



HAL
open science

Étude des phénomènes de transfert et de l'hydrodynamique dans des réacteurs agités à panier catalytique

Maria Galiano Tavares Casaca Braga Braga

► **To cite this version:**

Maria Galiano Tavares Casaca Braga Braga. Étude des phénomènes de transfert et de l'hydrodynamique dans des réacteurs agités à panier catalytique. Alimentation et Nutrition. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10011 . tel-01143225

HAL Id: tel-01143225

<https://theses.hal.science/tel-01143225v1>

Submitted on 17 Apr 2015

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.

N° d'ordre

Année 2013

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE

DIPLOME DE DOCTORAT
(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 11 février 2014

par Maria BRAGA

**Étude des phénomènes de transfert
et de l'hydrodynamique dans des réacteurs agités
à panier catalytique**

JURY

Directeur de Thèse : C. de Bellefon

Président : Pascal Fongarland

Rapporteur : Jean-Claude Charpentier

Rapporteur : Anne-Marie Billet

Membre : Vania Santos-Moreau

Membre : Léna Brunet-Errard

Membre : Isabelle Pitault

Membre : Serge Simoens

TABLE DES MATIÈRES

NOMENCLATURE	7
RESUME	11
1 INTRODUCTION	13
2 ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	17
2.1 Développement de catalyseurs : optimisation du processus et réduction de l'échelle	17
2.2 Classification des réacteurs d'investigation cinétique à l'échelle de laboratoire	19
2.2.1 Les réacteurs agités slurry	20
2.2.2 Les réacteurs à lit fixe	21
2.2.3 Le réacteur agité à panier catalytique	23
2.2.4 Les réacteurs miniaturisés	24
2.3 Comparaison des différents outils pour le test de catalyseurs solides et le choix de l'IFPEN	25
2.4 Technologies des réacteurs agités à panier catalytique	27
2.4.1 Réacteurs à panier étudiés dans la littérature	27
2.4.2 Réacteurs agités à panier catalytique existants à l'IFPEN	29
2.5 Dispersion gaz/liquide et mélange dans les cuves agitées	33
2.5.1 Types de mobile d'agitation	33
2.5.2 Technologies pour la dispersion gaz/liquide	37
2.5.3 Mélange	44
2.6 La problématique des réacteurs agités à l'IFPEN	46
2.7 Caractérisation des réacteurs agités à panier catalytique	47
2.7.1 Hydrodynamique G/L/S	47
2.7.2 Transferts de matière G/L et L/S	50
2.8 Conclusion de chapitre	60
3 OBJECTIFS, DEMARCHE METHODOLOGIQUE ET INSTALLATIONS EXPERIMENTALES	61
3.1 Objectif du travail	61
3.2 Réacteur en étude	62
3.3 Stratégie expérimentale	64
3.3.1 Étude hydrodynamique	64
3.3.2 Étude des transferts de matière	65
3.4 Étude hydrodynamique : configurations des écoulements et mélange	66
3.4.1 Méthode d'étude qualitative des configurations des écoulements et dynamique des bulles de gaz	66
3.4.2 Méthode de mesure des temps de mélange	67
3.4.3 Description de la maquette MT ₁	68
3.5 Étude des vitesses locales de liquide	69
3.5.1 Méthode de détermination des vitesses locales de liquide	69
3.5.2 Description de la maquette MT ₂	74

3.6	Étude des phénomènes de transfert de matière gaz/liquide et liquide/solide.....	77
3.6.1	Méthodes d'évaluation des transferts de matière	77
3.6.2	Description de la maquette R ₁	85
3.7	Conditions opératoires des études de l'hydrodynamique et des transferts de matière	87
3.7.1	Paramètres de l'étude	87
3.7.2	Les milieux modèles	88
4	ÉTUDE DE L'HYDRODYNAMIQUE	89
4.1	Validation des mesures de vitesse locales de liquide par PIV	89
4.1.1	Validation du choix des particules.....	89
4.1.2	Analyse de sensibilité au nombre de paires d'images.....	94
4.2	Description des écoulements des fluides au sein et en sortie du panier catalytique – cas du panier 50 % rempli avec la turbine R25.....	95
4.2.1	Étude des champs de vitesses de l'écoulement liquide	95
4.2.2	Analyse qualitative de la dynamique des bulles	107
4.2.3	Conclusion intermédiaire.....	111
4.3	Impact du diamètre de la turbine	113
4.3.1	Écoulement du liquide au centre du réacteur.....	113
4.3.2	Écoulement du liquide en sortie du panier.....	115
4.3.3	Analyse qualitative de la dynamique des bulles	120
4.3.4	Conclusion intermédiaire.....	122
4.4	Impact du taux de remplissage du panier.....	123
4.4.1	Écoulement du liquide au centre du réacteur.....	123
4.4.2	Écoulement du liquide en sortie du panier.....	125
4.4.3	Analyse qualitative de la dynamique des bulles	131
4.4.4	Conclusion intermédiaire.....	133
4.5	Cartographie de l'écoulement gaz/liquide.....	134
4.6	Profils de vitesse d'entrée et sortie du panier en absence de gaz	136
4.6.1	Comparaison des profils de vitesse radiale entrée / sortie	136
4.6.2	Profils de vitesse radiale et tangentielle en entrée	140
4.6.3	Profils de vitesse radiale en sortie	142
4.6.4	Estimation de vitesse d'entrée et sortie du panier	143
4.7	Caractérisation du mélange.....	145
4.7.1	Méthode de calcul du temps de mélange par colorimétrie	145
4.7.2	Temps de mélange globaux	147
4.7.3	Temps de mélange locaux	152
4.8	Conclusion de chapitre.....	153
5	ETUDE DU TRANSFERT DE MATIERE DANS UN REACTEUR AGITE A PANIER CATALYTIQUE	155
5.1	Évaluation de l'incertitude expérimentale.....	155
5.2	Caractérisation du transfert matière gaz/liquide	155
5.2.1	Résultats expérimentaux et discussion	156
5.2.2	Comparaison avec les corrélations de la littérature	166
5.3	Caractérisation du transfert matière liquide/solide	170
5.3.1	Résultats expérimentaux et discussion	170
5.3.2	Comparaison avec les corrélations de la littérature	176
5.4	Comparaison des différents temps caractéristiques du système	181
5.5	Conclusion de chapitre.....	184

6 CONCLUSION GENERALE	185
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	191
ANNEXE A. Réacteurs agités à panier catalytique existants à l'IFPEN	201
ANNEXE B. Travaux de la littérature traitant réacteur équipés de turbines auto-aspirantes	203
ANNEXE C. Revue rapide des techniques expérimentales	207
ANNEXE D : Optimisation et validation du protocole expérimental de la technique de colorimétrie	217
ANNEXE E : Procédure expérimentale pour la détermination de k_S	221
ANNEXE F : Champs de vecteurs vitesse moyens en sortie du panier pour les différentes configurations de réacteur	223

Nomenclature

Acronymes

AMS	Alpha-methylstyrene
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
E20	Turbine étoile de 20 mm de diamètre
CMOS	Complementary metal–oxide–semiconductor
E30	Turbine étoile de 20 mm de diamètre
MCH	Methylcyclohexane
MT ₁	Maquette transparente 1
MT ₂	Maquette transparente 2
PIV	<i>Particle Image Velocimetry</i>
PMMA	Polymethyl methacrylate
RDP	Relative power demande
ROI	Région d'intérêt
R ₁	Réacteur 1
R20	Turbine Rushton de 20 mm de diamètre
R25	Turbine Rushton de 25 mm de diamètre

Lettres latines

a_s	Aire spécifique liquide/solide	$\text{m}^2/\text{m}^3_{\text{liquide}}$
C^*	Concentration à la saturation dans le liquide	mol/m^3
C^L	Concentration dans le liquide	mol/m^3
C^S	Concentration à la surface du solide	mol/m^3
c	Distance entre le fond de la cuve et le fond de la turbine	mm
C_d	Coefficient de traînée du liquide	
D	Diffusivité moléculaire	m^2/s
D_{eff}	Diffusivité effective	m^2/s
D_r	Diamètre du réacteur	mm ou m
d_i	Distance entre deux orifices du panier	mm
d_p	Diamètre de particule	mm ou m
d_t	Diamètre du mobile d'agitation	mm ou m
d_{pe}	Diamètre externe du panier	mm
d_{pi}	Diamètre interne du panier	mm
d_o	Diamètre des orifices du panier	mm
E_a	Energie d'activation	J/mol
f	Fréquence de la particule	s^{-1}
g	Accélération de la vitesse	m/s^2

H	Constante d'Henry	bar ⁻¹
H _r	Hauteur du réacteur	mm ou m
H _s	Distance entre le distributeur de gaz et la surface liquide	m
h _{cp}	Hauteur des contre-pales externes	mm
h _L	Hauteur du liquide	mm ou m
h _p	Hauteur du panier	mm
J	Flux de matière par unité d'aire interfaciale	mol/m ² s
K _H	Constant d'adsorption de l'hydrogène à l'équilibre	m ³ /mol
k ₀	Facteur pré-exponentiel d'Arrhenius	mol/sg _{cata}
k _{cin}	Constante cinétique de la réaction	m ³ s/g _{cata}
k _{La}	Coefficient de transfert matière gaz/liquide	s ⁻¹
k _s	Coefficient de transfert matière liquide/solide	m/s
m _{cata}	Masse de catalyseur	g
N	Vitesse d'agitation	rpm ou s ⁻¹
N _C	Vitesse critique d'agitation	rpm ou s ⁻¹
P	Pression ; Puissance	bar ou Pa ; W
P _{H2}	Pression partielle d'hydrogène	bar
P _E	Puissance transmise au liquide grâce à la présence de gaz	W
P _S	Puissance dissipée dans le liquide par l'agitateur	W
p	Hauteur des pattes du panier	mm
Q _G	Débit de gaz	m ³ /s
Q _p	Débit de liquide qui passe effectivement par le mobile d'agitation	m ³ /s
R	Constante des gaz parfaits ; Rayon de la turbine	J/molK ; mm
r	Coordonnée radiale	mm
r _R	Vitesse apparente de réaction	mol/m ³ s
r _w	Activité intrinsèque du catalyseur	mol/sg _{cata}
S _{croûte}	Surface de la croûte de catalyseur contenant du palladium	m ² _{cata}
T	Température	°C ou K
t	Temps	s
t _{m,95%}	Temps de mélange à 95% d'homogénéisation	s
t _{G/L}	Temps caractéristique du transfert gaz/liquide	s
t _{L/S}	Temps caractéristique du transfert liquide/solide	s
u _{bulle}	Vitesse de remontée d'une bulle de gaz	m/s
V	Volume	mL ou m ³
V _{croûte}	Volume de la croûte de catalyseur contenant du palladium	m ³ _{cata}
V _m	Volume molaire	cm ³ /mol
V _p	Volume du panier	mL
V _r	Volume du réacteur	mL

v_{mag}	Magnitude de la vitesse	m/s ou cm/s
v_L	Vitesse superficielle de liquide	m/s
v_r	Vitesse radiale	m/s ou cm/s
v_z	Vitesse axiale	m/s ou cm/s
v_θ	Vitesse tangentielle	m/s ou cm/s
w	Hauteur des pales du mobile d'agitation	mm
z	Coordonnée axiale	mm

Lettres grecques

δ	Épaisseur de la couche limite	m
λ_K	Micro-échelle spatiale de Kolmogorov	m
γ	Facteur d'association	(-)
ε_d	Dissipation d'énergie turbulente	W/kg
ε_S	Porosité du lit de catalyseur	$m^3_{cata}/m^3_{liquide}$
ε_T	Taux global de dissipation d'énergie	W/kg
η	Facteur d'efficacité du grain de catalyseur	(-)
μ	Viscosité	Pa.s ou cP
ϕ	Module de Thiele	(-)
φ	Débit molaire	mol/s
ρ	Densité	kg/m ³
σ	Tension superficielle	N/m
ν	Viscosité cinématique	m ² /s
τ_K	Micro-échelle temporelle de Kolmogorov	s

Indices

cata	Catalyseur
f	Finale
G	Gaz
G/L	Interaction gaz/liquide
H ₂	Hydrogène
L	Liquide
L/S	Interaction liquide/solide
max	Maximale
S	Solide
traceur	Particules de traceur
0	Initiale

Nombres adimensionnels

Da	Nombre de Damkhöler	(-)
N_{Qp}	Nombre de pompage	(-)
N_p	Nombre de puissance	(-)
$N_{p\ g}$	Nombre de puissance en présence de gaz	(-)
Re	Nombre de Reynolds relatif à la turbine	(-)
Re_{bulle}	Nombre de Reynolds relatif à la bulle de gaz	(-)
Re_p	Nombre de Reynolds relatif à la particule de catalyseur	(-)
$Re_{traceur}$	Nombre de Reynolds relatif à la particule de traceur	(-)
Sc	Nombre de Schmidt	(-)
Sh	Nombre de Sherwood relatif au système gaz/liquide	(-)
Sh_p	Nombre de Sherwood relatif à la particule de catalyseur	(-)
Stk	Nombre de Stokes	(-)
We	Nombre de Weber relatif au système gaz/liquide	(-)

Résumé

Parmi les différents outils de laboratoire, les réacteurs agités triphasiques à panier catalytique sont souvent utilisés pour l'acquisition de données cinétiques avec des catalyseurs mis en forme. Malgré sa large utilisation, très peu d'auteurs se sont intéressés à la caractérisation de l'hydrodynamique et des transferts de matière de ces outils. Or, dans les cas de réactions rapides, des limitations hydrodynamiques et/ou au transfert peuvent conduire à des difficultés à discriminer les catalyseurs ou à obtenir des paramètres cinétiques. L'objectif de cette étude était de connaître le domaine d'applicabilité de ces outils et présenter des pistes d'optimisation. Une méthodologie de caractérisation qui couple une étude hydrodynamique et une étude de transfert de matière a été mise en place. L'étude hydrodynamique a permis d'établir une cartographie des régimes d'écoulement gaz/liquide selon les conditions opératoires et les configurations géométriques. Cette étude a permis d'expliquer les résultats obtenus au niveau du transfert de matière, notamment, l'influence de la présence du panier et des bulles de gaz. Dans la configuration actuelle, cet outil semble être limité par le transfert liquide/solide. Ainsi, avec ce système, des études cinétiques pour des réactions avec une constante cinétique k_{cin} pouvant aller jusqu'à $0,02 \text{ s}^{-1}$ pourront être réalisées. Au-delà, l'outil sera inadapté. Pour améliorer cet outil de test, il faut optimiser le réacteur en modifiant le design du panier et de la turbine, et le diamètre de la cuve de manière à maximiser la vitesse radiale à travers du milieu poreux. Il faut aussi éviter la présence d'un régime de contournement du panier par le liquide.

Title

Study of external transport phenomena and hydrodynamics in a stirred catalytic basket reactor

Abstract

Stationary catalytic basket stirred reactors are often used among the various three-phase laboratory reactors for primary screening of commercial shaped catalysts. Until today, hydrodynamics and mass transfer studies concerning the impact of the presence of the basket in the flow are scarce which can be an obstacle to catalyst screening mainly in the case of fast reactions. The aim of this study is to know the range of applicability of these devices and optimize them if necessary. A characterization methodology that couples hydrodynamics and mass transfer was developed. The hydrodynamic studies allowed establishing a flow regime map of the gas/liquid flow for different reactor designs and operational conditions. This study has allowed as well understanding the influence of the basket and gas bubbles on gas/liquid and solid/liquid mass transfer. For the studied reactor, the liquid/solid mass transfer is the limiting phenomena. This system can however be used for catalyst screening for reaction rate constants smaller than 0.02 s^{-1} . For faster reactions, these devices must be improved by changing the design of basket and impeller and the tank diameter. The optimized configuration should improve de radial flow through the porous medium and avoid the flow bypassing around the basket.

Mots clés

Intensification des procédés, réacteur agité à panier catalytique, catalyse hétérogène, écoulement gaz/liquide, hydrodynamique, transferts de matière liquide/solide, transfert de matière gaz/liquide.

1 Introduction

Dans le domaine du raffinage et de la pétrochimie, des nombreux procédés mettent en jeu des réactions entre une ou deux phases fluides (L, G, L/L ou L/G) en présence d'un catalyseur solide (hydrotraitement, hydrocraquage, transestérification, hydrogénation sélective, etc.). La validation et la mise au point de catalyseurs solides à l'échelle industrielle s'effectuent généralement en deux étapes successives : screening primaire et secondaire. La première étape consiste en une sélection des catalyseurs ou des phases actives les plus performants à l'échelle du laboratoire, souvent sur une charge modèle. Au cours de cette étape, les paramètres cinétiques recherchés sont principalement la vitesse de réaction intrinsèque et/ou les sélectivités du catalyseur à faible avancement de la réaction. La seconde étape est une étape de caractérisation à l'échelle pilote des catalyseurs les plus prometteurs au cours du screening primaire. Les tests sont cette fois-ci effectués sur une charge réelle et pendant des durées plus longues (stabilisation du catalyseur), afin de valider les performances de ces solides dans différentes conditions opératoires industrielles.

Le screening secondaire est souvent effectué dans des lits fixes à échelle pilote, considérés comme une version miniaturisée représentatifs des réacteurs industriels. Pour le screening primaire, le choix de l'outil de laboratoire reste ouvert ; idéalement il faut choisir un réacteur qui permet de garantir un écoulement idéal piston ou mélangé, l'absence de gradient de température, et qui maximise les transferts gaz/liquide et liquide/solide. Le choix du type de réacteur et des conditions opératoires est plus critique dans le cas du screening de catalyseurs avec des activités très proches ou dans le cas de catalyseurs de réactions rapides.

À l'IFPEN, les catalyseurs à tester sont majoritairement mis en forme (billes et extrudés). Quand le broyage est possible, ces catalyseurs seront plutôt testés dans des réacteurs avec solide en suspension (slurry). Néanmoins, dans certains cas, les sites actifs sont multifonctionnels (p.ex. site acide et site métallique), distribués spatialement dans la particule. Ainsi, le broyage est à proscrire car cette opération peut modifier le type et la localisation des sites actifs. Dans ces cas, les solides doivent être testés sous forme de grain. Les outils classiquement utilisés pour les tests des catalyseurs mis en forme sont les réacteurs à lit fixe de petite taille et les réacteurs agités à panier. Malgré une utilisation très répandue, le réacteur à lit fixe à échelle laboratoire présente un certain nombre d'inconvénients liés d'une part à un écoulement gaz/liquide imparfait (existence de chemins préférentiels, mouillage insuffisant du catalyseur, effet de paroi etc.) et d'autre part à l'existence de gradients radiaux de température et concentration dans le lit de catalyseur. Afin d'éviter ces inconvénients, le réacteur agité à panier catalytique se présente comme une alternative aux tests de catalyseurs en grain.

Cependant, très peu d'études dans la littérature caractérisent ces outils du point de vue de l'hydrodynamique et des transferts de matière. Ainsi, ces réacteurs sont souvent utilisés dans des configurations et/ou conditions opératoires inadaptées aux applications, et risquent également de présenter des limitations de transfert pouvant fausser les résultats du screening ou les paramètres cinétiques déterminés.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est d'améliorer la compréhension du fonctionnement des réacteurs à panier catalytique, fournir les éléments permettant de définir leur domaine d'application et de proposer des pistes d'optimisation. Pour accomplir cet objectif, une étude complète couplant des études hydrodynamiques et de transfert de matière a été réalisée.

Les travaux de thèse ont été réalisés à la fois sur le site de l'IFP Énergies Nouvelles (2 ans), sur le site du Laboratoire de Génie de Procédés Catalytiques (6 mois) et sur le site du Laboratoire de Mécanique des Fluides et Acoustique (6 mois) dans le cadre d'une convention de recherche entre ces trois organismes.

Le présent manuscrit est divisé en six parties.

Après ce premier chapitre introduisant la thèse, le deuxième chapitre présente d'abord un état de l'art sur les différents types de test catalytiques et les principaux outils de laboratoire d'investigation cinétique. Les technologies les plus courantes de réacteurs agités à panier seront également passées en revue. L'étude bibliographique permet également de rappeler les principes de base de la dispersion gaz/liquide et mélange dans des cuves agitées. Une attention toute particulière sera donnée à l'étude des turbines auto-aspirantes. Les principaux travaux de caractérisation de l'hydrodynamique et des transferts de matière dans des réacteurs agités sont ensuite décrits. Enfin, le dernier point illustrera les limitations imposées par l'utilisation des réacteurs agités à panier existants à l'IFPEN.

Dans le troisième chapitre, les objectifs, la démarche méthodologique et les installations expérimentales sont décrits. Les conditions opératoires utilisées dans les différentes expériences sont également rapportées.

Le chapitre 4 est dédié à la caractérisation hydrodynamique du réacteur à panier catalytique. La configuration aux caractéristiques d'écoulement représentatives choisie pour fixer le cadre de l'étude est le réacteur avec panier catalytique à 50 % rempli de solide et turbine auto-aspirante du type Rushton de 25 mm de diamètre (R25). Une description de l'écoulement liquide au centre et en sortie du panier catalytique ainsi qu'une analyse qualitative de la dynamique des bulles ont été réalisées. L'impact de deux paramètres sur l'hydrodynamique gaz et liquide a été évalué : celui du diamètre de la turbine et du remplissage du panier. À

l'issue de ces observations et analyses, une cartographie des écoulements gaz et liquide est proposée pour la gamme de conditions opératoires étudiées. Ensuite, les profils de vitesse en entrée et en sortie du panier, en absence de gaz, ont été déterminés par PIV et sont discutés. Enfin, les temps de mélange sont présentés et l'effet de différents paramètres géométriques et opératoires sur le mélange est analysé.

Dans le chapitre 5, l'étude des transferts de matière est présentée. La première partie de l'étude concerne la caractérisation des transferts gaz/liquide et la deuxième celle du transfert liquide/solide. Pour chaque étude une comparaison avec les corrélations de la littérature a été réalisée. En fin de chapitre, une comparaison des différents temps caractéristiques du système est présentée et l'indentification du phénomène limitant du système est déterminée.

Finalement, une conclusion générale dans laquelle les principaux résultats de cette thèse sont rappelés et des perspectives sont données en chapitre 6.

2 Étude bibliographique

En première partie de ce chapitre, un état de l'art sur les différents types de tests catalytiques et les principaux outils de laboratoire d'investigation cinétique sont présentés. Ensuite, les technologies les plus courantes de réacteurs agités à panier sont passées en revue. Une synthèse sur la thématique de la dispersion gaz/liquide et mélange dans des cuves agitées est également présentée, avec une attention toute particulière portée aux turbines auto-aspirantes. La problématique liée à l'utilisation des réacteurs agités à panier existants à l'IFPEN est présentée, ce qui justifie un état de l'art des principaux travaux de caractérisation de l'hydrodynamique et de transfert de matière dans des réacteurs agités à panier.

2.1 Développement de catalyseurs : optimisation du processus et réduction de l'échelle

L'expérimentation à l'échelle du laboratoire est aujourd'hui une étape essentielle au développement ou à l'optimisation de catalyseurs (Perez-Ramirez et al. 2000).

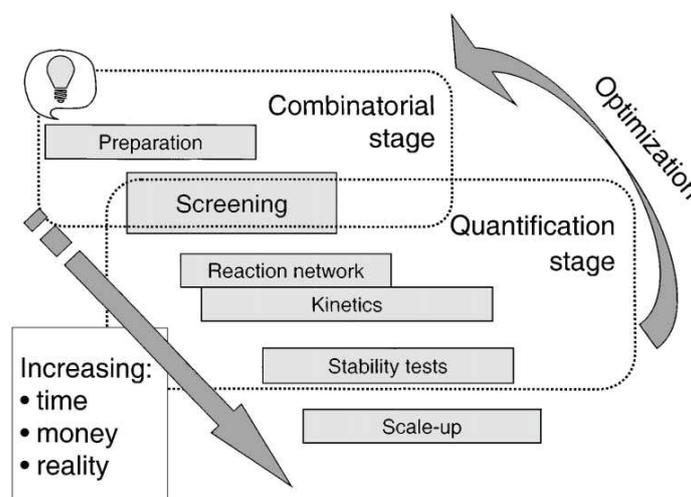


Figure 2. 1 – Différents étapes relatives au développement ou de l'optimisation d'un catalyseur. [Reproduit de Perez-Ramirez et al. 2000].

Le nombre de catalyseurs à tester diminue au cours de l'avancement du développement ou de l'optimisation d'un catalyseur (Figure 2. 1). La complexité du système, le temps nécessaire pour mettre en place un test et l'échelle de l'équipement augmentent. Par conséquent, l'étape de screening primaire est d'autant plus importante afin de minimiser les coûts associés aux tests peu nombreux et coûteux réalisés en conditions industrielles. Le réacteur de petite

échelle utilisé pour le screening primaire doit donc fonctionner dans les conditions optimales d'hydrodynamique et transferts de matière.

Sur l'ensemble des tests réalisés à différentes échelles, l'introduction de nouvelles technologies d'automatisation ou réduction d'échelle ont conduit à une augmentation de la productivité en recherche caractérisée par un plus grand nombre de catalyseurs testés et une diminution de la main-d'œuvre nécessaire à la conduite des tests (Figure 2. 2).

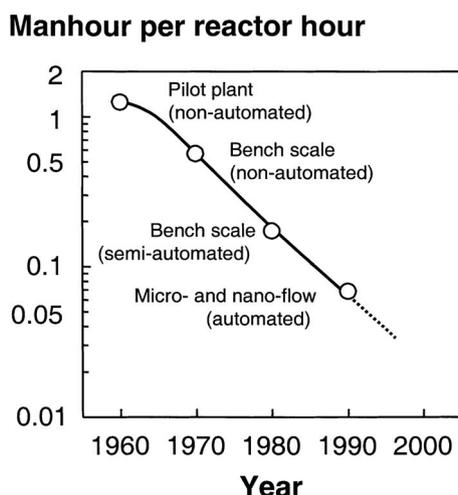


Figure 2. 2 - Main-d'œuvre nécessaire pour les différents types et échelles de réacteur en fonction de l'année d'introduction de la technologie, pour l'usage dans le domaine du pétrole et de la pétrochimie. [Reproduit de Perez-Ramirez et al. 2000].

La réduction de l'échelle ou *downscaling* offre des nombreux avantages (Sie 1996) :

- un équipement moins coûteux à construire et installer ;
- moins de matières à consommer et à stocker ;
- moins d'infrastructures au niveau du laboratoire ;
- réduction des risques d'émissions toxiques, explosions ou d'incendies ;
- une plus grande précision et contrôle des différentes variables de l'expérimentation ;

L'échelle de l'expérimentation sur les étapes de screening primaire tend donc à être réduite.

2.2 Classification des réacteurs d'investigation cinétique à l'échelle de laboratoire

Perego et Peratello (Perego & Peratello 1999) ont passé en revue les différents types d'outils traditionnellement utilisés pour le screening primaire de catalyseurs, à l'échelle du laboratoire. Dans cette approche, les auteurs ont classé les réacteurs en fonction de leur mode de fonctionnement (batch, semi-batch et continu), du type et/ou de la configuration du réacteur (lit fixe avec et sans recyclage interne, agité avec et sans panier, etc.) et des phases présentes (gaz, liquide, solide) (Figure 2. 3).

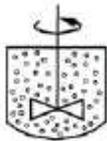
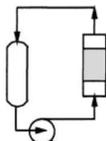
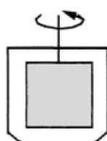
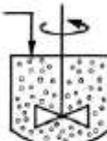
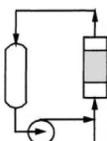
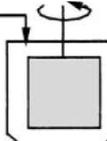
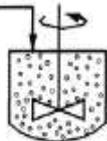
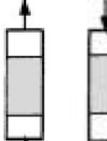
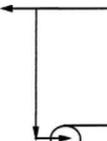
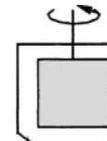
Mode de fonctionnement	Réacteur slurry	Réacteur à lit fixe	Réacteur à lit fluidisé	Réacteur avec recyclage externe	Réacteur avec recyclage interne	Réacteur agité à panier fixe ou tournant
Batch						
Semi - batch						
Continu						
Phases présentes	L/S G/L/S	G/S G/L G/L/S	G/S	L/S G/S	L/S G/S	L/S G/S G/L/S

Figure 2. 3 – Classement des réacteurs de laboratoire présentés par Perego & Peratello, en fonction de leur comportement hydrodynamique et mode de fonctionnement (L : liquide ; G : gaz ; S : solide).
[Adapté de Perego & Peratello 1999].

Trois principaux types de réacteurs sont utilisés pour les tests cinétiques de catalyseur solide : les réacteurs agités slurry, les réacteurs à lits fixes et les réacteurs à panier catalytique.

Quand les catalyseurs se présentent sous forme de poudre ou d'extrudés broyés (diamètre inférieur à 1 mm), les solides sont mis en suspension dans la phase liquide (avec ou sans gaz) et testés dans des réacteurs agités slurry (Mary et al. 2009). Dans le domaine du raffinage et de la pétrochimie, les solides à tester se présentent couramment sous forme de billes ou d'extrudés de taille ou densité incompatibles avec une mise en suspension. Ainsi, les

catalyseurs en grain sont généralement testés soit dans des réacteurs agités à panier catalytique (avec le catalyseur immobilisé dans le panier) soit dans des réacteurs à lit fixe.

Les trois technologies classiques, slurry, lit fixe et réacteur à panier sont décrites dans les paragraphes suivants. Les dernières technologies de miniaturisation des réacteurs sont également présentées en fin de section.

2.2.1 Les réacteurs agités slurry

Les réacteurs agités slurry, dans lesquels le catalyseur est mis en suspension, sont largement utilisés pour des tests catalytiques triphasiques car ce sont des outils de laboratoire de manipulation facile et dont le coût est assez faible (Weekman 1974). Les particules de catalyseur mis en œuvre dans ces réacteurs slurry sont de petites dimensions ($d_p < 1$ mm) (Figure 2. 4).

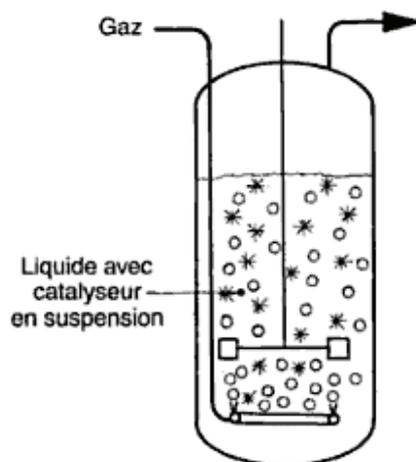


Figure 2. 4 – Schéma simplifié d'un réacteur agité triphasique de type slurry.
[Reproduit de Trambouze & Euzen 2002].

En laboratoire, le fonctionnement préféré de ces réacteurs est le mode semi-batch : ouvert sur le gaz et fermé sur le solide et le liquide. Ce type de fonctionnement peut être très riche en informations car il permet d'obtenir, par exemple, le profil de concentrations d'un réactif au cours du temps tout en gardant constante la pression de gaz, ce qui permet d'obtenir des vitesses initiales de réaction (fonctionnement en mode transitoire).

Le mobile d'agitation et la géométrie de la cuve doivent être dimensionnés de manière à :

- garantir l'absence de gradients de concentration et température ;
- maintenir le solide en suspension ;
- maximiser les transferts de matière gaz/liquide et liquide/solide ;

Des nombreuses études ont été publiées sur des réacteurs de taille importante (diamètres entre 0,3 et 1 m) de manière à extrapoler les résultats à des unités slurry industrielles (Botton

et al. 1980 ; Gabelle et al. 2011 ; Wang et al. 2007). Dans la littérature, les coefficients de transfert de matière gaz/liquide mesurés pour ces réacteurs sont généralement compris entre $0,1$ et 2 s^{-1} , pour des volumes de réacteurs compris entre 150 mL et 2 L et des vitesses d'agitation comprises entre 800 et 2200 rpm (Albal et al. 1983 ; Dietrich et al. 1992 ; Hichri et al. 1992 ; Mehta & Sharma 1971). Concernant les transferts de matière liquide/solide, les réacteurs slurry présentent généralement des k_s entre 10^{-5} m/s et 10^{-4} m/s (Pangarkar et al. 2002).

2.2.2 Les réacteurs à lit fixe

Les réacteurs à lit fixe utilisés dans différentes applications ont été largement étudiés dans la littérature (Al-Dahhan & Dudukovic 1994 ; Attou et al. 1999 ; Charpentier & Favier 1975 ; Charpentier et al. 1969 ; Larachi et al. 2002 ; Larachi et al. 1998 ; Sie & Krishna 1998 ; Sie 1991 ; Sie 1996). Généralement, ces réacteurs sont constitués d'une colonne verticale remplie de particules de catalyseur qui forment un lit granulaire immobile (lit catalytique), traversé par la charge (gaz et/ou liquide) (Figure 2. 5a). La quantité de catalyseur utilisée peut varier entre quelques milligrammes à quelques dizaines de grammes (Pitault et al. 2004). Le cas limite des lits fixes de laboratoire est le réacteur "filaire" dont le diamètre de la section est proche de celui des grains de catalyseur (Kallinikos & Papayannakos 2007) (Figure 2. 5b).



Figure 2. 5 – Exemples de lit de fixe catalyseur dans un réacteur tubulaire :
a) lit fixe à l'échelle de laboratoire ; b) "filaire".

Le réacteur lit fixe est l'outil approprié pour le screening secondaire, effectué avec des charges industrielles, car son fonctionnement continu intrinsèque permet de respecter les mises en régime des catalyseurs sur des longues durées. Selon Sie et Krishna (Sie & Krishna 1998), l'écoulement type "piston – dispersion axiale" permet également d'obtenir des sélectivités et des conversions représentatives du réacteur industriel, si la vitesse volumique

horaire (VVH : rapport entre le débit volumique de charge et le volume de catalyseur), est conservée (Sie & Krishna 1998).

Les lits fixes peuvent également être utilisés pour le screening primaire de catalyseurs. Néanmoins, les faibles vitesses de la charge généralement induites par la conservation de la VVH comme critère d'interpolation conduisent à une diminution substantielle des vitesses des fluides et donc à des inconvénients comme la diminution de la qualité du transfert de matière, l'apparition des chemins préférentiels à l'intérieur du lit catalytique et à un éventuel mauvais mouillage des particules de catalyseur (principalement dans le cas de l'écoulement descendant) (Ranade et al. 2011 ; Sie & Krishna 1998). L'effet des parois du réacteur devient également prépondérant à petite échelle alors qu'il est négligeable pour des réacteurs à échelle industrielle (Sie 1991). En effet, la porosité moyenne près des parois est supérieure à la porosité à l'intérieur du lit. Cette disparité favorise l'existence de passages préférentiels proches des parois et conduit à un profil radial de vitesses dans le lit catalytique. L'écoulement présente donc une forte dispersion axiale et s'éloigne de l'écoulement idéalement piston.

