1}) = x_{AMS} C_{AMS,i} Q_L \quad \text{Équation V.14}$$

$$r_{app} (\text{mol.s}^{-1}) = \eta \cdot a_c (\text{mol.s}^{-1} \cdot \text{g}_{Pd}^{-1}) \cdot \% Pd \cdot \rho_p V_{cata} \quad \text{Équation V.15}$$

Dans l'Équation V.15 l'activité du catalyseur, a_c , est calculée par l'Équation V.8 et/ou Équation V.9 selon la présence ou pas de toluène dans le milieu réactionnel. Le calcul du facteur d'efficacité, η , et les hypothèses qui sous-tendent ce calcul ont été déjà décrites dans le paragraphe V.2.2.1 (Équation V.13). Les vitesses apparentes de la réaction obtenues à partir de l'Équation V.14 et de l'Équation V.15 sont présentées dans le Tableau V-5.

Tableau V-5 : Vitesses apparentes de la réaction calculées à partir de l'Équation V.14 et de l'Équation V.15, pour les essais en réaction d'hydrogénation de l'alpha – méthyl styrène avec et sans la présence de toluène.

Charge		T (°C)	r_{app} expérimental (mol.s ⁻¹) (Équation V.14)	r_{app} régime chimique avec limitations internes (mol.s ⁻¹) (Équation V.15)
% alpha – méthyl styrène	% toluène			
10 % (m/m)	80 % (m/m)	20 – 30	$3.4 \times 10^{-6} - 2.2 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-5} - 4.7 \times 10^{-5}$
10 % (m/m)	0 % (m/m)	13 – 20	$8.0 \times 10^{-6} - 2.3 \times 10^{-5}$	$6.5 \times 10^{-4} - 8.8 \times 10^{-4}$

D'après les valeurs calculées, on observe que dans les essais sans toluène, même si l'énergie d'activation augmente quand la température diminue, entre 13 et 20 °C, la différence entre la vitesse apparente de la réaction expérimentale et celle correspondant au régime chimique reste encore importante. Les transferts de matière externes ont encore un impact significatif sur l'opération du réacteur.

Par contre, dans les essais en présence de toluène, les valeurs de vitesse apparente de la réaction calculées à partir des données expérimentales de conversion de l'alpha – méthyl styrène sont du même ordre de grandeur de ceux déterminées pour le régime chimique. L'influence des transferts externes apparaît donc faible. Compte tenu des incertitudes liées à l'estimation de la loi cinétique par intégration dans la croûte du catalyseur (voir ci-dessus), on peut considérer que l'écart observé est dû à une mauvaise estimation de la cinétique de grain.

V.2.2.3 Utilisation du réacteur filaire comme outil de mesure cinétique

Finalement, pour valider le concept de réacteur "filaire" comme outil de mesure de lois cinétiques, les constantes du modèle cinétique de la réaction ont été déterminées à partir des données expérimentales de conversion de l'alpha – méthyl styrène et comparées à celles obtenues à partir de la loi cinétique intrinsèque (Tableau V-6).

Tableau V-6 : Constantes cinétiques de la réaction d'hydrogénation de l'alpha – méthyl styrène en présence de toluène calculées à partir de la loi cinétique proposée ($k_{\text{loi cinétique}}$) et des données expérimentales de conversion et de la corrélation de $K_L a$ développée dans ce travail de thèse ($k_{\text{expérimental}}$)

Charge		T (°C)	$k_{\text{expérimental}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{loi cinétique}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
% alpha – méthyl styrène	% toluène			
10 % (m/m)	80 % (m/m)	30	0.80	1.06
		20	0.48	0.66

Les valeurs de la constante cinétique calculées à partir des données expérimentales, obtenues dans le réacteur "filaire", sont proches des valeurs estimées à partir des données obtenues en réacteur batch pour cette réaction rapide, que l'impact du transfert externe soit élevé ou faible.

Les valeurs sont cependant inférieures d'environ 25 % à celles obtenues en utilisant la loi cinétique de la réaction modèle et le facteur d'efficacité du grain. Comme expliqué ci-dessus, cet écart peut être lié au fait que pour des raisons de simplification, dans le calcul de la constante $k_{\text{loi cinétique}}$, on fait l'hypothèse que le métal est déposé de manière homogène dans l'épaisseur active du catalyseur. En effet, un gradient de la concentration de métal dans le grain est observé. Malgré ces différences, les valeurs des constantes cinétiques présentées dans le Tableau V-6 sont assez proches, ce qui implique que l'outil de mesure cinétique et la corrélation du coefficient de transfert de matière globale obtenue dans le chapitre précédent permettent de retrouver la cinétique lorsqu'elle la réaction est très rapide.

V.3. Comparaison du réacteur "filaire" au réacteur agité avec panier

Dans la dernière partie du travail de thèse, les performances du réacteur "filaire" ont été comparées à celles d'un réacteur agité avec panier catalytique pour le même système réactif modèle : l'hydrogénation de l'alpha – méthyl styrène avec et sans toluène. Ce type de réacteur est, en effet, très largement utilisé pour des études cinétiques sur des catalyseurs en grain, comme alternative aux réacteurs conventionnels à lit fixe.

V.3.1 Tests catalytiques dans un réacteur agité avec panier

De manière à optimiser la vitesse d'agitation et le volume de liquide dans le réacteur pour lesquelles un bon mélange du liquide et un coefficient maximal de transfert de matière gaz/liquide sont observés, une étude sur les distributions des temps de séjour et sur le transfert de matière gaz/liquide a été réalisée avant les tests catalytiques en réaction modèle. Ces études seront présentées dans ce paragraphe ainsi que les résultats des tests catalytiques effectués.

V.3.1.1 Outil expérimental

Le réacteur utilisé pour cette étude est un réacteur Top Industrie en acier inoxydable de volume de cuve de 300 mL. Ce réacteur est équipé d'une turbine auto-aspirante qui permet la production des bulles de gaz dans le liquide et qui force le passage du liquide à travers le panier vers les parois du réacteur (Figure V-15 – a). Le catalyseur en grain a été déposé dans un panier catalytique. Deux géométries de panier différentes ont été testées afin de vérifier la sensibilité des performances de ce type de réacteur à la configuration du panier.

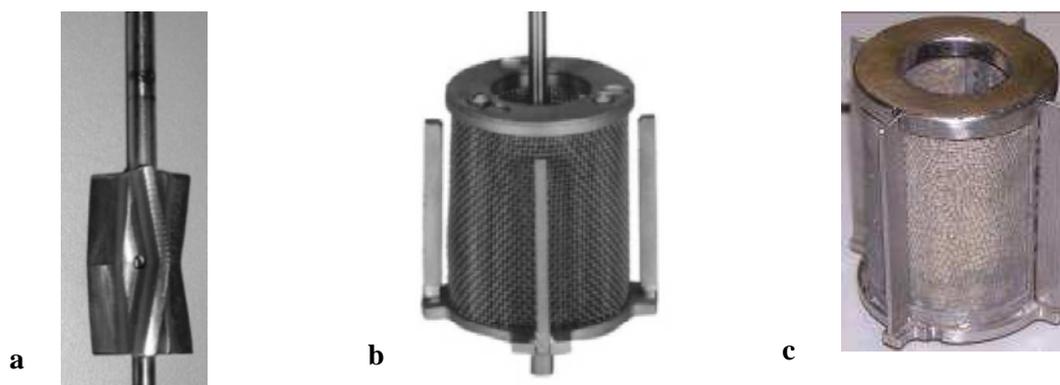


Figure V-15 : Turbine (a) et paniers (b et c) utilisés dans le réacteur agité.

Le panier présenté dans la Figure V-15 – b a été conçu par Parr Instruments. Ce panier a quatre contre – pales à l'extérieur et une maille de grille plus large que celle du panier présenté dans la Figure V-15 – c qui est fabriqué par Top Industrie. Ce dernier est plus haut et a des contre – pales de géométrie différente. Les dimensions des paniers et du réacteur sont résumées dans le Tableau V-7.

Tableau V-7 : Dimensions caractéristiques du réacteur et des deux paniers catalytiques utilisés dans cette étude.

Dimensions	Réacteur (Cuve)	Panier A (Figure V-15 – b)	Panier B (Figure V-15 – c)
Hauteur (mm)	100.0	51.6	61.0
Diamètre interne (mm)	61.9	30.4	26.0
Diamètre externe (mm)	-	45.5	40.2
Volume maximal du lit catalytique (mL)	300	~ 46	~ 45

Le montage expérimental est identique à celui utilisé dans l'étude cinétique (*cf.* § V.1.1) sauf le réacteur et l'agitateur qui viennent d'être décrits. Le réacteur est utilisé en mode semi-batch (réacteur fermé sur la phase liquide et ouvert en entrée sur la phase gaz), sauf dans la détermination des distributions des temps de séjour où le réacteur est ouvert en entrée et en sortie sur les deux fluides liquide et gaz.

V.3.1.2 Détermination des distributions des temps de séjour

L'objectif de cette étude est seulement de vérifier si le réacteur présente des zones stagnantes de liquide, des court circuits ou d'autres problèmes similaires. Pour cette vérification, les distributions des temps de séjour ont été mesurées dans un système eau/air avec un traceur coloré (colorant alimentaire dissous dans l'eau). Le réacteur a été opéré en continu, à la pression atmosphérique et à la température ambiante. Le panier utilisé possède la grille la plus resserrée (panier B) car c'est dans cette géométrie que le liquide peut avoir plus de difficulté à traverser le panier. Le panier a été rempli avec des billes de verre dont le diamètre moyen est égal à 3.0 mm, similaire à celui des particules de catalyseur qui seront utilisées dans les essais en réaction modèle.

L'eau distillée est alimentée au réacteur à l'aide d'une pompe HPLC et le traceur est injecté sous la forme d'un pulse, à l'entrée du réacteur. Sa concentration dans l'eau à la sortie du réacteur est mesurée, en ligne, avec un détecteur U.V. (*cf.* Annexe D.2). Les distributions des temps de séjour ont été mesurées pour différents débits de liquide, vitesses d'agitation et hauteurs de liquide (Tableau V-8).

Tableau V-8 : Gamme des paramètres d'étude pour les mesures des distributions des temps de séjour.

Débits de liquide (L/h)	0.2 – 0.6
Vitesse d'agitation (rpm)	1200 et 1500
Ratio entre la hauteur de liquide et la hauteur du panier (H_L/H_P)	0.5 et 1

Dans la Figure V-16 est présenté une des distributions des temps de séjour (D.T.S.) obtenues avec le panier B. D'autres exemples de D.T.S. sont présentés dans l'Annexe D.2.

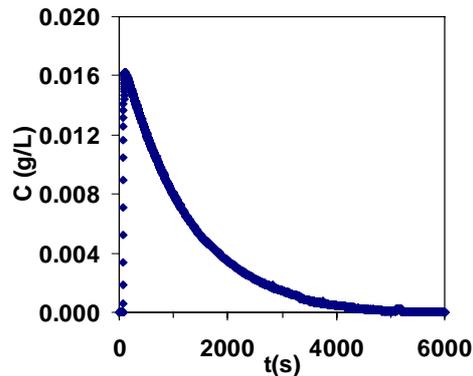


Figure V-16 : Distribution des temps de séjour obtenue dans le réacteur agité avec le panier B. $N = 1500$ rpm / $Q_L = 0.4$ L/h / $H_L/H_P = 0.5$.

D'après l'analyse visuelle des distributions des temps de séjour, on n'observe pas des problèmes de recirculation interne et les courbes de réponse ont la forme attendue.