Afin d'augmenter les vitesses locales des fluides, diminuer la dispersion axiale et limiter les passages préférentiels, les pores du lit catalytique peuvent être remplis par des particules inertes de petite taille (Al-Dahhan et al. 1995 ; Ancheyta et al. 2002 ; Forni 1997). Par ailleurs, l'utilisation de particules inertes (par exemple le carbure de silicium, SiC), qui possèdent un coefficient thermique élevé, favorise aussi la dissipation de la chaleur, en diminuant les gradients de température au sein du lit catalytique (Sie & Krishna 1998). Ceci est particulièrement intéressant dans le cas des réactions très exothermiques et rapides, comme les hydrogénations sélectives. Néanmoins, le recours à des particules inertes ne suffit souvent pas à rendre le réacteur complètement isotherme (Weekman 1974).

Les coefficients de transfert de matière gaz/liquide pour les réacteurs lits fixe sont souvent plus faibles que ceux trouvés pour des réacteurs agités slurry : les $k_L a$ déterminés sont de l'ordre 10^{-4} s^{-1} pour un réacteur pilote conventionnel à lit fixe en régime ruisselant ou 10^{-3} s^{-1} pour un lit fixe en régime à bulles (avec des systèmes gaz et liquide identiques) (Larachi et al. 1998) contre des $k_L a$ compris entre 0.1 et 2 s^{-1} . Concernant le transfert liquide/solide, les k_S dans des réacteurs à lit fixe conventionnels sont de l'ordre de 10^{-6} m/s (Speccia et al. 1978) (également plus faibles quand comparés avec des réacteurs slurry).

Le réacteur à lit fixe du type "filaire", constitue une nouvelle alternative pour l'étude de catalyseurs mis en forme. Ce réacteur a été largement étudié avec des systèmes G/L/S et L/S lors des travaux de thèse de Fernandes Hipolito (Fernandes Hipolito 2010). Néanmoins, très peu d'études sont présentes dans la littérature concernant ce type de réacteur. En écoulement diphasique, le réacteur a été identifié comme étant relativement piston avec une faible dispersion axiale. Le mouillage total du catalyseur semble être aussi assuré grâce à une

rétenion de liquide élevée. En termes de transfert de matière, les performances du réacteur "filaire" se sont montrées environ 50 fois plus élevées par rapport à celles d'un réacteur à lit fixe conventionnel à l'échelle de laboratoire mais sont légèrement inférieures à celles d'un réacteur agité à panier catalytique (un facteur d'environ 1,5 moins élevé) (Fernandes Hipolito 2010).

2.2.3 Le réacteur agité à panier catalytique

Dans le réacteur à panier catalytique, le catalyseur solide est immobilisé dans un panier métallique fermé. La circulation des fluides (gaz et liquide) est assurée par un mobile d'agitation si le panier est fixe (Figure 2. 6a) ou par la rotation du panier lui-même (Figure 2. 6b).

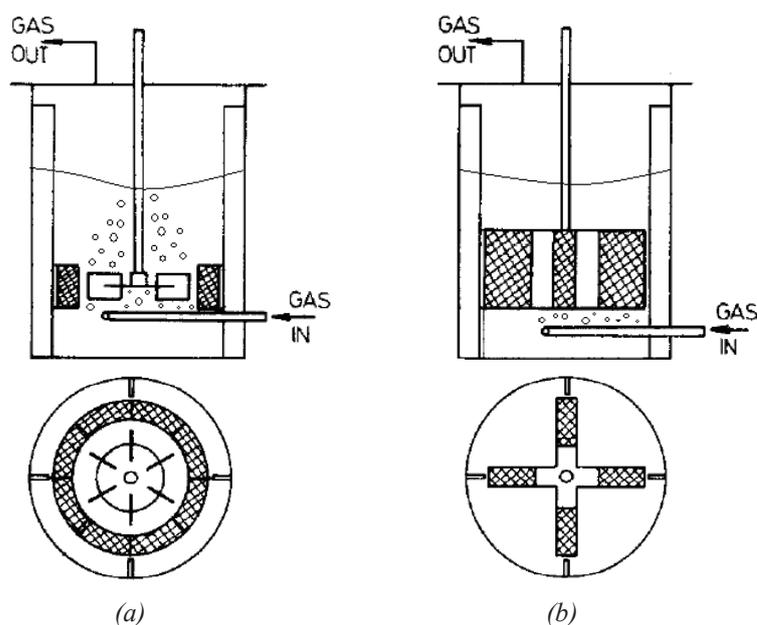


Figure 2. 6 – Schéma simplifié d'un réacteur à panier (en haut le plan vertical et en bas le plan horizontal) :
(a) fixe ; (b) tournant.

[Adapté de Pavko et al. 1981].

Ces réacteurs présentent des faibles gradients de température et de concentration grâce à la forte agitation de la phase liquide qui contribue à l'homogénéisation des concentrations des espèces et à la dispersion de la chaleur (Forni 1997). L'agitation est également responsable des coefficients de transferts de matière gaz/liquide et liquide/solide généralement élevés ($k_L a$ de $10^{-3} - 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ et k_S de l'ordre 10^{-4} m/s) (Pitault et al. 2005). Par ailleurs, Goto et Saito (Goto & Saito 1984) ont observé que les valeurs k_S dans un réacteur à panier tournant sont supérieures à celles déterminées dans un réacteur avec un solide en suspension.

Dans ce contexte, le réacteur agité à panier catalytique se présente comme une alternative aux réacteurs à lit fixe conventionnels de petite taille pour des tests de catalyseur en grain. Néanmoins, peu d'études de caractérisation de l'hydrodynamique et/ou des phénomènes de transfert de matière (gaz/liquide et liquide/solide) sont décrites dans la littérature pour ce type d'outil. Le domaine d'application des réacteurs agités à panier catalytique ainsi que la géométrie adaptée à chaque application restent mal connus.

2.2.4 Les réacteurs miniaturisés

La démarche de réduction de l'échelle a poussé récemment la miniaturisation des réacteurs d'acquisition des données cinétiques (échelle micro ou millimétrique). Il s'agit d'une technologie relativement récente (fin des années 90), surtout développée pour des réactions diphasiques gaz/solide, gaz/liquide ou liquide/liquide (de Bellefon et al. 2003 ; van Herk et al. 2009). Depuis dix ans, on assiste cependant à une mise en œuvre en réactions gaz/liquide/solide, le catalyseur étant déposé sur les parois du réacteur (de Bellefon 2009 ; Hessel et al. 2005). Plus récemment encore, des tests de catalyseurs pour des réactions triphasiques G/L/S ont été mis en place dans des micro-slurry ou des micro lits fixes (van Herk et al. 2009). Les micro lits fixes sont constitués de catalyseur en poudre ou mis en forme dans des tubes de quelques millimètres de diamètre. Des outils commerciaux sont déjà disponibles dans le marché permettant de tester à la fois 16 voir 96 catalyseurs en parallèle (*Avantium*, *HTE*, etc.). La technologie des micro-slurry, encore en cours de développement, permet de tester le catalyseur en poudre et consiste à mettre en œuvre un écoulement de Taylor avec alternance de bulles de gaz et des gouttes de liquide. Le catalyseur est alors mis en suspension dans les gouttes (Liedtke et al. 2013).

Les microréacteurs offrent l'avantage d'un meilleur contrôle de l'hydrodynamique, de la température et d'un meilleur transfert de matière en comparaison à des réacteurs classiques d'investigation cinétique (Perez-Ramirez et al. 2000). Ils offrent aussi la possibilité de paralléliser les réacteurs en vue de réaliser de l'expérimentation haut débit.

2.3 Comparaison des différents outils pour le test de catalyseurs solides et le choix de l'IFPEN

De manière à comparer les différents outils de tests de catalyseurs solides, différents critères de choix ont été définis. La définition de ces critères a été réalisée au regard de la stratégie d'expérimentation de l'IFPEN de tester le catalyseur mis en forme. Huit critères ont été définis concernant des contraintes économiques et de simplicité de l'utilisation de l'outil et d'adaptabilité de l'outil au screening primaire des catalyseurs mis en forme.

- Contraintes économiques ;
 - Simplicité du montage expérimental ;
 - Quantité de charge mise en jeu ;
 - Investissement en équipement.
- Contraintes d'adaptabilité de l'outil au screening primaire :
 - Tests de catalyseur en grain ;
 - Transferts de matière gaz/liquide ;
 - Transferts de matière liquide/solide ;
 - Etude en mode transitoire – possibilité de suivre la conversion à faible taux d'avancement de la réaction ;
 - Stabilisation du catalyseur – possibilité de suivre la conversion pour le catalyseur stabilisé, après un temps important de réaction.

Au regard des critères choisis, la Figure 2. 7 montre la comparaison des principales caractéristiques des différents réacteurs utilisés pour les tests de screening primaire de catalyseurs solides. La classification est qualitative, basée sur des travaux de différents auteurs (Berger 2007 ; Pitault et al. 2004).

Le réacteur du type slurry fermé et/ou semi-fermé semble être le plus performant du point de vue du transfert de matière et permet d'obtenir des informations sur les vitesses de réaction et les sélectivités initiales pour l'étude des phénomènes transitoires. Néanmoins, ce réacteur ne permet généralement pas de tester des catalyseurs en grain en raison du fort risque d'attrition au contact des pales de l'agitateur et des parois ainsi que de la difficulté de mise en suspension de particules de diamètre de l'ordre du millimètre.

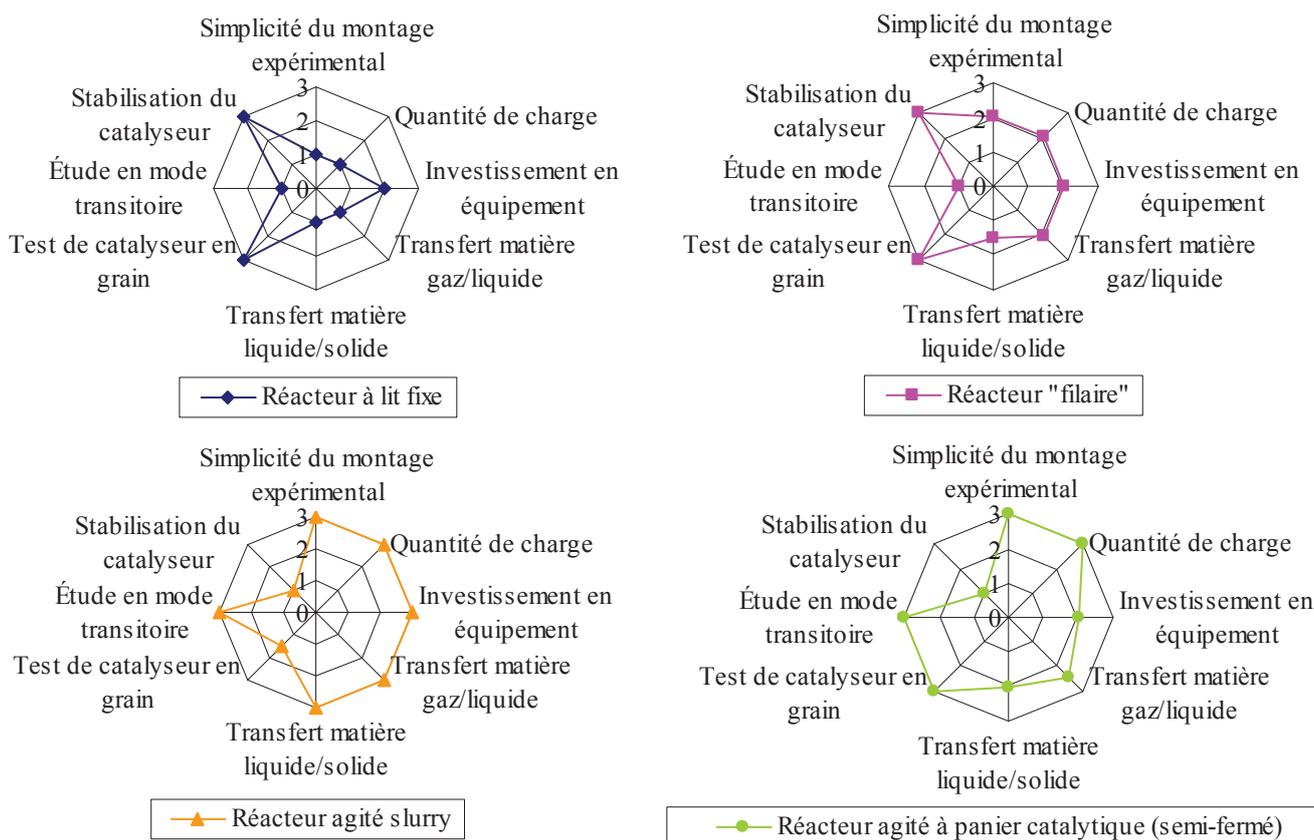


Figure 2. 7 – Comparaison relative des réacteurs normalement utilisés pour les tests de catalyseurs (3 : Très favorable ; 2 : Favorable ; 1 : Peu Favorable).

Pour le test de catalyseurs en grain, les réacteurs à panier catalytique sont ceux qui offrent le meilleur transfert de matière. Ainsi, ces réacteurs sont principalement intéressants pour le screening primaire de catalyseurs.

Compte tenu du besoin de tester les catalyseurs en grain et des avantages des réacteurs agités à panier catalytique, ces outils sont largement utilisés à l'IFPEN pour le screening primaire de catalyseurs et/ou l'étude cinétique dans différentes applications gaz/liquide/solide (ex. l'hydrotraitement de l'essence et du gazole, l'hydroconversion d'huiles végétales et de la biomasse et l'hydrogénation sélective des essences). Les applications sont donc très variées et mettent en jeu des charges avec différentes caractéristiques physico-chimiques (densité, tension superficielle, viscosité, etc.).

Dans la suite de ce chapitre, les principales technologies des réacteurs à panier commercialisées et existants à l'IFPEN sont passées en revue. Une synthèse des travaux de caractérisation effectués sur ces réacteurs est également présentée.

2.4 Technologies des réacteurs agités à panier catalytique

2.4.1 Réacteurs à panier étudiés dans la littérature

Deux technologies sont disponibles dans le commerce pour les réacteurs agités à panier catalytique : les réacteurs agités à panier tournant et les réacteurs agités à panier fixe.

Une des premières technologies de réacteurs à panier tournant a été proposée par Carberry (Carberry 1964). Dans ce réacteur, les grains de catalyseur sont empilés dans un panier en forme de croix fixé sur un arbre tournant (Figure 2. 8a). Par la suite, d'autres technologies ont été développées ; par exemple des configurations avec deux paniers cylindriques tournants (Ohta et al. 1980) (Figure 2. 8b) ou avec un seul panier annulaire tournant (Turek & Winter 1990).

Les réacteurs à panier tournant de type "Carberry", ont été essentiellement utilisés pour des études cinétiques de catalyseurs (Ardiaca et al. 2001 ; Chianelli & Berhault 1999 ; Kenney & Sedriks 1972 ; Monteiro-Gezork et al. 2007 ; Ramshaw & Mallinson 1981 ; Severino et al. 1996). Cependant, les études concernant la caractérisation de ces outils sont très peu nombreuses (Goto & Saito 1984; Teshima & Ohashi 1977).

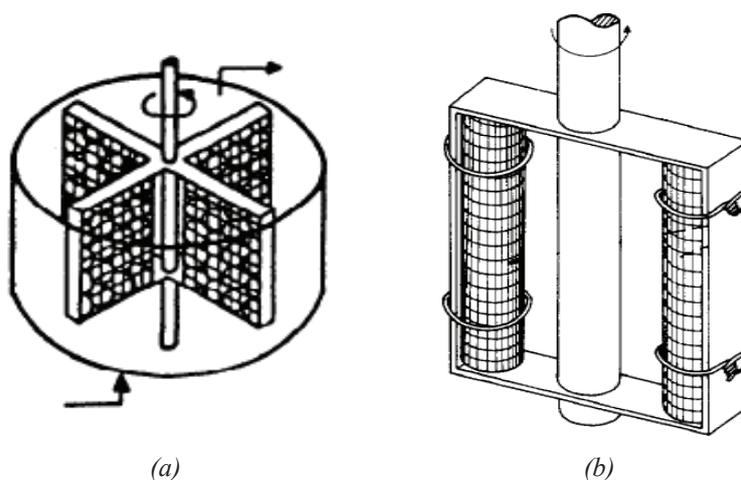


Figure 2. 8 – Exemples des différentes technologies de réacteurs à panier tournant proposés dans la littérature. [Reproduit de : (a)Forni 1997 ; (b) Ohta et al. 1980].

Le concept d'un réacteur à panier statique a été initialement proposé par Berty pour des réactions gaz-solide (Bennett et al. 1972 ; Berty 1974). Plus tard, Robinson et Mahoney (Mahoney 1981 ; Mahoney & Robinson 1978) ont développé un design de réacteur agité à panier catalytique fixe possédant un panier métallique fermé placé autour du mobile d'agitation, pour des études cinétiques triphasiques G/L/S, comme l'hydroliquéfaction du charbon ou l'hydrotraitement de l'huile. Depuis, c'est sous le nom de Robinson-Mahoney que ce type de réacteur est commercialisé. L'originalité du réacteur Robinson-Mahoney réside dans la configuration du panier catalytique. Celui-ci est constitué d'une paroi grillagée

annulaire, où les particules mises en forme sont disposées. La circulation des fluides au travers du panier est assurée par un mobile d'agitation, situé au centre du panier (Figure 2. 9).

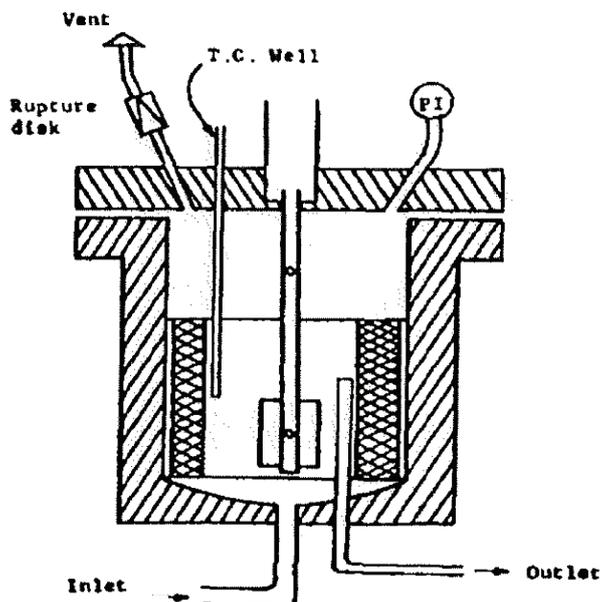


Figure 2. 9 – Réacteur à panier Robinson-Mahoney.
[Reproduit de Mahoney 1981].

Différents réacteurs agités du type Robinson-Mahoney existent dans le commerce. Un des plus connus est celui commercialisé par *Autoclave Engineers* disponible en différentes tailles : 50, 300 ou 1000 mL. Ce type de réacteur est équipé de trois mobiles d'agitation montés en série : une turbine radiale à 6 pales droites entourée par deux turbines axiales à 4 pales inclinées (Figure 2. 10a). Les turbines axiales situées aux extrémités ont pour fonction de diriger le liquide et le gaz au centre du réacteur. La turbine centrale, à pales droites, dont la hauteur est égale à celle du panier, permet d'assurer une circulation radiale des fluides de manière à ce que le solide soit traversé perpendiculairement par le liquide et le gaz. Le mode d'introduction du gaz dans le réacteur s'effectue généralement par un distributeur de gaz situé au fond du réacteur en dessous du mobile d'agitation. Cet outil a été utilisé pour l'étude de réactions d'hydrogénation d'aromatiques (Lylykangas et al. 2002), d'hydrodésulfuration (Vanrysselberghe & Froment 1996) ou encore d'hydrocraquage (Schweitzer 1998 ; Schweitzer et al. 1999 ; Trasobares et al. 1998).

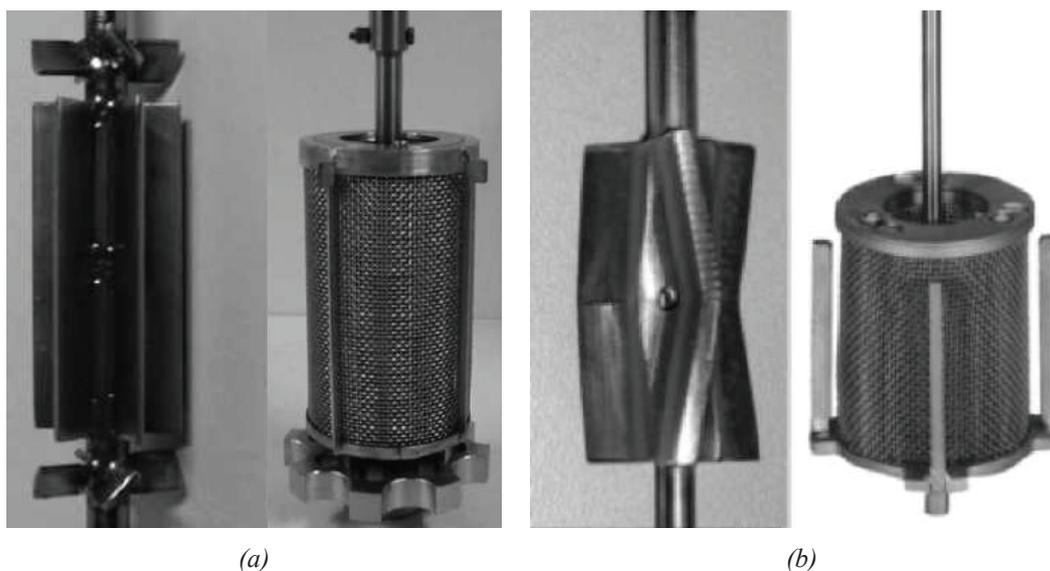


Figure 2. 10 – Différentes technologies d'agitateurs et paniers pour des réacteurs à panier catalytique présentes dans le commerce : (a) Autoclave Engineers ; (b) Parr Instruments.

Une autre technologie de réacteur agité à panier très répandue est celle commercialisée par *Parr Instruments*. Ces réacteurs ont en général une capacité d'environ 300 mL et sont équipés d'une turbine auto-aspirante à trois pales de même hauteur que le panier catalytique. La turbine a été conçue pour que le lit de particules soit traversé de manière homogène par le liquide, perpendiculairement à la paroi du panier (Figure 2. 10b). Le réacteur a été utilisé par exemple pour l'hydrodésulfurisation de gazoles (Fongarland 2003).

2.4.2 Réacteurs agités à panier catalytique existants à l'IFPEN

Un recensement des réacteurs à panier catalytique existants à l'IFPEN a été réalisé : il existe environ 15 réacteurs de ce type, équipés d'une turbine auto-aspirante et utilisés pour l'acquisition de données cinétiques pour différentes applications. Le Tableau A.1 présenté en annexe (Annexe A) fait la synthèse des principales caractéristiques géométriques de ces réacteurs. La Figure 2. 11 illustre la configuration type des réacteurs agités à panier existants à l'IFPEN.

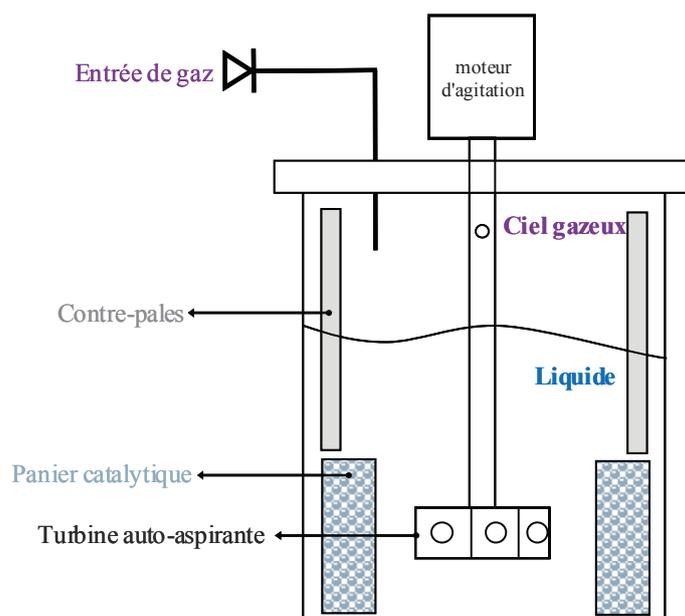


Figure 2. 11 – Schéma simplifié de la configuration des réacteurs agités à panier catalytique et turbine auto-aspirante existants à l'IFPEN.

Globalement, les réacteurs à l'IFPEN sont composés d'un panier catalytique annulaire fixe (où le catalyseur est immobilisé) et d'une turbine auto-aspirante dont la rotation permet l'agitation des fluides et la distribution du gaz au sein de la phase liquide. Des contre-pales sont disposées au-dessus du panier afin d'éviter la formation de vortex (Figure 2. 12). La turbine auto-aspirante est préférée en raison du fort encombrement dans des réacteurs de petit volume (100 à 500 mL). Généralement, la phase liquide est maintenue dans la cuve (mode fermé), tandis que le gaz alimente continuellement le ciel gazeux pour maintenir la pression souhaitée dans le réacteur.



Figure 2. 12 – Deux positionnement des contre-pales dans des réacteurs à l'IFPEN.

Quasiment tous les réacteurs agités à panier catalytique existants à l'IFPEN ont été fournis par *Top Industrie*, ainsi que les turbines auto-aspirantes utilisées. Les volumes des réacteurs

utilisés à l'IFPEN sont compris entre 100 et 500 mL. En majorité, les réacteurs sont opérés avec un niveau de liquide correspondant à environ la moitié de la hauteur de la cuve. Bien souvent, seulement 50 % du volume du panier est rempli de particules. Les catalyseurs testés dans les différents réacteurs varient : billes et extrudés de différents diamètres. Les réacteurs à panier de l'IFPEN sont également opérés à des températures comprises entre 45 et 350 °C et à des pressions dans une plage de 15 à 150 bar. Les vitesses d'agitation varient entre 800 et 1600 rpm.

2.4.2.1 Les mobiles d'agitation

À l'IFPEN, les réacteurs d'un volume de 500 mL sont équipés d'une turbine auto-aspirante de diamètre de 30 mm ou 40 mm, tandis que les réacteurs moins volumineux (100 et 300 mL) sont munis de turbines auto-aspirantes de 18 ou 20 mm de diamètre.

Deux géométries de turbine auto-aspirante sont employées : la turbine du type Rushton (Figure 2. 13a), largement utilisée dans le commerce, et la turbine dite "étoile" (Figure 2. 13b), conçue spécialement pour les réacteurs IFPEN. La turbine Rushton est cependant la turbine la plus utilisée : 10 réacteurs sur 15 possèdent ce type de turbine. Son nombre de pales diffère en fonction de sa taille : les turbines de 18 et 20 mm de diamètre possèdent 6 pales tandis que les turbines de 30 ou 40 mm de diamètre sont équipées de 8 pales.

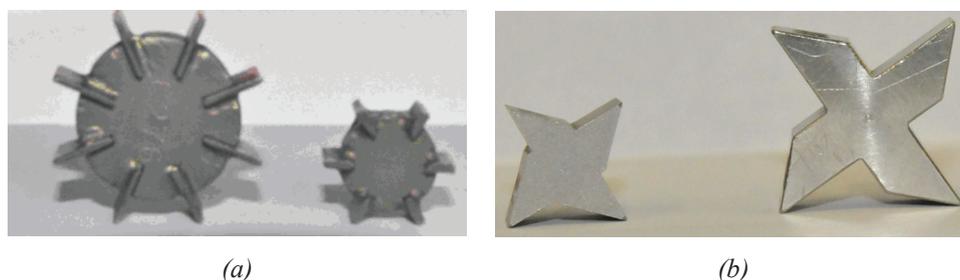


Figure 2. 13 – Turbines utilisées à l'IFPEN : a) Turbines Rushton : 30 mm de diamètre et 8 pales ; 20 mm de diamètre et 6 pales ; b) Turbines Étoile : 20 mm de diamètre ; 30 mm de diamètre.

2.4.2.2 Les paniers catalytiques

La Figure 2. 14 présente les différents paniers catalytiques rencontrés à l'IFPEN. Les paniers sont fabriqués en toile ou en tôle perforée. Ils possèdent un couvercle amovible, également perforé, qui permet le chargement et déchargement du catalyseur en grain. Les paniers sont souvent munis de petites contre-pales collées aux parois internes et/ou externes du panier. Les paniers reposent sur des "pattes" de hauteur variable selon l'application. Les paniers ont des épaisseurs variables, comprises entre 5 et 10,5 mm. L'espace sous le panier est souvent très faible, de moins de 5 mm, et le panier est en général très proche de la paroi de la cuve

(environ 3 mm). L'espace entre l'agitateur et le panier varie entre 3 et 10,5 mm, selon le diamètre interne du panier et de la turbine auto-aspirante.

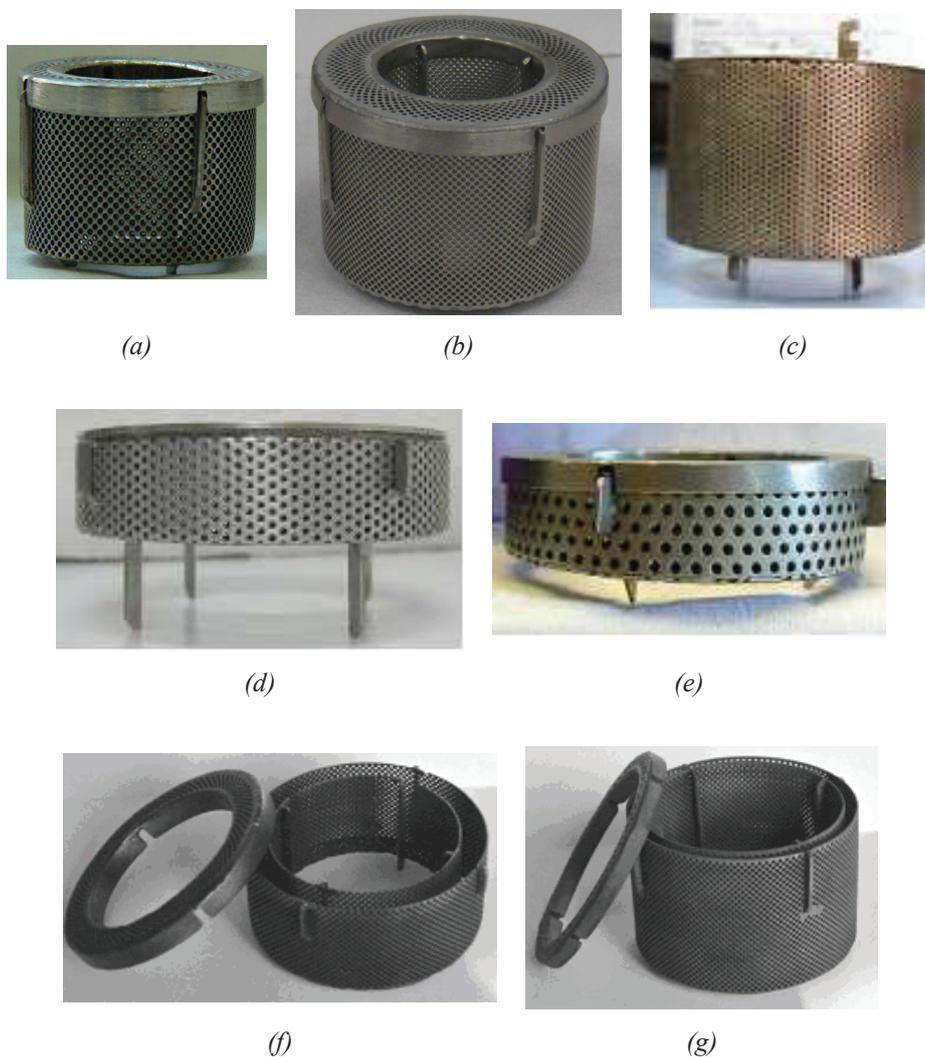


Figure 2. 14 – Les différents types de paniers catalytiques existants à l'IFPEN.

Malgré les nombreuses configurations des réacteurs à panier catalytique existants à l'IFPEN, l'impact des paramètres géométriques sur l'hydrodynamique et les transferts de matière reste encore inconnu. La géométrie des outils a généralement été proposée par le fabricant sans étude d'optimisation préalable.

2.5 Dispersion gaz/liquide et mélange dans les cuves agitées

Dans l'industrie, il existe de nombreux procédés dans lesquels le contact gaz/liquide est important : absorption et désorption d'un gaz dans un liquide, lavage des gaz, réactions gaz/liquide, etc. Le contact gaz/liquide doit être efficace de façon à promouvoir un bon mélange et favoriser le transfert de matière entre les deux phases. De nombreux contacteurs gaz/liquide existent dans le commerce. Le choix de ces équipements est fait selon les objectifs de l'opération et les propriétés physiques des fluides mis en jeu (viscosité, densité et tension de surface) (Paul et al. 2004). Comme le montre le Tableau 2. 1, les cuves agitées constituent un équipement très efficace concernant le transfert gaz/liquide et le mélange. Par ailleurs, pour des opérations à plus petite échelle, elles sont les équipements le plus souvent utilisés. Dans le cadre de l'étude du réacteur à panier, l'état de l'art sur la dispersion gaz/liquide et le mélange sera centré seulement sur les cuves agitées.

Tableau 2. 1 – Comparaison des différents types d'équipements de contact gaz/liquide présents dans le commerce.
[Adapté de Harnby et al. 1997 ; Paul et al. 2004].

Équipement	Volume (m ³)	Temps de séjour du liquide	k_{La} (s ⁻¹)
Cuve agitée	0,002 – 100	illimité	0,02 – 0,2
Colonne à bulles	0,02 – 300	illimité	0,05 – 0,01
<i>Plugging jet</i>	> 10	illimité	0,005 – 0,06
Colonne à garnissage	0,005 – 300	très faible	0,005 – 0,02
Colonne à plateaux	0,05 – 300	très faible	0,01 – 0,05

2.5.1 Types de mobile d'agitation

Pour des cuves agitées contenant une seule phase liquide, de nombreux types de mobiles d'agitation sont disponibles dans le commerce et largement étudiés et documentés dans la littérature (Harnby et al. 1997 ; Paul et al. 2004 ; Tatterson 1991). La géométrie des mobiles d'agitation dépend de l'application et des conditions expérimentales du procédé (Hemrajani & Tatterson 2003). Les mobiles d'agitation peuvent être classés en deux grandes catégories : les mobiles à dispersion axiale (Figure 2. 15a) et les mobiles à dispersion radiale (Figure 2. 15b) (Edwards et al. 1997 ; Hemrajani & Tatterson 2003).

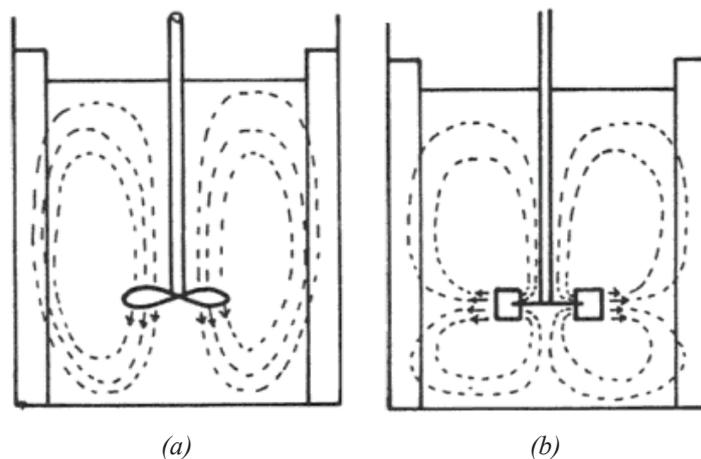


Figure 2. 15 – Configurations de l'écoulement d'une turbine à dispersion : a) axiale ; b) radiale.
 Les lignes pointillées indiquent la trajectoire du liquide.
 [Reproduit d'Edwards et al. 1997].

Les mobiles d'agitation à dispersion axiale sont principalement utilisés pour des opérations d'homogénéisation où un faible cisaillement des fluides est requis (Figure 2. 15a). Ces mobiles créent un mouvement des fluides dans une direction axiale (vers le haut ou vers le bas). Le mode de pompage vers le bas est le plus classique. Les mobiles à dispersion axiale assurent également un débit de circulation du fluide important. Les plus connus sont du type hélice, *Lightning* et *Chemineer Maxflo* (Figure 2. 16a), par exemple. Avec les mobiles d'agitation à débit radial, les fluides sont éjectés perpendiculairement à l'axe d'agitation par les pales, en créant des boucles de circulation de part et d'autre du mobile d'agitation. Ces mobiles sont largement utilisés pour favoriser le contact gaz/liquide du fait de la forte turbulence et du cisaillement crée par ce type d'agitateur (Edwards et al. 1997). Historiquement, le mobile d'agitation à débit radial le plus utilisé dans des cuves agitées est la turbine Rushton (Hemrajani & Tatterson 2003) (Figure 2. 16b).



Figure 2. 16 – (a) Exemple de turbine axiale du type Maxflo, commercialisée par Chemineer ;
 (b) exemple de turbine radiale Rushton utilisée pour des système liquide présente dans la commerce.

Les différents mobiles d'agitation sont caractérisés par deux nombres adimensionnels (Paul et al. 2004; Roustan et al. 1999) :

- le nombre de pompage, N_{Qp} (équation 2. 1) ;

$$N_{Qp} = \frac{Q_p}{Nd_t^3} \quad 2. 1$$

- le nombre de puissance, N_p (équation 2. 2) ;

$$N_p = \frac{P}{\rho_L N^3 d_t^5} \quad 2. 2$$

Ces deux nombres adimensionnels dépendent du diamètre et du nombre de Reynolds du mobile d'agitation, défini par l'équation 2. 3.

$$Re = \frac{\rho_L N d_t^2}{\mu_L} \quad 2. 3$$

Q_p étant le débit de liquide qui passe effectivement dans le mobile d'agitation (m^3/s), N la vitesse d'agitation (s^{-1}), d_t le diamètre du mobile (m), P la puissance consommée par l'agitateur (W), ρ_L et μ_L la densité ($kg.m^{-3}$) et la viscosité du liquide (Pa.s), respectivement.

Le nombre de pompage est défini par le rapport entre le débit de matière qui passe effectivement à travers le mobile d'agitation et celui que l'agitateur met théoriquement en mouvement. Lorsque la turbine est en rotation, deux actions bien distinctes sont demandées au mobile : une action de pompage et une action de turbulence. Suivant le type de mobile et les conditions hydrodynamiques, les proportions relatives de la turbulence et du débit de pompage peuvent varier considérablement. En l'absence de gaz et en régime turbulent, $Re > 10^4$, le nombre de pompage peut être considéré comme constant (Roustan et al. 1999).

Le nombre de puissance est utilisé pour définir les conditions d'un mélange en circulation autour du mobile d'agitation. Il met notamment en relation la puissance consommée par l'agitateur et la puissance théorique minimale pour mettre le liquide en mouvement, pour une vitesse d'agitation donnée. Le nombre de puissance est également fonction du nombre, de la largeur et de l'inclinaison des pales de l'agitateur, du rapport entre le diamètre de la turbine et la hauteur de la cuve et de l'élévation de la turbine (Paul et al. 2004). La Figure 2. 17 présente la dépendance du nombre de puissance au nombre de Reynolds pour sept différents mobiles d'agitation (turbine type Rushton – 1 et 3 ; turbine à pales droites – 2, 4 et 6 ; hélice – 6), dans le cas monophasique liquide. En régime laminaire ($Re < 10$) la puissance dépend fortement

de la viscosité du fluide, le nombre de puissance change légèrement en régime de transition ($10 < Re < 10^4$) et finalement N_p est constant et indépendant de la viscosité en régime turbulent ($Re > 10^4$). Il sera discuté dans le paragraphe 2.5.2.2 que la puissance de la turbine est très sensible à la présence de gaz.

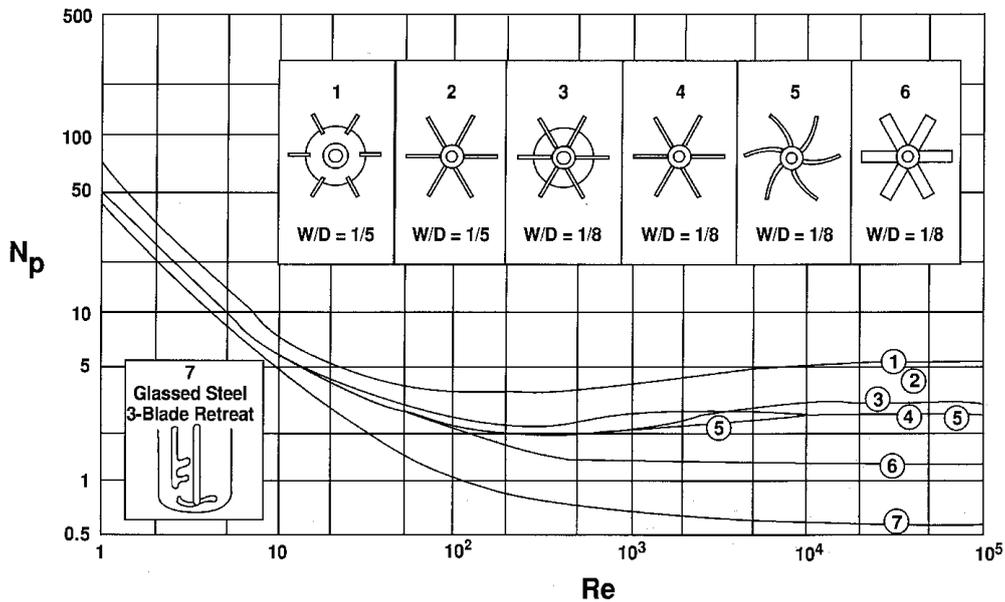


Figure 2. 17 – Nombre de puissance en fonction du nombre de Reynolds pour sept différents mobiles d'agitation. W correspond à la largeur des pales et D correspond au diamètre du mobile d'agitation. [Reproduit de Paul et al. 2004].

Le choix du type de mobile d'agitation est déterminant pour le succès de l'opération d'agitation à réaliser. Plusieurs étapes doivent donc être accomplies pour le choix définitif du mobile à utiliser (Figure 2. 18).

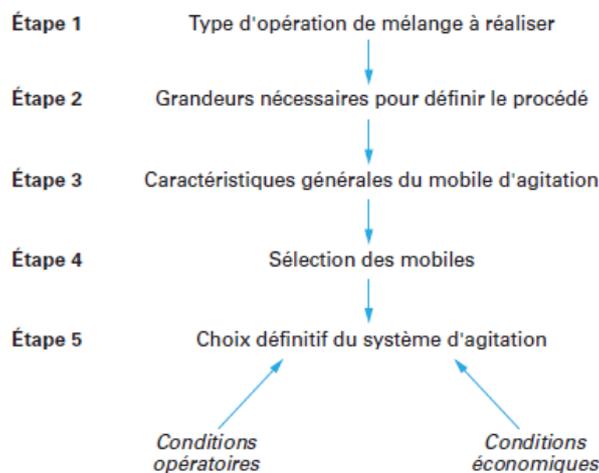


Figure 2. 18 – Étapes à accomplir pour le choix définitif d'un mobile d'agitation. [Reproduit de Roustan et al. 1999].

Dans le cas du réacteur agité à panier catalytique, l'objectif du mobile d'agitation est de promouvoir un bon mélange, de maximiser le contact gaz/liquide et d'assurer le pompage radial des fluides à travers le panier. Ainsi, une turbine du type dispersion radiale est la plus adaptée. Un état de l'art sur les différentes technologies de turbines radiales pour le contact gaz/liquide est présenté dans le paragraphe suivant.

2.5.2 Technologies pour la dispersion gaz/liquide

Pour favoriser le contact gaz/liquide dans un réacteur diphasique, les mobiles d'agitation à effet radial peuvent être dits standards ou auto-aspirants. Dans des cuves équipées de mobiles d'agitation standard (composés par une ou plusieurs turbines), le gaz est généralement introduit dans le réacteur grâce à un distributeur situé sous la turbine (Figure 2. 19a) (Bakker et al. 1994). Pour les systèmes équipés de mobiles d'agitation auto-aspirants, la rotation du mobile induit une aspiration de gaz du ciel du réacteur à travers un orifice situé dans l'arbre creux du mobile d'agitation jusqu'au sein du liquide (Figure 2. 19b) (Sardeing et al. 2004b). Ainsi, le mobile n'est pas seulement responsable de l'agitation mais aussi de l'injection du gaz dans le réacteur.

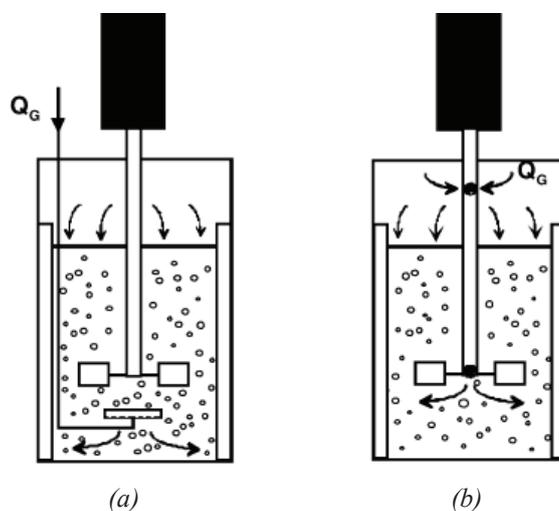


Figure 2. 19 – Technologies d'agitation des mobiles à dispersion radiale :
a) turbine standard avec distributeur de gaz ; b) turbine auto-aspirante. [Adapté de Lemoine & Morsi 2005].

Le choix de la technologie de dispersion gaz/liquide dépend de l'intensité de turbulence nécessaire au mélange et des limitations au transfert de matière gaz/liquide (Paul et al. 2004). Dans la littérature, Pitault et al. ainsi que Tekie et al. ont observé que les mobiles d'agitation du type auto-aspirants étaient généralement plus performants au niveau du transfert gaz/liquide ($k_L a$) que les mobiles d'agitation standard au-delà d'une certaine vitesse de

rotation (Figure 2. 20) (Pitault et al. 2004 ; Tekie et al. 1997). Cette différence est attribuée par les auteurs à l'augmentation du débit de gaz et donc de l'aire interfaciale gaz/liquide, qui est couplée à la vitesse de rotation dans le cas de la turbine auto-aspirante.

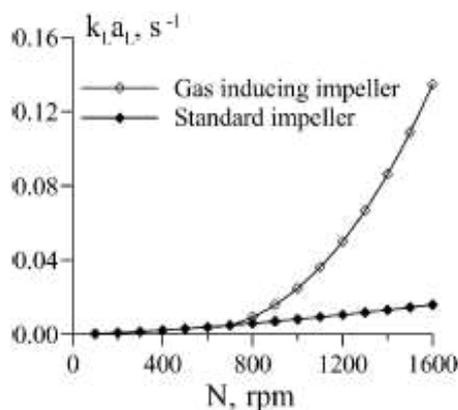


Figure 2. 20 – Coefficients de transfert gaz/liquide ($k_L a$) en fonction de la vitesse d'agitation déterminés pour une turbine auto-aspirante et une turbine "standard".
[Reproduit de Pitault et al. 2004].

2.5.2.1 Turbine standard et disperseur de gaz

Les régimes d'écoulement dans une cuve agitée en présence de gaz ont été étudiés à partir des années 70 par plusieurs auteurs. Aujourd'hui, les travaux de la littérature permettent une compréhension fine des différents phénomènes de dispersion des gaz dans des cuves agitées équipées d'un mobile d'agitation standard et d'un disperseur de gaz.

Typiquement, le gaz est introduit dans le réacteur par le disperseur en-dessous du mobile d'agitation. Dans la zone de la turbine, les bulles de gaz sont fragmentées par les pales du mobile dans les zones de fort cisaillement. Les bulles sont ensuite dispersées par la turbine et montent vers la surface libre de liquide ou recirculent dans le volume liquide (Paul et al. 2004 ; Tatterson 1991).

Les régimes d'écoulement d'un mobile d'agitation standard sans effet auto-aspirant à débit radial sont présentés en Figure 2. 21. Pour un débit de gaz constant (Q_G), le régime d'écoulement dans le réacteur dépend de la vitesse d'agitation du mobile (N) (Bakker et al. 1994).

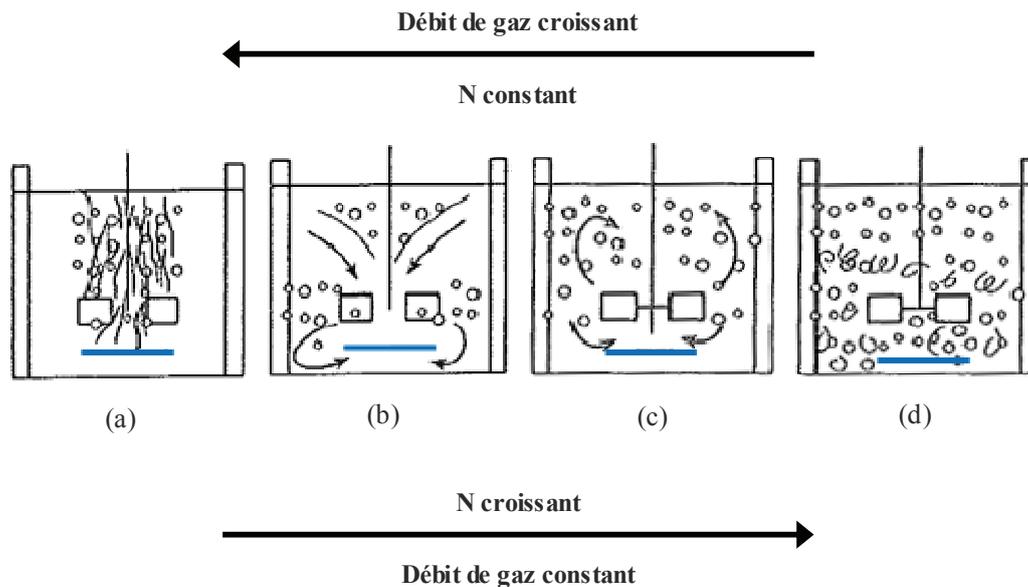


Figure 2. 21 – Les différents régimes d'écoulement dans une cuve agitée équipée d'une turbine à débit radial standard (sans auto-aspiration) : a – "flooding" (engorgement) ; b – "flooding" de transition ; c – "loading" (chargement) ; d – dispersion complète.
 [Adapté de Tatterson 1991].

À faibles vitesses d'agitation, l'action du mobile sur les bulles de gaz est faible et le flux de gaz "traverse" la turbine sans modification majeure de la trajectoire. Il s'agit du régime de "flooding" ou "engorgement" (Figure 2. 21, schéma a) (Bakker et al. 1994; Middleton & Smith 2003). L'engorgement est un régime d'écoulement à éviter car il entraîne une mauvaise dispersion du gaz, un mauvais mélange et un faible coefficient de transfert de matière gaz/liquide, $k_L a$ (Middleton & Smith 2003). L'augmentation de la vitesse d'agitation conduit à un régime intermédiaire de dispersion du gaz, désigné comme un régime de "flooding de transition" (Figure 2. 21, schéma b). Ce régime est caractérisé par un équilibre entre les forces de pompage de la turbine et les forces ascensionnelles des bulles de gaz. Warmoeskerken et Smith ont observé que, dans ce régime de transition, la turbine promeut la recirculation de gaz dans le réacteur et induit aux fluides un mouvement axial vers le haut (Figure 2. 22) (Warmoeskerken & Smith 1985).

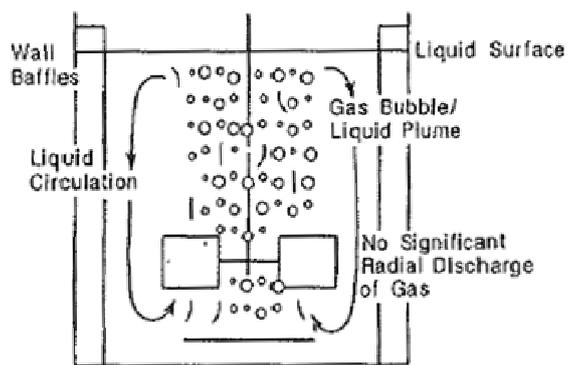


Figure 2. 22 – Régime "flooding" de transition en détail :
 mouvement de pompage axial vers le haut induit par la turbine.
 [Reproduit de Tatterson 1991].

Le régime de "loading" ou de "chargement" est obtenu lorsque les bulles de gaz sont "chargées" à la turbine et dispersées radialement (Figure 2. 21, schéma c). Peu de bulles de gaz possèdent une vitesse suffisante pour circuler sous le mobile. Pour des vitesses d'agitation plus importantes, des boucles de circulation ascendantes et descendantes des fluides dans l'ensemble de la cuve sont formées. Il s'agit d'un régime de "dispersion complète" pour lequel une concentration homogène des bulles est observée (Figure 2. 21, schéma d). Une augmentation de la vitesse d'agitation au-delà de la vitesse de dispersion complète de gaz n'a généralement pas d'influence sur le régime d'écoulement des fluides dans le réacteur mais favorise le mélange et le transfert de matière gaz/liquide, grâce à l'augmentation de la turbulence (Bakker et al. 1994).

Pour une vitesse d'agitation constante, les régimes d'écoulement sont dépendants de la variation du débit de gaz injecté dans le réacteur (Bakker et al. 1994; Middleton & Smith 2003). À iso-vitesse d'agitation, l'augmentation du débit de gaz permet de passer successivement d'un régime de dispersion complète au régime d'engorgement, passant par les régimes de transition et chargement (Figure 2. 21).

2.5.2.2 Turbines auto-aspirantes

Historiquement, les turbines auto-aspirantes ont été employées en premier dans des procédés de flottation par écumage (Harris & Mensah-Biney 1977 ; Sawant et al. 1981). Elles sont désormais de plus en plus employées pour les réactions gaz/liquide avec ou sans la présence d'un catalyseur solide. Dans ce cas, le mobile d'agitation joue un rôle important dans le processus d'induction de gaz. Patwarhan et Joshi ont classé les agitateurs auto-aspirants en fonction de la nature des flux induits par l'agitateur. Ainsi, ces auteurs distinguent trois systèmes différents (Patwardhan & Joshi 1998) :

- les agitateurs de type 11 : seul le gaz est aspiré par la turbine (Figure 2. 23a) ;
- les agitateurs de type 12 : seul le gaz entre dans la turbine, tandis qu'un mélange gaz/liquide en ressort (Figure 2. 23b) ;
- les agitateurs de type 22 : le gaz et le liquide sont induits par la turbine (Figure 2. 23c).

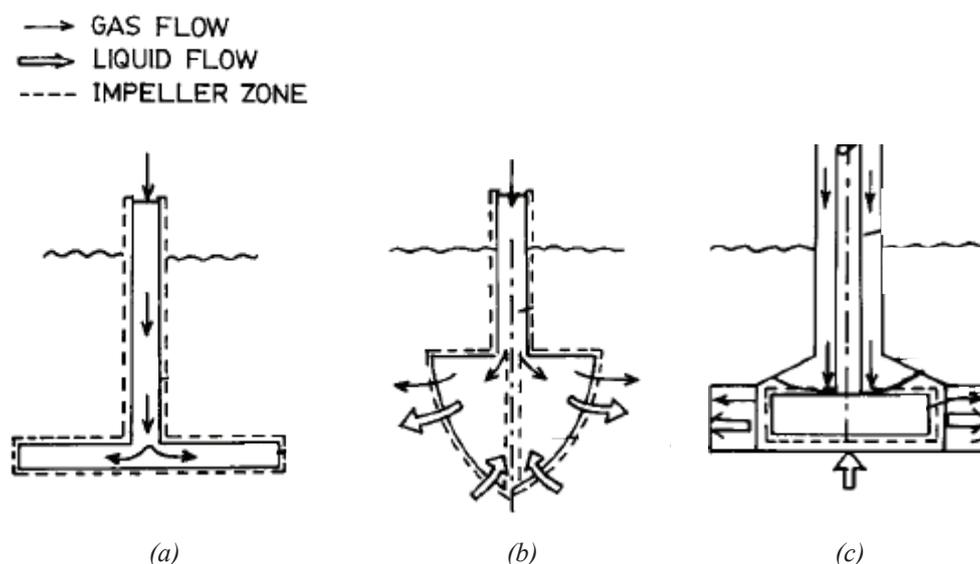


Figure 2. 23 – Trois types de turbines auto-aspirantes : (1) type 11 ; (b) type 12 ; (c) type 22. [Reproduit de Patwardhan & Joshi 1998].

Cette étude bibliographique sera focalisée principalement sur les agitateurs utilisés à l'IFPEN, qui sont de type 11.

De manière générale, les turbines auto-aspirantes de type 11 sont composées d'un arbre creux et d'un tube ou d'un disque creux. Quand le mobile est en rotation, la phase liquide est accélérée et une zone de dépression est créée derrière les pales de l'agitateur. Cette zone de dépression conduit à l'aspiration de gaz du ciel du réacteur : le gaz est aspiré par un orifice situé dans l'arbre creux de l'agitateur au-dessus du niveau de liquide et va ensuite être distribué dans le liquide par les orifices situés entre les pales de la turbine (Sardeing et al. 2004b) (Figure 2. 24). L'induction de gaz commence quand une dépression dans la zone

des orifices est générée par l'agitation suffisante pour véhiculer le gaz du ciel gazeux au sein du liquide. La vitesse à laquelle ce phénomène se produit est appelée vitesse critique d'agitation, N_c .

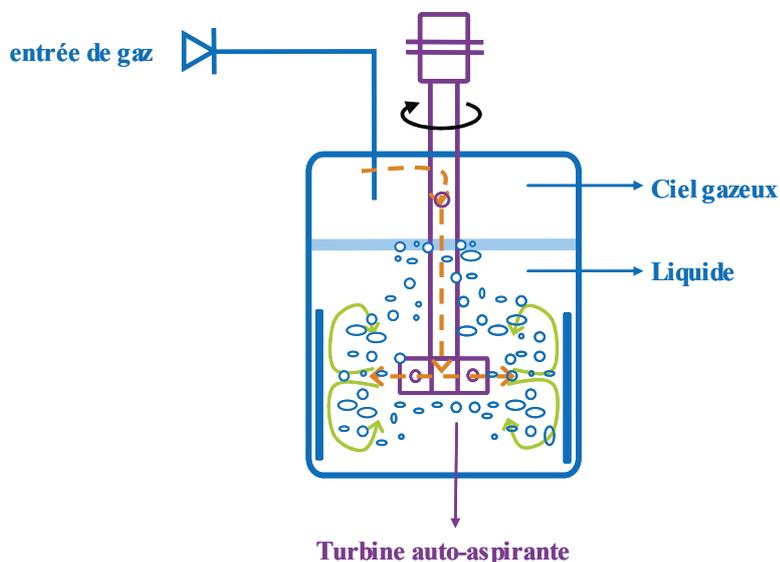


Figure 2. 24 – Profil d'écoulement des bulles de gaz pour une turbine auto-aspirante en rotation. Les lignes oranges en pointillé représentent le circuit du gaz depuis le ciel gazeux jusqu'au sein du liquide et les lignes vertes pleines représentent les boucles de circulation des fluides quand le réacteur est en régime de dispersion complète de gaz.

Les principales caractéristiques hydrodynamiques d'un agitateur auto-aspirant sont la vitesse critique d'agitation (ou vitesse critique d'auto-aspiration), le débit de gaz induit, la puissance consommée et la rétention gazeuse. Ces grandeurs varient avec différents paramètres opérationnels, tels que la vitesse d'agitation, le diamètre du mobile d'agitation, l'immersion de l'agitateur et les propriétés physiques du liquide (viscosité et densité) (Sardeing et al. 2004a).

Rielly et al. (Rielly et al. 1992) ont étudié l'influence de l'immersion de l'agitateur sur la vitesse critique d'agitation, dans trois cuves agitées de diamètres compris entre 0,3 et 0,6 m, équipées d'une turbine auto-aspirante du type 11 (aspiration de gaz) de 0,2 m de diamètre. Les fluides utilisés pour l'étude ont été l'eau et l'air. Les auteurs ont observé que la vitesse critique d'agitation est multipliée par 3 quand l'immersion de l'agitateur augmente de 0,1 à 0,5 m. Selon les auteurs, l'augmentation de la vitesse critique d'agitation vient du fait que plus la profondeur d'immersion augmente, plus la pression statique du liquide situé au-dessus de l'agitateur augmente. Ceci conduit à une augmentation de la dépression générée par les pales pour vaincre cette pression. Saravanan et al. ont observé le même phénomène dans une cuve agitée de 1 m de diamètre équipée d'une turbine rotor-stator (type 22) de 0,33 m de diamètre, en présence d'eau et d'air (Saravanan et al. 1994).

La profondeur d'immersion a également un impact sur le débit de gaz induit : le débit de gaz induit augmente avec la diminution de la profondeur d'immersion du mobile (Deshmukh

et al. 2006; Poncin et al. 2002; Saravanan et al. 1994). En effet, plus l'agitateur est proche de la surface liquide, plus la pression statique du liquide situé au-dessus de l'agitateur diminue (Sardeing et al. 2004a).

Le débit de gaz induit augmente aussi avec l'augmentation de la vitesse d'agitation (Forrester & Rielly 1994 ; Poncin et al. 2002 ; Rielly et al. 1992 ; Saravanan et al. 1994). Ceci vient du fait que plus la vitesse d'agitation augmente, plus la dépression générée par la turbine est importante. En conséquence, la capacité du mobile à transporter le gaz au sein du liquide est plus importante (Sardeing et al. 2004b). Pour une vitesse d'agitation donnée, Saravanan et Joshi (Saravanan & Joshi 1996) ont observé que le débit de gaz induit croît également avec l'augmentation du diamètre du mobile. Les auteurs expliquent ce phénomène par une meilleure capacité de la turbine à pomper le liquide, car les vitesses induites sont plus importantes grâce au plus fort diamètre.

Dans le cas monophasique liquide, il a été montré que le nombre de puissance est constant en régime d'écoulement turbulent pour un réacteur équipé d'un mobile d'agitation sans auto-aspiration (paragraphe 2.5.1), entre 4 et 5 pour une turbine standard du type Rushton. Cependant, pour des systèmes agités en milieu gaz/liquide, pour des turbines auto-aspirantes, ceci n'a pas été toujours observé. Rielly et al. ont observé une diminution du nombre de puissance, entre 1,4 et 0,6, à forts débits de gaz dans le réacteur. Les auteurs ont avancé comme explication que les cavités formées autour des pales dues à la coalescence de bulles réduisent la zone de frottement entre la turbine et le liquide et entraînent une diminution de la puissance demandée (Rielly et al. 1992). L'augmentation du nombre de puissance entre 1 et 6 avec le diamètre de l'agitateur a été observée par Saravanan et al. (Saravanan et al. 1996). En effet, les auteurs ont montré que l'augmentation de la largeur des pales offre une plus grande résistance à l'écoulement. Ce phénomène reste néanmoins complexe car pour une turbine auto-aspirante, l'augmentation du diamètre est également associée à une augmentation du débit de gaz induit par la turbine.

Très peu de travaux de la littérature concernent les effets de la viscosité et de la densité sur les caractéristiques d'auto-aspiration de la turbine. Aldrich et van Deventer (Aldrich & van Deventer 1994; Aldrich & van Deventer 1995) ont cependant réalisé des travaux avec l'eau et différentes solutions aqueuses de sucrose (de 5 % à 65 %). Les auteurs ont observé que l'augmentation de la viscosité conduit à une augmentation de la vitesse critique d'agitation. Aucun effet de la densité du liquide sur N_c n'a été observé. L'effet sur le débit de gaz induit est plus complexe : à iso-vitesse d'agitation, l'augmentation de la viscosité jusqu'à 10/15 mPa.s conduit à une augmentation du débit de gaz induit tandis qu'au-delà de cette viscosité le débit de gaz diminue. Cependant, les auteurs ont montré que le débit de gaz induit décroît avec l'augmentation de la densité du liquide.

Sardeing et al. (Sardeing et al. 2004a) ont passé en revue les différentes études réalisées sur les turbines auto-aspirantes et ont répertorié les corrélations permettant de prédire les différentes caractéristiques hydrodynamiques (ainsi que le coefficient de transfert de matière gaz/liquide). Néanmoins, ces corrélations ont été établies pour des réacteurs industriels de grande taille (0,2 à 0,6 m de diamètre) (voir Annexe B), de diamètres très différents des réacteurs agités étudiés dans cette thèse. Comme l'utilisation de corrélations en dehors de leur domaine d'établissement est très risquée, celles-ci sont probablement inadaptées à la prédiction du comportement des mobiles auto-aspirantes dans des réacteurs à l'échelle du laboratoire. Seule la simulation numérique des agitateurs auto-aspirants peut pallier à ce manque d'informations. Mais, le problème est très complexe à cause de l'existence d'écoulements diphasiques gaz/liquide. Des travaux sont néanmoins en cours sur cette thématique au sein des équipes de l'IFPEN.

En général, les turbines auto-aspirantes ont une demande énergétique plus importante que les turbines standard. Cet argument pénalise l'utilisation des turbines auto-aspirantes pour les cuves industrielles de grande taille. En revanche, l'argument devient secondaire pour les cuves de laboratoire pour lesquelles elles sont au contraire beaucoup plus répandues en raison de leur faible encombrement (pas besoin de tube d'injection de gaz sous la turbine) (Paul et al. 2004).

2.5.3 Mélange

Le macro-mélange, caractérisé par le temps de mélange ou temps d'homogénéisation est la capacité du système d'agitation à "détruire" les "agrégats" de fluide de grande taille par la turbulence (Schweich 2001). Ce temps de mélange représente le temps qu'il faut au système pour atteindre une homogénéisation quasi-complète du fluide. Dans la littérature, le critère le plus largement utilisé est l'homogénéisation du mélange à 95 % (ou 5 % d'écart à l'homogénéisation totale) (Lee & Yianneskis 1997; Vasconcelos et al. 1995). Cependant, d'autres auteurs établissent comme critère 90 % (Kouda et al. 1996) ou 99 % (Masiuk 2000) d'homogénéité des concentrations pour caractériser le mélange.

Parmi les différentes corrélations présentes dans la littérature pour déterminer les temps de mélange dans un réacteur agité en milieu diphasique gaz/liquide, il y a certaines contradictions sur l'effet de la présence de gaz sur la qualité du mélange liquide. D'après les travaux de Coke et Middleton (Paul et al. 2004) réalisées dans des cuves de dimensions importantes (30-60 L), avec différents turbines standard (non-auto aspirantes), la présence de gaz peut conduire à une diminution de la puissance de la turbine et par conséquent une augmentation du temps de mélange (corrélation 2. 4). Ce facteur a été pris en compte par l'introduction d'un terme de demande de puissance relative, *Relative Power Demand (RPD)*,

ou *Gassing Factor* (équation 2. 5). Pour une turbine type Rushton de 6 à 12 pales : $RDP \sim 0.4 - 0.5$ (Paul et al. 2004).

$$t_{m,95\%} [N_p (RPD)]^{1/3} N \left(\frac{d_t}{D_r} \right)^{2.4} \left(\frac{D_r}{h_L} \right)^{2.4} = cte \Rightarrow \begin{cases} Re > 4400, cte = 3.3 \\ Re < 4400, cte = 1147 \times Re^{-0.7} \end{cases} \quad 2.4$$

$$RPD = \frac{N_{pg}}{N_p} \quad 2.5$$

étant $t_{m,95\%}$ le temps de mélange à 95 % d'homogénéisation (s), N_p le nombre de puissance de la turbine en absence de gaz, N_{pg} le nombre de puissance de la turbine en présence de gaz, N la vitesse d'agitation (s^{-1}), d_t et d_R les diamètres de la turbine et du réacteur (m), respectivement, h_L la hauteur de liquide (m) et Re le nombre de Reynolds de la turbine.

À l'inverse, selon Zhao et al. (Zhao et al. 2001), le gaz transmet une énergie au fluide qui participe au mélange et l'accélère. Leurs travaux ont été réalisés dans une cuve agitée de 75 L, équipée d'une turbine standard de six pales droites. Le gaz était alimenté au réacteur à partir d'un distributeur positionné au fond de ceux-ci. Les auteurs proposent la corrélation présentée par l'équation 2. 6.

$$t_{95\%} = 5.9 \frac{1}{\sqrt[3]{\varepsilon_T}} d_R^{2/3} \left(\frac{d_t}{D_r} \right)^{-1/3} \quad 2.6$$

ε_T étant le taux global de dissipation d'énergie ($W.kg^{-1}$), défini par équation 2. 7, qui comprend la puissance dissipée dans le liquide par l'agitateur (P_S) (équation 2. 8) et la puissance transmise au liquide grâce à la présence de gaz (P_E) (équation 2. 9).

$$\varepsilon_T = \frac{P_S + P_E}{\rho_L V_L} \quad 2.7$$

$$P_S = N_{pg} \rho_L N^3 D^5 \quad 2.8$$

$$P_E = \rho_L Q_g g H_S \quad 2.9$$

Où ρ_L est la densité du liquide ($kg.m^{-3}$), V_L est le volume de liquide (m^3) et H_S est la distance entre le distributeur de gaz et la surface liquide (m).

En résumé, la plupart des travaux de détermination du temps de mélange a été réalisée dans des cuves de dimensions importantes, où l'effet de la présence de gaz n'est pas toujours le même. Très peu d'auteurs se sont intéressés à l'étude de réacteurs de faible taille comme est le cas du réacteur agité à panier catalytique. Ainsi, le nombre de corrélations utilisées pour déterminer le temps de mélange dans ce type de réacteurs est très restreint.

2.6 La problématique des réacteurs agités à l'IFPEN

À l'IFPEN, des limitations au transfert de matière dans des réacteurs à panier ont été mises en évidence pour différentes applications qui mettent en jeu des réactions rapides comme l'hydrogénation sélective des essences. La Figure 2. 25 montre un exemple des résultats des tests obtenus avec un catalyseur passivé au soufre. Le soufre déposé sur le catalyseur décroît l'activité mais permet de mieux contrôler la sélectivité de la réaction d'hydrogénation.