Afin de vérifier l'existence des zones stagnantes ou mal agitées dans le réacteur, le temps moyen de séjour dans chaque essai a été déterminé, à partir des données des distributions des temps de séjour et en utilisant l'équation suivante :

$$\bar{t}_{\text{exp}} = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad \text{où} \quad E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad \text{Équation V.16}$$

Le temps de séjour déterminé par l'Équation V.16 a été ensuite comparé au temps moyen de séjour attendu, qui est calculé à partir du débit et du volume de liquide (Équation V.17).

$$\bar{t}_{\text{attendu}} = \frac{V_L}{Q_L} \quad \text{Équation V.17}$$

Dans tous les essais réalisés à une vitesse d'agitation de 1500 rpm, le temps moyen de séjour obtenu à partir des D.T.S. est identique à celui calculé par l'Équation V.17 ce qui montre qu'à cette vitesse, le réacteur se comporte comme un réacteur parfaitement agité. Par contre, à une vitesse d'agitation de 1200 rpm, le temps de séjour moyen attendu (Équation V.17) est plus faible que celui déterminé à partir des D.T.S. (Équation V.16). Ce résultat indique qu'à cette vitesse d'agitation, il y a des zones où le liquide n'est pas bien mélangé, ce qui peut provoquer la rétention d'une partie du traceur pendant une période de temps supérieure à celle attendue.

En conclusion, à une vitesse d'agitation égale à 1500 rpm, le réacteur se comporte comme un réacteur parfaitement agité sur le liquide, indépendamment de la hauteur de liquide et du débit de liquide (dans les gammes présentées dans le Tableau V-8).

V.3.1.3 Caractérisation du transfert de matière gaz/liquide

Afin de réaliser les tests catalytiques dans des conditions les plus favorables possibles à l'opération en régime chimique, une brève étude sur le transfert de matière gaz/liquide a été réalisée. L'objectif de cette étude est de définir la vitesse d'agitation et la hauteur de liquide auxquels le coefficient de transfert de matière gaz/liquide, $k_L a$, est maximal. Bien que la valeur de ce coefficient puisse aussi dépendre de la géométrie du panier, nous n'avons réalisé l'étude que sur un seul des deux paniers (A) en raison de la multiplication des expériences à réaliser.

Le coefficient $k_L a$ a été mesuré par absorption physique de l'hydrogène dans le cyclohexane (solvant). La méthodologie appliquée pour ces mesures est la même que celle décrite dans le paragraphe V.1.4 pour le réacteur à cuve agité sans panier. Le coefficient de transfert de matière gaz/liquide a été mesuré à des vitesses d'agitation entre 1200 et 1800 rpm et des ratios hauteur de liquide sur hauteur du panier entre 63 % et 88 %, ce qui correspond à des ratios volume de liquide sur volume du réacteur entre 34 % et 48 %. Le panier a été rempli avec des billes de verre de 3.0 mm de diamètre, comme dans l'étude des distributions des temps de séjour.

Les valeurs des coefficients de transfert de matière gaz/liquide obtenues dans cette étude sont présentées dans la figure V-17. L'erreur expérimentale associée à chaque mesure a été déterminée en répétant deux à trois fois la mesure. Elle varie entre 3 % et 28 %.

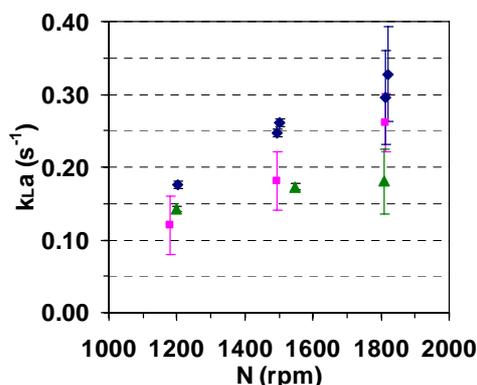


Figure V-17 : Coefficients de transfert de matière obtenus pour le système H_2 /cyclohexane en fonction de la vitesse d'agitation, à différents ratios entre la hauteur de liquide et la hauteur totale du panier, H_L/H_P : ▲ 63 %; ◆ 77 %; ■ 88 %.

Le coefficient de transfert de matière gaz/liquide augmente avec la vitesse d'agitation, ce qui a été aussi observé dans la littérature ^[10, 11] et dans l'étude du transfert de matière gaz/liquide réalisée dans le réacteur batch sans panier présentée dans le paragraphe V.1.4. Si on compare les coefficients $k_L a$ obtenus dans des réacteurs identiques avec et sans panier, on observe un effet néfaste de la présence du

panier sur le transfert de matière gaz/liquide. Ceci peut être expliqué en considérant que dans les réacteurs à panier, une large partie du liquide est localisée dans des zones moins agitées (intérieur du panier entre les particules et partie extérieure du panier proche des parois du réacteur). Il est probable que ces zones soient moins bien mélangées et présentent une moins bonne circulation des fluides que dans la cuve sans panier.

La valeur la plus élevée du coefficient de transfert de matière gaz/liquide (environ $0,35 \text{ s}^{-1}$) a été obtenue à une vitesse d'agitation de 1800 rpm et à une hauteur de liquide équivalente à 77 % de la hauteur total du panier. Ces conditions ont donc, été retenues pour les tests catalytiques avec la réaction modèle. Ces conclusions obtenues avec le panier A seront aussi appliquées pour le panier B.

V.3.1.4 Protocole et conditions opératoires des tests catalytiques

Les tests catalytiques ont été réalisés avec les deux paniers présentés dans la Figure V-15. Le catalyseur introduit dans les paniers est le même que celui utilisé dans les tests avec le réacteur "filaire" (Pt/Al₂O₃). La masse totale de catalyseur introduite à chaque test est d'environ 2.5 g. Comme le volume de catalyseur est très inférieur au volume total du panier, le remplissage du volume vide est réalisé avec un tamis moléculaire (zéolithe A) qui assure aussi une fonction de séchage du milieu liquide. Le lit catalytique se présente donc comme une tranche annulaire dans le panier (Figure V-18).

Le remplissage du panier est un point très important dans les tests réalisés dans ce type de réacteur car, comme le lit est dilué, la performance peut être très sensible à la manière dont le panier est rempli. Comme l'objectif du présent travail n'est pas de réaliser une étude complète sur ce réacteur, un protocole de chargement a été retenu et tous les essais ont été réalisés de manière identique. D'abord une couche de tamis moléculaire (zéolithe A) sur une hauteur d'environ 7 mm a été introduite dans le panier. Ensuite, le catalyseur est mis en place et le reste de la hauteur disponible dans le panier est remplie avec du tamis moléculaire (Figure V-18).

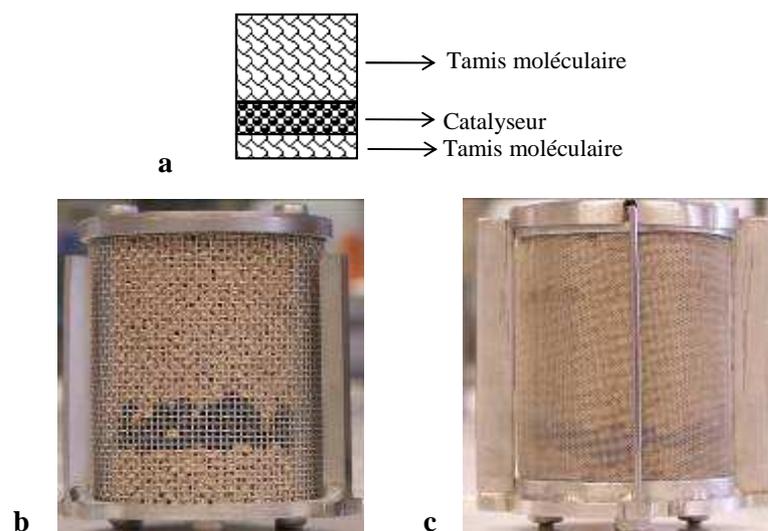


Figure V-18 : Schéma (a) et photos du remplissage des paniers A (b) et B (c).

Après le remplissage du panier, celui-ci est introduit dans le réacteur et est réactivé *in-situ*. Cette réactivation est réalisée sous un balayage d'hydrogène à 150 °C et à la pression atmosphérique. Ensuite, le solvant est injecté dans le réacteur par l'ampoule de coulée et le réacteur est mis sous pression d'hydrogène (10 bar) et à la température du test. Une fois que le réacteur est dans les conditions de pression et de température souhaitées, l'alpha – méthyl styrène (sans eau) est injecté dans le réacteur au moyen d'une ampoule de coulée pressurisée et le test commence. Pendant chaque essai, la diminution de la pression d'hydrogène dans la réserve est enregistrée en fonction du temps, ce qui permet le calcul de la conversion d'alpha – méthyl styrène. À la fin de l'essai, un échantillon de la phase liquide est analysé pour vérifier le bilan matière et pour confirmer l'inexistence des réactions secondaires, comme par exemple, l'hydrogénation du toluène.

Les conditions opératoires des tests catalytiques ont été choisies de manière à reproduire celles des tests réalisés dans le réacteur "filaire (Tableau V-9) et elles sont résumées dans le Tableau V-9.

Tableau V-9 : Conditions opératoires des tests catalytiques réalisés dans le réacteur agité avec panier.

Test n°	% Alpha – méthyl styrène dans le liquide (massique)	% Toluène dans le liquide (massique)	T (°C)	Panier
1	10 %	80 %	30	B
2	10 %	0 %	30	A
3			30	B
4			20	B
5			9	B

V.3.1.5 Résultats expérimentaux des tests catalytiques

Les résultats expérimentaux des tests catalytiques réalisés dans le réacteur agité avec et sans la présence de toluène sont présentés dans la Figure V-19.

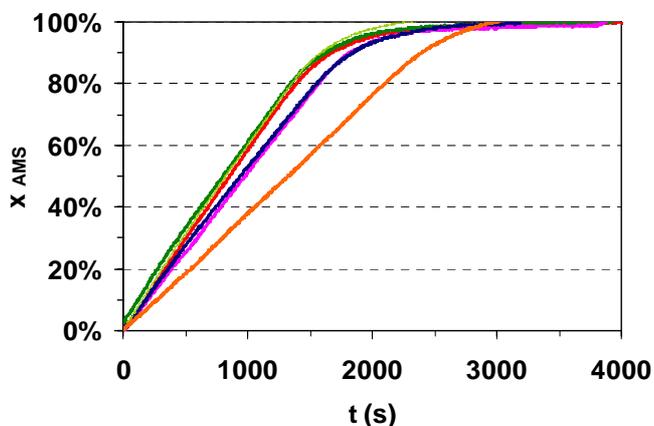


Figure V-19 : Conversion d'alpha – méthyl styrène en fonction du temps d'opération dans les tests 1 (rose), 2 (rouge), 3 (verts), 4 (bleu) et 5 (orange). Les conditions opératoires sont présentées dans le Tableau V-9.

Lors de la comparaison des résultats des tests 1 et 3 (courbes verte et rose, respectivement), on observe que, dans l'essai où le toluène est présent, la vitesse de la réaction est plus faible, comme attendu.

A partir des résultats des essais réalisés à différentes températures (tests 3, 4 et 5 à 30, 20 et 9 °C respectivement – courbes verts, bleu et orange respectivement), il est possible de calculer l'énergie d'activation apparente qui est d'environ 17 kJ/mol (pour des températures entre 20 et 30 °C). Ce résultat indique que, comme dans le réacteur "filaire", dans l'absence de toluène, même à faible température, l'opération du réacteur agité avec le panier B est contrôlée par les phénomènes de transfert de matière externes et par la cinétique de la réaction.

Une autre manière pour identifier le régime d'opération du réacteur est de comparer la vitesse apparente obtenue à partir des données expérimentales, à celle obtenue à partir de la loi cinétique et du facteur d'efficacité (Équation V.15) qui correspondrait à une réaction contrôlée par les limitations internes aux grains. Dans les essais réalisés sans toluène, entre 9 et 30 °C, la vitesse apparente de la réaction varie entre 3.5×10^{-5} et 5.3×10^{-5} mol/s, ce qui est très largement inférieur à la vitesse apparente en régime de limitations internes laquelle varie entre 1.1×10^{-3} et 2.6×10^{-3} mol/s. Ce résultat confirme que, la performance du réacteur agité avec les deux paniers n'est pas seulement contrôlée par les phénomènes de transfert de matière internes mais aussi par les transferts de matière externes (k_{LS} et k_{La}).

En ce qui concerne l'effet du type de panier utilisé, on observe que la vitesse de la réaction dans le panier B (avec la grille plus resserrée) est identique à celle mesurée dans le panier A (tests 2 et 3 ; courbes rouge et verte, respectivement). Donc, il semblerait qu'à 30°C, le type de panier utilisé n'ait pas d'impact sur la vitesse de la réaction, ce qui indique que les transferts de matière externes doivent être du même ordre de grandeur dans les deux paniers.

V.3.2 Comparaison des performances : réacteur "filaire" vs réacteur agité avec panier catalytique

Finalement, dans ce paragraphe, les performances catalytiques obtenues en réaction d'hydrogénation de l'alpha – méthyl styrène (avec et sans la présence de toluène) sur le réacteur "filaire" sont comparées à celles mesurées dans le réacteur agité avec les deux paniers. Le critère de comparaison est la valeur de la conversion en AMS pour un temps de contact donné. Nous utiliserons la vitesse volumique horaire (VVH) qui est l'inverse de ce temps et qui est calculée à partir de l'Équation V.18.

En réacteur ouvert ("filaire")
$$VVH = \frac{Q_L}{V_{catalyseur}}$$
 Équation V.18

En réacteur fermé (avec panier)
$$VVH = \frac{V_L}{V_{catalyseur}} \frac{1}{t}$$

Dans l'Équation V.18, Q_L est le débit de liquide, V_L est le volume de liquide et t est le temps requis pour atteindre la conversion visée.

Les résultats expérimentaux obtenus, à 20 et 30 °C, dans les deux réacteurs sont présentés dans la Figure V-20 – a et b, respectivement.

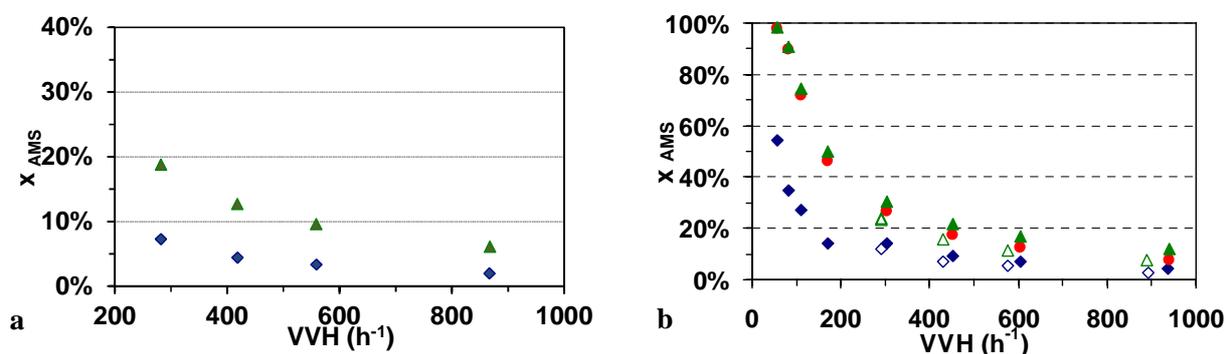


Figure V-20 : Conversion d'alpha – méthyl styrène en fonction de la vitesse volumique horaire (VVH) dans le réacteur "filaire" (◆ et ◇) et dans le réacteur agité avec le panier A (●) et B (▲ et △) pour les essais réalisés à 20 °C (a) et 30 °C (b). Symboles pleins – 0 % toluène ; Symboles vides – 80 % (m/m) toluène dans le liquide.

Dans les essais réalisés à 20 et 30°C, la performance du réacteur agité avec panier est supérieure à celle du réacteur "filaire", ce qui indique que, dans les conditions de fonctionnement choisies, les limitations aux transferts de matière externes sont plus faibles dans le cas du réacteur agité avec panier. Les écarts sont cependant faibles pour les essais en présence de toluène à 30 °C pour lesquels la vitesse intrinsèque de réaction est moins élevée et qui se rapprochent donc du régime de la cinétique de grain.

En conclusion, ces deux réacteurs fonctionnent en régime fortement contrôlé par les transferts de matière externes, avec une limitation moins forte pour le réacteur à panier. Ce réacteur agité avec panier a été conçu pour avoir un fonctionnement optimal (géométrie du panier et de l'agitateur, hauteur du liquide etc...). Cependant, cette légère supériorité du réacteur à panier est gommée par l'obligation, pour cette réaction d'étude très rapide et dans les conditions opératoires testées, d'utiliser un modèle de description du transfert afin d'accéder à la cinétique de grain.

Pour les réacteurs à panier, les modèles de transfert externes (corrélations) sont généralement peu fiables en raison de la sensibilité au remplissage du panier (compacité du lit), à la hauteur de liquide, au type d'agitateur et de panier et de la position où le lit catalytique est introduit dans le panier.^[0]. De plus, la vitesse superficielle du liquide à l'intérieur du lit, qui conditionne fortement le transfert liquide-solide, n'est pas accessible. Un changement des propriétés du liquide (viscosité) aura donc un impact important sur le régime de fonctionnement. On peut donc conclure que le réacteur à panier ne conviendra que dans le cas de réactions intrinsèquement peu rapides et donc en absence de limitations par les transferts externes. Par contre, le travail de modélisation des transferts externes réalisé sur le réacteur "filaire" permet de déterminer des cinétiques de grain.

Dans le réacteur "filaire", le remplissage du lit et son positionnement est reproductible et ne dépend pas de l'opérateur. De plus, les fluides sont forcés à travers le lit de particules alignées qui se trouvent donc, en moyenne, toujours en contact avec le même écoulement gaz/liquide indépendamment du type de fluides utilisé. Les corrélations établies sont donc plus robustes.

Un autre point très important qui découle de ces remarques est l'extrapolation des résultats de conversion et de sélectivité au réacteur à lit fixe industriel. Pour un même catalyseur en grain, cette extrapolation est immédiate avec le réacteur "filaire", en utilisant comme critère d'extrapolation le nombre de Reynolds liquide. Par contre, l'extrapolation est fastidieuse et souvent impossible dans le cas du réacteur agité avec panier, car le nombre de Reynolds dans le lit catalytique est inconnu. Il faut donc déterminer les lois cinétiques en régime chimique, pour la réaction principale et les réactions secondaires, puis les intégrer au modèle du réacteur industriel (si un tel modèle est disponible) afin de prédire les conversions et sélectivités. Cette dernière méthode, souvent qualifiée de Voie Royale, est

Chapitre V. VALIDATION DU CONCEPT DE RÉACTEUR "FILAIRE"

certainement la plus robuste, mais réclame un investissement humain important qui n'est généralement pas suivi pour des raisons économiques.

Dans le Tableau V-10 sont résumés les principaux points de comparaison entre le réacteur agité avec panier et le réacteur "filaire".

Tableau V-10 : Comparaison entre le réacteur agité avec panier et le réacteur "filaire".

	Réacteur agité avec panier	Réacteur "filaire"
Chargement	Sans dilution (lit compacté) – Ok (rare) Avec dilution : - très difficilement reproductible - performances sensibles à la position du lit catalytique	Reproductible
Coefficients de transfert de matière	Élevé si le réacteur est bien conçu et opéré ($k_L a$ entre 0.15 et 0.35 s ⁻¹)	Élevé ($K_L a$ entre 0.10 et 0.35 s ⁻¹)
Sensibilité à l'opérateur	Élevée pour des réactions rapides (chargement et opération du réacteur)	Non
Utilisation des fluides visqueux	Plus de difficulté des fluides à traverser le panier	Pas de changement de l'hydrodynamique
Vitesses superficielles	Profils de vitesses pas maîtrisés	Connues
Conversions et Sélectivités	Non représentatives de celles observées dans le réacteur industriel (si opération en mode ouvert)	Identiques à celles observées dans le réacteur industriel si le réacteur est dans le régime cinétique
Extrapolation au réacteur à lit fixe industriel	Besoin d'un modèle pour extrapoler au lit fixe, ce qui requiert de déterminer les lois cinétiques de toutes les réactions	Directe si le réacteur est dans le régime cinétique : les résultats obtenus en unité pilote sont identiques à ceux des unités industrielles à iso-conditions opératoires.

V.4. Conclusions

Les objectifs de ce chapitre étaient :

- de valider le concept de réacteur "filare" en mettant en œuvre une réaction rapide
- de comparer les performances obtenues dans le réacteur "filare" à celles mesurées dans un réacteur du type cuve agitée avec panier catalytique.

La réaction retenue est la d'hydrogénation de l'alpha – méthyl styrène avec et sans toluène à basse température.

La loi cinétique de la réaction modèle choisie a été déterminée à partir d'essais réalisées dans un réacteur de type cuve agitée fermée avec du catalyseur industriel broyé en poudre. L'utilisation combinée de ce modèle cinétique intégré à l'échelle d'un grain de catalyseur industriel et de la corrélation du coefficient de transfert globale développée dans le chapitre IV a permis de retrouver les conversions mesurées expérimentalement sur le réacteur "filare". A l'inverse, en utilisant les conversions mesurées et la loi du coefficient $K_L a$ proposée, ce réacteur permet de retrouver les paramètres cinétiques à l'échelle du grain pour des réactions rapides. Ce réacteur permet donc la détermination de paramètre de cinétiques de grain pour des catalyseurs formulés.

Ensuite la comparaison entre le réacteur "filare" et le réacteur agité avec panier a été réalisée. Les tests catalytiques effectués dans ces deux réacteurs, sur la même réaction modèle, ont montré que les transferts de matière externes avaient un impact important dans l'opération des deux réacteurs pour les réactions très rapides testées. Néanmoins, en utilisant le toluène dans le milieu réactionnel, les réacteurs fonctionnent dans un régime presque totalement contrôlé par la cinétique de grain, i.e., par les limitations aux transferts de matière internes et la cinétique de la réaction. En comparant les performances des deux réacteurs à un temps de contact donné, on observe que les performances dans le réacteur "filare" sont légèrement inférieures à celles obtenues dans le réacteur agité avec panier, les limitations aux transferts de matière externes restant plus importantes dans le réacteur "filare".

Les avantages et inconvénients des deux réacteurs ont été mis en évidence et comparés. Il apparaît que, bien que moins performant, le réacteur "filare" présente des avantages par rapport au réacteur agité avec panier, comme par exemple, la moindre sensibilité au chargement et au mode opératoire et la possibilité d'utiliser, sans traitement de modélisation, les résultats expérimentaux pour prédire les performances des unités industrielles à lit fixe.