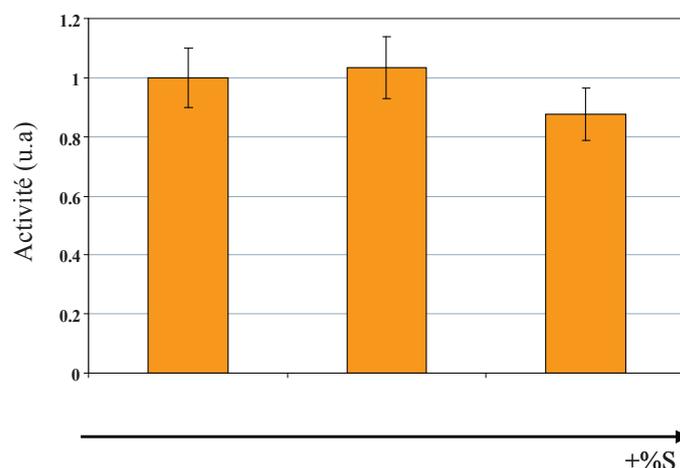


Figure 2. 25 – Variations de l'activité de catalyseurs d'hydrogénation avec le taux de soufre déposé sur le catalyseur.

Ici, la décroissance d'activité observée est plus faible qu'attendue et inférieure à l'incertitude expérimentale. Ces résultats peuvent être interprétés par une forte limitation de la cinétique de la réaction par les transferts de matière externes (gaz/liquide et/ou liquide/solide) ou par un mauvais mélange, gommant ainsi les différences entre les trois catalyseurs. Dans ce cas, le réacteur à panier catalytique peut ne plus être adapté dans ces conditions. Ainsi, les réacteurs à panier utilisés à l'IFPEN nécessitent une caractérisation poussée au niveau de l'hydrodynamique et des transferts de matière pour pouvoir connaître leur domaine d'applicabilité et si nécessaire envisager une optimisation des conditions opératoires ou de la géométrie.

2.7 Caractérisation des réacteurs agités à panier catalytique

Pour essayer de répondre à la problématique de l'IFPEN, un état de l'art sur les différents travaux concernant la caractérisation de l'hydrodynamique et des phénomènes de transfert de matière dans les réacteurs agités à panier a donc été réalisé.

2.7.1 Hydrodynamique G/L/S

Pour les réacteurs à panier catalytique, les régimes hydrodynamiques, le mélange et le phénomène de dispersion de gaz sont très mal connus. Les travaux de la littérature répertorient principalement trois études concernant ce sujet, dont seulement une est consacrée à l'étude d'un réacteur équipé d'une turbine auto-aspirante.

2.7.1.1 Dispersion de gaz avec une turbine auto-aspirante

Fongarland (Fongarland 2003), dans ses travaux de thèse, a observé par visualisation directe la dispersion de gaz dans une cuve en Plexiglas transparente de 300 mL, de dimensions identiques au réacteur *Parr* utilisé pour des études cinétiques et équipé d'un panier et d'une turbine auto-aspirante. Trois systèmes gaz/liquide (air/eau, air/heptane et air/gazole) ont été étudiés. L'auteur a observé qu'à faibles vitesses d'agitation, les bulles de gaz formées restent bloquées à l'intérieur du panier. À fortes vitesses d'agitation, trois régions, de concentration de bulles différentes, peuvent être définies : au centre du réacteur (entre l'agitateur et la paroi interne du panier), dans la partie ascendante en sortie du panier et dans la partie descendante en sortie du panier (entre la paroi externe du panier et la paroi de la cuve). Les plus fortes concentrations de bulles de gaz sont obtenues dans les zones centrales et ascendantes.

Ce même auteur a aussi mis en évidence que la nature des fluides peut avoir un impact important sur le fonctionnement de la turbine et sur la présence de bulles dans le réacteur (Fongarland 2003). En effet, l'auteur a observé que l'induction du gaz dans le système air/heptane (liquide de plus faible viscosité et densité) se déclenche à des vitesses d'agitation inférieures à celles des systèmes air/gazole et air/eau. Par ailleurs, l'auteur a aussi observé qu'à iso-vitesse le débit de bulles reste beaucoup plus faible pour le système air/eau que pour les systèmes air/liquide organique. Les propriétés physiques du liquide influencent donc la formation de bulles dans le réacteur et donc le transfert gaz/liquide.

Les travaux de Fongarland (Fongarland 2003) ont permis d'avoir une idée de la dispersion de gaz et de la dynamique des bulles dans le réacteur à panier. Néanmoins, aucun autre travail n'a été trouvé dans la littérature sur le sujet, notamment sur l'impact des paramètres géométriques et opérationnels sur l'hydrodynamique. Une étude plus approfondie est donc requise.

2.7.1.2 Mélange

Fongarland (Fongarland 2003) a déterminé les temps de macro-mélange par la méthode de conductimétrie dans une maquette froide transparente du réacteur *Parr* pour le système air/eau. Les résultats ont montré que le temps de mélange est inversement proportionnel à la vitesse d'agitation dans la gamme de 500 à 1250 rpm. Au-delà, les temps de mélange augmentent avec la vitesse d'agitation. Selon l'auteur, entre 500 et 1250 rpm le régime hydrodynamique de la phase liquide est proche de celui des cuves agitées conventionnelles. À partir de 1250 rpm, l'augmentation du temps de mélange est attribuée à la probable présence d'une cavité de gaz autour de la turbine, diminuant la puissance transmise au liquide par celle-ci.

Le mélange dans le réacteur à panier d'*Autoclave Engineers* a également été étudié par Mitrovic et Schweitzer (Mitrovic 2001; Schweitzer 1998). Mitrovic a utilisé la méthode conductimétrique pour déterminer les temps de mélange dans l'eau, en absence de gaz. Les résultats ont mis en évidence l'existence des zones de mélange plus rapides, en particulier au-dessus du panier. Schweitzer a aussi étudié le mélange dans des conditions proches des réactions d'hydrocraquage des charges lourdes (l'auteur a utilisé l'hexadécane comme fluide modèle). Les études des distributions de temps de séjour sur la phase liquide et gaz ont permis de mettre en évidence que le réacteur *Autoclave Engineers* n'était parfaitement agité que pour des vitesses d'environ 2000 rpm. Ces résultats mettent en évidence l'importance de la caractérisation du réacteur pour un bon choix des conditions opératoires.

2.7.1.3 Vitesses locales de liquide

Mitrovic et al. (Mitrovic 2001 ; Mitrovic et al. 2005) ont mis en place des mesures de vitesses locales de liquide qui traversent le panier catalytique, en absence de gaz, pour deux milieux modèles, l'eau et l'heptane.

Les auteurs ont simulé l'écoulement à travers le panier en générant dans un cylindre un écoulement frontal à travers un lit de particules entre deux grilles (Figure 2. 26).

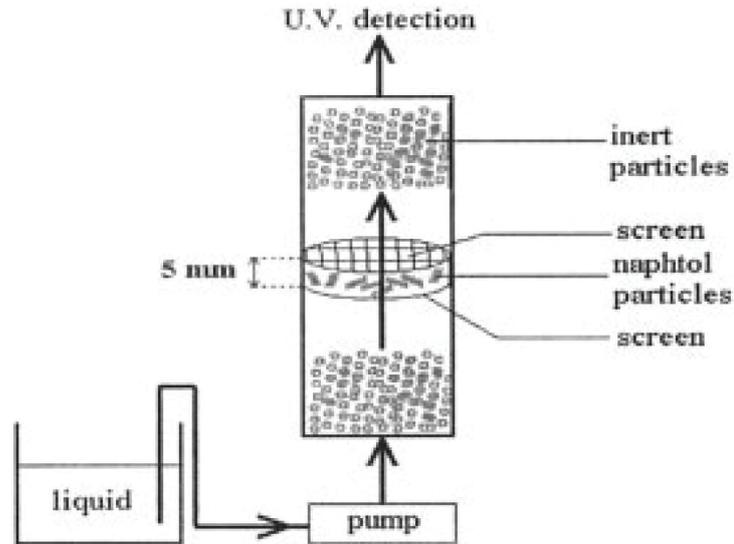


Figure 2. 26 – Montage utilisé pour simuler le lit de catalyseur.
[Reproduit de Mitrovic et al. 2005].

Pour des vitesses liquide comprises entre 10^{-3} et $2,10^{-2}$ m/s, ce montage dédié a permis d'établir une corrélation de transfert de matière liquide/solide en fonction de la vitesse du liquide, défini par l'équation 2. 10 :

$$Sh_p = 1.1 Re_p^{0.48} Sc^{0.33} \quad 2.10$$

Sh_p et Re_p étant les nombres de Sherwood et Reynolds relatifs à la particule, définis par les équations 2. 11 et 2. 12, respectivement, et Sc le nombre de Schmidt relatif à la phase liquide, défini par l'équation 2. 13.

$$Sh_p = \frac{k_s d_p}{D} \quad 2.11$$

$$Re_p = \frac{\rho_L v_L d_p}{\mu_L} \quad 2.12$$

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D} \quad 2.13$$

Où k_s correspond au coefficient de transfert de matière liquide/solide (m/s), d_p est le diamètre des particules de catalyseur (m), D est la diffusivité moléculaire (m^2/s), ρ_L et μ_L sont, respectivement, la densité (kg/m^3) et la viscosité (Pa.s) du liquide et v_L correspond à la vitesse superficielle du liquide dans le panier (m/s).

Les mesures de vitesse de liquide en sortie du panier ont également été déterminées par PIV (*Particles Image Velocimetry*) en utilisant une maquette froide du réacteur agité à panier étudié. Pour des vitesses entre 500 et 1500 rpm, trois composantes de vitesse ont été mesurées : la composante radiale, comprise entre 0,05 et 0,1 m/s, une composante tangentielle, comprise entre 0,02 et 0,08 m/s et une composante axiale, comprise entre 0 et 0,2 m/s. Les vitesses obtenues par PIV corroborent la corrélation 2. 10. Les mesures PIV ont également mis en évidence que le profil vertical des trois composantes de vitesse dépendait de la position par rapport aux contre-pales externes.

2.7.2 Transferts de matière G/L et L/S

Les procédés catalytiques triphasiques impliquent des transferts de matière qui opèrent aux interfaces gaz/liquide et liquide/solide. Ces transferts peuvent limiter le procédé. L'étude des transferts de matière constitue donc une étape indispensable à toute investigation cinétique, en particulier dans les réacteurs triphasiques. Cependant, peu d'études dans la bibliographie abordent la problématique des transferts de matière dans des réacteurs agités à panier catalytique.

2.7.2.1 Rappel : modèle du double film

Le modèle du double film est le plus ancien modèle suggéré pour l'interprétation des transferts de matière entre deux phases fluides. Élaboré par Whitman (Whitman 1963), il constitue un modèle simple qui, bien que peu représentatif des conditions expérimentales réelles, est amplement utilisé. Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'interface entre deux fluides (gaz/liquide ou liquide/solide) est encadrée par deux couches limites laminaires d'épaisseur finie (δ_1 et δ_2) ;
- le transport de matière dans ces deux couches n'est régi que par la diffusion moléculaire ;
- l'équilibre thermodynamique est supposé atteint à l'interface, i ;

Le profil de concentration des fluides au voisinage de l'interface, pour une espèce donnée, est représenté par la Figure 2. 27.

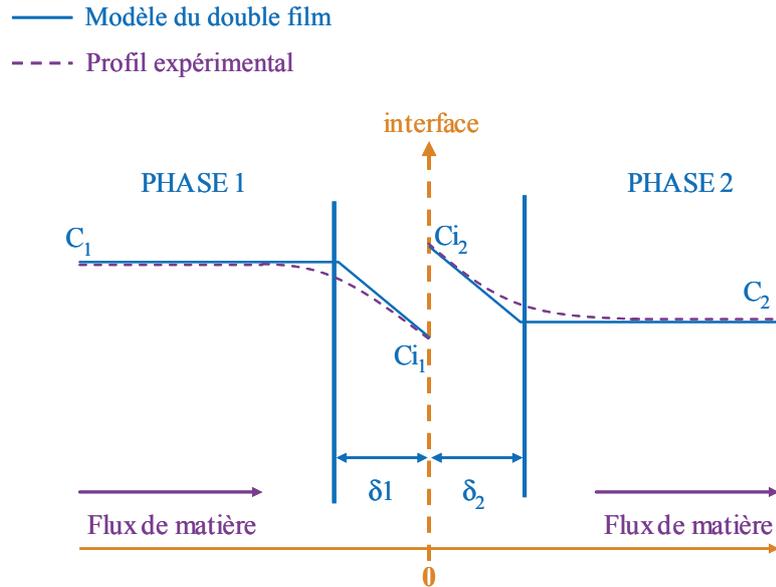


Figure 2. 27 – Représentation schématique du modèle du double film.

Les densités de flux de matière, J_1 et J_2 , qui traversent l'interface côté phase 1 et côté phase 2 respectivement, s'expriment par les équations 2. 14 et 2. 15.

$$J_1 = \frac{D_1}{\delta_1} (C_{i_1} - C_1) \quad 2. 14$$

$$J_2 = \frac{D_2}{\delta_2} (C_{i_2} - C_2) \quad 2. 15$$

J_1 et J_2 étant les flux de matière par unité d'aire interfaciale ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$), D_1 et D_2 les diffusivités moléculaires dans la phase 1 et la phase 2, C_1 et C_2 les concentrations dans la phase 1 et la phase 2, C_{i_1} et C_{i_2} les concentrations à l'interface côté phase 1 et phase 2.

L'absence d'accumulation à l'interface gaz/liquide et de réaction dans les couches limites permettent d'écrire : $J_1 + J_2 = 0 \Leftrightarrow J_1 = -J_2$. Les rapports $\frac{D_1}{\delta_1}$ et $\frac{D_2}{\delta_2}$ sont représentés par k_1 et k_2 , respectivement, et appelés coefficients de transferts de matière de la phase 1 et phase 2.

2.7.2.2 Transfert de matière G/L

Le transfert gaz/liquide peut-être l'étape limitant d'une transformation chimique. La résistance au transfert est majoritairement située côté phase liquide car les gaz utilisés sont souvent purs ou peu solubles. La résistance côté gaz peut être donc négligée. Ainsi, le flux de gaz transféré dans le liquide par unité de volume, $\varphi_{G/L}$, s'écrit selon l'équation 2. 16.

$$\varphi_{G/L} = k_L a (C_{i_L} - C_L) \quad 2. 16$$

Où k_L représente le coefficient de transfert de matière gaz/liquide côté liquide (m/s), C_{i_L} la concentration de gaz dissous à l'interface gaz/liquide côté liquide ($\text{mol}/\text{m}^3_{\text{liquide}}$), C_L la concentration de gaz dissous dans la phase liquide ($\text{mol}/\text{m}^3_{\text{liquide}}$) et a l'aire interfaciale spécifique gaz/liquide par unité de volume de liquide ($\text{m}^2/\text{m}^3_{\text{liquide}}$).

a) Principales tendances

Parmi les différents travaux de la littérature, il est possible de distinguer deux catégories de paramètres susceptibles d'influencer le $k_L a$: les paramètres opératoires du système (vitesse d'agitation, débit de gaz, pression, etc.) et les paramètres physico-chimiques des fluides mis en jeu (diffusivité, viscosité, etc.).

a-1) Vitesse d'agitation (N) et débit de gaz (Q_G)

Mitrovic (Mitrovic 2001) a caractérisé le transfert de matière gaz/liquide dans un réacteur *Autoclave Engineers*, équipé d'un panier catalytique et d'un distributeur de gaz, pour les systèmes air/eau et air/solution aqueuse de 20 % de glycérol par la méthode d'absorption physique. À débit de gaz fixe, l'auteur a observé que le $k_L a$ augmente avec la vitesse d'agitation grâce à une augmentation de la turbulence dans le réacteur. Celle-ci est favorable à la rupture des grosses bulles au profit de petites, d'où l'augmentation de l'aire de transfert gaz/liquide, a . Par ailleurs, la turbulence a également un effet positif sur le k_L grâce à une diminution de l'épaisseur de film côté liquide (pour une vision de l'interface classique par le modèle du double-film rigide) ou bien l'augmentation de la fréquence de renouvellement de l'interface (pour une vision dynamique de l'interface dans le modèle de pénétration, par exemple). Ces observations sont en accord avec la littérature, pour des cuves agitées sans panier catalytique équipées d'une turbine auto-aspirante ou d'un disperseur de gaz, pour différents systèmes gaz/liquide (Chang & Morsi 1992; Chaudhari et al. 1987; Kasundra et al. 2008; Mehta & Sharma 1971; Mizan et al. 1994; Zieverink et al. 2006).

À vitesse d'agitation constante, Mitrovic a observé que le $k_L a$ augmente d'environ 5 % lorsque Q_G varie de 1 à 2,5 mL/s, puis il devient constant (Mitrovic 2001). L'influence du débit de gaz sur le $k_L a$ se traduit donc par deux effets antagonistes. D'une part lorsque le débit de gaz augmente, le flux de gaz entrant génère une turbulence favorable au transfert. La formation de l'aire interfaciale augmente avec le débit de gaz (Bouaifi & Roustan 1998). À l'inverse, lorsque le débit de gaz augmente, une cavité de gaz se forme derrière les pales du mobile d'agitation qui diminue l'efficacité de ce dernier (Kasundra et al. 2008; Xu et al. 2000).

Fongarland (Fongarland 2003) a étudié les phénomènes de transfert de matière gaz/liquide dans le réacteur Parr équipé d'un panier catalytique et d'une turbine auto-aspirante à 3 pales, pour un système hydrogène/gazole, par la méthode d'absorption dynamique du gaz dans la phase liquide. Une forte augmentation du $k_L a$ avec la vitesse d'agitation a été observée. Selon l'auteur, cet accroissement peut être attribué à l'augmentation du débit de gaz induit dans le réacteur, avec la vitesse d'agitation. Dans le cas des turbines auto-aspirantes, le couple vitesse d'agitation/débit de gaz est intrinsèquement lié. Il est alors difficile de découpler l'effet du débit de gaz de l'effet de l'augmentation des vitesses liquides sur l'épaisseur de la couche limite ou sur l'aire interfaciale gaz/liquide.

a-2) Présence du panier

L'étude du transfert de matière mise en place par Pitault et al. (Pitault et al. 2005) a montré que, dans le cas du réacteur Parr, l'introduction d'un panier rempli de particules dans le réacteur a un impact important sur le transfert gaz/liquide : le $k_L a$ décroît entre 46 et 90 %, selon la vitesse d'agitation. Les auteurs ont relié ces résultats au mode de fonctionnement du mobile d'agitation : lorsque le panier est rempli de particules, le débit de gaz induit par le mobile d'agitation diminue du fait de la diminution de l'écart de pression entre le ciel gazeux et la sortie de l'agitateur.

a-3) Pression (P) et température (T)

Fongarland a étudié l'influence de la pression et de la température sur le coefficient de transfert de matière gaz/liquide, pour le système hydrogène/gazole. À 25 °C et 900 rpm le $k_L a$ est indépendant de la pression (Fongarland 2003). Ce résultat est en accord avec d'autres travaux de la littérature pour des cuves agitées sans panier catalytique et des fluides différents (Albal et al. 1983 ; Dietrich et al. 1992 ; Tekie et al. 1997). Il peut être supposé que l'impact de plusieurs paramètres (densité, viscosité, etc.) se compense.

D'après les travaux de Fongarland, le $k_L a$ croît d'un facteur deux avec l'augmentation de la température, entre 25 et 350 °C, à une pression de 3 MPa et 1100 rpm (Fongarland 2003). D'autres auteurs ont trouvé le même résultat, notamment avec des milieux hydrocarbures complexes, comme certaines coupes issues de la réaction de Fisher-Tropsch (Karandikar et al. 1986). Des effets négatifs de la température sur les transferts gaz/liquide ont cependant également été observés (Tekie et al. 1997). Selon les auteurs, la variation du coefficient de transfert de matière gaz/liquide avec la température résulte de la combinaison entre l'impact positif sur le coefficient de transfert (k_L) et négatif sur l'aire interfaciale de transfert (a) : positif grâce à une augmentation de la diffusivité avec la température et négative en raison d'une diminution de la rétention gazeuse et d'un renforcement de la coalescence des bulles (liée à une diminution de la tension superficielle).

a-4) Viscosité (μ_L), diffusivité (D) et tension superficielle (σ)

La diffusivité et la viscosité sont corrélées, comme le montre à titre d'exemple la corrélation de Wilke et Chang (Wilke & Chang 1955) (équation 2. 9). Ainsi, l'effet de ces deux grandeurs sur le transfert gaz/liquide est couplé.

$$D_{AB} = x(A,B) \frac{T}{\mu_B} \quad 2. 17$$

Avec D_{AB} la diffusivité moléculaire du soluté A dans le solvant B (m^2/s), $x(A,B)$ le facteur caractéristique de A et B (N/K), T la température (K) et μ_B la viscosité dynamique du solvant B (Pa.s).

Dans ses travaux, Mitrovic (Mitrovic 2001) a étudié l'impact de la viscosité (et/ou densité) sur le $k_L a$, en comparant les résultats obtenus dans l'eau et dans une solution aqueuse de 20 % de glycérol. L'addition du glycérol augmente la viscosité du liquide sans variation notable de la tension superficielle. Les résultats ont montré une diminution du $k_L a$ lorsque la viscosité augmente et/ou la diffusivité diminue. Selon l'auteur, cette diminution serait due à un plus faible k_L dans la couche limite.

Enfin, les travaux de Mitrovic (Mitrovic 2001) dans des milieux aqueux (eau) et organique (heptane qui a une tension superficielle plus faible que celle l'eau) ont mis en évidence l'influence de la tension superficielle, σ , sur les transferts gaz/liquide : $k_L a$ croît lorsque σ diminue. En effet, la formation de l'aire de contact est favorisée par une plus faible tension superficielle car une quantité moindre d'énergie sera nécessaire pour rompre une unité de interface (Albal et al. 1983 ; Mehta & Sharma 1971). Néanmoins, l'impact de ce paramètre sur le $k_L a$ reste complexe car certaines études ont à l'inverse montré une diminution de k_L

lorsque σ diminue (Morao et al. 1999 ; Tekie et al. 1997). Selon les auteurs, la vitesse de renouvellement de surface diminue lorsque la tension superficielle décroît.

b) Corrélations

Il existe actuellement dans la littérature de nombreuses corrélations proposées pour des réacteurs agités sans panier catalytique. Deux types de corrélations peuvent être distingués :

- les corrélations basées sur l'analyse dimensionnelle : $k_L a = f(\text{Re}, \text{Sc}, \dots)$;
- les corrélations basées sur la puissance dissipée, P : $k_L a = f(P, \text{vitesse du gaz}, \dots)$.

L'analyse dimensionnelle repose sur le principe que toute relation physique dans un système peut s'exprimer par une relation entre nombres sans dimension. Ces nombres sont définis à partir de variables du système et incluent les variations des propriétés physico-chimiques, les caractéristiques du réacteur et indirectement l'hydrodynamique des phases présentes. Une relation entre nombres adimensionnels n'est valable que si toutes les variables du système influençant effectivement le phénomène étudié ont été prises en compte. Dans le cas du transfert gaz/liquide, les variables considérées diffèrent suivant les études. Globalement, la corrélation peut être écrite par l'équation 2. 18.

$$Sh = A \text{Re}^B \text{Sc}^C X \quad 2. 18$$

avec

$$Sh = \frac{k_L a d_i^2}{D} \quad 2. 19$$

$$\text{Re} = \frac{N \rho_L d_i^2}{\mu_L} \quad 2. 20$$

$$\text{Sc} = \frac{\mu_L}{\rho_L D} \quad 2. 21$$

Où Sh correspond au nombre de Sherwood correspondant au système gaz/liquide, Re est le nombre de Reynolds relatif à la turbine, Sc est le nombre de Schmidt référent au liquide et X est un autre terme sans dimensions, défini selon les caractéristiques du système. A , B et C sont des constantes caractéristiques du système étudié, d_i est le diamètre du mobile d'agitation (m), D est la diffusivité moléculaire dans le liquide ($\text{m}^2.\text{s}$), N est la vitesse d'agitation du mobile (s-1) et finalement ρ_L et μ_L correspondent à la densité et viscosité du liquide, respectivement.

Comme pour les corrélations basées sur l'analyse dimensionnelle, les différents paramètres qui interviennent dans les corrélations basées sur la puissance dissipée diffèrent considérablement suivant les conditions expérimentales (géométrie du système, débit de gaz, etc...). Ainsi, une corrélation "générique" ne peut être établie.

Différentes revues de la littérature ont déjà répertorié les corrélations établies dans des réacteurs agités, pour différentes conditions opératoires (Kasundra et al. 2008; Lee & Foster 1990; Lemoine et al. 2003; Sardeing et al. 2004a). Néanmoins, très peu de travaux concernent les réacteurs de petite taille, n'excédant pas 1 L, et aucune corrélation basée sur la puissance dissipée ne concerne les réacteurs agités à panier catalytique. Les corrélations d'intérêt pour la présente étude seront présentées dans le chapitre 5 de ce manuscrit lors de la présentation et discussion des résultats expérimentaux relatifs au transfert de matière gaz/liquide.

2.7.2.3 Transferts de matière L/S

Comme le transfert 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 de la phase liquide avec le catalyseur solide. Ce phénomène de transfert est caractérisé par le coefficient de transfert de matière liquide/solide, k_s (équation 2. 22).

$$\varphi_{L/S} = k_s a_s (C_L - C_s) \quad 2. 22$$

Où $\varphi_{L/S}$ représente le flux des réactifs présents dans la phase liquide transférés au solide par unité de volume de liquide (mol/m³.s), k_s le coefficient de transfert de matière liquide/solide côté liquide, a_s l'aire interfaciale spécifique liquide/solide par unité de volume de liquide, C_L la concentration des réactifs dissous dans la phase liquide et C_s la concentration des réactifs à la surface du solide.

a) Principales tendances

Le recensement de quelques études réalisées sur les réacteurs agités avec et sans panier catalytique, avec et sans turbine auto-aspirante, a été mis en place. Le coefficient de transfert de matière liquide/solide, k_s , est impacté par des paramètres de fonctionnement du réacteur (vitesse d'agitation, débit de gaz, etc.) et des paramètres physico-chimiques (viscosité, densité).

a-1) Vitesse d'agitation (N) et débit de gaz (Q_G)

Le coefficient de transfert de matière liquide/solide, k_s , a été déterminé par la méthode de la dissolution d'un solide (β -naphthol) dans le liquide pour les systèmes air/heptane (Fongarland 2003) et air/eau (Mitrovic 2001). Les auteurs ont observé que le k_s augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation (entre 500 et 1500 rpm). Cependant, cette augmentation reste toujours faible.

En absence de gaz, Mitrovic a observé que le k_s augmente avec la vitesse d'agitation : k_s est proportionnel à N^n , avec n compris entre 0,3 – 0,8 pour l'eau et 0,5 pour l'heptane (Mitrovic 2001). Dans la littérature, Goto et Saito (Goto & Saito 1984) ont également observé une augmentation de k_s en fonction de N , avec $k_s \propto N^{0,2-0,4}$, dans deux types de réacteur agités à panier différents (tournant et fixe), par la méthode d'échange d'ions. Selon les auteurs, ce comportement était attendu car la vitesse du liquide, générée par l'agitation, gouverne le transfert de matière : la vitesse du liquide croît avec la vitesse d'agitation et k_s augmente en conséquence. Pour le réacteur Parr, équipé d'une turbine auto-aspirante, l'effet de la vitesse d'agitation et le débit de gaz sur le k_s n'est pas possible de dissocier.

Pour une vitesse d'agitation constante, l'effet de la variation du débit de gaz sur le k_s semble néanmoins plus complexe. Mitrovic (Mitrovic 2001) a observé que k_s varie peu (la variation est inférieure à l'incertitude expérimentale) lorsque le débit de gaz augmente de 5,1 à 12,7 mL/s. D'autres auteurs, (Goto & Saito 1984 ; Patil et al. 1984) ont observé une augmentation de k_s suivi d'une diminution, lorsque Q_G augmente. Les auteurs expliquent ces observations par le rôle de la vitesse relative du liquide par rapport au solide. Deux facteurs sont donc à l'origine de cette vitesse : la turbulence générée par le gaz et celle générée par le mobile d'agitation :

- à faibles vitesses d'agitation, la vitesse du liquide générée par la turbulence du gaz est supérieure à celle générée par le mobile d'agitation. La présence de gaz favorise donc le transfert liquide/solide. A l'intérieur du panier catalytique, en présence de bulles de gaz, le taux de rétention du liquide diminue. Par conséquent, la vitesse interstitielle de liquide et donc le k_s augmentent ;
- à fortes vitesses d'agitation, la vitesse du liquide générée par le mobile d'agitation est supérieure à celle générée par la circulation du gaz : le mobile d'agitation gouverne la vitesse du liquide. Or, la présence de fortes concentrations de gaz diminue la puissance transmise au liquide par le mobile d'agitation. La vitesse de liquide et par conséquent k_s diminuent également.

Ces auteurs ont ainsi défini une vitesse limite d'agitation, au-dessus de laquelle le transfert liquide/solide est défavorisé par la présence de gaz.

a-2) Position du catalyseur dans le panier

Les travaux de Pitault et al. (Pitault et al. 2005) ont mis en évidence un profil de coefficients de transfert liquide/solide le long du panier catalytique, comme le montre la Figure 2. 28. En effet, pour une turbine radiale les vitesses sont les plus importantes au centre. Pour confirmer ces résultats, Mitrovic a mis en place des mesures de vitesses locales de liquide à la sortie du panier par la technique PIV (Particle Image Velocimetry) (Mitrovic 2001; Mitrovic et al. 2005). Ces travaux ont montré des résultats concordants avec les mesures de k_s : les vitesses de liquide à la sortie du panier sont plus élevées au centre que dans les extrémités supérieure et inférieure du panier.

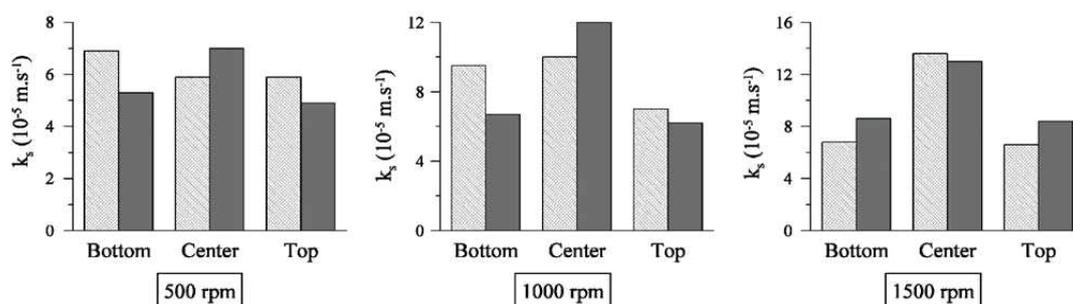


Figure 2. 28 – Comparaison entre les k_s déterminés par P. Fongarland et M. Mitrovic, dans un réacteur Parr Instruments (▨) et Autoclave Engineers (■), respectivement, pour un système air/heptane à différentes vitesses d'agitation. [Reproduit de Pitault et al. 2005].

a-3) Influence de la viscosité (μ_L) et densité du liquide (ρ)

Seule une étude est publiée concernant le rôle de la diffusivité et viscosité sur le transfert liquide/solide dans un réacteur à panier catalytique (Mitrovic 2001). L'auteur a mesuré un rapport entre les k_s mesurés dans l'heptane et dans l'eau entre 4 et 6. Étant donné que k_s est proportionnel à D^n avec n compris entre 0,5 et 1 (Levins & Glastonbury 1972), $k_{S,heptane}/k_{S,eau}$ devrait être inférieur ou égal à 2. Selon l'auteur, ceci indique que la diffusivité a un impact moindre sur les vitesses de liquide, et par conséquent sur le transfert liquide/solide, la viscosité étant le paramètre qui a le plus d'impact. Pour un écoulement fortement turbulent, la vitesse de liquide est indépendante de la viscosité. Dans le cas d'un écoulement du liquide à faible turbulence, c'est-à-dire à faible vitesse de liquide, la vitesse du liquide est inversement proportionnelle à la viscosité. La viscosité de l'heptane est inférieure d'un facteur de 2,5 à celle de l'eau et c'est dans le système heptane/ β -naphtol que les k_s sont entre 4 et 6 fois plus élevés. Selon l'auteur, ceci semble indiquer que l'écoulement liquide à travers le panier est peu turbulent.

a-4) Autres paramètres

Goto et Saito (Goto & Saito 1984) dans l'étude d'un réacteur à panier tournant ont observé qu'une ouverture d'orifices de panier plus importante favorise le transfert liquide/solide. Une vitesse relative du liquide par rapport au solide plus importante explique ces résultats.

b) Corrélations

Peu de corrélations sont présentes dans la littérature permettant d'estimer le transfert liquide/solide dans des réacteurs à panier. Les corrélations existantes sont basées sur l'analyse dimensionnelle. La plupart des corrélations ont été développées en considérant le panier comme étant un lit fixe traversé par du liquide. La majorité des corrélations ont été développées pour des systèmes liquide/solide en absence de gaz.

Pour un milieu poreux rempli de particules traversé par du liquide, les corrélations sont exprimées de la manière suivante :

$$Sh_p = 2 + A Re_p^B Sc^C X \quad 2.23$$

avec

$$Sh_p = \frac{k_s d_p}{D} \quad 2.24$$

$$Re_p = \frac{\rho_L v_L d_p}{\mu_L} \quad 2.25$$

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D} \quad 2.26$$

Où Sh_p et Re_p sont les nombres de Sherwood et Reynolds, respectivement, relatifs à la particule et Sc le nombre de Schmidt ; X est un nombre de dimensions défini selon le système ; A, B et C sont des constantes relatives au système ; v_L correspond à la vitesse superficielle de liquide dans le milieu poreux (m/s), d_p au diamètre des particules (m), D à la diffusivité moléculaire (m^2/s), μ_L à la viscosité du liquide (Pa.s) et ρ_L à la densité du liquide (kg/m^3).

Les principales corrélations utilisées pour le réacteur à panier seront présentées en détail dans le chapitre 5 au moment de l'étude du transfert de matière liquide/solide.

2.8 Conclusion de chapitre

Parmi les différents outils de laboratoire utilisés pour le screening primaire de catalyseurs (slurry, lit fixes, microréacteurs...), l'IFPEN a fait le choix d'utiliser le réacteur agité à panier catalytique. Ce réacteur présente comme principal avantage, le fait de pouvoir tester des catalyseurs mis en forme (billes ou extrudés) utilisés dans différents procédés de pétrochimie, raffinage et énergies nouvelles. Généralement, dans ces réacteurs les gradients de température sont plus faibles comparés à d'autres outils de laboratoire, grâce à la forte agitation des phases liquide et gaz. Néanmoins, le domaine d'application des réacteurs agités à panier ainsi que la géométrie adaptée à l'application restent très mal connus. Ceci est particulièrement important dans le cas d'études des réactions très rapides et/ou dans le cas des catalyseurs très actifs. Peu d'études sont présentées dans la littérature concernant des réacteurs à panier. Les principales études de caractérisation de l'hydrodynamique et des transferts de matière ont été réalisées sur des réacteurs à panier du type *Autoclave Engineers* et *Parr* par Mitrovic, Schweitzer et Fongarland. Or, les réacteurs étudiés sont assez différents de ceux existants à l'IFPEN. Les principales différences des réacteurs IFPEN par rapport aux réacteurs commerciaux concernent la présence d'une turbine auto-aspirante mono-agitateur, la présence de contre-pales au-dessus du panier, l'ouverture de la paroi du panier, etc. A l'échelle de laboratoire, ces différences peuvent avoir un impact important sur la performance du réacteur. En raison des différences géométriques importantes et d'un manque d'études paramétriques, les connaissances sur l'hydrodynamique et les transferts gaz/liquide/solide présentes dans la littérature ne sont pas directement extrapolables au cas présent. Pour des réacteurs sans panier, la dispersion gaz/liquide et le mélange dans les cuves agitées (type de mobile d'agitation et technologie de dispersion gaz/liquide) et les transferts de matière sont connus et rapportés dans la littérature. Néanmoins, il a été montré que la présence du panier peut avoir un impact sur les phénomènes de transfert et l'hydrodynamique dans le réacteur. Il manque donc une étude approfondie qui permet de comprendre l'impact des différents paramètres géométriques sur les écoulements et sur l'hydrodynamique et la performance des transferts de matière. Il est aussi important de déterminer le domaine d'opération des différents outils à panier existants à l'IFPEN utilisés pour les différents projets et enfin de pouvoir fournir des pistes pour un design optimal des réacteurs adaptés aux applications futures.

3 Objectifs, démarche méthodologique et installations expérimentales

Ce chapitre détaille les objectifs du travail de thèse ainsi que l'approche scientifique retenue pour caractériser l'hydrodynamique et les transferts de matière des réacteurs à panier catalytique. Les différentes installations expérimentales utilisées ainsi que les techniques de mesure retenues sont également décrites.

3.1 Objectif du travail

L'étude bibliographique a montré que différents auteurs utilisent différentes technologies de réacteurs à panier pour des études cinétiques spécifiques mais très peu d'auteurs se sont intéressés à la caractérisation poussée de ce type d'outil. Ainsi, l'hydrodynamique et les transferts de matière dans ces réacteurs restent mal caractérisés. Ces outils peuvent être utilisés dans des configurations géométriques et/ou conditions opératoires inadaptées aux applications. En particulier, l'impact de la présence du panier sur la performance du réacteur, les régimes d'écoulement et la dynamique des bulles restent inconnus. Également, l'impact de l'hydrodynamique sur la performance des transferts de matière reste mal décrit.

Les principaux objectifs de cette thèse sont donc la compréhension fine du fonctionnement des réacteurs agités à panier catalytique équipés d'une turbine auto-aspirante, la fourniture des éléments qui permettent de définir leur domaine d'application et dans le futur de les optimiser selon l'application envisagée. Les données de la littérature ont été complétées par une étude de l'hydrodynamique globale et locale et une étude des phénomènes de transfert de matière gaz/liquide et liquide/solide dans le réacteur, en faisant varier les différents paramètres opératoires et géométriques, tels que le diamètre du mobile d'agitation, la nature du liquide, la qualité du chargement du panier.

3.2 Réacteur en étude

Le réacteur agité à panier catalytique étudié est le réacteur le plus utilisé à l'IFPEN pour des tests catalytiques de screening primaire. Ce réacteur est composé d'une cuve d'un volume total de 300 mL, d'une turbine radiale auto-aspirante, qui garantit le mélange des fluides et la dispersion de gaz au sein de la phase liquide et d'un panier catalytique, qui contient la phase solide. Pour éviter la formation de vortex, des contre-pales sont aussi positionnées au-dessus du panier catalytique.

Deux types de turbine radiale auto-aspirante de type Rushton fournies par la société Top Industrie peuvent être utilisés : une turbine de 20 mm de diamètre à 6 pales droites (R20) et une turbine de 25 mm de diamètre à 8 pales droites (R25). En plus des turbines Rushton R20 et R25, deux autres mobiles d'agitation auto-aspirantes peuvent aussi être utilisés : une turbine "étoile" de 4 pales droites et 20 mm de diamètre et une turbine "étoile" de 4 pales droites et 30 mm de diamètre (Figure 3. 2a).

L'agitation mécanique est délivrée par un moteur *Maxon* (puissance utile max 49 W). Un panier en métal fourni par *Top Industrie* est utilisé (Figure 3. 2b). Le panier, d'une hauteur de 37 mm, d'un diamètre interne de 34 mm et d'une épaisseur de 9 mm est constitué d'une tôle métallique avec des perforations de 0,8 mm espacées de 1 mm. Les contre-pales posées au-dessus du panier catalytique ont une hauteur de 60 mm (Figure 3. 2c).

Un schéma simplifié de l'unité est représenté sur la Figure 3. 1 et les différents éléments qui composent le réacteur sont représentés sur la Figure 3. 2. Les principales dimensions du système étudié sont définies dans le Tableau 3. 1.

Tableau 3. 1 – Dimensions du réacteur en étude et des différents éléments (en mm).

Réacteur				Turbines			Panier					
V_r	H_r	D_r	h_{cp}	d_t	w	c	h_p	p	d_{pi}	d_{pe}	d_o	d_i
300	118	58	60	20 ; 25 ; 30	10	20	36	2	34	52	0,8	1

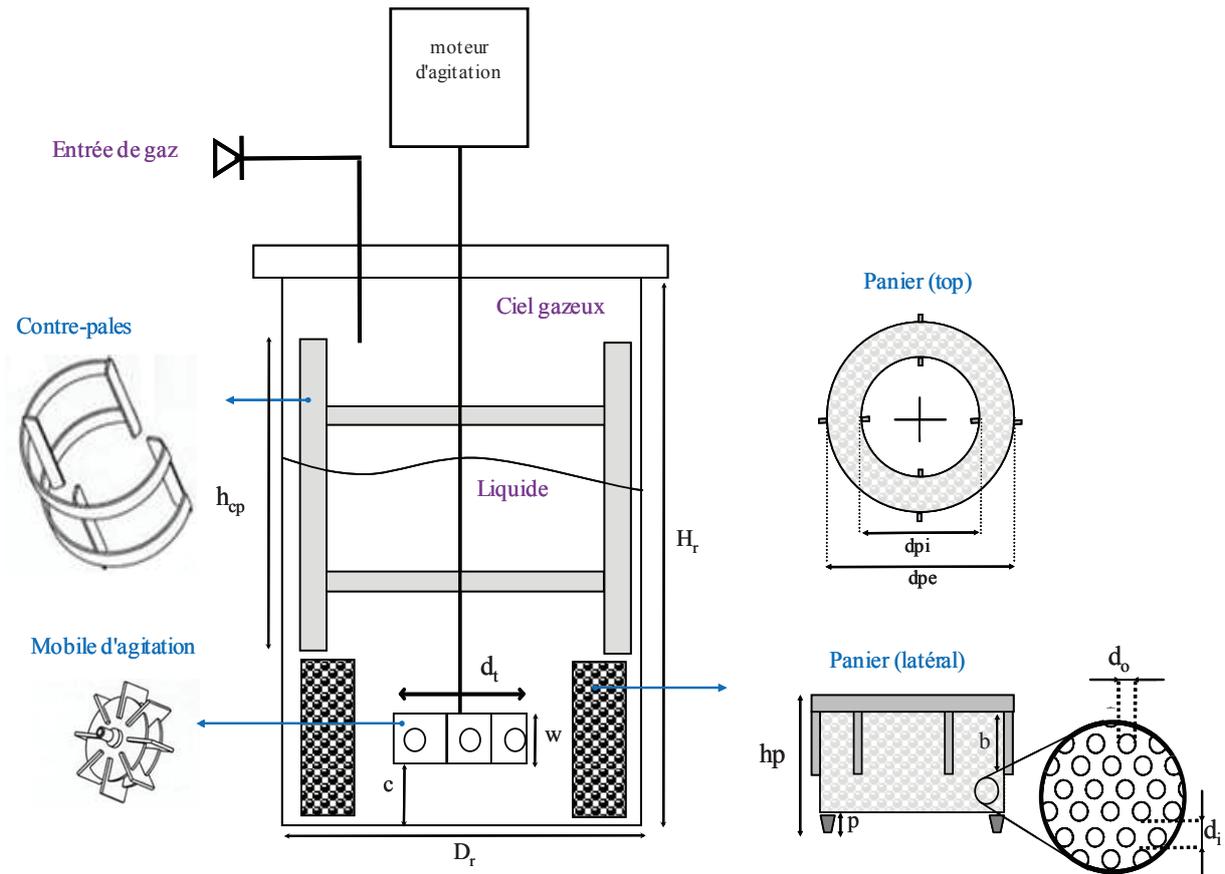


Figure 3. 1 – Schéma simplifié du réacteur agité à panier catalytique.

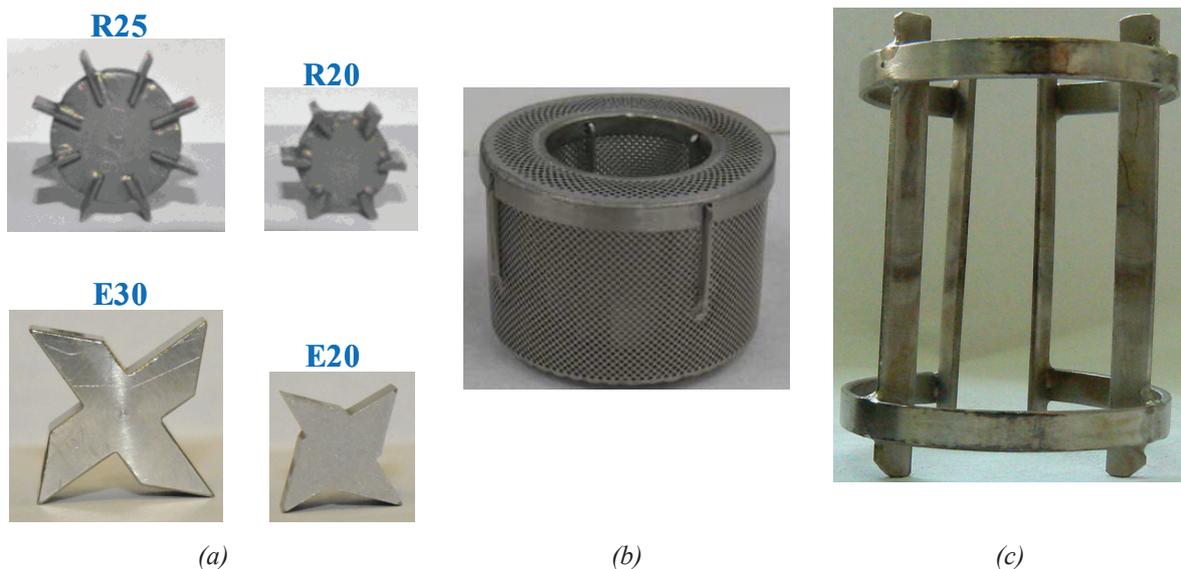


Figure 3. 2 – a) Turbines radiales auto-aspirantes utilisées : turbines Rushton 25 mm de diamètre et 8 pales droites (R25), turbine Rushton de 20 mm de diamètre et six pales droites (R20), turbine étoile de 30 mm de diamètre (E30) et turbine étoile de 20 mm de diamètre (E20) ; b) panier métallique ; c) contre-pales extérieures.

3.3 Stratégie expérimentale

Pour répondre aux objectifs de la thèse, une méthodologie de caractérisation de réacteurs qui couple des études d'hydrodynamique et des phénomènes de transfert de matière gaz/liquide/solide a été mise au point.

Les méthodes de mesure présentées dans ce chapitre sont celles qui ont été sélectionnées et mises en place pour ces travaux. Une rapide description d'autres méthodes utilisées dans la littérature est reportée en annexe C.

3.3.1 Étude hydrodynamique

Les techniques de mesure retenues pour l'étude hydrodynamique ont été des techniques non-intrusives, principalement en raison du fort encombrement du réacteur lié à la présence du panier qui rend difficile l'introduction de sondes ou de capteurs. De plus, l'introduction d'objets dans ce réacteur de taille réduite perturbe les écoulements. Ainsi, trois techniques ont été utilisées : la détermination des régimes d'écoulement et de la dynamique des bulles par observation directe, des mesures de temps de mélange par colorimétrie et des mesures de vitesse locale de liquide par *Particle Image Velocimetry*, PIV. Les observations directes et la détermination des temps de mélange ont été réalisées à l'IFPEN et l'étude des vitesses locales de liquide par PIV a été réalisée à l'Ecole Centrale de Lyon, au sein du laboratoire LMFA.

Les paramètres étudiés ont été la vitesse d'agitation de la turbine, le diamètre du mobile d'agitation, le taux de remplissage du panier (50 % et 100 % rempli), la nature de la phase liquide (viscosité et densité) et la hauteur de liquide dans le réacteur.

Pour mettre en place l'étude hydrodynamique, il a d'abord paru nécessaire de décrire qualitativement la nature du contact entre les phases gaz, liquide et solide. Une première maquette partiellement transparente, nommée MT₁, a été donc dédiée à l'observation de l'écoulement des phases gaz et liquide pour différentes conditions opératoires données. Cette étude a permis notamment de connaître la distribution et trajectoire des bulles de gaz.

La qualité du mélange a également été évaluée sur la maquette MT₁, afin de vérifier le caractère agité de la phase liquide.

Pour accéder à des mesures quantitatives des vitesses locales de liquide, un second dispositif a été mis en place (MT₂), utilisant le principe de la mesure PIV. Ces essais ont permis d'accéder à des informations au cœur du réacteur et de comparer les vitesses d'entrée et sortie du panier.

3.3.2 Étude des transferts de matière

Cette étude a été réalisée dans le but de quantifier les performances de transferts de matière gaz/liquide et liquide/solide et d'identifier le phénomène limitant le bon fonctionnement du réacteur. Cette étape consiste à mesurer de façon découplée les coefficients de transfert gaz/liquide ($k_L a$) et liquide/solide (k_S).

Le choix des techniques de mesure des coefficients de transfert de matière a été fait sur leur facilité de mise en œuvre, pour permettre la mise en place d'une étude complète de l'impact des différents paramètres géométriques et opérationnels : vitesse d'agitation, diamètre du mobile d'agitation et taux de remplissage du panier. Pour les études de transfert gaz/liquide, le diamètre des particules solides a également été pris en compte. Dans le cas des études de transfert liquide/solide, l'impact de la position du catalyseur dans le panier a également été évalué.

La méthode d'absorption physique a été utilisée pour étudier le transfert de matière gaz/liquide, $k_L a$. Cette méthode permet d'accéder directement au coefficient de transfert matière.

Le coefficient de transfert de matière liquide/solide (k_S) a été déterminé indirectement à partir de la réaction d'hydrogénation de l'alpha-methylstyrene (AMS) sur un catalyseur Pd/Al₃O₂. Cette réaction est très rapide et sa cinétique est bien connue, ce qui permet de travailler dans des conditions où la vitesse de réaction intrinsèque sera infiniment plus rapide que celle des transferts gaz/liquide et liquide/solide. La résistance globale au transfert externe est ainsi déterminée puis, en utilisant les valeurs déterminées pour le transfert gaz/liquide ($k_L a$), le k_S peut être estimé.

Pour accéder aux mesures de transfert de matière, une troisième maquette en acier inoxydable, nommée R₁ a été utilisée. Elle permet de travailler dans des conditions plus représentatives des réacteurs industriels, en pression et température et en milieu organique. Les travaux expérimentaux ont été réalisés à CPE – Lyon, au sein du laboratoire LGPC.

3.4 Étude hydrodynamique : configurations des écoulements et mélange

3.4.1 Méthode d'étude qualitative des configurations des écoulements et dynamique des bulles de gaz

Les configurations des écoulements et la dynamique des bulles de gaz ont été identifiées par observation directe. Cette méthode consiste à suivre l'évolution de l'écoulement et des bulles de gaz suite à la variation des différents paramètres représentatifs du système à l'aide de photographies ou d'enregistrements vidéo. Cette méthode simple à mettre en œuvre permet d'avoir une analyse qualitative du système en étude.

La visualisation directe des écoulements a été réalisée grâce à une caméra haute vitesse *Baumer HXC20* (fréquence de 337 images/s, résolution=2048x1088 pixels, monochromatique). La caméra est placée devant le réacteur de façon à enregistrer les écoulements gaz et liquide au travers du panier catalytique. Deux projecteurs LED (*ProPhotonix*, LED spot Light rouge, $\lambda = 630$ nm) ont assuré l'éclairage global des écoulements lors des enregistrements. Les projecteurs ont été positionnés à 45° par rapport à la caméra. Un fond blanc opaque a également été disposé derrière la cuve pour éviter les interférences avec la lumière extérieure (Figure 3. 3). Deux fenêtres d'observation du réacteur ont été choisies : une première vue permettant de suivre l'ensemble du volume liquide et une seconde vue plus rapprochée d'une section du panier (entre deux contre-pales du panier), permettant d'étudier les bulles de gaz évoluant sur toute la hauteur du panier et sur une largeur de 4 cm environ. Deux objectifs KOWA, modèle LM25JCM et distance focale 25 mm et modèle LM50JCM, distance focale 50 mm, ont été utilisées.

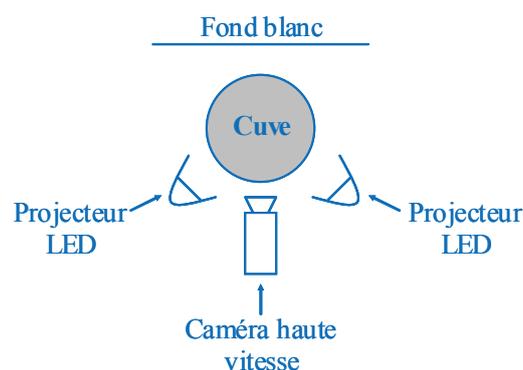


Figure 3. 3 – Schéma simplifié du montage expérimental mis en place pour la détermination des régimes d'écoulement et dynamique des bulles de gaz.

Pour simuler le lit catalytique, le panier a été rempli de billes d'alumine de diamètre compris entre 2,6 mm et 2,8 mm.

3.4.2 Méthode de mesure des temps de mélange

La méthode de colorimétrie sans réaction chimique a été choisie pour déterminer les temps de mélange en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de la possibilité de déterminer des temps de mélange locaux, en différentes zones du réacteur. Le principe de la méthode consiste à introduire un colorant dans un réacteur avec des parois transparentes et à suivre le cheminement du traceur jusqu'à homogénéisation (Boyer et al. 2002). La variation de concentration du traceur coloré au cours du temps est enregistrée par un appareil photographique ou vidéo. Le temps de mélange est ensuite déterminé par analyse des images.

Pour les essais de détermination du temps de mélange, un appareil vidéo/photo-graphique *Reflex Nikon D300s* (fréquence de 25 images/s, résolution=1280x720pixels, vitesse d'obturation entre 1/250 et 1/500 s⁻¹, polychromatique) a été utilisé pour enregistrer l'écoulement du colorant. L'appareil photo/vidéo a été placé devant le réacteur. Un projecteur, panneau à LED (lumière blanche), a été positionné sur le côté du réacteur pour assurer un éclairage suffisant et pour éviter les interférences avec la lumière extérieure. Des fonds blancs opaques ont été également disposés derrière et sur le côté de la cuve. Un schéma du montage est représenté sur la Figure 3. 4.

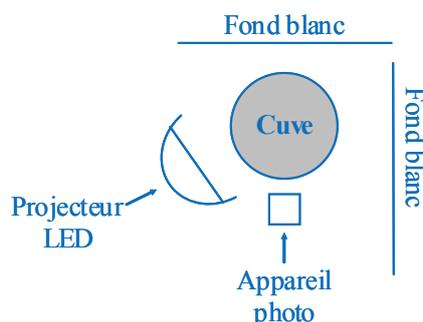


Figure 3. 4 – Schéma simplifié du montage expérimental mis en place pour la détermination des temps de mélange.

Pour que la mesure soit fiable et reproductible, des tests pour optimiser le lieu d'injection du traceur, le volume à injecter et le temps d'injection ont été réalisés. Cette étude préliminaire est présentée en détail en annexe D.

Le traceur rouge de méthyle ou *methyl red* (fourni par *Clariant*) a été utilisé. Ce traceur a été choisi de manière à pouvoir réaliser le traçage en milieu hydrocarbure. Comme ce colorant sous forme de poudre ne se solubilise pas directement avec l'heptane il a fallu initialement le solubiliser dans l'acétone à une concentration de 10 mg/mL. La solution obtenue est de couleur rouge. Puis, un volume de traceur de 0,4 mL, a été injecté manuellement à l'aide d'une seringue, dans le milieu liquide au centre du réacteur, au-dessus du mobile d'agitation. Quand le traceur rentre en contact avec l'heptane, il devient jaune.

Pour simuler le lit catalytique, des billes de verre classique (silice fondue), de diamètre entre 2 mm et 3 mm, ont été utilisées. Les billes poreuses d'alumine n'ont pas pu être utilisées car celles-ci absorbent le traceur.

3.4.3 Description de la maquette MT_1

Pour pouvoir réaliser les visualisations et déterminer les temps de mélange une maquette froide transparente en polyméthyl méthacrylate (PMMA), noté MT_1 , qui est l'exacte réplique du réacteur en étude présenté dans le paragraphe 3.2, a été utilisée pour l'étude des régimes d'écoulement et des temps de mélange (Figure 3. 5a). Le matériau de la cuve limite les expériences aux conditions ambiantes de pression et de température et n'autorise qu'une gamme restreinte de liquide. Pour les différents études hydrodynamiques, seulement les turbines de type Rushton R20 et R25 ont été utilisées.



(a)

Figure 3. 5 – Maquette froide transparente utilisée dans l'ensemble des études de visualisations des écoulements et détermination des temps de mélange (maquette transparent MT_1).

3.5 Étude des vitesses locales de liquide

3.5.1 Méthode de détermination des vitesses locales de liquide

3.5.1.1 Description de la technique

La Vélocimétrie par Image de Particules (*Particle Image Velocimetry* – PIV) a été la méthode utilisée pour déterminer les vitesses locales de liquide à l'entrée et à la sortie du panier. Cette méthode non-intrusive est applicable à la majorité des écoulements turbulents, comme dans le cas du réacteur à panier catalytique. La PIV est une méthode de mesure optique qui consiste à ensemencher un milieu à l'aide de quelques microparticules solides qui suivent parfaitement les courants du fluide en étude. Deux nappes laser de faible épaisseur (< 1 mm), obtenues à partir d'un système de lentilles sphéro-cylindriques, éclairent successivement le fluide par des pulses de quelques nanosecondes, décalés d'un intervalle de temps dt . Les particules présentes au sein de l'écoulement et qui intersectent la nappe laser réfléchissent cette lumière issue des lasers. Elles forment ainsi des images qui sont recueillies par une caméra. À chaque pulse correspond ainsi des images de particules.

L'utilisation de deux lasers permet d'établir l'image des particules à l'instant t_1 et $t_1 + dt$. Une estimation de la vitesse du fluide peut être obtenue par le suivi du déplacement des particules dans les deux images consécutives entre t_1 et $t_1 + dt$. Les images sont ensuite divisées en fenêtres d'interrogation de plus faibles dimensions. Un champ de vecteurs de vitesse instantanée est calculé à partir d'un outil mathématique appelé corrélation croisée, qui permet de déterminer le déplacement des particules dans chaque fenêtre d'interrogation. Des informations plus détaillées de la technique de PIV peuvent être retrouvées dans la littérature (Grant 1997 ; Tropea et al. 2007).

Le matériel utilisé pour le suivi de particules est constitué de deux lasers du type Nd : YAG (lasers YAG-1 et YAG-1, $\lambda = 532$ nm), une caméra CMOS (*Complementary Metal–Oxide–Semiconductor*) haute résolution (1 Mp, 4000x3000 pixels, 14 bits pour pixel) équipée d'un objectif *Nikon* (macro 60 mm) et le système d'acquisition d'images *Davis 7.2* fourni par *LaVision* (*LaVision GmbH*, Goettingen, Allemagne).

3.5.1.2 Méthodologie de mesure

Deux zones du réacteur ont fait l'objet de l'étude des mesures par PIV : la sortie du panier catalytique (entre la paroi externe du panier et la paroi de la cuve) et l'entrée du panier (entre l'agitateur et la paroi interne du panier). En sortie de panier les plans sont verticaux tandis qu'au centre du réacteur les plans sont horizontaux.

Les mesures en sortie du panier ont été réalisées avec le panier original métallique et les mesures à l'intérieur du réacteur ont été réalisées avec la réplique transparente en PMMA.

La forme cylindrique du réacteur est à l'origine d'une distorsion optique du plan laser. Pour la corriger, la cuve a été insérée dans une boîte carrée (également fabriquée en verre classique) et de l'eau a été ajoutée dans l'espace séparant le réacteur des parois de la boîte (Figure 3. 6). Les indices de réfraction du verre classique et de l'eau sont respectivement 1,380 et 1,333, contre un indice de réfraction de 1 pour l'air.

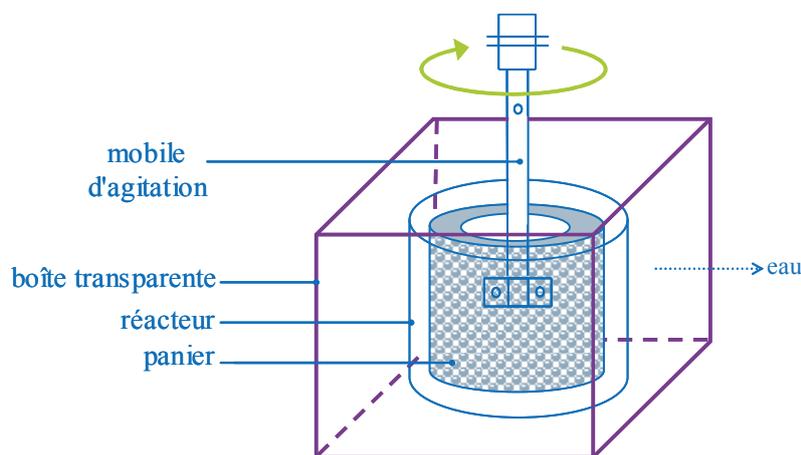


Figure 3. 6 – Montage expérimental utilisée pour les mesures de PIV.

Toutes les mesures ont été réalisées en milieu hydrocarbure. Le cyclooctène a été utilisé pour des mesures au centre du réacteur. L'indice de réfraction du cyclooctène (1,470), très proche de celui des matériaux du panier (PMMA, indice de réfraction = 1,490) et du remplissage en verre borosilicate (1,473), permet au laser de traverser le lit catalytique en évitant les effets de dispersion de la lumière. À la sortie du panier, l'heptane a été utilisé car c'est le fluide modèle de référence de la présente étude (indice de réfraction = 1,387).

Des particules fluorescentes de vinyle, de couleur orange (fournies par *LeFranc & Bourgeois*), de dimensions d'environ 10 μm , déjà utilisées dans la littérature (Lenoir 2011; Nogueira 2003), ont été choisies. Une suspension de ces particules peut être facilement obtenue dans l'eau. Néanmoins, ceci n'était pas possible directement en milieu hydrocarbure. Il a donc fallu faire la suspension d'abord dans l'acétone. Néanmoins, l'acétone détruit leur capacité fluorescente. Cette difficulté a été surmontée en ajoutant les particules ($\sim 1 \text{ mL}$) à

une très faible quantité d'acétone (~ 3 mL) et en ajoutant le plus rapidement possible l'heptane en plus grande quantité (~ 15 mL). Ce mode d'emploi a permis d'introduire les particules en suspension dans le milieu hydrocarbure, tout en gardant leur capacité fluorescente. Cette quantité de particules a été suffisante pour mettre en place les mesures de PIV.

Comme la lumière émise par la source laser est décalée vers le rouge, un filtre de verre orange ($\lambda = 560 \text{ nm}$) a été adapté à l'objectif de la caméra pour filtrer les possibles réflexions de la lumière laser. Hors la lumière émise par le laser, il n'y eu aucune autre source d'éclairage pendant les expériences.

a) Mesures de vitesse au centre du réacteur

Pour les mesures à l'intérieur du panier, le schéma simplifié du montage est représenté sur la Figure 3. 7 (vue de dessus et vue de profil). La source laser a été placée en face de la cuve, centrée avec le panier. La caméra d'acquisition a été positionnée sous la cuve, en face d'un miroir également placé en-dessous de la cuve et formant un angle de 45° avec le fond de la cuve (Figure 3. 7b). La caméra est ainsi parallèle à l'axe du mobile d'agitation et à 90° avec le fond de la cuve. Le déplacement des particules est donc suivi indirectement via l'image réfléchiée par le miroir. La boîte laser (contenant les deux lasers) a été positionnée en face du mobile d'agitation et le plan horizontal en face de la turbine a été l'objet de l'étude.

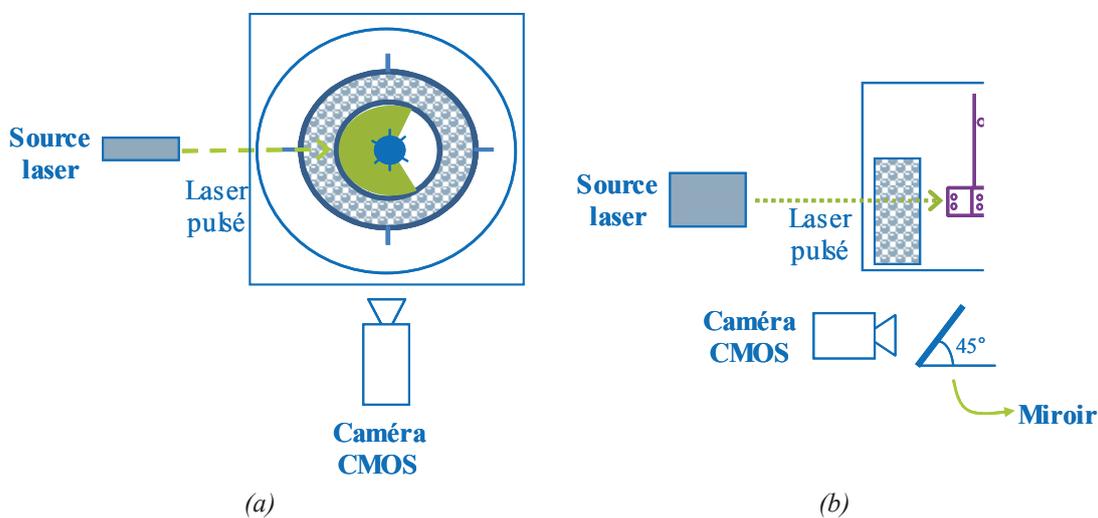


Figure 3. 7 – Schéma simplifié du montage expérimental pour des mesures de PIV au centre du réacteur : a) vue de dessus ; b) vue de profil.

Une région d'intérêt (ROI) a été choisie pour l'analyse, représentant la moitié du centre du réacteur (Figure 3. 8). Deux composantes de vitesses ont été mesurées : la composante radiale, v_r , et la composante tangentielle, v_θ .

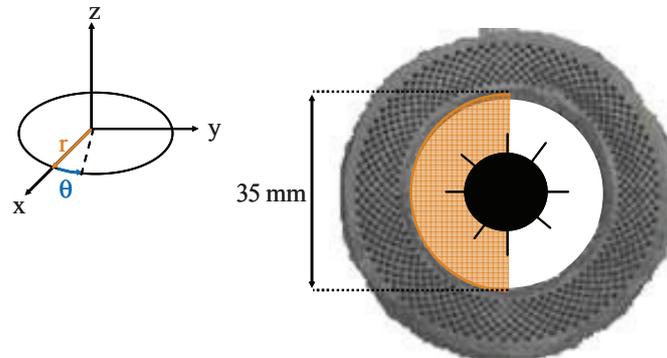


Figure 3. 8 – Région d'intérêt (ROI) choisie pour mesurer les champs de vitesse à l'intérieur du panier.

b) Mesures de vitesse en sortie du panier

Un schéma simplifié du montage expérimental des mesures de vitesse en sortie du panier est représenté sur la Figure 3. 9 (vue de dessus et vue de profil). La source laser a été placée en face de la cuve, centrée sur le panier, et formant un angle de 90° avec la caméra CMOS, elle-même placée en face de l'espace entre la sortie du panier et la paroi de la cuve.

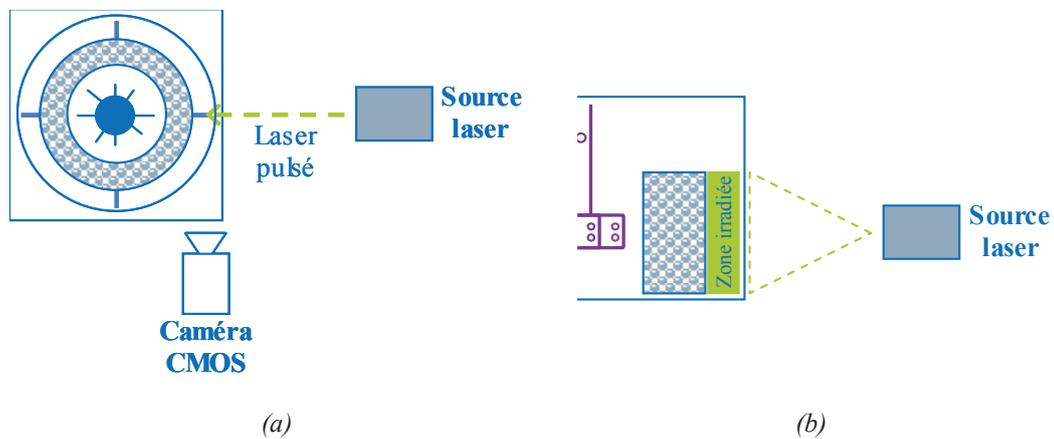


Figure 3. 9 - Schéma simplifié du montage expérimental des mesures de vitesse en sortie du panier : a) vue de dessus ; b) vue de profil.

De façon à mesurer la vitesse en différents zones autour du panier, 5 plans verticaux ont été étudiés au cours de chaque essai : un premier plan en face de la contre-pale externe du panier et 4 autres plans à 20° d'intervalle (Figure 3. 10). Ces différentes zones du panier ont été éclairées en conservant la même mise au point du laser et de la caméra.