V.5. Références Bibliographiques

- [1] MEILLE V., DE BELLEFON C., Effect of Water on α - Methylstyrene Hydrogenation on Pd/Al₂O₃, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2004, **82**, n°pp.190-193
- [2] DEIMLING A., KARANDIKAR B.M., SHAH Y.T. et CARR N.L., Solubility and Mass Transfer of CO and H₂ in Fisher-Tropsh Liquids and Slurries, *The Chemical Engineering Journal*, 1984, **29**, n°pp.127-140
- [3] HAMBORG E.S., KERSTEN S.R.A. et VERSTEEG G.F., Absorption and Desorption Mass Transfer Rates in Non-Reactive Systems, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **161**, n°1-2, pp.191-195
- [4] MEILLE V., PESTRE N., FONGARLAND P. et DE BELLEFON C., Gas/Liquid Mass Transfer in Small Laboratory Batch Reactors : Comparison of Methods, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, **43**, n°4, pp.924-927
- [5] ZIEVERINK M.M.P., KREUTZER M.T., KAPTEIJN F. et MOULIJN J.A., Gas-Liquid Mass Transfer in Benchscale Stirred Tanks - Fluid Properties and Critical Impeller Speed for Gas Induction, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, **45**, n°13, pp.4574-4581
- [6] MEILLE V., DE BELLEFON C. et SCHWEICH D., Kinetics of alpha-Methylstyrene Hydrogenation on Pd/Al₂O₃, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, **41**, n°7, pp.1711-1715
- [7] FUNK G.A., HAROLD M.P. et NG K.M., Experimental Study of Reaction in a Partially Wetted Catalytic Pellet, *AIChE Journal*, 1991, **37**, n°2, pp.202-214
- [8] CINI P., HAROLD M.P., Experimental Study of the Tubular Multiphase Catalyst, *AIChE Journal*, 1991, **37**, n°7, pp.997-1008
- [9] TUREK F., LANGE R., Mass Transfer in trickle-Bed Reactors at Low Reynolds Number, *Chemical Engineering Science*, 1981, **36**, n°3, pp.569-579
- [10] MITROVIC M. *Réacteur Triphasique d'Investigation Cinétique*, Université Claude Bernard Lyon1, 2001.
- [11] PITAULT I., FONGARLAND P., KOEPKE D., MITROVIC M., RONZE D. et FORISSIER M., Gas-Liquid and Liquid-Solid Mass Transfers in two Types of Stationary Catalytic Basket Laboratory Reactor, *Chemical Engineering Science*, 2005, **60**, n°22, pp.6240-6253

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette thèse a comme objectif principal la caractérisation d'une nouvelle géométrie de réacteur : le réacteur "filaire". Du à ses caractéristiques géométriques et au type d'écoulement gaz/liquide, ce réacteur semble *a priori* intéressant pour la réalisation des tests catalytiques, surtout dans le cas des réactions très exothermiques et rapides, potentiellement limitées par les transferts de matière, comme par exemple les hydrogénations. L'objectif de la caractérisation de cet outil est la quantification de ses performances, en terme d'hydrodynamique et des phénomènes de transfert de matière, pour définir les limites de son utilisation.

Ce type de réacteur a été proposé depuis longtemps pour la réalisation des études sur les coefficients de diffusion effective en gaz/solide et pour l'acquisition des paramètres de la cinétique de grain. Néanmoins, la littérature sur sa caractérisation est rare. En effet, seulement six études ont été publiées sur l'hydrodynamique dont quatre ont été réalisées dans des systèmes gaz/solide et deux en gaz/liquide/solide. En plus, aucune étude n'a été publiée sur la caractérisation des phénomènes de transfert de matière gaz/liquide ou liquide/solide dans un réacteur de ce type. Un complément de connaissance était donc nécessaire.

L'hydrodynamique d'un réacteur du type "filaire" (horizontal avec une section carrée) a été étudiée en mesurant la vitesse et longueur des bulles de gaz, des distributions des temps de séjour et de la perte de pression dans le réacteur à plusieurs vitesses des deux phases fluides, diamètre des particules, et géométries du canal, avec deux liquides différents (n-heptane et eau). Une étude qualitative du mouillage a été aussi réalisée. D'après la visualisation de l'écoulement et de l'analyse des données expérimentales, deux régimes d'écoulement ont été identifiés dans les différentes configurations : "bulles isolées" (faibles ratios u_{Gs}/u_{Ls}) avec des bulles isolées circulant principalement au-dessus des billes et "stratifié" (hauts ratios u_{Gs}/u_{Ls}) avec des bulles très longues emplissant la partie supérieure du réacteur. L'analyse des distributions des temps de séjour en heptane seul a montré que l'écoulement est assez complexe et n'est pas piston-dispersion. A partir de simulations CFD, il a été proposée l'existence de zones stagnantes avec un impact de la diffusion radiale, de et vers ces zones, sur la dispersion axiale. Cet effet est d'autant plus marqué que les vitesses superficielles du liquide sont plus faibles. Il serait intéressant de vérifier si la distribution de liquide est améliorée en changeant l'orientation du réacteur (passage d'horizontal à vertical). L'écoulement en phase liquide est devenu piston-dispersion par l'ajout des fines particules d'inertes entre les billes. Quand une phase gaz est ajoutée à l'écoulement, celui devient piston avec des nombres de Peclet toujours supérieurs à 40. En écoulement diphasique, indépendamment du régime d'écoulement, l'écoulement est relativement piston-dispersion à tous les débits. Les valeurs de dispersion axiale dans le réacteur "filaire" sont du même ordre de grandeur que celles observées dans des réacteurs pilotes conventionnels à lit fixe, à

CONCLUSION GÉNÉRALE

même VVH et volume de catalyseur. Les valeurs de saturation de liquide mesurées sont élevées (supérieures à 0.5) dans toutes les configurations et pour tous les vitesses superficielles des deux phases fluides, ce qui est en accord avec l'étude qualitative du mouillage où un film de liquide semble couvrir totalement les particules dans toute la gamme des conditions opératoires étudiée. Dans toutes les configurations et dans les deux géométries de canaux, la perte de pression est très faible devant la pression opératoire (inférieure à 100 mbar/m) et est entre 10 à 100 fois plus faible que dans un réacteur pilote conventionnel à lit fixe fonctionnant en régime à bulles.

Des corrélations ont été proposées pour prédire la longueur des bulles de gaz, la saturation de liquide et la perte de pression. L'expression empirique développée pour prédire la longueur des bulles de gaz est basée dans les études de Garstecki et coll. (2006)^[1] et de Leclerc (2007)^[2] sur la formation de bulles de Taylor dans des micro – contacteurs gaz/liquide. En ce qui concerne la saturation de liquide, le modèle semi-empirique proposé a été développé à partir du formalisme de la corrélation d'Armand (1952)^[3]. La perte de pression en écoulement monophasique liquide est bien prédite par l'équation d'Ergun (1952)^[4] qui a été modifiée pour prendre en compte l'effet des parois. Pour la perte de pression en écoulement diphasique, un bilan de quantité de mouvement a été réalisé où une force liquide/solide est responsable pour la perte de pression et où la tortuosité de l'écoulement est exprimée par le modèle de Narashiman et coll. (2002)^[5].

Les phénomènes de transfert de matière externes dans un réacteur du type "filare", ont été caractérisés en découplant le transfert de matière liquide/solide du transfert de matière global, i.e., gaz/liquide/solide. D'abord, le coefficient de transfert de matière liquide/solide a été mesuré par dissolution de particules de β – naphthol. Les valeurs mesurées de ce coefficient sont comprises entre 1.4×10^{-5} et 6.6×10^{-5} m/s pour l'écoulement monophasique liquide et entre 1.8×10^{-5} et 2.5×10^{-4} m/s pour l'écoulement diphasique. Des corrélations empiriques ont été proposées pour prédire ce coefficient dans les deux configurations. Quand les performances, en termes de transfert de matière liquide/solide, du réacteur "filare" sont comparées à celles mesurées dans un réacteur pilote conventionnel à lit fixe, on observe qu'en écoulement monophasique liquide, le coefficient k_{LS} est 30 à 48 % supérieur dans le réacteur "filare". En écoulement gaz/liquide, une intensification d'un facteur 5 à 7 a été estimée. Une comparaison identique des coefficients de transfert de matière liquide/solide a été réalisée pour les réacteurs industriels à lit fixe. Les coefficients k_{LS} estimés pour le réacteur "filare", en écoulement monophasique liquide, sont entre 40 et 50 % plus faibles que ceux calculés pour le réacteur industriel. En ajoutant une phase gaz, la tendance s'inverse. Le réacteur "filare" est entre 30 et 200 % plus performant, en termes de transfert de matière liquide/solide, que le réacteur industriel.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le coefficient de transfert de matière global, $K_L a$, a été mesuré par la méthode d'absorption réactive avec la réaction d'hydrogénation de l'alpha – méthyl styrène. Dans les conditions opératoires de cette étude, ce coefficient présente des valeurs entre 0.10 et 0.36 s^{-1} . Une corrélation empirique a été également développée pour prédire le coefficient $K_L a$ dans le réacteur "filaire". Celui-ci a été estimé supérieur à celui observé dans un réacteur pilote conventionnel à lit fixe fonctionnant dans le régime ruisselant et à bulles. Cette amélioration des phénomènes de transferts de matière externes est probablement liée à l'augmentation des vitesses locales du liquide (augmentation de la convection dans le liquide) et à la présence d'un écoulement du type Taylor modifié (augmentation de la recirculation du liquide entre les bulles de gaz). La comparaison du réacteur filaire avec un réacteur industriel indique que le coefficient de transfert global en "filaire" est plus élevé.

Ensuite, les coefficients de transfert de matière gaz/liquide, $k_L a$, ont été déduits à partir des coefficients de transfert de matière globaux et liquide/solide. Parmi les coefficients calculés certains étaient négatifs, probablement à cause d'une sous-estimation du coefficient de transfert de matière liquide/solide. Il est possible, qu'en conditions de réaction, le film de liquide dans la partie supérieure des particules (plus en contact avec la phase gaz) soit extrêmement fin en accélérant de cette manière l'accès de l'hydrogène à la particule (intensification des transferts de matière gaz/liquide et liquide/solide). Un complément d'étude est donc, recommandé où la quantification du transfert de matière gaz/liquide devrait être réalisée par application de la méthode d'absorption physique et la confirmation des valeurs mesurées des coefficients de transfert liquide/solide devrait être réalisée par une méthode réactive en écoulement monophasique liquide. Cependant, les valeurs positives du coefficient $k_L a$ (sous-estimées) sont indicatives d'une très bonne performance en terme de transfert de matière gaz/liquide. Une dernière recommandation au niveau de la caractérisation du réacteur "filaire" concerne l'impact d'un changement de l'orientation du canal sur l'hydrodynamique et les transferts de matière. Ceci serait également intéressant à étudier, surtout en écoulement monophasique liquide où la position verticale pourrait aider à une diminution des zones stagnantes.

Finalement, la dernière partie de ce travail de thèse a été consacrée à la validation de la corrélation proposée pour le calcul du coefficient de transfert de matière global et à la comparaison des performances les performances obtenues dans le réacteur "filaire" à celles mesurées dans un réacteur agité avec panier catalytique qui est souvent utilisé pour réaliser des études cinétiques, comme alternative aux réacteurs à lit fixe. La réaction modèle choisie pour cette étude est l'hydrogénation de l'alpha – méthyl styrène dans d'autres conditions opératoires avec et sans la présence de toluène, lequel ralentit la réaction et est représentatif des compétitions d'adsorption qui existent dans les tests de catalyseurs d'hydrogénation d'essences de pyrolyse.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Des mesures de conversion en réacteur "filare" ont été réalisées. Leur interprétation à l'aide de la corrélation du coefficient de transfert de matière global a permis de déduire une constante cinétique identique à celle déterminé à partir de la loi cinétique obtenue dans le réacteur batch agité. Le bon accord entre ces valeurs a permis de valider la corrélation développée pour le coefficient K_{La} et que, avec le réacteur "filare" il est possible d'obtenir la cinétique d'une réaction rapide.

Concernant la comparaison entre le réacteur "filare" et le réacteur agité avec panier, les tests catalytiques effectués, sur la même réaction modèle, ont montré que l'opération des deux réacteurs était limitée par les transferts de matière externes et donc, que la présence de toluène et la diminution de la température n'étaient pas suffisantes pour atteindre le régime chimique.

Les performances mesurées dans le réacteur "filare" sont légèrement inférieures à celles obtenues dans le réacteur agité avec panier (à iso temps de contact), indiquant que les limitations aux transferts de matière externes sont plus importantes dans le réacteur "filare". Cependant, le réacteur "filare" présente comme avantages importants : une moindre sensibilité au chargement et au mode opératoire et la possibilité d'utiliser, sans traitement, les résultats expérimentaux pour prédire les performances des unités industrielles à lit fixe (si le réacteur fonctionne en régime chimique). D'après cette comparaison, il semble intéressant l'application, au réacteur agité avec panier, d'une démarche identique à celle qui a conduit au développement du réacteur "filare". Pour la présente étude, cette démarche consistait au développement d'une nouvelle géométrie de réacteur de laboratoire à partir d'un réacteur à lit fixe, avec l'objectif de réunir les avantages des outils existants actuellement.

Comme dernière remarque, la comparaison entre le réacteur "filare" et les réacteurs industriels à lit fixe, en terme de performances de transfert de matière externe, a montré que les transferts de matière sont généralement meilleurs dans le réacteur "filare". Une extrapolation directe des résultats peut conduire à une surestimation des performances industrielles (donc de non atteinte des spécifications clients). Si on ajoute à cette conclusion le fait que, le réacteur "filare" est encore limité par les transferts de matière externes pour la réaction rapide modèle appliquée, on conclue que pour des réactions rapides comme les hydrogénations sélectives, il est probable que les réacteurs industriels opèrent actuellement en présences de limitations au transfert. Il pourrait être intéressant de revisiter les technologies utilisées à l'échelle industrielle.

Références Bibliographiques

- [1] GARSTECKI P., FUERSTMAN M.J., STONE H.A. et WHITESIDES G.M., Formation of Droplets and Bubbles in a Microfluidic T-Junction - Scaling and Mechanism of Break-Up, *Lab Chip*, 2006, **6**, n°-, pp.437-446
- [2] LECLERC A. *Conception, Réalisation et évaluation de Réacteurs Micro-Structurés Gaz-Liquide pour des Procédés Chimiques à Fortes Contraintes*, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2007.
- [3] ARMAND A.A., TRESCHÉV G.G., The Resistance During the Movement of a Two-Phase System in Horizontal Pipes, *Izvestiya Vsesoyuznogo Teplotekhnicheskogo Instituta*, 1946, **1**, n°1, pp.16-23
- [4] ERGUN S., Fluid Flow Through Packed Columns, *Chemical Engineering Progress*, 1952, **48**, n°2, pp.89-94
- [5] NARASIMHAN C.S.L., VERMA R.P., KUNDU A. et NIGAM K.D.P., Modeling Hydrodynamics of Trickle-Bed Reactors at High Pressure, *AIChE Journal*, 2002, **48**, n°11, pp.2459-2474

SOMMAIRE

ANNEXES	249
ANNEXE A : MODELES DE PERTE DE PRESSION DIT "MECANISTIQUES"	249
ANNEXE B : LISTE DE CORRELATIONS DE CALCUL DE DISPERSION AXIALE ET TAUX DE RETENTION LIQUIDE DANS LES LITS FIXES	254
ANNEXE B.1 : DISPERSION AXIALE	254
ANNEXE B.2 : SATURATION LIQUIDE	255
ANNEXE C : ETUDE DU TRANSFERT DE MATIERE EXTERNE	256
ANNEXE C.1 : CALCUL DE CONCENTRATION EN BETA-NAHPTOL	256
ANNEXE C.2 : GRANULOMETRIE DES LOTS DE BILLES	256
ANNEXE C.3 : ENERGIE D'ACTIVATION APPARENTE	257
ANNEXE D : CARACTERISATION DU REACTEUR AGITE	259
ANNEXE D.1 : MESURE DE TRANSFERT EN REACTEUR AGITE	259
ANNEXE D.2 : TEMPS DE MELANGE	261

ANNEXES

Annexe A : Modèles de perte de pression dit "mécanistiques"

Dans cet annexe les modèles de type mécanistiques de Attou et coll. (1999)^[1], de Narasimhan et coll. (2002)^[2] et de Boyer et coll. (2003 et 2007)^[2-5] sont présentés en plus détail.

Modèle de Attou et coll. (1999)^[1]:

Dans ce modèle, les équations du système correspondent aux bilans de quantité de mouvement moyennées sur la section de la phase gaz (Équation A. 1) et de la phase liquide (Équation A. 2).

$$\frac{d(\alpha_G \rho_G u_G^2)}{dz} = -\alpha_G \frac{dP}{dz} - F_{GL} - F_I + \alpha_G \rho_G g \quad \text{Équation A. 1}$$

$$\frac{d((1-\alpha_G) \rho_L u_L^2)}{dz} = -(1-\alpha_G) \frac{dP}{dz} + F_{GL} - F_{LS} + (1-\alpha_G) \rho_L g \quad \text{Équation A. 2}$$

Les deux équations de quantité de mouvement font apparaître les forces d'interaction F_{GL} , F_{LS} et F_I . Par conséquence, des lois de fermeture sont nécessaires pour exprimer ces forces en fonction des paramètres du modèle. Une représentation schématique de différentes forces est présentée dans la Figure A-1.

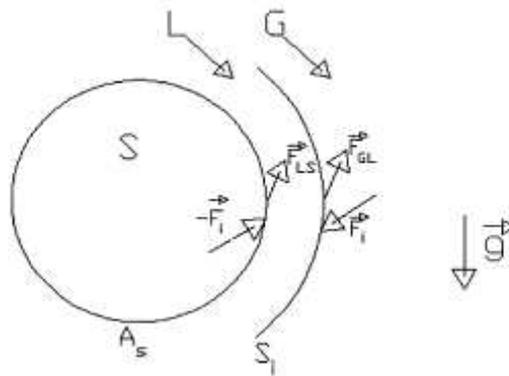


Figure A-1 : Représentation schématique des forces d'interaction

Comme, dans ce modèle, les particules sont couvertes avec un film de liquide, le gaz n'a pas une action directe sur le solide. En fait, la résultante des forces exercées sur la phase gaz dépend seulement des forces à l'interface gaz/liquide : F_{GL} et F_I . La force F_{GL} est provoquée par le mouvement relatif des deux phases pendant que la force F_I peut être interprétée comme la fraction de quantité de mouvement transférée au solide à travers le film de liquide. Celle-ci apparaît comme une conséquence de la tortuosité du lit et des changements successives des sections de passage de l'écoulement.

Étant donné que le liquide et le gaz sont considérés comme deux phases complètement séparées par une interface stable et que les deux fluides se comportent comme des milieux continus, l'équation d'Ergun (1952) ^[6] peut être appliquée à chaque phase si l'écoulement diphasique est pris en compte. Pour obtenir la loi de fermeture de la force F_{GL} , il faut s'appuyer sur l'hypothèse que le gaz circule dans un lit de particules où la porosité est plus faible car le diamètre effectif des particules est supérieur au diamètre des particules à cause de la présence d'un film de liquide. La correction géométrique qui doit être appliquée au diamètre des particules pour prendre en compte l'augmentation de volume conduit à un diamètre effectif égal à $((1 - \alpha_G \varepsilon)/(1 - \varepsilon))^{1/3} d_p$. Par conséquent, la force F_{GL} est exprimée par l'Équation A. 3.

$$F_{GL} = \alpha_G \left(180 \frac{(1 - \alpha_G \varepsilon)^2}{\alpha_G^3 \varepsilon^3 d_p} \left(\frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon \alpha_G} \right)^{2/3} \mu_G u_r + 1.8 \frac{(1 - \alpha_G \varepsilon)}{\alpha_G^3 \varepsilon^3 d_p} \left(\frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon \alpha_G} \right)^{1/3} \rho_G u_r^2 \right) \quad \text{Équation A. 3}$$

Les effets de glissement entre le liquide et le gaz sont pris en compte dans l'Équation A. 3 par l'utilisation de la vitesse u_r qui représente la vitesse relative de la phase gaz et peut être calculée à l'aide de l'Équation A. 4.

$$u_r = u_{Gs} - \left(\frac{\alpha_G}{1 - \alpha_G} \right) u_{Ls} \quad \text{Équation A. 4}$$

En ce qui concerne la force d'interaction F_I , en réalisant un raisonnement identique à celui utilisé pour la force F_{GL} , on obtient l'expression suivante :

$$F_I = \alpha_G \left(180 \frac{(1 - \alpha_G \varepsilon)^2}{\alpha_G^3 \varepsilon^3 d_p} \left(\frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon \alpha_G} \right)^{2/3} \mu_G u_{Gs} + 1.8 \frac{(1 - \alpha_G \varepsilon)}{\alpha_G^3 \varepsilon^3 d_p} \left(\frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon \alpha_G} \right)^{1/3} \rho_G u_{Gs}^2 \right) \quad \text{Équation A. 5}$$

Relativement à la phase liquide, les forces exercées sur cette phase sont situées aux interfaces gaz/liquide (F_{GL}) et liquide/solide (F_{LS}). Comme les particules sont complètement mouillées, le liquide a une action directe sur le solide. Cette action est représentée par la force F_{LS} qui est une conséquence de la contrainte de cisaillement du film de liquide sur les particules. L'expression de cette force est la suivante :

$$F_{LS} = (1 - \alpha_G) \left(180 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{(1 - \alpha_G)^3 \varepsilon^3 d_p^2} \mu_L u_{Ls} + 1.8 \frac{(1 - \varepsilon)}{(1 - \alpha_G)^3 \varepsilon^3 d_p} \rho_L u_{Ls}^2 \right) \theta(\alpha_G) \quad \text{Équation A. 6}$$

Dans l'Équation A. 6, θ est le terme de tortuosité et représente le caractère tortueux du film de liquide à l'échelle macroscopique du lit. Quand le taux de rétention du liquide augmente, l'inertie de la phase liquide augmente par rapport à la résistance du milieu granulaire à

l'écoulement et donc, le facteur de tortuosité diminue. Dans le modèle d'Attou et coll. (1999)^[1], ce paramètre vient égal à $(1-\alpha_G)^{-1}$.

Modèle de Narasimhan et coll. (2002)^[2]:

Dans l'approche de Narasimhan et coll. (2002)^[2], les bilans de quantité de mouvement sont aussi résolus pour calculer la perte de pression. La configuration de l'écoulement dans un volume élémentaire du réacteur est présentée dans la Figure A-2.