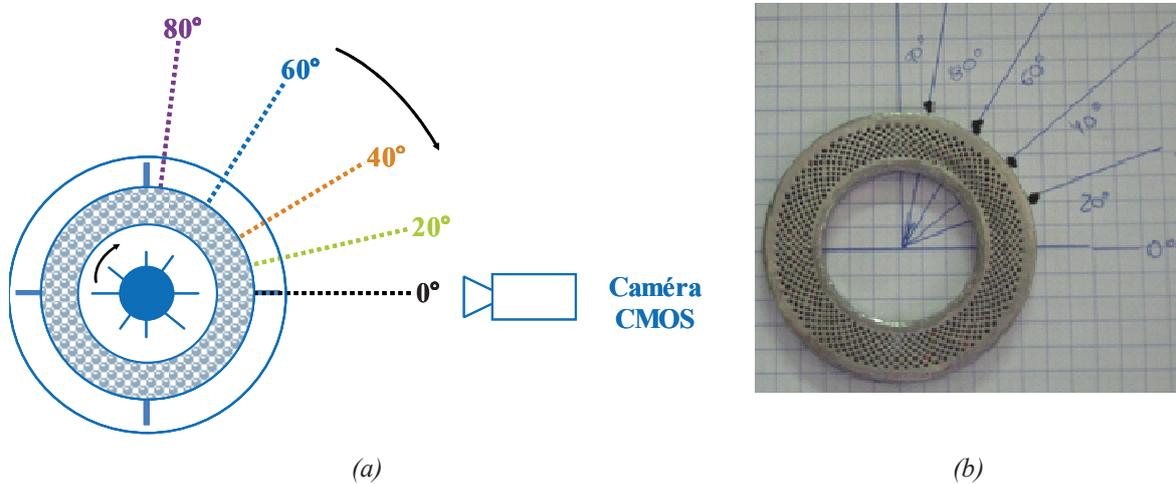


Figure 3. 10 – a) 5 angles étudiés ; b) marquage du couvercle du panier .

La caméra CMOS avec l'objectif choisie ne permettait pas d'avoir une définition suffisante sur le déplacement des particules en une seule fenêtre. Deux régions d'intérêt ont donc été définies de manière à représenter l'écoulement dans tout le plan vertical de sortie du panier : une première région entre le fond et le centre du panier et une deuxième région entre le centre du panier et le haut du panier (Figure 3. 11). Deux composantes de vitesses ont été mesurées lors de ces essais : une composante axiale, v_z , et une composante radiale, v_r .

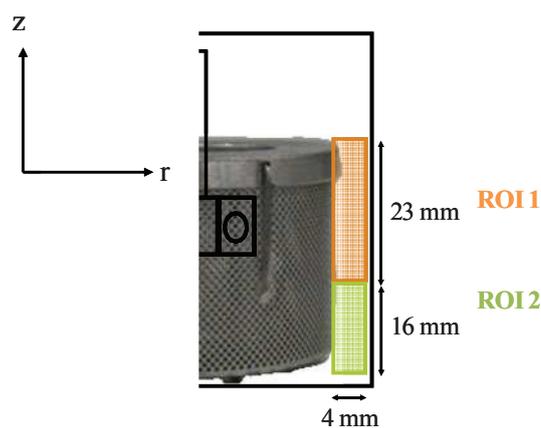


Figure 3. 11 – ROIs choisies de manière à représenter les mesures des champs de vitesse à la sortie du panier.

3.5.1.3 Conditions d'acquisition des images

L'intervalle de temps entre les pulses du laser 1 et laser 2, dt , a été fixé selon la configuration du réacteur et les vitesses d'agitation (Tableau 3. 2). Ces intervalles ont été suffisamment importants pour que le déplacement des particules durant dt puisse être détecté par la caméra mais également suffisamment faibles pour que la paire d'images puissent être corrélées. Aux pulses émis aux instants t_1 et $t_1 + dt$ correspondent les images I_1 et I_2 , respectivement. Le déplacement des particules, exprimé en mètre, est déterminé en effectuant une corrélation des paires d'images I_1 et I_2 . La vitesse est estimée par le rapport *déplacement* / dt . Pour chaque condition opératoire (vitesse d'agitation et diamètre de turbine), un champ de vitesse moyenne a été déterminé à partir de 1000 paires d'images de vitesse instantanée, prises à une fréquence d'acquisition de 4 Hz. Ce nombre d'images s'est montré être suffisant pour le calcul de la moyenne temporel des champs de vitesse après une analyse de sensibilité au nombre d'images (voir paragraphe 4.1). Dans l'analyse, les régions d'intérêt (64 x 64 pixels) ont été divisées en fenêtres d'interrogation de dimensions de 16 x 16 pixels.

Pour les mesures au centre du réacteur et en sortie du panier un facteur d'échelle de 0,042 mm/pixel et de 0,025 mm/pixel, respectivement, a été appliqué.

Tableau 3. 2 – Intervalles de temps, en μs , entre les pulses du laser 1 et 2, selon la configuration du réacteur.

	Mesures en sortie du panier		Mesures au centre du panier	
	Sans gaz	Avec gaz	Sans gaz	Avec gaz
R20	1500 – 3000 μs	1000 – 2000 μs	50 – 2000 μs	80 – 1400 μs
R25	800 – 2000 μs	800 – 2000 μs	50 – 500 μs	80 – 900 μs

3.5.2 Description de la maquette MT_2

La deuxième maquette transparente (notée MT_2), fabriquée en verre classique (silice fondue) et aux parois plus fines (4 mm au lieu de 1,5 cm), a été fabriquée afin de réaliser des mesures de vitesses locales de liquide en entrée et en sortie du panier. Les dimensions de MT_2 sont identiques au réacteur en étude (voir paragraphe 3.2) mises à part l'épaisseur des parois et la légère différence de diamètre. En effet, pour avoir une épaisseur de parois la plus fine possible, le diamètre de réacteur le plus proche du réacteur en étude, proposé par le fournisseur était de $D = 62$ mm, au lieu de 58 mm. À cause de l'augmentation du diamètre de la cuve, il a été nécessaire de poser deux fixations en caoutchouc d'un côté et l'autre du panier

(Figure 3. 12), pour éviter qu'il soit entraîné par le mouvement de rotation du mobile d'agitation.

Sur la maquette transparente MT₂, le mobile d'agitation était également positionné à une hauteur supérieure à celle dans le réacteur en étude à cause des contraintes de mise en place de la maquette.

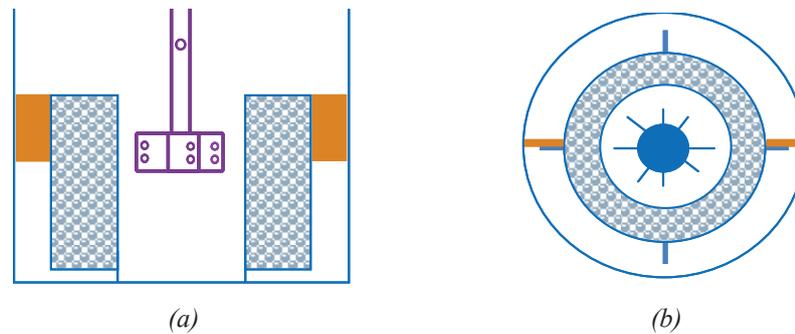


Figure 3. 12 – Schéma simplifié du système de fixation du panier : a) plan vertical ; b) plan horizontal.

Pour pouvoir réaliser des mesures de vitesses de liquide au centre réacteur, dans la zone entre la turbine et la paroi interne du panier, une réplique transparente du panier, en polyméthyl méthacrylate (PMMA), a été spécialement conçu par *Comaplex* (Figure 3. 13). Les dimensions des deux paniers (PMMA et métallique) sont très proches. Seule l'épaisseur de la paroi diffère un peu par rapport au panier en inox (1 mm au lieu de 0,4 mm), ainsi que la taille des orifices (1 mm au lieu de 0,8 mm), pour des raisons de contraintes mécaniques de fabrication du panier en PMMA.



Figure 3. 13 – Panier en PMMA transparent utilisée dans l'étude des vitesses de liquide à l'intérieur du panier.

Le panier transparent et les billes de verre borosilicate ont été nécessaires pour mesurer les vitesses au centre du réacteur car le plan laser avait besoin de les traverser.

Les paramètres géométriques de la maquette froide MT_2 sont définis sur la Figure 3. 1 et ses principales dimensions sont représentées dans le Tableau 3. 3.

Tableau 3. 3 – Dimensions de la maquette transparent MT_2 (en mm).

Réacteur				Turbines			Panier					
V_r	H_r	D_r	h_{cp}	d_t	w	c	h_p	p	d_{pi}	d_{pe}	d_o	d_i
350	118	62	60	20 ; 25	10	25	36	2	34	52	1	1

Des billes de verre borosilicate de 3 mm de diamètre (distribution de tailles monodisperse) ont été utilisées lors des mesures de vitesses locales de liquide en entrée et en sortie du panier. Le borosilicate permet d'avoir un indice de réfraction du lit catalytique plus proche du milieu hydrocarbure.

Pour les différents études de vitesses locales de liquide, seulement les turbines de type Rushton R20 et R25 ont été utilisées.

Les indices de réfraction des différents matériaux utilisés sont présentés dans le

Tableau 3. 4 – Indices de réfraction des différents matériaux utilisés dans l'étude.

Matériel	Indice de réfraction
Verre classique	1,380
Verre borosilicate	1,473
Clyclooctène	1,470
Heptane	1,387
Eau	1,333
PMMA	1,490

3.6 Étude des phénomènes de transfert de matière gaz/liquide et liquide/solide

3.6.1 Méthodes d'évaluation des transferts de matière

3.6.1.1 Mesure et calcul du coefficient de transfert matière gaz/liquide ($k_L a$)

Le transfert matière gaz/liquide a été évalué dans le système gaz/liquide hydrogène/methylcyclohexane (MCH). Pour simuler le lit catalytique, le panier a été rempli de billes d'alumine de diamètres compris entre 2,6 et 2,8 mm. Des essais avec des billes de diamètre inférieur, entre 2 et 2,5 mm, ont été également réalisés.

La méthode d'absorption physique a été utilisée pour déterminer les coefficients de transfert gaz/liquide, $k_L a$. Cette méthode est fréquemment employée pour caractériser des systèmes *batch* car c'est une méthode rapide et simple à réaliser, qui permet d'effectuer des mesures en pression, en température et en milieu organique (Chaudhari et al. 1987 ; Dietrich et al. 1992 ; Meille et al. 2004). Le principe de l'expérience est basé sur le suivi de la variation de pression totale dans le réacteur fermé sur les phases liquide et gaz. Les différentes étapes de la technique sont les suivantes (Figure 3. 14) :

- étape 1 : le solvant, chargé dans le réacteur, est saturé en hydrogène, sous la vitesse d'agitation de test $N = N_{test}$, à une pression initiale, P_0 , de 3 bar et à une température de 25°C, avec le réacteur ouvert sous la phase gaz (durée de l'étape comprise entre 15 et 30 min) ;
- étape 2 : l'agitation est arrêtée, le réacteur est fermé et est pressurisé à une pression maximale de test, P_{max} , de 10 bar ;
- étape 3 : l'agitation est mise en route, pour $N = N_{test}$. La pression dans le réacteur va donc diminuer jusqu'à une pression finale, P_f . La diminution de pression est enregistrée au cours du temps, à partir de laquelle le coefficient de transfert de matière gaz/liquide ($k_L a$) sera déterminé.

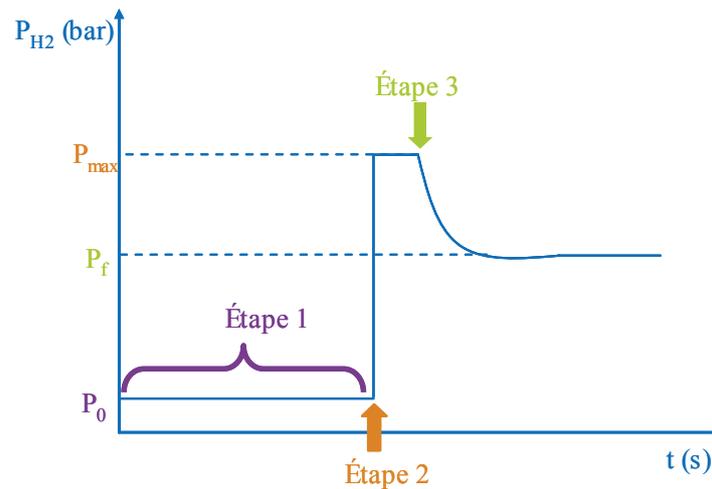


Figure 3. 14 – Les différentes étapes du protocole expérimental pour la détermination du $k_L a$: représentation schématique des variations de pression totale dans le réacteur.

Le calcul du coefficient de transfert matière gaz/liquide par la méthode d'absorption physique est basé sur les hypothèses suivantes :

- dans la gamme de conditions opératoires utilisées ($P_0 = 10$ bar et $T = 20$ °C), le gaz est décrit par la loi des gaz parfaits ;
- l'absorption du gaz dans le liquide peut-être décrit par la loi de 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 parfaitement agité et la concentration en gaz dissous dans le liquide est homogène.

Pendant la diminution de pression dans le réacteur, due à l'absorption de gaz par le liquide, la variation de la concentration en hydrogène dans le liquide au cours du temps est égale au flux de ce composé à travers l'interface gaz/liquide. Un bilan en hydrogène dans la phase liquide peut être établi (3. 1).

$$\frac{dC_{H_2}^L}{dt} = k_L a (C_{H_2}^* - C_{H_2}^L) = k_L a \left(\frac{P_{H_2}}{H} - C_{H_2}^L \right) \quad 3. 1$$

Où $C_{H_2}^L$ correspond à la concentration de l'hydrogène dans le liquide, $C_{H_2}^*$ à la concentration de l'hydrogène dans le liquide à la saturation, P_{H_2} à la pression partielle d'hydrogène et H à la constante de Henry.

En supposant 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 d'hydrogène dans la phase gaz est égale à l'augmentation de la quantité de ce composé dans la phase liquide, le bilan d'hydrogène dans la phase gaz peut être établi (équations 3. 2, 3. 3 et 3. 4).

$$\frac{dn_{H_2}^G}{dt} = -\frac{dn_{H_2}^L}{dt} \quad 3. 2$$

$$\frac{dP_{H_2}}{dt} = -\frac{V_L}{V_G} RT \frac{dC_{H_2}^L}{dt} \quad 3. 3$$

$$\frac{dP_{H_2}}{dt} = -\frac{V_L}{V_G} RT \cdot k_L a \left(\frac{P_{H_2}}{H} - C_{H_2}^L \right) \quad 3. 4$$

Où V_L et V_G correspondent aux volumes de gaz et liquide, respectivement, R à la constante des gaz parfaits et T à la température.

L'intégration de l'équation 3. 3 entre P_{H_2} et la pression d'hydrogène maximale, $P_{H_2}^m$, et entre $C_{H_2,0}^L$ et $C_{H_2}^L$ conduit à une expression de variation de la concentration d'hydrogène dans le liquide ($C_{H_2}^L$) en fonction de la pression d'hydrogène (P_{H_2}) dans le réacteur (équation 3. 5).

$$C_{H_2}^L = C_{H_2,0}^L + \frac{1}{RT} \frac{V_G}{V_L} (P_{H_2}^m - P_{H_2}) \quad 3. 5$$

En substituant les équations 3. 1 et 3. 5 dans l'équation 3. 4, la variation de la pression en fonction du temps est décrite par l'équation 3. 6.

$$\frac{dP_{H_2}}{dt} = -k_L a \left[\left(\frac{1}{b} + 1 \right) P_{H_2} - P_{H_2}^m - \frac{1}{b} P_{H_2}^0 \right] \quad 3. 6$$

avec

$$b = \frac{V_G}{V_L} \frac{H}{RT} \quad 3. 7$$

$$C_{H_2,0}^L = \frac{P_{H_2}^0}{H} \quad 3. 8$$

La valeur de b est obtenue grâce aux données expérimentales, en prenant $C_{H_2}^L = C_{H_2,f}^L$ (équation 3. 9).

$$b = \frac{P_{H_2}^f - P_{H_2}^0}{P_{H_2}^m - P_{H_2}^f} \quad 3. 9$$

D'où :

$$P_{H_2}^m - \frac{1}{b} P_{H_2}^0 = P_{H_2}^f \left(\frac{1}{b} + 1 \right) \quad 3. 10$$

En simplifiant l'équation 3. 6 et à l'aide de l'équation 3. 10, l'équation 3. 11 peut être obtenue :

$$\frac{dP_{H_2}}{dt} = -k_L a \left(\frac{1}{b} + 1 \right) (P_{H_2} - P_{H_2}^f) \quad 3. 11$$

En intégrant l'équation 3. 11 entre $t = 0$ et t , et entre $P_{H_2}^m$ et P_{H_2} , une expression linéaire de la pression en fonction du temps est déterminée, dont la pente est proportionnelle au $k_L a$ (3. 12).

La constante d'Henry est également obtenue directement par l'expérience (3. 13).

$$\ln \frac{P_{H_2}^m - P_{H_2}^f}{P_{H_2} - P_{H_2}^f} = k_L a \left(1 + \frac{1}{b} \right) t \quad 3. 12$$

$$b = \frac{P_{H_2}^f - P_{H_2}^0}{P_{H_2}^m - P_{H_2}^f} = \frac{V_G}{V_L} \frac{H}{RT} \quad 3. 13$$

3.6.1.2 Mesure et calcul du coefficient de transfert liquide/solide (k_s)

Les coefficients de transfert de matière liquide/solide, k_s , ont été mesurés par la réaction d'hydrogénation de l'AMS en cumène, sur un catalyseur Pd/Al₃O₂. La méthode de mesure consiste à suivre la vitesse apparente de réaction triphasique, qui est limitée par les transferts gaz/liquide et liquide/solide. Connaissant le coefficient de transfert de matière gaz/liquide, $k_L a$, obtenu par la méthode d'absorption physique, le coefficient de transfert de matière liquide/solide, k_s , en est déduit. La réaction d'hydrogénation de l'AMS est très rapide et sa cinétique est bien connue (Fernandes Hipolito 2010 ; Meille et al. 2002), ce qui permet donc de travailler dans des conditions où le temps caractéristique de réaction est beaucoup plus court que celui des processus de transferts gaz/liquide et liquide/solide. Les expériences ont été conduites à une température de 30 °C et à une pression de 10 bar et pour différentes vitesses d'agitation. La procédure expérimentale est détaillée et présentée en annexe (Annexe E).

Le lit catalytique est composé de particules de catalyseur Pd/Al₃O₂ de diamètres entre 2,5 et 2,8 mm (fournies par l'IFPEN) et des billes de tamis moléculaire de 2,4 mm de diamètre (*Sigma-Aldrich*), organisées par couches (Figure 3. 15). La position du catalyseur (à peu près deux couches de billes) a été variée : le catalyseur a été positionné en face du mobile d'agitation (Figure 3. 15a et b) et à 2 mm du fond du panier (Figure 3. 15c). Le tamis moléculaire a été positionné en-dessous et au-dessus des couches de catalyseur, selon le taux de remplissage du panier. Le tamis moléculaire est nécessaire à la réaction d'hydrogénation de l'AMS en raison de l'extrême sensibilité du catalyseur à la présence d'eau, même à l'état de traces (Meille & de Bellefon 2004).

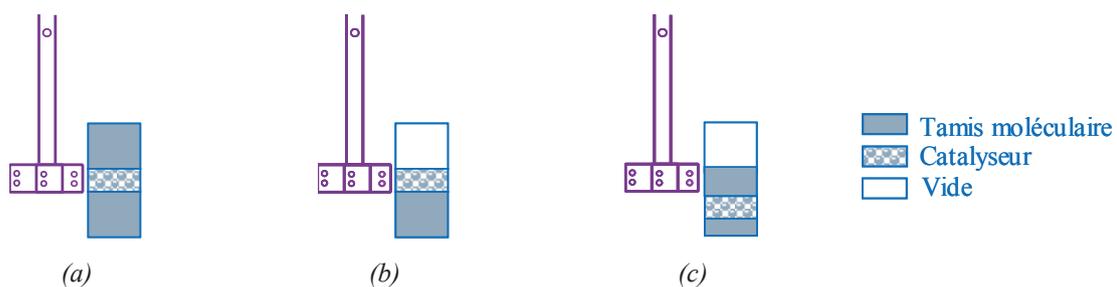


Figure 3. 15 – Différents remplissages de panier testés : a) panier 100 % rempli et catalyseur positionné au centre ; b) panier 50 % rempli et catalyseur positionné au centre ; c) panier 50 % rempli et catalyseur positionné en bas.

Le suivi de la pression sur la réserve d'hydrogène, en considérant l'hydrogène comme un gaz idéal, permet de connaître la quantité de matière consommée pendant la réaction. En supposant un réacteur parfaitement agité, limité par les transferts de matière, en régime quasi-stationnaire, le bilan matière dans la phase liquide peut être établi (équation 3. 14).

$$\begin{aligned} \frac{dn_{H_2}}{dt} &= \varphi_{\text{gaz/liquide}} = \varphi_{\text{liquide/solide}} = \varphi_{\text{cinétique}} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \frac{dn_{H_2}}{dt} &= k_L a V_L (C_{H_2}^* - C_{H_2}^L) = k_S a_S \varepsilon_S V_L (C_{H_2}^L - C_{H_2}^S) = \eta r_w m_{\text{cata}} \end{aligned} \quad 3. 14$$

Où V_L représente le volume total de liquide, $C_{H_2}^*$, $C_{H_2}^L$ et $C_{H_2}^S$ représentent les concentrations d'hydrogène à la saturation, dans la phase liquide et à la surface du solide, respectivement, a_S est l'aire spécifique de transfert liquide/solide, ε_S est la porosité du lit ($\text{m}^3_{\text{cata}}/\text{m}^3_{\text{liquide}}$), η est le facteur d'efficacité du grain de catalyseur, r_w correspond à l'activité intrinsèque du catalyseur et m_{cata} est la masse de catalyseur.

La pente de la courbe de consommation d'hydrogène correspond à la vitesse apparente de réaction, r_R , définie par l'équation 3. 15.

$$r_R (\text{mol}/\text{m}^3 \text{s}) = k_L a (C_{H_2}^* - C_{H_2}^L) = k_S a_S \varepsilon_S (C_{H_2}^L - C_{H_2}^S) = \eta r_w \frac{m_{\text{cata}}}{V_L} \quad 3. 15$$

Connaissant le coefficient de transfert de matière gaz/liquide, $k_L a$, obtenu par la méthode d'absorption physique, ainsi que la cinétique de la réaction, r_w , il est possible de résoudre l'équation 3. 15 et d'en déduire le coefficient de transfert de matière liquide/solide, k_S par l'équation 3. 16.

$$r_R = k_S a_S \varepsilon_S (C_{H_2}^L - C_{H_2}^S) \Leftrightarrow k_S a_S \varepsilon_S = \frac{r_R}{(C_{H_2}^L - C_{H_2}^S)} \Rightarrow k_S = \frac{r_R}{a_S \varepsilon_S (C_{H_2}^L - C_{H_2}^S)} \quad 3. 16$$

Le coefficient de transfert matière liquide/solide, k_S , est déterminé pour tout le volume de liquide, pour être d'accord avec la définition apportée au coefficient de transfert matière gaz/liquide, $k_L a$. Par conséquent, il est donc nécessaire de déterminer une aire spécifique de contact liquide/solide par rapport au volume de liquide. Pour cette raison, l'aire spécifique liquide/solide est multipliée par la porosité du lit, ε_S .

Le bilan de matière de l'hydrogène transféré à travers l'interface gaz/liquide, permet de déterminer la concentration d'hydrogène dans la phase liquide, $C_{H_2}^L$ (3. 17).

$$r_R = k_L a (C_{H_2}^* - C_{H_2}^L) \Leftrightarrow C_{H_2}^L (\text{mol/mol}^3) = C_{H_2}^* - \frac{r_R}{k_L a} \quad 3. 17$$

La concentration d'hydrogène à la saturation, $C_{H_2}^*$ est calculée à partir de l'équation 3. 18, déterminée par Meille et al. (Meille et al. 2002) et adaptée de la corrélation de Herskowitz et al. (Herskowitz et al. 1978). Afin de prendre en compte la plus grande solubilité de l'hydrogène dans l'AMS dilué en 10% de methylcyclohexane (MCH) par rapport à la solubilité en AMS pure un pré-facteur 1,3 est nécessaire. Finalement, les auteurs ont observé que la solubilité de l'hydrogène dans le cumène est la même que celle dans l'AMS (Meille et al. 2002).

$$C_{H_2}^* (\text{mol/m}^3) = 1,3 \cdot (0,0145 \cdot T(K) - 1,6985) \cdot P(\text{bar}) \quad 3. 18$$

La concentration de l'hydrogène à la surface liquide, $C_{H_2}^S$, est déterminée à partir du bilan de matière de l'hydrogène consommée par la réaction par volume de liquide (3. 19).

$$r_R = \eta r_w \frac{m_{cata}}{V_L} = \eta k_{cin} C_{H_2}^S \frac{m_{cata}}{V_L} \Leftrightarrow C_{H_2}^S (\text{mol/m}^3) = \frac{r_R}{\eta (m_{cata}/V_{liquide}) k_{cin}} \quad 3. 19$$

La loi cinétique utilisée dans cette étude a été déterminée par Fernandes Hipolito (Fernandes Hipolito 2010). L'activité intrinsèque du catalyseur est représentée par l'équation 3. 20, en supposant un ordre 1 sur l'hydrogène et 0 sur l'AMS.

$$r_w (\text{mol/sg}_{cata}) = k_{cin} C_{H_2}^S = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) K_H (\%Pd)_{crouete} C_{H_2}^S \quad 3. 20$$

Où k_{cin} est la constante cinétique de la réaction ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \text{g}_{cata}^{-1}$), k_0 est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius (mol/sg_{pd}), E_a est l'énergie d'activation de la réaction, K_H correspond à la constante d'adsorption de l'hydrogène à l'équilibre et $(\%Pd)_{crouete}$ est la teneur massique en palladium (Pd) sur la croûte de catalyseur.

Dans le Tableau 3. 5 sont reportées les valeurs des différentes constantes utilisées.

Tableau 3. 5 – Constantes utilisées dans la loi cinétique de la réaction d'hydrogénation de l'AMS.

k_0	$8,0 \times 10^8$ mol/sg _{Pd}	(Fernandes Hipolito 2010)
E_a	44×10^{-3} J/mol	(Fernandes Hipolito 2010)
K_H	$1,4 \times 10^{-2}$ m ³ /mol	(Meille et al. 2002)
$(\%Pd)_{crou\grave{e}}$	1,65 % g _{Pd} /g _{cata}	IFPEN

Le facteur d'efficacité du grain de catalyseur (η), est calculé au moyen du module de Thiele (ϕ). Le calcul du module de Thiele est appliqué pour la croûte de catalyseur, car le catalyseur utilisé est imprégné en surface (catalyseur *egg shell*) (équations 3. 21 et 3. 22).

$$\phi = \frac{V_{crou\grave{e}}}{S_{crou\grave{e}}} \sqrt{\frac{k_{cin} \rho_{cata}}{D_{eff}}} \quad 3. 21$$

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh \phi} - \frac{1}{3\phi} \right) \quad 3. 22$$

Où $V_{crou\grave{e}}$ correspond au volume de la croûte de Pd, $S_{crou\grave{e}}$ correspond à la surface de la croûte de Pd, et D_{eff} correspond à la diffusivité effective (m²/s).

La diffusivité moléculaire de l'hydrogène dans le methylcyclohexane (solvant) a été calculée par la corrélation de Wilke-Chang (Reid et al. 1987), ce qui donne $D(303K) = 7,04 \times 10^{-9}$ m²/s. La tortuosité du support d'alumine varie entre 2 et 3 et la porosité interne est ~0,6, la diffusivité effective est donc estimée par l'équation 3. 23 (Meille et al. 2002).

$$D_{eff} = \frac{D}{4} \quad 3. 23$$

3.6.2 Description de la maquette R₁

Une cuve en métal (acier inoxydable), notée R₁, a été utilisée pour réaliser les mesures de transfert matière gaz/liquide et liquide/solide en pression et température (Figure 3. 16). Les dimensions de R₁ sont identiques au réacteur en étude, mis à part le diamètre interne (62 mm au lieu de 58 mm) et sa hauteur (100 mm au lieu de 118 mm). Pour fixer le panier dans la maquette R₁, en raison du diamètre plus important, un objet en métal, formé par un disque et quatre petits piliers, a été fabriqué. Celui-ci a été posé au fond de la cuve, et le panier métallique a été placé dessus. Les dimensions du réacteur, du panier et des turbines utilisés sont rapportées sur le Tableau 3. 6.



Figure 3. 16 – Réacteur 1, utilisé pour mettre en place les mesures de transfert de matière gaz/liquide et liquide/solide.

Tableau 3. 6 – Dimensions du réacteur R₁ (en mm).

Réacteur				Turbines			Panier					
V _r	H _r	D _r	h _{cp}	d _t	w	c	h _p	p	d _{pi}	d _{pe}	d _o	d _i
300	100	62	60	20 ; 25	10	20	36	2	34	52	0,8	1

Le schéma de l'unité présenté en Figure 3. 17 permet de visualiser l'ensemble du fonctionnement du pilote. Il se décompose en deux parties : le circuit d'alimentation en amont du réacteur et la zone comprenant le réacteur. L'alimentation du pilote en gaz (H_2 et N_2) est assurée par une ligne haute pression (100 bars) reliée aux bouteilles placées sur une loggia extérieure. A l'intérieur, l'hydrogène est stocké dans une réserve à 30 bar. L'entrée des gaz dans le réacteur est réalisée par un régulateur de débit massique *BROOKS*. Le liquide est chargé dans le réacteur et reste en mode fermé. Le gaz alimente le réacteur par un tuyau inséré dans le ciel gazeux. L'agitation du liquide et la dispersion du gaz dans la phase liquide sont assurées par une turbine couplée à un moteur électrique. Le réacteur est refroidi par une chemise de refroidissement utilisant l'air comprimé. Une ampoule de coulée (90 mL) permet l'introduction des réactifs dans la phase liquide. Un thermocouple, plongé dans la phase liquide, est lié à une armoire électrique et permet de mesurer la température dans le réacteur.

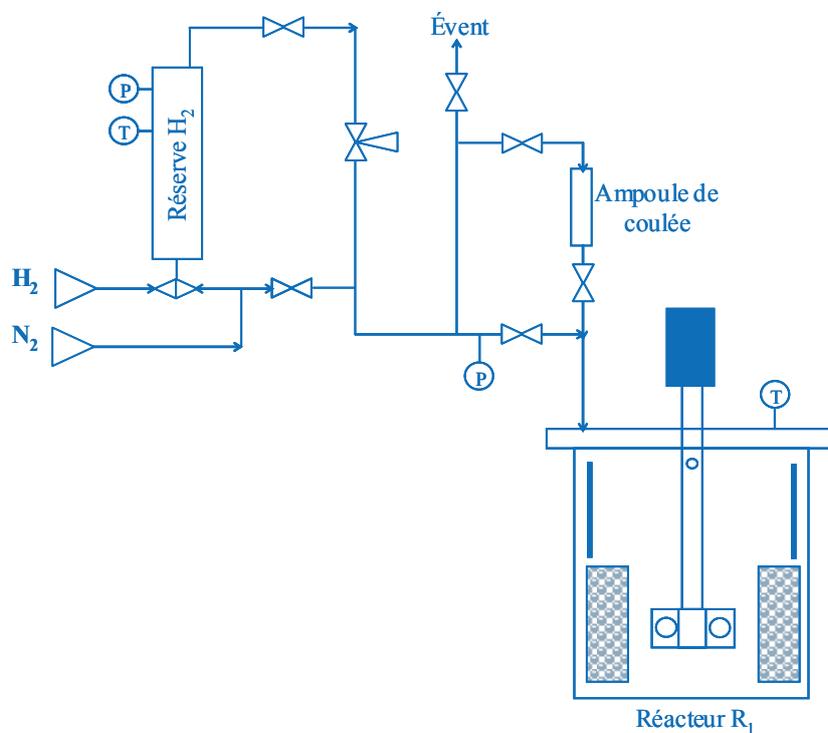


Figure 3. 17 – Schéma simplifié de l'unité utilisé pour l'étude des transferts de matière G/L et L/S.

Pour les études de transfert de matière les quatre turbines ont été utilisées, R20, R25, E20 et E30. Pour l'étude de l'effet du diamètre de la turbine sur le transfert de matière G/L, il aurait été préférable de fonctionner avec un nombre de pales constant. De même, pour l'étude de l'effet de la forme de la turbine, il aurait été préférable d'utiliser une turbine étoile de 25 mm au lieu de 30 mm pour pouvoir la comparer directement avec la Rushton de 25 mm de diamètre. Néanmoins, ces équipements n'étaient pas disponibles pour les essais.

3.7 Conditions opératoires des études de l'hydrodynamique et des transferts de matière

3.7.1 Paramètres de l'étude

Pour l'ensemble des études sur l'hydrodynamique et le transfert de matière, l'impact de trois principaux paramètres a été étudié :

- la vitesse d'agitation, avec une variation dans la gamme entre 800 et 2500 rpm ;
- le diamètre du mobile d'agitation, en utilisant les turbines auto-aspirantes du type Rushton de 20 et 25 mm de diamètre, notées R20 et R25, respectivement ;
- le taux de remplissage du panier : le panier a été rempli à 50 % et 100 % de son volume (Figure 3. 18).

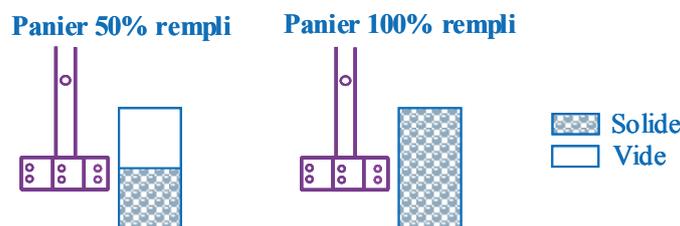


Figure 3. 18 – Différents modes de remplissage du panier : 50 % rempli et 100 % rempli.

Selon la pertinence, l'impact d'autres paramètres a également été étudié :

- la présence du panier : tests dans la cuve équipée avec et sans panier catalytique ;
- la hauteur de liquide : de 50 mm à 90 mm ;
- la taille des particules de remplissage : deux tailles de grains ont été testées, des billes d'alumine de diamètre compris entre 2,5 et 2,8 mm et des billes d'alumine de diamètre entre 2 et 2,5 mm ;
- la position du catalyseur dans le panier : le catalyseur a été positionné en face du mobile d'agitation et à 2 mm du fond du panier.

3.7.2 Les milieux modèles

L'air, à la pression atmosphérique, a été utilisé comme gaz pour l'ensemble des études de l'hydrodynamique. Pour les études de transfert de matière l'hydrogène a été introduit dans le réacteur, à une pression de 10 bar.

Pour les visualisations des écoulements avec caméra rapide, détermination des temps de mélange par colorimétrie et mesures de vitesses locales de liquide à la sortie du panier par PIV, l'heptane (*Univar*) a été choisi comme fluide modèle de référence car il s'agit d'un hydrocarbure avec des propriétés physico-chimiques (notamment viscosité et densité) proches de celles de nombreuses charges industrielles utilisées en pétrochimie et raffinage dans les conditions de pression et de température. Pour les mesures par PIV des vitesses locales au centre du réacteur, le cyclooctène (*MERCK*) (indice de réfraction = 1,473) a été utilisé. En effet, ce fluide a la propriété de présenter un indice de réfraction très proche de celui des billes de verre borosilicate utilisées pour simuler le lit catalytique (indice de réfraction = 1,479), ce qui permet de limiter la dispersion du plan laser lors de la traversée du panier.

Enfin, les mesures du transfert de matière gaz/liquide et liquide/solide ont été réalisées avec du méthylcyclohexane (MCH) (*Sigma Aldrich*) et un mélange 90% MCH / 10% α -méthylstyrène (*Sigma Aldrich*).

Les propriétés physiques des différents fluides sont reportées sur le Tableau 3. 7.

Tableau 3. 7 – Propriétés physiques des différents fluides utilisés pour l'ensemble des études, à 25 °C.

Fluide modèle	Viscosité (cP)	Densité (kg/m ³)	Tension de surface (N/m)
Heptane	0,39	682	0,0201
Cyclooctène	1,89	846	0,0282
MCH	0,77	766	0,0238
AMS	0,94	910	0,0324
Mélange 90 %MCH / 10 %AMS	0,79	780	0,0247

4 Étude de l'hydrodynamique

Ce chapitre est consacré à la caractérisation de l'hydrodynamique des écoulements gaz et liquide dans le réacteur agité à panier catalytique.

L'objectif de cette étude était triple : identifier des régimes d'écoulement des phases gaz et liquide par visualisation et mesures PIV, caractériser le mélange et finalement obtenir un profil de vitesses locales de liquide entre l'entrée et la sortie du panier catalytique.

4.1 Validation des mesures de vitesse locales de liquide par PIV

4.1.1 Validation du choix des particules

Pour appliquer la technique PIV, les particules doivent suivre parfaitement l'écoulement sans le perturber. Dans le réacteur étudié, ce comportement idéal peut ne pas être vérifié en deux situations différentes :

- à l'intérieur du réacteur (entre la turbine et la paroi interne du panier), zone la plus importante de dissipation d'énergie et d'intensité de turbulence, les particules peuvent ne pas suivre l'écoulement à cause des fortes accélérations (Tropea et al. 2007) ;
- à l'extérieur du panier (entre la paroi externe du panier et la paroi de la cuve), où les vitesses de circulation du liquide sont plus faibles, les particules peuvent sédimenter.

Ainsi, trois critères de validation du choix des particules ont été utilisés selon l'endroit du réacteur : à l'intérieur du réacteur, le nombre de Stokes de la particule a été déterminé, ainsi que la réponse harmonique de celle-ci. À l'extérieur du panier, la vitesse limite de chute des particules a été calculée et comparée avec la vitesse de circulation du liquide.

4.1.1.1 Nombre de Stokes de la particule

Le nombre de Stokes, Stk , est un nombre adimensionnel qui donne des indications sur le comportement d'une particule dans un fluide face à un obstacle. D'un point de vue pratique, si $Stk < 0.1$, l'erreur de la précision du traçage est inférieure à 1 % (Tropea et al. 2007). Le nombre de Stokes pour les particules de traceur est défini par l'équation 4. 1 .

$$Stk = \frac{1}{18} \frac{(\rho_{traceur} - \rho_L)}{\rho_L} \left(\frac{d_{traceur}}{\lambda_K} \right) \quad 4. 1$$

$\rho_{traceur}$ étant la densité des particules de traceur (1000 kg/m³), ρ_L la densité du liquide, $d_{traceur}$ le diamètre des particules de traceur et λ_K représente la micro échelle spatiale de Kolmogorov, définie par l'équation 4. 2.

$$\lambda_K = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon_d} \right)^{1/4} \quad 4. 2$$

ν étant la viscosité cinématique du liquide et ε_d la dissipation moyenne de l'énergie cinétique turbulente, déterminée par l'équation 4. 3.

$$\varepsilon_d = \frac{N_p N^3 d_t^5}{V_{dissip}} \quad 4. 3$$

N_p correspond au nombre de puissance de la turbine et a été estimé par Santos-Moreau et al. (Santos-Moreau et al. 2012) pour un réacteur similaire, étant de 8. N (s⁻¹) correspond à la vitesse d'agitation, d_t est le diamètre du mobile d'agitation et V_{dissip} correspond au volume où a lieu la dissipation de l'énergie turbulente.

Dans le présent travail, ε a été estimé pour les conditions de turbulence maximales : vitesse d'agitation de 2000 rpm, diamètre de turbine de 25 mm, et hypothèse que la dissipation de l'énergie turbulente a lieu seulement au centre du réacteur ($D_{dissipation} = D_{interne, réacteur}$). Pour ce système, le nombre de Stokes est donc de $5,02 \times 10^{-3}$ soit inférieur à 0,1. Comme le choix des particules est valide dans les conditions les plus extrêmes, il est également valide dans la gamme entière de l'étude.

4.1.1.2 Réponse harmonique de la particule aux perturbations

L'équation du mouvement d'une particule de traceur peut s'écrire sous la forme de l'équation 4. 4 (Reeks et al. 1984).

$$\frac{d \vec{v}_{traceur}}{dt} + \alpha v_{traceur} + \beta \frac{dv_L}{dt} + \gamma \int_{-\infty}^{+\infty} f(t - \tau) \frac{d(\vec{v}_{traceur} - \vec{v}_L)}{dt} d\tau \quad 4. 4$$

avec

$$\alpha = \frac{36\mu_L}{4d_{traceur}^2(\rho_L - 2\rho_{traceur})} \quad 4. 5$$

$$\beta = \frac{3}{\left(1 + 2\frac{\rho_{traceur}}{\rho_L}\right)} \quad 4. 6$$

$$\gamma = \frac{18\sqrt{\frac{\nu}{\pi}}}{2d_{traceur}\left(1 + 2\frac{\rho_{traceur}}{\rho_L}\right)} \quad 4. 7$$

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{x}} \begin{cases} si x \geq 0 \\ \sinon \end{cases} \quad 4. 8$$

La connaissance de la réponse harmonique de la particule sert à vérifier le comportement de la particule par rapport aux différentes perturbations de l'écoulement. Pour ceci, la transformée de Fourier de l'équation 4. 4 est effectuée, d'où la réponse harmonique de la particule est obtenue ($\vec{v}'_{traceur}/\vec{v}'_L$) par l'équation 4. 9.

$$\frac{\vec{v}'_{traceur}}{\vec{v}'_L} = 1 + \left(\frac{\omega(1-\beta)\left(\alpha - \gamma\sqrt{\pi\frac{\omega}{2}}\right)}{A} \right) + j \left(\frac{\omega(1-\beta)\left(\alpha - \gamma\sqrt{\pi\frac{\omega}{2}}\right)}{A} \right) \quad 4. 9$$

avec

$$A = \left(\alpha + \gamma \sqrt{\pi \frac{\omega}{2}} \right)^2 + \left(\omega + \gamma \sqrt{\pi \frac{\omega}{2}} \right)^2 \quad 4.10$$

$$\omega = 2\pi f \quad 4.11$$

Où f correspond à la fréquence de la particule.

À partir du diamètre et de la fréquence de la particule de traceur, il est possible de déterminer la réponse harmonique de celle-ci. Plus cette réponse est proche de 1, moins la particule est affectée par les perturbations (Simoens 1992). La fréquence de la particule, f , est défini par l'équation 4. 12.

$$f = \frac{1}{\tau_K} \quad 4.12$$

τ_K correspond à la micro échelle temporelle de Kolmogorov, déterminé par l'équation 4. 13.

$$\tau_K = \frac{v_L^2}{\varepsilon_d} \quad 4.13$$

v_L correspond à la vitesse liquide (m/s) et ε_d correspond à la dissipation moyenne d'énergie cinétique turbulente.

Pour le présent système, les particules de traceur utilisées ont un diamètre inférieur à 10 μm et la fréquence, pour les conditions turbulentes les plus importantes, a été estimée à 5000 Hz. Ceci correspond donc à une réponse harmonique d'environ 0,98 : l'impact des perturbations sur l'écoulement des particules est donc faible (Simoens 1992).

4.1.1.3 Vitesse limite de chute

La vitesse de chute d'une particule sphérique dans le fluide au repos s'écrit par l'équation 4. 14, selon la gamme de Reynolds de la particule du traceur (équation 4. 15).

$$v_{chute} = \frac{2d_{traceur}^2 (\rho_{traceur} - \rho_L)}{9\mu_L} g \cdot \frac{1}{f} \Rightarrow \begin{cases} \text{Re}_{traceur} \leq 1, f = 1 \\ \text{Re}_{traceur} > 1, f = 1 + 0,15 \text{Re}_{traceur}^{0,687} \end{cases} \quad 4. 14$$

$$\text{Re}_{traceur} = \frac{\left(\vec{v}_L - \vec{v}_{traceur} \right) d_{traceur}}{\nu} \quad 4. 15$$

\vec{v}_L correspond au vecteur vitesse de liquide (m/s), $\vec{v}_{traceur}$ correspond au vecteur vitesse de la particule de traceur (m/s), d_p correspond au diamètre de la particule (m) et ν est la viscosité cinématique du liquide (m²/s).

La vitesse limite de chute doit être faible devant la vitesse de l'écoulement. Pour le système en étude, v_{chute} a été estimée à $1,8 \times 10^{-2}$ cm/s, pour des Reynolds liés à la particule de traceur inférieurs à 1. Une comparaison a posteriori a permis de vérifier que la vitesse limite de chute est environ 100 fois inférieure aux vitesses de circulation liquide en sortie du panier (de l'ordre du cm/s). Ainsi, le choix des particules peut être validé pour l'écoulement en sortie du panier.

4.1.2 Analyse de sensibilité au nombre de paires d'images

Le nombre de paires d'images a été choisi après la vérification que ceci était suffisant pour déterminer avec exactitude l'écoulement moyen. Une moyenne temporelle des champs de vitesses instantanées a été déterminée à partir de différents nombres d'images : les 10 premières images (Figure 4. 1a) ; les 100 premières images (Figure 4. 1b) et les 1000 images (Figure 4. 1c). Comme le montre la Figure 4. 1, le champ moyen de vitesse semble être stationnaire à partir de 100 images. Ce résultat montre que les 1000 paires d'images prises sont suffisantes pour calculer l'écoulement moyen dans le réacteur.

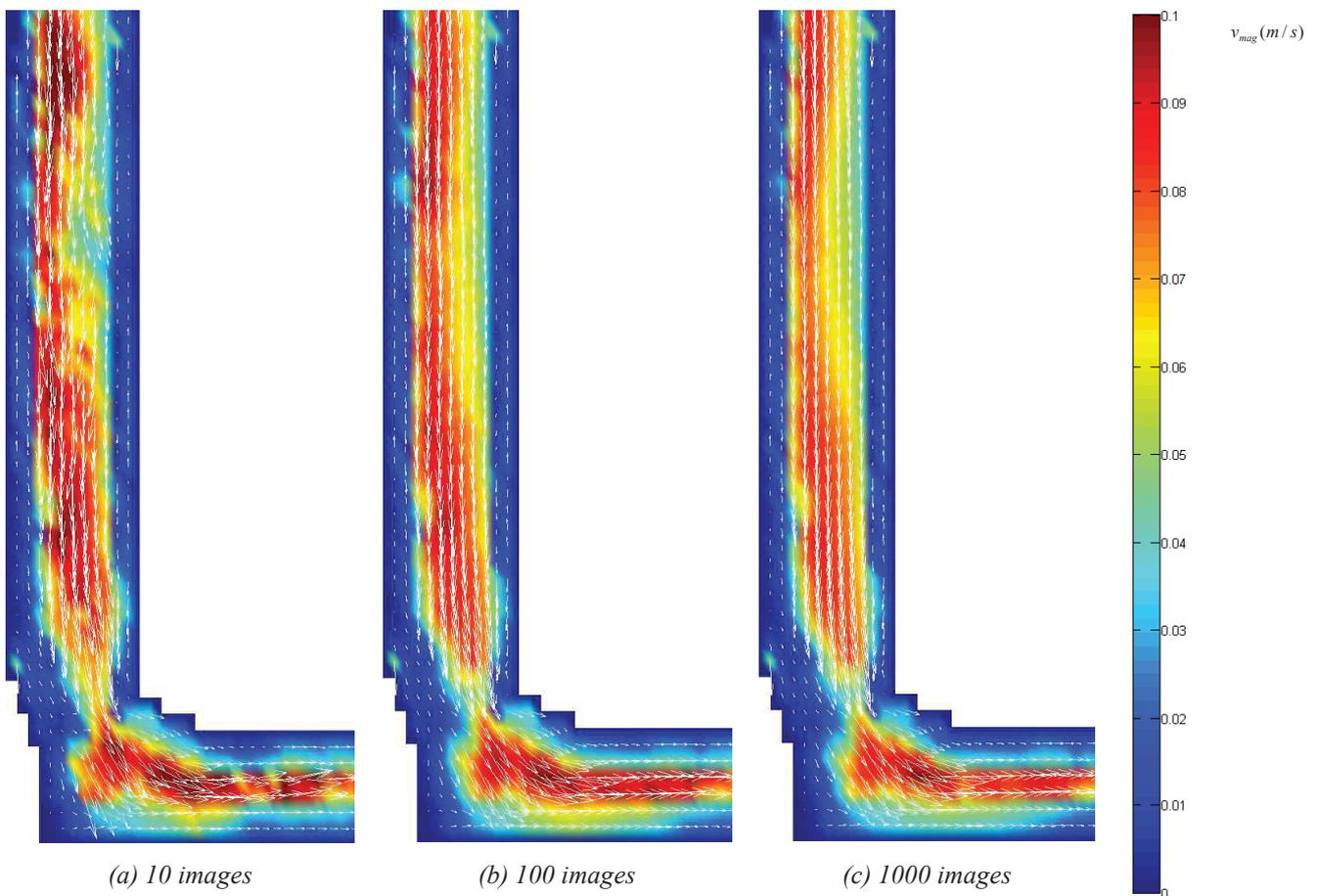


Figure 4. 1 – Moyenne temporelle des champs de vitesses instantanées déterminée à partir de différents nombres d'images : a) 10 images ; b) 100 images ; c) 1000 images (ROI 2, configuration du réacteur avec turbine R25 et panier 50% rempli, 2000 rpm, en présence de gaz, angle 40°).

4.2 Description des écoulements des fluides au sein et en sortie du panier catalytique – cas du panier 50 % rempli avec la turbine R25

Ce paragraphe est consacré à la description des écoulements du liquide et du gaz au travers du panier catalytique. L'étude apporte des informations qualitatives et quantitatives complémentaires sur l'écoulement de la phase liquide et sur la dynamique des bulles en entrée et en sortie du panier catalytique.

Une quantité importante de données a été produite au cours de cette étude. Elles ne sont pas toutes présentées dans ce manuscrit. Dans ce paragraphe, les écoulements ont été décrits plus en détail pour une configuration de base, correspondant au réacteur équipé d'une turbine auto-aspirante de 25 mm de diamètre avec le panier 50 % rempli, à différentes vitesses d'agitation.

4.2.1 Étude des champs de vitesses de l'écoulement liquide

Pour l'étude des champs de vitesse de l'écoulement liquide dans le réacteur, une attention plus particulière a été portée à l'écoulement au centre du panier dans le plan de la turbine ainsi qu'à l'écoulement en sortie du panier en différents angles. Les résultats obtenus pour la phase liquide à forte rétention gazeuse sont étroitement liés à la forte interaction entre les deux phases. Il faudra, par conséquent, être prudent dans l'interprétation des champs de vitesse obtenus.

4.2.1.1 Écoulement du liquide au centre du réacteur

Au centre du panier, dans la zone entre la turbine et la paroi interne du panier, les champs de vitesses tangentiels et radiaux ont été obtenus. En utilisant la méthode choisie, la composante axiale de la vitesse n'a pas été obtenue dans cette zone. La Figure 4. 2 présente des photographies du centre du réacteur vue de dessous, obtenues pour les différentes vitesses d'agitation, grâce au montage PIV mis en place.

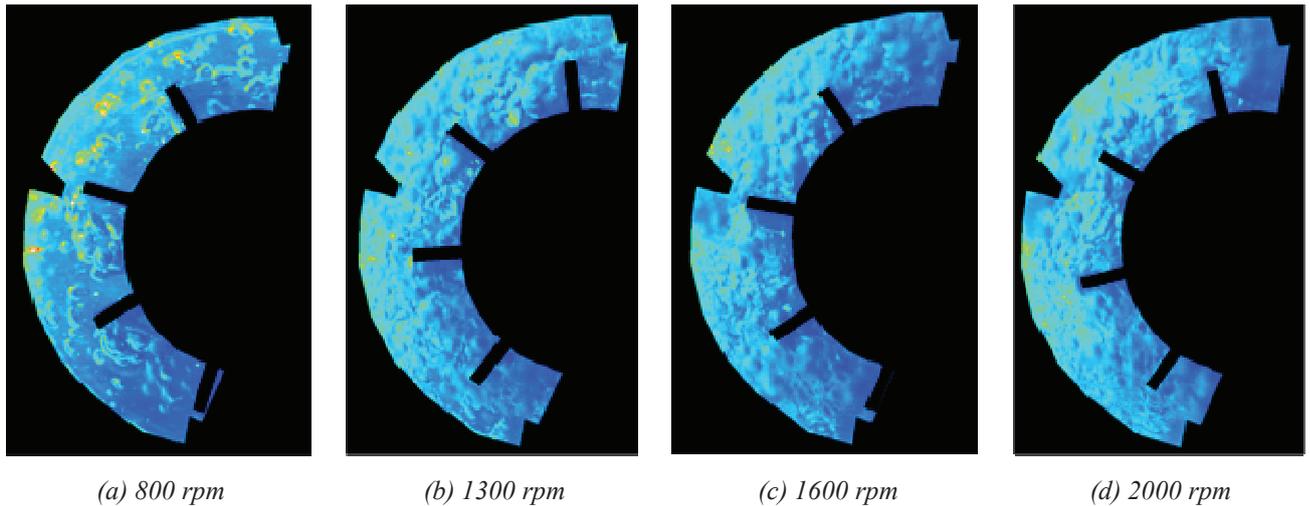


Figure 4. 2 – Vue de dessous de la rétention gazeuse au centre du réacteur : photographies du centre du réacteur obtenues à partir du logiciel LaVision, à différentes vitesses d'agitation.

Il est possible d'observer une importante augmentation de la rétention gazeuse au centre du réacteur avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Dans ces zones, il est difficile de suivre les particulesensemencées. À faibles concentrations de gaz (entre 800 et 1300 rpm), la présence et le passage de bulles ne semble pas perturber les mesures. Cependant, à des concentrations de gaz élevées, les particules sont difficilement discernables sur les enregistrements. Dans ce cas, les images présentent une apparence nébuleuse avec des tâches multiples qui se déplacent et le mode de diffusion de lumière n'est plus le même. Ainsi, les résultats quantitatifs des mesures en forte présence de gaz devront être interprétés avec prudence. Il a été choisi de ne pas représenter dans ce manuscrit l'analyse quantitative pour les cas à forte rétention gazeuse.

Les résultats des champs de vitesse moyenne au centre du réacteur dans les conditions de plus faible rétention gazeuse (800 et 1300 rpm), sont présentés dans la Figure 4. 3.

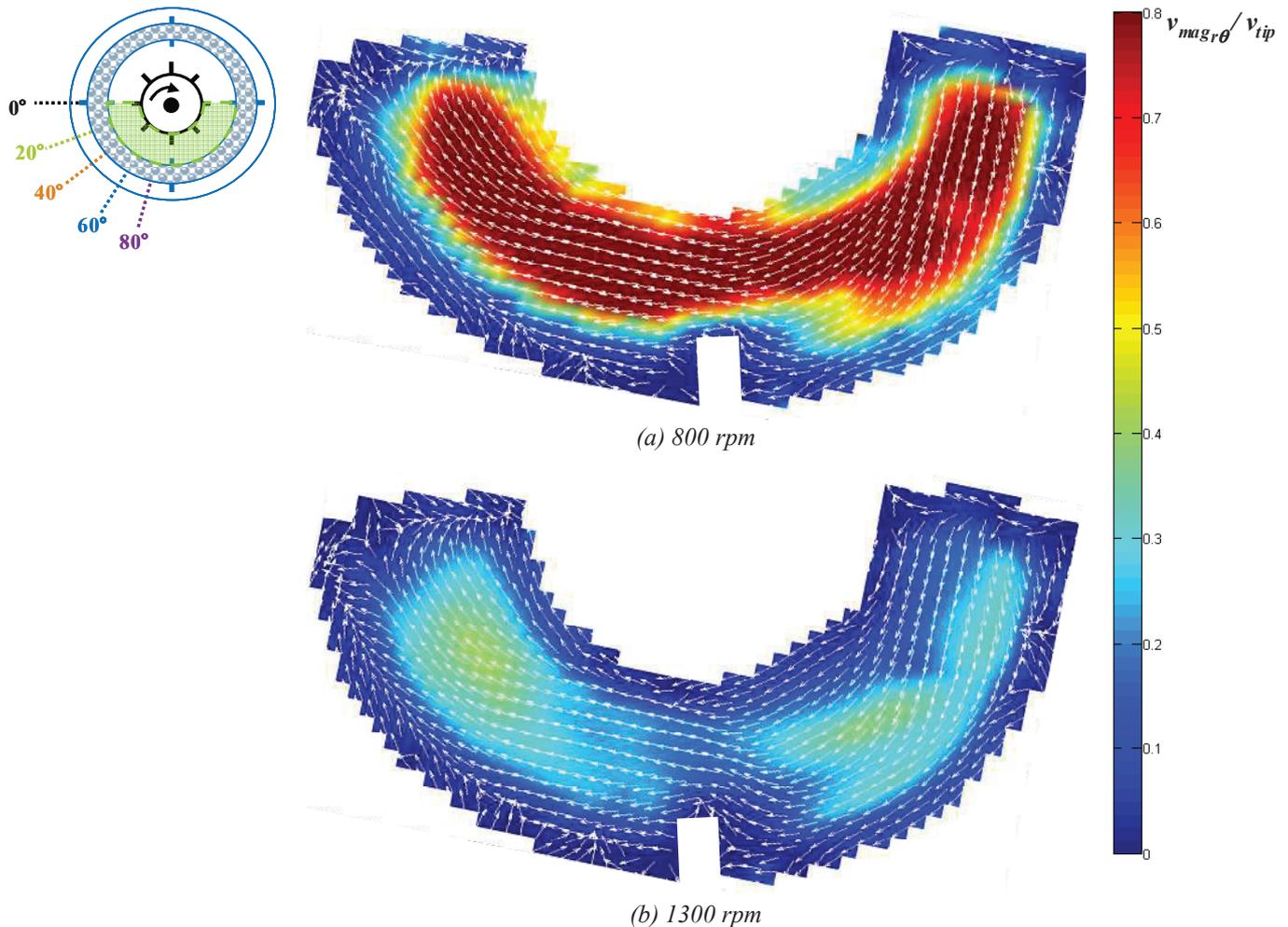


Figure 4. 3 – Champ de vecteurs de vitesse sur le champ moyen de la magnitude des vitesses (pour les composantes radiale et tangentielle, $v_{mag_{r\theta}}$, adimensionnée par la vitesse en bout de pales, v_{tip} , en 180° , dans le plan $z = 12,4 \text{ mm}$ (en face du mobile d'agitation), pour les différentes vitesses d'agitation, obtenues pour le réacteur équipé avec la turbine R25 et panier 50 % rempli : a) 800 rpm ; b) 1300 rpm. Les vecteurs sont également normalisés et indiquent seulement la direction et sens de l'écoulement.

Les champs de vecteurs vitesse adimensionnée par rapport à la vitesse en bout de pales, montrent qu'avec la turbine R25 l'écoulement au centre du réacteur est essentiellement tangential. Au centre, les fluides suivent d'abord le mouvement de rotation du mobile dû à l'importante force d'entraînement imposée par celui-ci. La proximité des pales de la turbine de la paroi interne du panier (environ 4,5 mm) ne permet pas au mobile de transmettre une composante radiale importante à la vitesse du fluide. Proche des parois du panier, le mouvement suit toujours une direction tangentielle. En effet, la forte perte de charge imposée par cet élément limite le passage des fluides à travers le lit de particules. Les fluides ont tendance à contourner le panier plutôt que de le traverser radialement. À proximité des parois internes du panier, les vitesses radiales sont donc relativement faibles. Le liquide ne semble pas traverser le panier à la même vitesse pour tous les angles, comme le montrera l'analyse des vitesses en sortie du panier (paragraphe 4.2.1.2). Seules les composantes radiales et tangentielles de la vitesse liquide ont été déterminées au centre du réacteur. Toutefois, une

forte diminution de la magnitude des vitesses estimée par $v_{mag,r\theta} = \sqrt{v_r^2 + v_\theta^2}$ en fonction de la vitesse d'agitation peut être attribuée à une augmentation de la composante axiale de la vitesse. La Figure 4. 3 montre, par exemple, qu'à 800 rpm, la magnitude de vitesse adimensionalisée est élevée (de l'ordre de 0,8) dans quasiment tout l'espace central du réacteur, tandis qu'à 1300 rpm la vitesse semble diminuer de moitié sa valeur (magnitude des vitesses adimensionalisées entre 0,3 et 0,4). Ce redressement du flux est probablement dû à deux effets : impact des écoulements du gaz sur les écoulements liquides et la forte perte de charge dans le panier. Comme la turbine est auto-aspirante, à plus fortes vitesses d'agitation, la concentration de gaz sera plus importante, principalement dans la zone proche de la turbine. La présence de bulles de gaz au centre du réacteur qui remontent à la surface libre doit être responsable de ce phénomène d'ascension du flux liquide. Comme la turbine R25 est assez proche de l'entrée du panier, à plus fortes vitesses d'agitation, le fluide a tendance à suivre un mouvement axial à cause de la perte de charge du panier.

4.2.1.2 Écoulement du liquide en sortie du panier

L'écoulement liquide en sortie du panier est d'abord décrit de manière générale. Puis, les principales caractéristiques comme la contribution des vitesses axiale et radiale, zone d'éjection du flux, ratio de partage des flux sont ensuite détaillées. Dans la méthode utilisée, la composante tangentielle de vitesse n'a pas été déterminée.

a) Description générale

Les champs de vitesse en sortie du panier sont représentés en Figure 4. 4 pour les différents angles de mesure ($\theta = 0^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ et 80°), à une vitesse d'agitation de 1300 rpm. Les champs de vitesse pour les vitesses d'agitation de 800, 1600 et 2000 rpm sont reportés en annexe F.

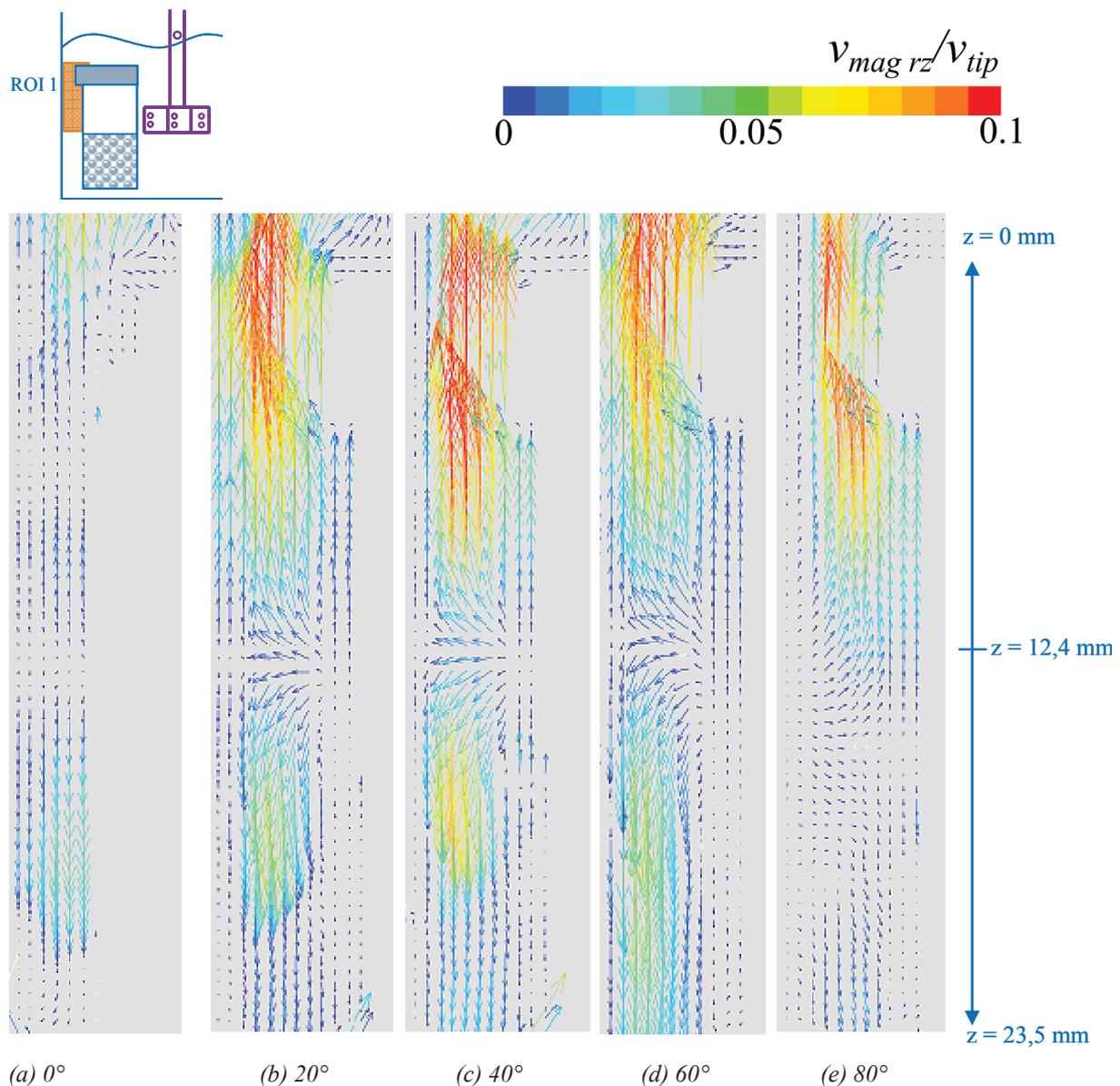


Figure 4. 4 – Champs de vecteurs de vitesse moyens dans les plans $\theta = 0^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ et 80° , pour la turbine R25 et panier 50 % rempli, avec $N = 1300\text{ rpm}$.

Pour les angles de 0 à 60° , le liquide a tendance à sortir du panier essentiellement en face du mobile d'agitation. Un écoulement analogue à celui induit par les turbines radiales dans les cuves agitées sans panier est retrouvé puisque qu'une partie du flux sortant monte et une partie descend, formant des boucles de recirculation autour du panier (Paul et al. 2004). Pour l'angle de 80° , l'écoulement liquide est différent : le liquide semble rentrer dans le panier en formant des boucles de recirculation dans le sens contraire (Figure 4. 4e). Ce flux liquide vers le panier provient probablement du fluide en amont de la contre-pale interne qui contourne la contre-pale externe. Cependant, ce phénomène n'est plus observé au-delà de 1600 rpm . Ceci montre qu'à faibles échelles de réacteur (échelle de laboratoire, $V \leq 1\text{ L}$), l'impact sur

l'écoulement des différents internes comme les contre-pales (interne et externe) est complexe. Une étude numérique par CFD, similaire à celle réalisée par Magnico et Fongarland (Magnico & Fongarland 2006), serait nécessaire pour connaître en profondeur l'influence des différents éléments géométriques.

b) Vitesse radiale

Dans la Figure 4. sont représentés (sur une ligne verticale à 1 mm de la sortie du panier) les profils de vitesse radiale adimensionalisée par la vitesse en bout de pales, définie par $v_{tip} = \pi d_i N / 60$, pour les 5 angles, pour les différentes vitesses d'agitation, N et fonction de z .

Pour tous les angles et toutes les vitesses, les courbes sont très bruitées, peut être à cause de l'incertitude expérimentale et la présence du panier. En effet, le panier catalytique composé par des grilles et des particules avec un arrangement aléatoire peut contribuer à cet effet. Il a été observé pendant un test catalytique que les particules dans le panier peuvent se déplacer et se réarranger au cours du test à cause de la forte turbulence dans le réacteur comme le montre la Figure 4. 6. Or, pour les mesures PIV, de tels réarrangements au cours du test sont défavorables à la prise des mesures. Un autre effet qui peut être responsable est la réflexion du panier. Même si une lentille rouge a été utilisée pour éviter le phénomène de réflexion, celle-ci est difficile à éliminer. En plus, au cours du test, les particules de traceur peuvent se coller à la grille du panier en augmentant les phénomènes de réflexion.

La Figure 4. montre que globalement les vitesses radiales en sortie du panier sont assez faibles. La vitesse adimensionalisée est au maximum de 0,04, autrement dit, une valeur 25 fois inférieure à la vitesse en bout de pales. Le panier, composé d'un milieu poreux et de deux parois perforées, représente un important obstacle au passage des fluides et impose d'importantes pertes de charge au fluide pendant sa traversée. Dans la littérature, Mitrovic et al. (Mitrovic et al. 2005) ont également mesuré les vitesses radiales de sortie du panier par PIV dans un réacteur similaire, en absence de gaz. Les auteurs ont mesuré des vitesses radiales adimensionalisées maximales d'environ 0,06, ce qui est du même ordre de grandeur que les vitesses mesurées dans le présent travail, en présence de gaz.