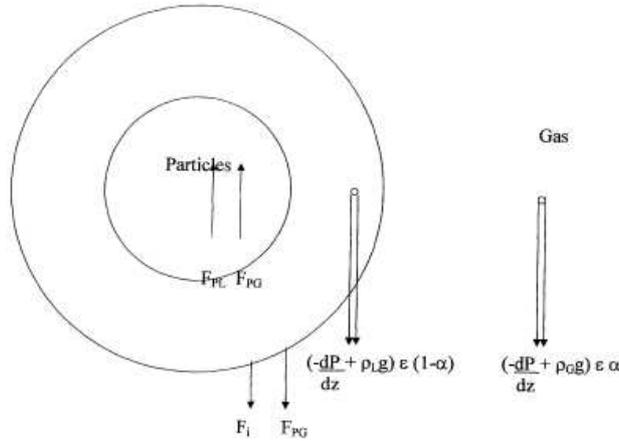


Figure A-2 : Représentation schématique des forces d'interaction

Les bilans de forces pour la phase liquide et pour la phase gaz sont les suivants :

$$P^* (1 - \alpha_G) = -\frac{(1 - \alpha_G) \tau}{(1 - \rho^*)} + F_{PL}^* - F_I^* \quad \text{Équation A. 7}$$

$$P^* \alpha_G = -\frac{\rho^* \alpha_G \tau}{(1 - \rho^*)} + F_{PG}^* + F_I^* \quad \text{Équation A. 8}$$

Dans les équations précédentes, la perte de charge, la densité et les forces adimensionnelles sont, respectivement :

$$P^* = \frac{(-dP/dz)}{g(\rho_L - \rho_G)}, \quad \rho^* = \frac{\rho_G}{\rho_L} \quad \text{et} \quad F^* = \frac{F}{g\epsilon(\rho_L - \rho_G)} \quad \text{Équation A. 9}$$

Les forces adimensionnelles F_{PL}^* et F_{PG}^* représentent les forces de frottement exercées par le liquide et par le gaz sur le solide. F_I^* est définie comme la force de frottement induite par le mouvement relatif entre les deux phases. Ces trois forces sont modélisées par l'équation d'Ergun modifiée pour prendre en compte l'écoulement diphasique et sont exprimées par les équations suivantes :

$$F_{PL}^* = 150 \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3 d_P^2} \frac{1}{g(\rho_L - \rho_G)} \frac{\mu_L u_{Ls}}{k_L} + 1.75 \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon^3 d_P} \frac{1}{g(\rho_L - \rho_G)} \frac{\rho_L u_{Ls}^2}{\eta_L} \quad \text{Équation A. 10}$$

$$F_{PG}^* = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} \frac{1}{g(\rho_L - \rho_G)} \frac{\mu_G u_{Gs}}{k_G} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3 d_p} \frac{1}{g(\rho_L - \rho_G)} \frac{\rho_G u_{Gs}^2}{\eta_G} \quad \text{Équation A. 11}$$

$$F_I^* = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} \frac{1}{g(\rho_L - \rho_G)} \frac{\mu_G u_r}{k_G} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3 d_p} \frac{1}{g(\rho_L - \rho_G)} \frac{\rho_G u_r^2}{\eta_G} \quad \text{Équation A. 12}$$

Dans l'expression de la force F_{PL}^* (Équation A. 10), k_L et η_L sont les perméabilités relatives du liquide et sont égales à $(1-\alpha_G)^3$. Également, k_G et η_G , représentent les perméabilités relatives de la phase gazeuse. Ces deux paramètres sont calculés à partir des équations suivantes :

$$k_G = \left(\frac{1-\varepsilon}{1-\varepsilon\alpha_G} \right)^{4/3} \alpha_G^2 \quad \text{et} \quad \eta_G = \left(\frac{1-\varepsilon}{1-\varepsilon\alpha_G} \right)^{2/3} \alpha_G^2 \quad \text{Équation A. 13}$$

Cette représentation des forces est identique à celle de Attou et coll. (1999)^[1]. La différence majeure entre les deux modèles réside dans la tortuosité. En effet, pour calculer la tortuosité Narasimhan et coll. (2002)^[2] ont réalisé un bilan des forces sur un volume élémentaire de fluide qui circule dans un plan incliné (Figure A-3).

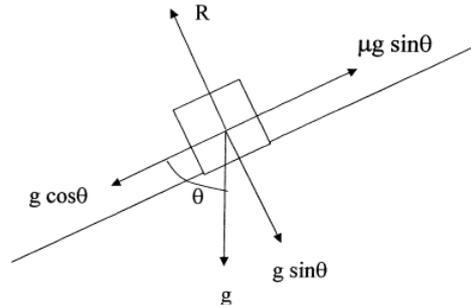


Figure A-3 : Bilan de forces d'un volume élémentaire de fluide pour déterminer l'effet de la tortuosité

Par cette approche, la tortuosité ira corriger le terme de gravité dans les bilans de quantité de mouvement et donc, sera égale à :

$$\tau = \cos \theta - \mu \sin \theta \quad \text{Équation A. 14}$$

L'angle θ représente la distance parcourue dans le chemin tortueux et μ indique l'excès de quantité de mouvement perdue à la cause du frottement du liquide et du gaz lors de son parcours. Il a été observé que la tortuosité augmente avec les vitesses superficielles du gaz et du liquide. Ces observations ont conduit à l'expression suivante pour le calcul de l'angle θ :

$$\theta = \frac{\pi}{2} [1 - \exp(-K(u_{Gs} + u_{Ls}))] \quad \text{Équation A. 15}$$

En ce qui concerne le facteur de friction μ , ce paramètre diminue quand les vitesses augmentent. En ayant pour base cette observation les auteurs ont proposé la relation suivante :

$$\mu = k_1 - \frac{(N-1)k_2}{(u_{Gs} + u_{Ls})} \quad \text{Équation A. 16}$$

Les auteurs ne proposent pas des valeurs pour les constants N, K, k₁ et k₂ lesquelles dépendent du système de fluides utilisé.

Modèle de Boyer et coll. (2003 et 2007) ^[2-5] :

Ce modèle a été développé pour les régimes à bulles où la principale contribution à la perte de charge est le frottement entre le liquide et le solide. Dans ce cas, l'équation de bilan de quantité de mouvement pour le mélange gaz/liquide est la suivante :

$$-\frac{dP}{dz} = F_{LS} - g[(1-\alpha_G)\rho_L - \alpha_G\rho_G] \quad \text{Équation A. 17}$$

L'expression qui représente la force F_{LS} (Équation A. 18) est identique à celle dans le modèle de Attou et coll. (1999) ^[1].

$$F_{LS} = \left(150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{(1-\alpha_G)^n \varepsilon^3 d_P^2} \mu_L u_{Ls} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon)}{(1-\alpha_G)^n \varepsilon^3 d_P} \rho_L u_{Ls}^2 \right) \quad \text{Équation A. 18}$$

Dans l'Équation A. 18, le coefficient *n* est inférieur à 1 et indique que le volume de liquide qui participe dans la force de frottement liquide/solide est inférieur au volume de liquide total qui occupe la porosité du lit. Dans le modèle de Attou et coll. (1999) ^[1] ce paramètre est égal à 1. Boyer et coll. (2003 et 2007) ^[2-5] ont calé *n* sur des données de perte de pression expérimentales et ont obtenu la valeur 0.93.

Annexe B : Liste de corrélations de calcul de dispersion axiale et taux de rétention liquide dans les lits fixes

Annexe B.1 : Dispersion axiale

Dans le Tableau B- 1 sont résumées les conditions opératoires et les corrélations issues des études utilisées pour calculer la dispersion axiale dans un réacteur pilote conventionnel à lit fixe.

Tableau B- 1: Conditions opératoires et corrélations pour le calcul de la dispersion axiale dans un réacteur pilote conventionnel à lit fixe.

Bellos et coll. (2004) ^[7]	<p>écoulement ascendant / Lit dilué avec du SiC ($d_p=250 \mu\text{m}$)</p> <p>Liquide : Gas oil / Gaz : Hydrogène</p> <p>Particules : extrudés/ $d_p=1.2 \text{ mm}$ et $L_p = 2.7 \text{ mm}$</p> <p>Réacteur : $d_R=25 \text{ mm}$ et $H = 0.50 \text{ m}$</p> <p>$u_{Ls} = 0.021 - 0.127 \text{ mm/s}$ / $u_{Gs} = 0.49 - 1.4 \text{ mm/s}$</p> $D_{AX} = \frac{0.258 u_{Ls}^{0.771} u_{Gs}^{0.642}}{1 + 414 u_{Gs}}$
Thanos et coll. (1996) ^[8]	<p>écoulement ascendant / lit non-dilué / Liquide : Toluène / Gaz : Azote</p> <p>Particules : extrudés/$d_p=1.5 \text{ mm}$ et $L_p=6.78 \text{ mm}$</p> <p>Réacteur : $d_R=20 \text{ mm}$ et $H = 1 \text{ m}$</p> <p>$u_{Ls} = 0.04 - 0.5 \text{ mm/s}$ / $u_{Gs} = 0.5 - 10 \text{ mm/s}$</p> $\frac{u_L H}{D_{AX}} = 502.9 \frac{u_{Ls}^{0.847} u_{Gs}^{-0.46}}{1 - 0.051 u_{Gs}}$
Tsamatsoulis et Papayannakos (1994) ^[9]	<p>écoulement descendant / lit non-dilué / Liquide : Gas oil / Gaz : Hydrogène</p> <p>Particules : extrudés</p> <p>1) $d_p=1.1 \text{ mm}$ et $L_p = 4.0 \text{ mm}$ / 2) $d_p=2.5 \text{ mm}$ et $L_p = 5.2 \text{ mm}$</p> <p>Réacteur : $d_R=25 \text{ mm}$ et $H = 0.48 \text{ m}$</p> <p>$Q_L=5.0 - 25 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3/\text{s}$ / $Q_G=17 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3/\text{s}$</p> $\ln D_{AX} = -2.67 + 1.07 \ln u_L$
Stiegel et Shah (1977) ^[10]	<p>écoulement ascendant / lit non-dilué / Liquide : Eau / Gaz : Air</p> <p>Particules : extrudés</p> <p>1) $d_p=2.8 \text{ mm}$ et $L_p = 5.6 \text{ mm}$ / 2) $d_p=3.1 \text{ mm}$ et $L_p = 3.1 \text{ mm}$</p> <p>Réacteur : $d_R=50 \text{ mm}$ et $H = 2.3 \text{ m}$</p> <p>$u_{Ls} = 12.6 - 106.1 \text{ mm/s}$ / $u_{Gs} = 0 - 2.9 \text{ mm/s}$</p> $\frac{u_{Ls} d_p}{D_{AX}} = 0.128 \text{Re}_L^{0.245} \text{Re}_G^{-0.16} (a_s d_p)^{0.53}$

Annexe B.2 : Saturation liquide

Dans le Tableau B- 2 sont résumées les conditions opératoires et les corrélations issues des études utilisées pour calculer la saturation de liquide dans un réacteur pilote conventionnel à lit fixe fonctionnant dans le régime ruisselant et à bulles et dans un réacteur du type "filaire".

Tableau B- 2 : Conditions opératoires et corrélations pour le calcul de la saturation de liquide dans un réacteur pilote conventionnel à lit fixe et dans le réacteur "filaire".

Auteurs	Conditions opératoires	Corrélation
Attou et coll. (1999) ^[1]	voir Annexe A	
Boyer et Ferschneider (2003) ^[3] (formalisme de Zuber et Findlay)	Réacteur à lit fixe en écoulement co-courant descendant Liquide : Eau / Gaz : Air Particules : billes / $d_p = 1.99$ mm Réacteur : $d_R = 0.4$ m et $H = 1.85$ m $u_{Ls} = 30 - 60$ mm/s $u_{Gs} = 16.7 - 208.3$ mm/s	$\frac{u_{Gs}}{\alpha_G \varepsilon} = 1.79 \frac{u_{Gs} + u_{Ls}}{\varepsilon} + 0.52 \sqrt{g d_e}$ $d_e = d_p \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \right)$ $\beta_L = 1 - \alpha_G$
Kalinnikos et Papayannakos (2007) ^[11]	Réacteur "filaire" (en spiral) Liquide : Eau / Gaz : Air Particules : extrudés / $d_p = 1.4$ mm Réacteur : $d_R = 2.5$ mm et $H = 2$ et 4 m $u_{Ls} = 0.17 - 0.995$ mm/s $u_{Gs} = 0.84 - 75.0$ mm/s	$\beta_L = 0.43 u_{Ls}^{0.13} u_{Gs}^{-0.132}$

Annexe C : Etude du transfert de matière externe

Annexe C.1 : Calcul de concentration en bêta-naphtol

La teneur en β -naphtol des échantillons liquides est déterminée par spectrométrie d'absorption U.V. à une longueur d'onde de 273 nm (maximum d'absorbance du spectre du β -naphtol). Ce calcul est réalisé à l'aide de l', issue de la calibration du spectromètre U.V. où l'absorbance, A , a été mesurée pour cinq solutions dont la concentration est précisément connue (Figure C- 1).

$$A = 24.32C_{\beta\text{-naphtol}}$$

Équation C. 1

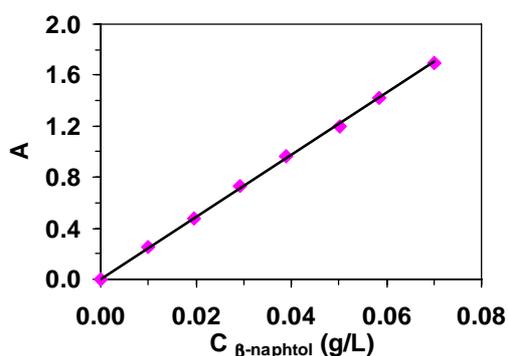


Figure C- 1: Droite de calibration du spectromètre U.V. utilisé dans l'étude du transfert de matière liquide/solide.

Annexe C.2 : Granulométrie des lots de billes

Les trois lots principaux de particules de β – naphtol fabriquées sont présentés dans la Figure C- 2.



2.0 mm > d_p > 2.83 mm



2.83 mm > d_p > 3.15 mm



3.15 mm > d_p > 4.0 mm

Figure C- 2 : Billes de β -naphtol produites par la méthode de "prilling fusion".

La distribution des diamètres des billes de β – naphtol fabriquées est présentée dans la Figure C- 1.

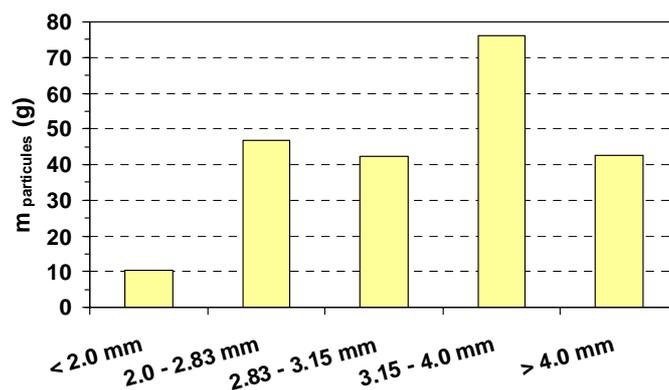


Figure C- 3 : Distribution des diamètres des particules de β – naphtol fabriquées.

Les rendements en chaque lot de particules de β – naphtol sont résumés dans le Tableau C- 1.

Tableau C- 1 : Rendements massiques en billes de β – naphtol fabriquées pour les différents diamètres de particules.

Diamètre des particules	Rendement (massique)
$d_p < 2.0$ mm	4.8 %
2.0 mm $> d_p > 2.83$ mm	21.5 %
2.83 mm $> d_p > 3.15$ mm	19.5 %
3.15 mm $> d_p > 4.0$ mm	34.8 %
$d_p > 4.0$ mm	19.5 %

Annexe C.3 : Energie d'activation apparente

Dans les figures suivantes sont représentées les vitesses de réaction en fonction de l'inverse de la température pour les deux configurations testées, avec les chargements 1 et 2. La pente des courbes présentées correspond à l'énergie d'activation apparente pour différentes conditions opératoires.

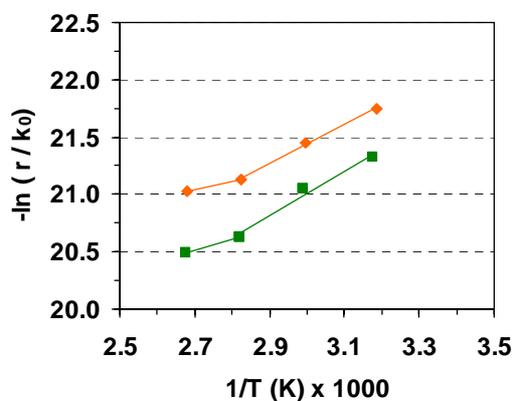


Figure C- 4 : Vitesse de la réaction en fonction de l'inverse de la température, dans la configuration A (d_p entre 2.0 et 2.83 mm), avec le chargement 2, pour différentes conditions opératoires : $u_{Ls} = 3.5$ mm/s et $u_{Gs}/u_{Ls} = 10$ (\blacklozenge), $u_{Ls} = 8.7$ mm/s et $u_{Gs}/u_{Ls} = 20$ (\blacksquare).

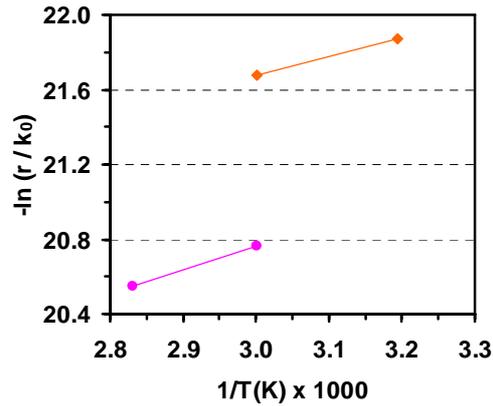


Figure C- 5 : Vitesse de la réaction en fonction de l'inverse de la température, dans la configuration B (d_p entre 2.83 et 3.15 mm), avec le chargement 1, pour différentes conditions opératoires : $u_{Ls} = 3.5$ mm/s et $u_{Gs}/u_{Ls} = 20$ (♦) et $u_{Ls} = 43.4$ mm/s et $u_{Gs}/u_{Ls} = 0.5$ (●).

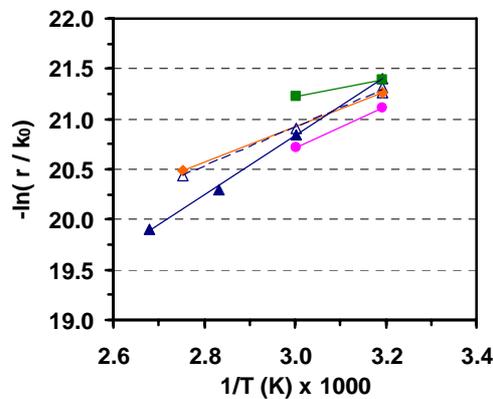


Figure C- 6 : Vitesse de la réaction en fonction de l'inverse de la température, dans la configuration B (d_p entre 2.83 et 3.15 mm), avec le chargement 2, pour différentes conditions opératoires : $u_{Ls} = 8.7$ mm/s et $u_{Gs}/u_{Ls} = 20$ (■), $u_{Ls} = 17.4$ mm/s et $u_{Gs}/u_{Ls} = 5$ (♦), $u_{Ls} = 17.4$ mm/s et $u_{Gs}/u_{Ls} = 10$ (△), $u_{Ls} = 17.4$ mm/s et $u_{Gs}/u_{Ls} = 18$ (▲), $u_{Ls} = 43.4$ mm/s et $u_{Gs}/u_{Ls} = 5$ (●).

Annexe D : Caractérisation du réacteur agité

Annexe D.1 : Mesure de transfert en réacteur agité

La méthode d'absorption physique consiste à suivre l'absorption d'un gaz dans un liquide, dans un réacteur fermé. Elle est fréquemment utilisée dans la littérature ^[12-15] et est basée sur les hypothèses suivantes :

- Dans la gamme de conditions opératoires utilisée, le gaz est décrit par la loi des gaz parfaits ;
- L'absorption du gaz dans le liquide peut être décrite par la loi d'Henry ;
- Les températures de la phase gaz et liquide sont égales et constantes ;
- Le volume de gaz (V_G) et de liquide (V_L) sont constantes ;
- La pression de vapeur du liquide est négligeable devant la pression totale ;
- Le liquide est bien agité et la concentration de gaz dissous dans le liquide est homogène.

En général, les hypothèses citées sont satisfaites dans des études réalisées avec de l'hydrogène et des solvants courants et dans la gamme de température (20 °C) et pression (1 – 10 bar) utilisés dans ce travail.

La procédure expérimentale commence par la saturation du volume de solvant, en hydrogène dissous, sous agitation, à une pression P_0 et une température T . Ensuite, en absence d'agitation, le réacteur est pressurisé à la pression P_m . Après obtention de l'homogénéité thermique du système (environ 10 s), l'agitation est mise en route et la pression du gaz dans le réacteur diminue jusqu'à une pression finale P_f . Cette diminution de pression est enregistrée au cours du temps (Figure D- 1).

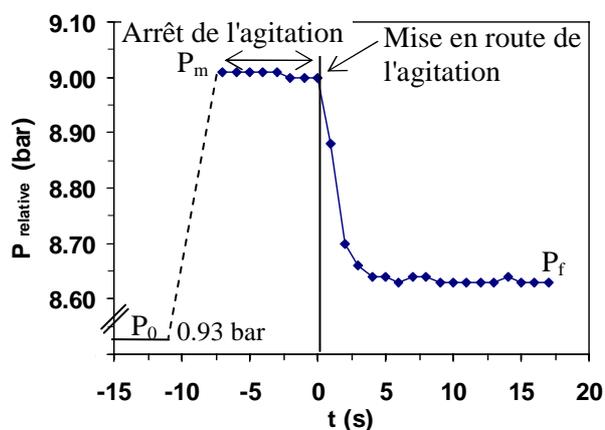


Figure D- 1: Évolution de la pression d'hydrogène dans le réacteur fermé lors de l'absorption de l'hydrogène dans le cyclohexane ($V_L=43\%V_R$) à une vitesse d'agitation de 1500 rpm.

Pendant la diminution de la pression dans le réacteur, la variation de la concentration d'hydrogène dans le liquide au cours du temps est égale au flux de ce composé à travers l'interface gaz/liquide (Équation D. 1).

$$\frac{dC_{H_2}^L}{dt} = k_L a (C_{H_2}^* - C_{H_2}^L) = k_L a \left(\frac{P}{H} - C_{H_2}^L \right) \quad \text{Équation D. 1}$$

En réalisant l'hypothèse que la variation de la pression dans la phase gaz peut être décrite par la loi des gaz parfaits et en sachant que la diminution de quantité de matière d'hydrogène dans la phase gaz est égale à l'augmentation de la quantité de matière de ce composé dans la phase liquide, on obtient la suivante expression :

$$-\frac{dP}{dt} = -\frac{RT}{V_G} \frac{dn_G}{dt} = \frac{RTV_L}{V_G} \frac{dC_{H_2}^L}{dt}, \quad (dn_L = -dn_G) \quad \text{Équation D. 2}$$

L'intégration de l'Équation D. 2 entre P_m et P conduit à une expression de la concentration d'hydrogène dans le liquide en fonction de la pression P (Équation D. 3).

$$C_{H_2}^L = C_{H_2,0}^L + \frac{V_G}{V_L RT} (P_m - P) \quad \text{Équation D. 3}$$

Ensuite, si on reporte l'Équation D. 3 et celle de $\frac{dC_{H_2}^L}{dt}$ (Équation D. 1) dans l'Équation D. 2, la variation de la pression en fonction du temps s'écrit :

$$\frac{dP}{dt} = -k_L a \left[\left(\frac{1}{k} + 1 \right) P - P_m - \frac{1}{k} P_0 \right] \quad \text{avec } k = \frac{V_G}{V_L} \frac{H}{RT} \quad \text{et } C_{H_2,0}^L = \frac{P_0}{H} \quad \text{Équation D. 4}$$

L'Équation D. 4 peut être intégrée en considérant que à $t = 0$, la pression est égale à P_m et la concentration d'hydrogène dissous dans le liquide est égale à $\frac{P_0}{H}$. L'expression finale intégrée est la suivante :

$$f(t) = \ln \left(\frac{(P_m - P_0)}{(P - P_0) - (P_m - P)} \right) = k_L a \left(1 + \frac{1}{k} \right) t \quad \text{avec } k = \frac{V_G}{V_L} \frac{H}{RT} = \frac{P_f - P_0}{P_m - P_f} \quad \text{Équation D. 5}$$

Si on trace $f(t)$ en fonction du temps (Figure D- 2), on obtient une droite dont la pente est directement proportionnelle au coefficient de transfert de matière gaz/liquide, $k_L a$.

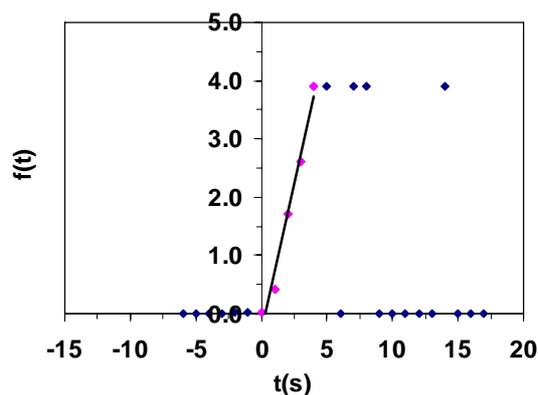


Figure D- 2: Tracé de $f(t)$ (Équation D. 5) en fonction du temps. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles de la Figure D- 1.

La méthode d'absorption physique est d'autant plus précise que le temps d'absorption est long. Comme la diminution de pression est faible, le système d'acquisition de données doit être performant (fréquence d'acquisition d'au moins 10 Hz) et doit avoir une bonne précision.

Annexe D.2 : temps de mélange

La concentration en colorant dans l'eau à la sortie du réacteur est déterminée en continu par spectrométrie d'absorption U.V. à une longueur d'onde de 505 nm (maximum d'absorbance du spectre du traceur). Ce calcul est réalisé à l'aide de l'Équation D. 6, issue de la calibration du spectromètre U.V. où l'absorbance, A , a été mesurée pour sept solutions dont la concentration est précisément connue (Figure D- 3).

$$A = 68.39C(g/L)$$

Équation D. 6

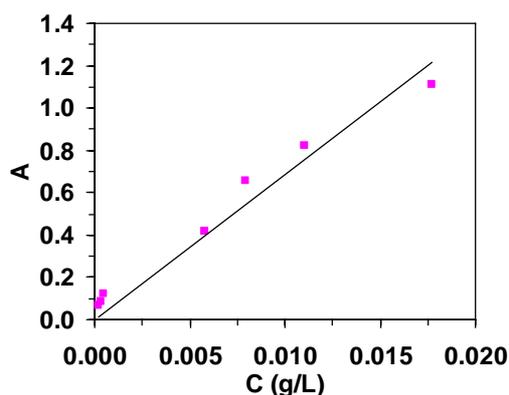


Figure D- 3: Droite de calibration du spectromètre U.V. utilisé dans l'étude des distributions des temps de résidence dans un réacteur de type cuve agitée avec panier.

Dans la Figure D- 4 sont présentées quelques distributions des temps de séjour (D.T.S.) obtenues avec le panier B.

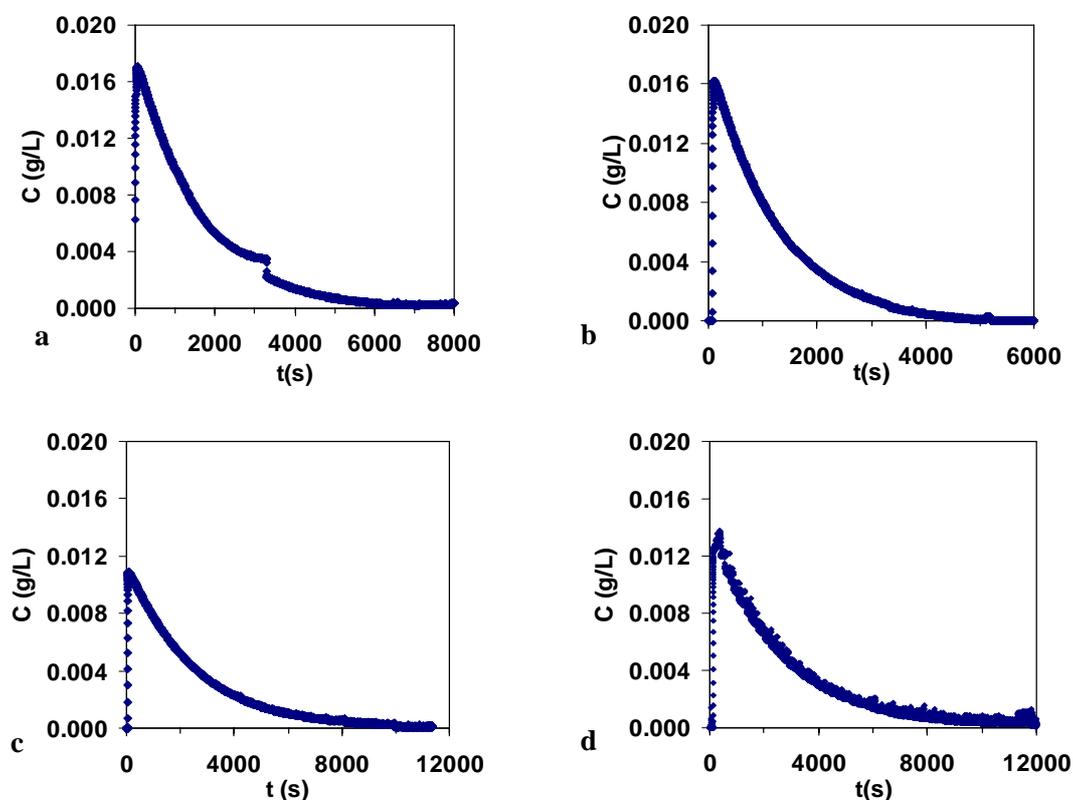


Figure D- 4: Distributions des temps de séjour obtenues dans le réacteur agité avec le panier B. $a - N = 1500 \text{ rpm} / Q_L = 0.3 \text{ L/h} / H_L/H_P = 0.5$; $b - N = 1500 \text{ rpm} / Q_L = 0.4 \text{ L/h} / H_L/H_P = 0.5$; $c - N = 1500 \text{ rpm} / Q_L = 0.3 \text{ L/h} / H_L/H_P = 1$; $d - N = 1200 \text{ rpm} / Q_L = 0.4 \text{ L/h} / H_L/H_P = 0.5$.

Il faut remarquer que les irrégularités dans les distributions des temps de séjour de la Figure D-4- a et d sont une conséquence de l'existence des bulles de gaz dans la ligne de sortie du réacteur lesquelles perturbent la mesure de la concentration. En effet, à chaque fois qu'une bulle de gaz traverse la cellule de mesure du spectromètre U.V., un pic d'absorbance est enregistré. Tous ces pics correspondant au passage des bulles doivent être enlevés des distributions des temps de séjour avant son exploitation mais cela devient très difficile pour les débits et pour les vitesses d'agitation plus faibles où il y a beaucoup plus de bulles de gaz dans la ligne de sortie du réacteur qui peuvent rester bloqués dans la cellule de mesure.

Références bibliographiques

- [1] ATTOU A., BOYER C. et FERSCHNEIDER G., Modelling of the Hydrodynamics of the Cocurrent Gas - Liquid Trickle Flow Through a Trickle-Bed Reactor, *Chemical Engineering Science*, 1999, **54**, n°6, pp.785-802
- [2] NARASIMHAN C.S.L., VERMA R.P., KUNDU A. et NIGAM K.D.P., Modeling Hydrodynamics of Trickle-Bed Reactors at High Pressure, *AIChE Journal*, 2002, **48**, n°11, pp.2459-2474
- [3] BOYER C., FERSCHNEIDER G., Experimental Validation of a Two-Phase Flow Model for Pressure Drop and Liquid Hold-up in Downflow Packed Bed Bubble Reactors, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2003, **81**, n°1, pp.1-6
- [4] BOYER C., VOLPI C. et FERSCHNEIDER G., Hydrodynamics of Trickle Bed Reactors at High Pressure : Two-Phase Flow Model for Pressure Drop and Liquid Hold Up, Formulation and Experimental Validation, *Chemical Engineering Science*, 2007, **62**, n°24, pp.7026-7032
- [5] BOYER C., VOLPI C. *Modèle de perte de pression et rétention liquide pour les écoulements gaz/liquide descendant en lit fixe*. Rapport IFP, 2007.
- [6] ERGUN S., Fluid Flow Through Packed Columns, *Chemical Engineering Progress*, 1952, **48**, n°2, pp.89-94
- [7] BELLOS G.D., GOTSIS K.P., GALTIER P.A. et PAPAYANNAKOS N., The Gas-Liquid Contacting Effects on Liquid Dispersion in Pilot Scale Upflow Hydrotreaters, *Chemical Engineering Science*, 2004, **59**, n°7, pp.1415-1422
- [8] THANOS A.M., GALTIER P.A. et PAPAYANNAKOS N., Liquid Flow Non-Idealities and Hold-Up in a Pilot Scale Packed Bed Reactor with Cocurrent Gas-Liquid Upflow, *Chemical Engineering Science*, 1996, **51**, n°11, pp.2709-2714
- [9] TSAMATSOULIS D., PAPAYANNAKOS N., Axial Dispersion and Hold-Up in a Bench-Scale Trickle-Bed Reactor at Operating Conditions, *Chemical Engineering Science*, 1994, **49**, n°4, pp.523-529
- [10] STIEGEL G.J., SHAH Y.T., Backmixing and Liquid Holdup in a Gas-Liquid Cocurrent Upflow Packed Column, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1977, **16**, n°1, pp.37-43
- [11] KALLINIKOS L.E., PAPAYANNAKOS N.G., Fluid Dynamic Characteristics of a Structured Bed Spiral Mini-Reactor, *Chemical Engineering Science*, 2007, **62**, n°21, pp.5979-5988
- [12] DEIMLING A., KARANDIKAR B.M., SHAH Y.T. et CARR N.L., Solubility and Mass Transfer of CO and H₂ in Fisher-Tropsch Liquids and Slurries, *The Chemical Engineering Journal*, 1984, **29**, n°pp.127-140
- [13] HAMBORG E.S., KERSTEN S.R.A. et VERSTEEG G.F., Absorption and Desorption Mass Transfer Rates in Non-Reactive Systems, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **161**, n°1-2, pp.191-195
- [14] MEILLE V., PESTRE N., FONGARLAND P. et DE BELLEFON C., Gas/Liquid Mass Transfer in Small Laboratory Batch Reactors : Comparison of Methods, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, **43**, n°4, pp.924-927

- [15] ZIEVERINK M.M.P., KREUTZER M.T., KAPTEIJN F. et MOULIJN J.A., Gas-Liquid Mass Transfer in Benchscale Stirred Tanks - Fluid Properties and Critical Impeller Speed for Gas Induction, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, **45**, n°13, pp.4574-4581