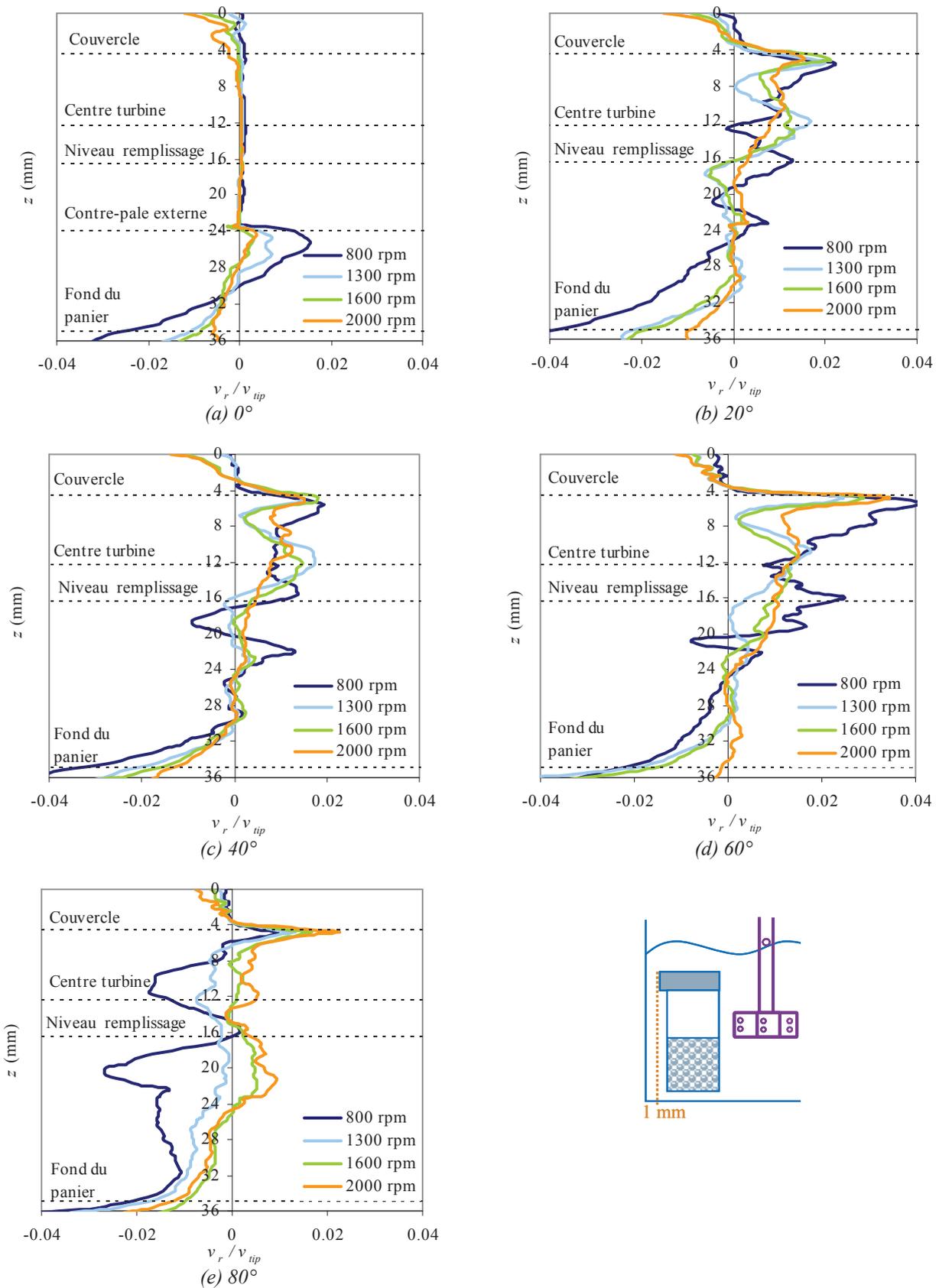


Figure 4. 5 – Profils verticaux de vitesse radiale, v_r , adimensionnalisées par la vitesse en bout de pales, v_{tip} , en sortie du panier, à 1 mm de la paroi externe du panier, à différentes vitesses d'agitation et en fonction de z , pour les différents angles, obtenues pour le réacteur équipé avec la turbine R25 et panier 50 % rempli.

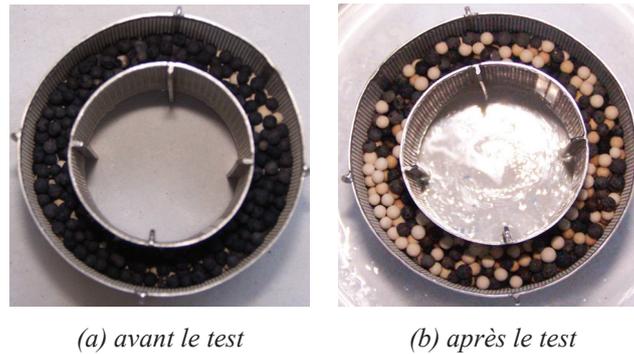


Figure 4. 6 – Arrangement des particules solides avant (a) et après (b) un test catalytique, réalisé avec la panier 50 % rempli de particules. Les particules noires correspondent au catalyseur et les particules blanches correspondent au tamis moléculaire.

De manière attendue, pour les angles de 20° à 60° (Figure 4. b à Figure 4. d), les vitesses radiales sont plus importantes dans la zone en face du mobile d'agitation, à $z \approx 12,4$ mm, et au-dessus du niveau de remplissage ($z \approx 16$ mm). En effet, c'est au centre que le mobile d'agitation ira imposer des vitesses de circulation plus importantes et donc forcer le liquide à traverser le panier.

Pour l'angle de 80° (Figure 4. e), entre 800 et 1300 rpm, la vitesse radiale est principalement négative : comme montré antérieurement, à cause du contournement de la contre-pale externe, le liquide va vers le panier en formant des boucles dans le sens contraire (Figure 4. 4e). Néanmoins, au-delà de 1600 rpm, le profil est semblable aux angles précédents.

Pour un angle de 0° (Figure 4. a), et à $z < 24$ mm, les vitesses radiales en sortie du panier sont très faibles, quasi nulles, puisque cette position se retrouve exactement en face de la contre-pale externe du panier. Néanmoins, sous cette contre-pale ($z > 24$ mm) une augmentation des vitesses radiales peut être observée : pour cet angle, le liquide semble circuler préférentiellement en dessous de la contre-pale car le fluide retrouve moins d'obstacles.

Pour les angles entre 20° et 80° , un pic de vitesse radiale à une hauteur $z \approx 4,4$ mm, dans la zone en face de la fermeture du couvercle du panier, est également observé (Figure 4. b à Figure 4. e). Il ne semble pas que ce pic soit un artefact de la mesure puisqu'il est retrouvé pour toutes les vitesses d'agitation. L'explication qui peut être avancée serait qu'une partie du flux arrive à pénétrer sous le couvercle du panier à travers le jeu existant et profite d'un passage préférentiel sous le couvercle (Figure 4. 7a et b).

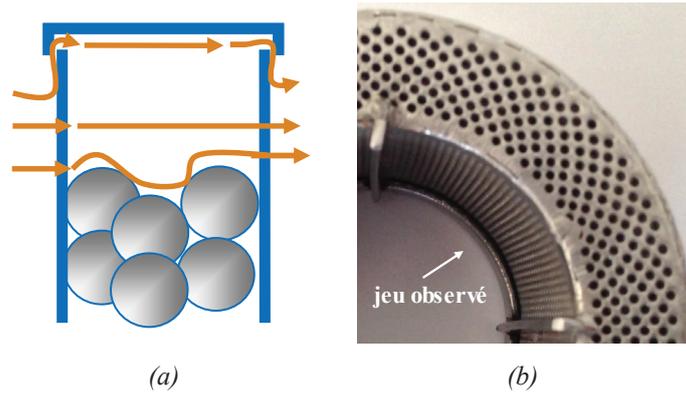


Figure 4. 7 – (a) Schéma simplifié du phénomène du passage préférentiel du flux sous le couvercle du panier et sur le lit de particules (pas à l'échelle réelle) ; (b) Jeu sous le couvercle du panier.

Pour tous les angles et vitesses d'agitation, un pic de vitesses radiales négatives a été identifié dans la zone au fond du panier ($z \approx 36$ mm). Ceci était attendu car dans cette zone le fluide contourne le fond du panier pour retourner au centre du réacteur par l'effet de succion de la turbine. La vitesse est élevée car le fluide va subir une restriction de son aire de passage. Également pour tous les angles, le liquide a tendance à traverser le panier au-dessus du lit catalytique car la perte de charge imposée y est plus faible puisqu'il y a seulement deux parois métalliques à traverser (Figure 4. 7a). Cet inhomogénéité des vitesses radiales risque d'être défavorable au transfert de masse liquide/solide. Les couches limites de fluide autour des particules seront différentes suivant la position dans le panier et les particules de catalyseur ne travailleront pas de la même manière.

La vitesse du liquide va contrôler le transfert liquide/solide : plus la vitesse relative du liquide est élevée et plus le transfert liquide/solide sera favorisé. Il est donc intéressant d'estimer un ordre de grandeur du coefficient de transfert de matière liquide/solide, k_s , à partir des vitesses radiales en sortie du panier mesurées. En considérant le panier catalytique comme étant un lit fixe traversé perpendiculairement par le liquide, en utilisant la corrélation de Kunii et Levenspiel (Kunii & Levenspiel 1991) (4. 16), le k_s peut être estimé à partir des nombres adimensionnels des équations 4. 17 et 4. 18.

$$Sh_p = 2 + 1.8 Re_p^{1/2} Sc^{1/3} \quad 4. 16$$

$$v_r = \frac{Re_p \mu_L}{\rho_L d_p} \Rightarrow Re_p = \frac{\rho_L v_r d_p}{\mu_L} \quad 4. 17$$

$$Sh_p = \frac{k_s d_p}{D} \Rightarrow k_s = \frac{Sh_p D}{d_p} \quad 4. 18$$

Où Sh_p est le nombre de Sherwood relatif au transfert liquide/solide, Sc le nombre de Schmidt et Re_p le nombre de Reynolds relatif à la particule de catalyseur, d_p représente le diamètre des particules (m), D est la diffusivité (m^2/s).

Ainsi, pour des vitesses radiales de sortie du panier dans la plage de 0,9 et 6,15 cm/s correspondant à des vitesses de rotation entre 800 et 2000 rpm, selon les vitesses d'agitation, les k_s estimés sont de l'ordre de $1,49 \times 10^{-4}$ à $3,72 \times 10^{-4}$ m/s. Malgré le même ordre de grandeurs, les k_s estimés par cette corrélation et les vitesses données par PIV sont environ de 2 à 5 fois inférieures à celles déterminées expérimentalement par la méthode indirecte de détermination du k_s présentée dans le chapitre 3. Ceci était attendu car les vitesses radiales mesurées en sortie du panier sont inférieures aux vitesses de circulation dans le panier du fait de la perte de charge et la dissipation du flux subis pendant la traversée. Les vitesses utilisées pour le calcul du k_s à partir de la corrélation sont seulement les vitesses radiales en sortie de panier. Or, il a été montré par les analyses PIV qualitatives au centre du réacteur que la composante tangentielle doit être aussi importante. Comme cette composante n'a pas pu être déterminée en sortie du panier, les valeurs de k_s présentées doivent être sous estimées.

c) Vitesse axiale

Les profils de vitesses axiales (ligne à 1 mm de la sortie du panier), adimensionalisées par la vitesse en bout de pale, sont représentés sur la Figure 4. 8, pour les différents angles (de 0° à 80°), à différentes vitesses d'agitation, en fonction de r/R .

Les profils montrent que pour tous les angles, la direction de l'écoulement en sortie du panier est essentiellement axiale : les vitesses axiales adimensionalisées sont comprises entre 0 et 0,1, soit une valeur maximale 5 fois plus élevée que la vitesse radiale. Dans la littérature, Mitrovic et al. (Mitrovic et al. 2005) ont mesuré des vitesses axiales adimensionalisées entre 0,05 et 0,08 : les résultats obtenus sont donc légèrement plus importants que ceux de la littérature. Ceci est probablement dû au fait que dans le présent travail les expériences ont été réalisées en présence de gaz, contrairement aux travaux de Mitrovic et al.. Le gaz a un effet d'accélération sur la montée du liquide, comme il sera discuté amplement ultérieurement.

Pour les angles de 20° à 60° , les profils de vitesse axiale présentent la même tendance : le partage des flux (vitesse axiale nulle) a lieu en face de la turbine, là où les vitesses radiales sont les plus importantes. Le même type de profil a été trouvé dans la littérature (Mitrovic et al. 2005) et correspond à celui d'une turbine dite radiale. Pour l'angle de 0° , en face de la contre-pale externe, les vitesses sont globalement très faibles. À 80° , le partage des flux a lieu en-dessous de la contre-pale externe du panier. Comme l'avaient montré auparavant les champs de vitesse en sortie du panier, ce flux liquide provient probablement du fluide qui a contourné la contre-pale externe la plus proche.

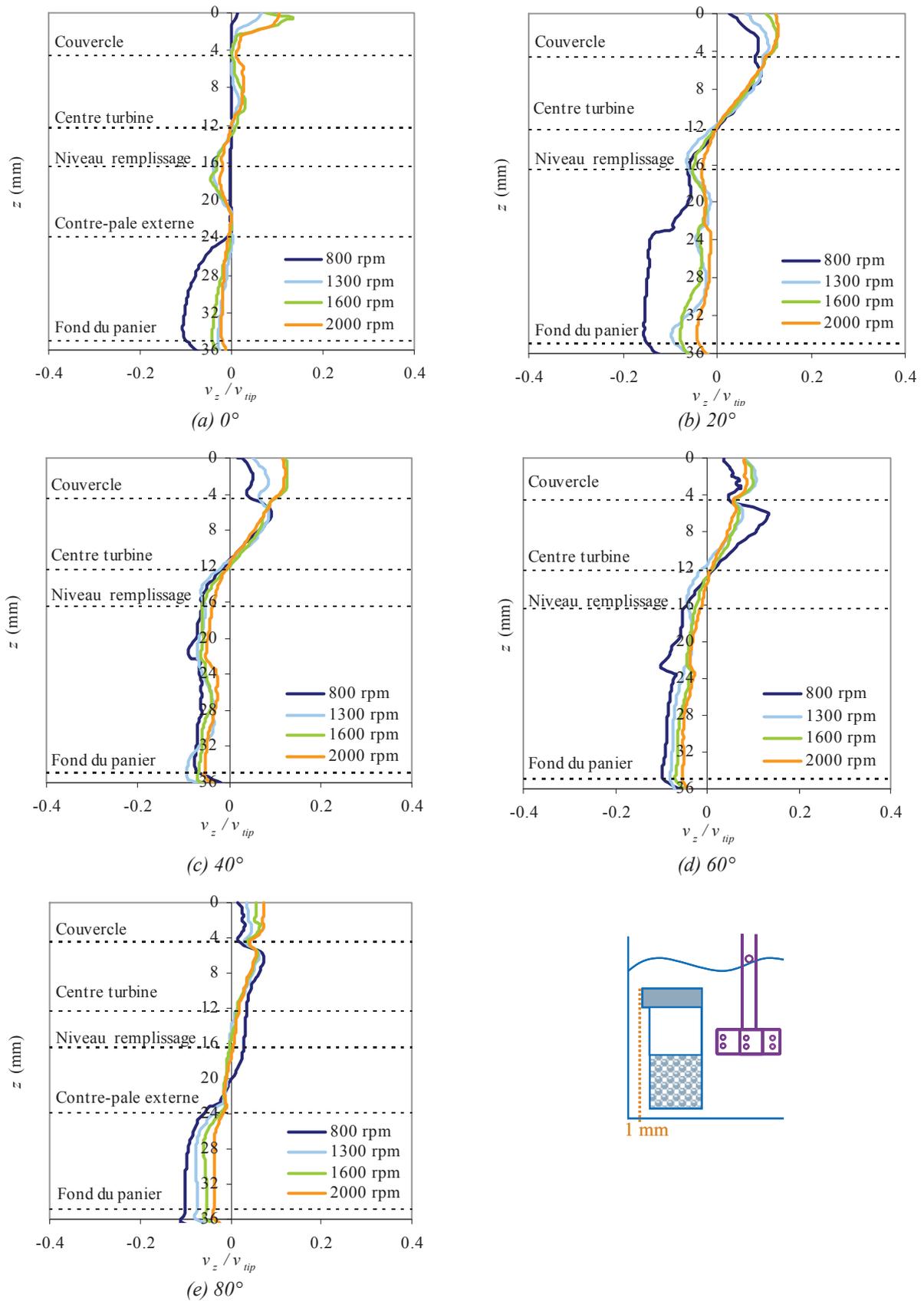


Figure 4.8 – Profils verticaux moyens de vitesse axiale, v_z , en sortie du panier, à 1 mm de la paroi externe du panier, à différentes vitesses d'agitation, pour les différents angles, obtenues pour le réacteur équipé avec la turbine R25 et panier 50 % rempli.

Pour tous les cas, à $z \approx 4 \text{ mm}$, le liquide montant semble subir une accélération en haut du panier. En effet, dans cette position la présence du couvercle du panier impose une diminution de l'aire de passage des fluides et donc une augmentation de la vitesse axiale. Ce phénomène d'accélération des fluides est plus important dans le cas des angles 20° et 40° .

Dans tous les cas, également, il peut être observé que la vitesse axiale adimensionnée ascendante n'est pas influencée de la même manière par la vitesse d'agitation en fonction de la hauteur : pour la partie entre la turbine et sous le couvercle, la vitesse est quasi-indépendante de la vitesse d'agitation. C'est seulement dans la partie en face du couvercle que les vitesses augmentent en fonction de N . Au contraire, les vitesses axiales descendantes semblent diminuer avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Ceci est particulièrement visible pour certains angles, comme 0° , 60° et 80° . Ceci peut être expliqué par deux phénomènes :

- une augmentation des vitesses radiale et tangentielle ;
- une augmentation du rapport entre le flux ascendant et le flux descendant ;

Le rapport des débits entre le flux ascendant et le flux descendant en sortie du panier peut être estimé par l'équation 4. 19.

$$\frac{\text{flux_ascendant}}{\text{flux_descendant}} = \frac{v_z^+ \Delta r^+ \Delta \theta^+}{v_z^- \Delta r^- \Delta \theta^-} \quad 4. 19$$

Où $\Delta r \Delta \theta$ correspond à l'aire de passage des flux (ascendant, +, ou descendant, -), v_z^+ correspond à la vitesse des fluides dirigés vers le haut du panier et v_z^- correspond à la vitesse des fluides dirigés vers le bas du panier. Pour le calcul des rapports de flux, les vitesses prises en compte se situent dans une zone où les vitesses axiales sont plus constantes et élevées ($z = 3.2 \text{ mm}$ pour le flux ascendant et $z = 24.2 \text{ mm}$ pour le flux descendant). Le rapport entre les flux a été déterminé pour les différents angles étudiés, 0° , 20° , 40° , 60° et 80° , comme l'illustre la Figure 4. 9.

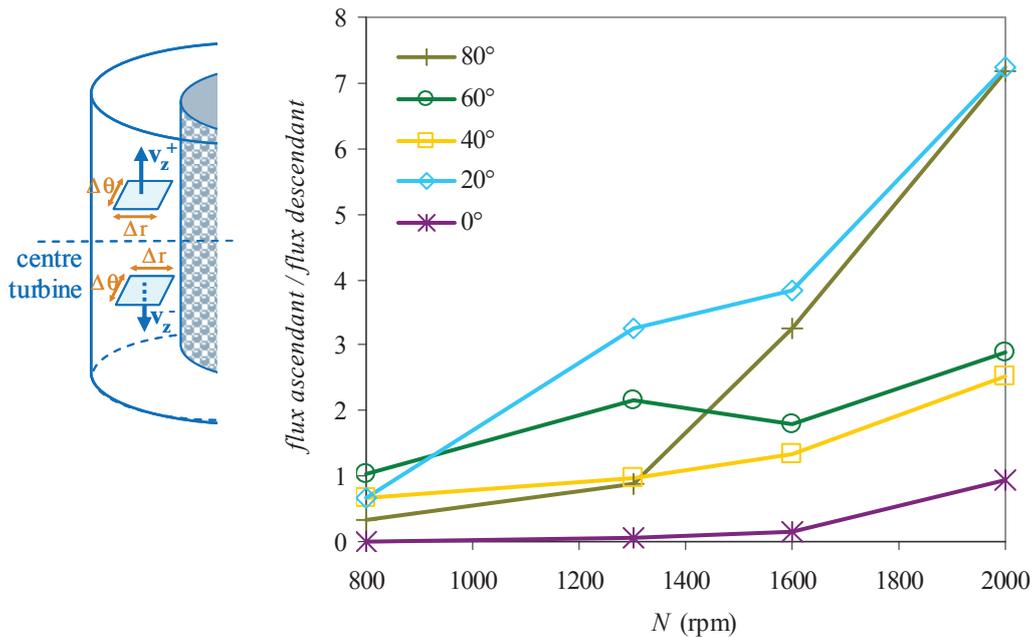


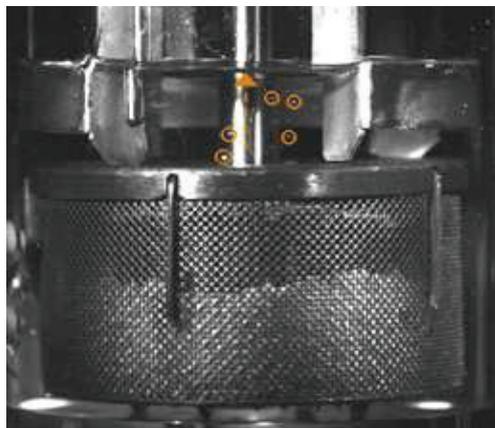
Figure 4. 9 – Rapport de partage des flux en sortie du panier, déterminés à partir de l'équation 4.10, pour les différents angles de sortie.

Pour les différents angles étudiés (sauf 0° , angle coïncidant avec la position de la contre-pale externe), les rapports entre les flux ascendant et descendant sont supérieurs à 1 à partir de 1300 rpm : le débit de la boucle de recirculation ascendante semble prépondérant par rapport à celui de la boucle descendante. Pour les vitesses de 800 rpm, le débit descendant peut être supérieur au débit ascendant. Pour tous les angles, une augmentation de la vitesse d'agitation semble conduire à une augmentation de flux ascendant. Ce comportement est cohérent avec des phénomènes d'*airlift*, c'est-à-dire d'entraînement du liquide par les bulles de gaz qui remontent en surface. Également, en sortie du panier, la perte de charge imposée aux fluides est moins importante vers le haut et vers la surface liquide, que vers le bas, où le passage est restreint. En effet, le fluide qui va vers le bas est obligé de passer en-dessous du panier où un passage de 2 millimètres seulement de hauteur est disponible (hauteur des pattes du panier).

4.2.2 Analyse qualitative de la dynamique des bulles

L'étude qualitative de la dynamique des bulles dans le réacteur s'est appuyée sur des observations simples obtenues grâce à la caméra à haute vitesse. La Figure 4. 10 montre une image du réacteur équipé de la turbine Rushton R25 auto-aspirante et du panier 50 % rempli, à différentes vitesses d'agitation. Les flèches représentent la trajectoire des bulles de gaz et les cercles mettent en évidence les différents diamètres des bulles. Trois événements de

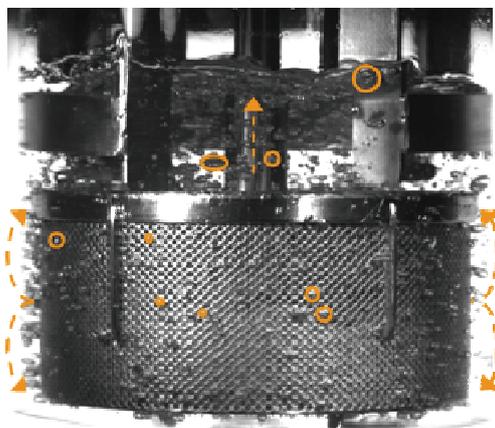
dynamique de bulles ont été identifiés : apparition des premières bulles de gaz, traversée du panier et engorgement partiel de la turbine.



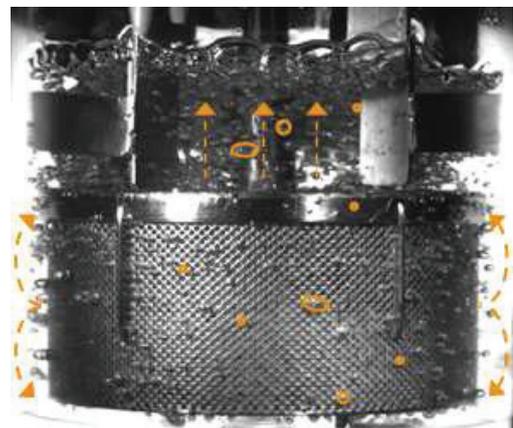
(a) 600 rpm



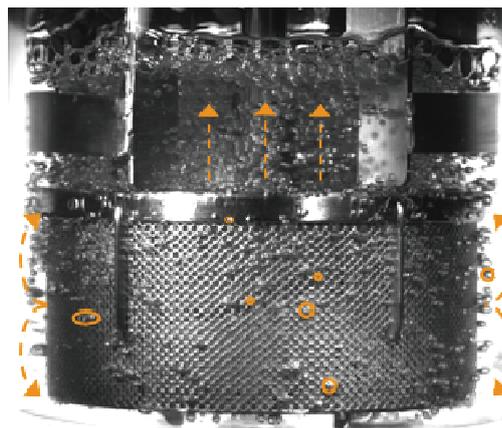
(b) 820 rpm



(c) 1297 rpm



(d) 1650 rpm



(e) 2047 rpm

Figure 4. 10 – Exemples des régimes d'écoulement d'une turbine auto-aspirante Rushton dans une cuve agitée à panier catalytique à 50 % rempli(R25) : a) 600 rpm (vitesse critique d'agitation) ; b) 820 rpm ; c) 1297 rpm ; d) 1650 rpm ; e) 2047 rpm.

▪ **Apparition des premières bulles de gaz (600 rpm)**

À la vitesse critique d'agitation correspond à l'atteinte de la dépression nécessaire pour l'aspiration du gaz dans la turbine (Sardeing et al. 2004b). À cette vitesse, les premières bulles de gaz formées remontent directement en surface quasi parallèlement à l'arbre du mobile d'agitation et aucune bulle de gaz ne semble traverser le panier. Cette vitesse a été mesurée en augmentant lentement la vitesse d'agitation jusqu'à l'apparition de la première bulle de gaz. Elle est de 600 rpm pour la configuration étudiée.

▪ **Traversée du panier (entre 1300 et 1600 rpm)**

L'augmentation de la vitesse d'agitation conduit à la génération de quantités plus importantes de bulles de gaz. La majorité est dirigée vers la surface, parallèlement à l'axe d'agitation. Néanmoins, certaines bulles traversent le panier : les bulles éjectées par la turbine traversent le panier préférentiellement au-dessus du lit de particules. À la sortie du panier, après la traversée des parois perforées et du lit catalytique, les bulles présentent des trajectoires différentes. La Figure 4. 11 montre la trajectoire à 1300 rpm de 5 bulles de gaz de diamètre et de position initiale différente en sortie du panier. L'application MTrackJ, du logiciel ImageJ, a été utilisée pour suivre manuellement la trajectoire des bulles dans la séquence d'images.

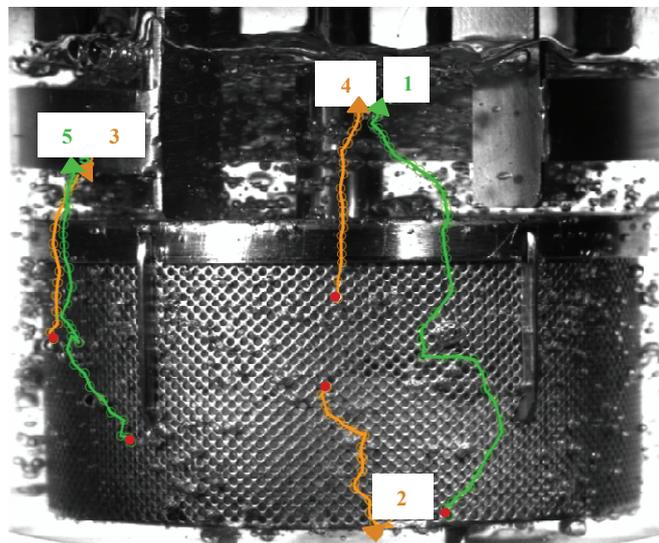


Figure 4. 11 – Suivi du trajet de 5 bulles de gaz, dans le réacteur à une vitesse d'agitation de 1300 rpm : bulles 1 et 5 montent toujours vers la surface ; bulles 2, 3 et 4 suivent la trajectoire du liquide.

Deux types d'écoulement de bulles peuvent être distingués sur la Figure 4. 11 : certaines suivent la trajectoire de l'écoulement liquide (en orange) tandis que d'autres ont une trajectoire de direction opposée au liquide (en vert). Comme attendu, il est donc observé :

- **les bulles de plus faible diamètre sont entraînées par le fluide** : les bulles qui se trouvent dans le plan et au-dessus de l'agitateur suivent les courants ascendants (bulle 4) ou descendants (bulle 2) de liquide ;
- **les bulles de taille plus importante remontent toujours à la surface**, indépendamment de leur position en sortie du panier (au-dessus du plan du mobile : bulle 3 ; en-dessous de l'agitation : bulles 1 et 5) ;

Il y a un diamètre de taille de bulle seuil à partir duquel les forces de flottabilité de la bulle sont supérieures aux forces d'entraînement par le liquide. Une estimation de ce diamètre a été réalisée à partir de la vitesse de remontée d'une bulle (u_{bulle}) qui dépend du régime hydrodynamique, caractérisé par le nombre de Reynolds de la bulle. Le nombre de Reynolds associé à la bulle est défini par l'équation 4. 20.

$$Re_{bulle} = \frac{u_{bulle} \rho_L d_{bulle}}{\mu_L} \quad 4. 20$$

ρ_L étant la densité du liquide, d_{bulle} le diamètre de la bulle et μ_L la viscosité du liquide.

Trois régimes hydrodynamiques sont distingués (Schweich 2001) :

- si $Re_{bulle} \leq 0,1$, les forces d'entraînement du fluide sont plus élevées que les forces d'inertie de la bulle. Ainsi, la bulle est entraînée par le fluide et sa vitesse de remontée est déterminée par l'équation 4. 21 :

$$u_{bulle} = \frac{gd_{bulle}^2 (\rho_L - \rho_G)}{18\mu_L} \quad 4. 21$$

g étant l'accélération et ρ_G la densité du gaz.

- si $0,1 < Re_{bulle} \leq 10^4$, le régime d'écoulement est intermédiaire : les forces d'entraînement du fluide sont du même ordre de grandeur que les forces d'inertie de la bulle. Le trajet de la bulle est donc dépendant du rapport entre les deux forces et sa vitesse est déterminée par l'équation 4. 22 :

$$u_{bulle} = \sqrt{\frac{4gd_{bulle}(\rho_L - \rho_G)}{3\rho_L Cd}} \quad 4. 22$$

$$Cd = \frac{24}{Re} (1 + 0.14 Re^{0.7}) \quad 4.23$$

Cd étant le coefficient de traînée du liquide.

- si $Re_{bulle} > 10^4$, les forces d'inertie de la bulle sont supérieures aux forces d'entraînement du liquide. La bulle ne suit donc pas les courants de liquide et monte directement en surface avec une vitesse estimée par l'équation 4.24 :

$$u_{bulle} = 1.73 \sqrt{gd_{bulle} \frac{(\rho_L - \rho_G)}{\rho_G}} \quad 4.24$$

Dans le présent cas, avec des vitesses axiales liquide de l'ordre de 5 cm/s, il a été déterminé que les bulles de plus de 1,4 mm ne suivent plus les lignes de courant liquide et auront tendance à remonter à la surface libre liquide. Ainsi, nous pouvons conclure que la trajectoire des bulles n'est pas un indicateur fiable de la trajectoire de l'écoulement du liquide dans le réacteur.

▪ Engorgement partiel de la turbine (au-delà de 1600 rpm)

À très forte vitesse d'agitation, les bulles traversent peu le panier et restent essentiellement concentrées au centre du réacteur (turbine-paroi interne du panier). Ces bulles, de diamètre plus important à cause d'une forte coalescence, ont une trajectoire ascendante directe vers la surface libre de liquide.

4.2.3 Conclusion intermédiaire

Sur la base des résultats de vitesses locales de liquide obtenues par PIV et des visualisations de bulles de gaz, deux régimes d'écoulement gaz/liquide ont pu être identifiés pour la configuration avec la turbine R25 et panier 50 % rempli : un premier régime A_1 appelé de régime de traversée du panier et un deuxième régime A_2 appelé de régime de traversée du panier et recirculation interne. Le premier est caractérisé par la traversée du panier par les fluides (gaz et liquide). Des boucles de recirculation ascendantes et descendantes sont ainsi formées en sortie du panier (Figure 4.12a). Ce régime se met en place pour des vitesses entre 800 et 1300 rpm. Avec l'augmentation de la vitesse d'agitation, le deuxième régime est formé. En effet, la vitesse d'agitation favorise des recirculations au centre du réacteur, associées à une augmentation du flux direct ascendant vers la surface libre (Figure 4.12b). Le

régime A_2 se met en place lorsque les concentrations gazeuses deviennent importantes au centre du réacteur, soit au-delà de 1600 rpm.

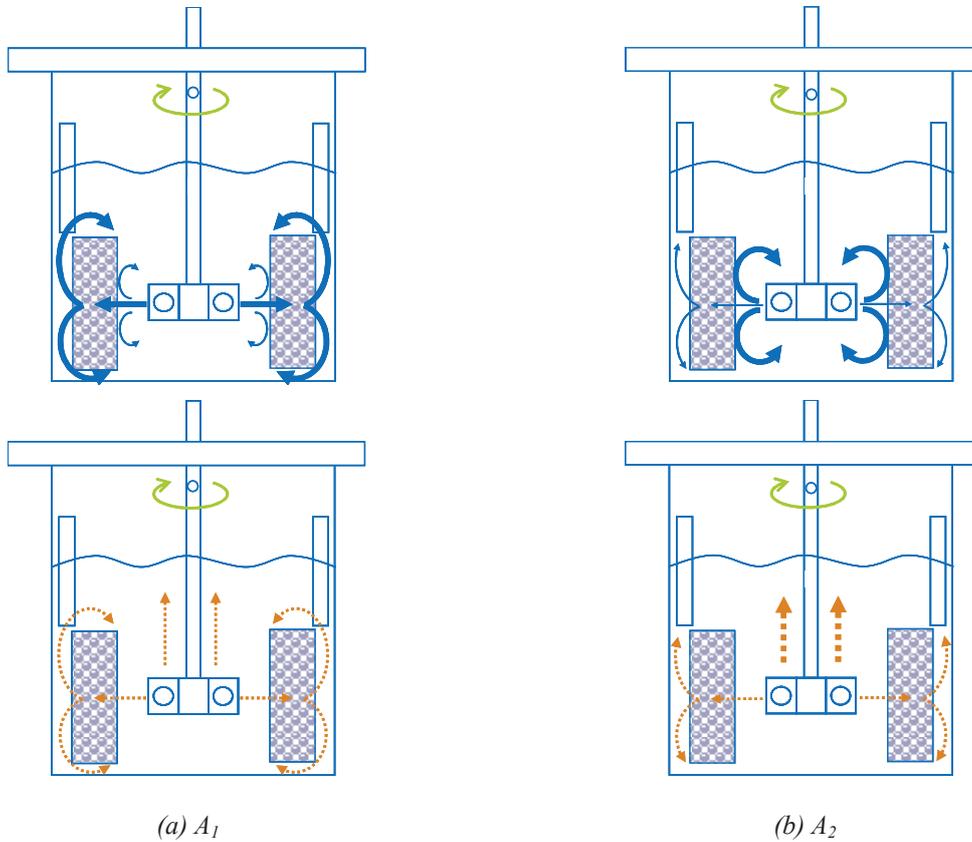


Figure 4. 12 – Régimes d'écoulement identifiés pour la configuration de base du réacteur à panier, turbine R25 et panier 50 % rempli : (a) Régime A_1 – traversée du panier ; (b) Régime A_2 – traversée du panier et recirculation interne (turbine-paroi interne du panier) des fluides. Bleu : écoulement liquide ; Orange : écoulement gaz. Flèches d'épaisseur plus importante : écoulement principal.

Pour ces deux régimes d'écoulement, des caractéristiques principales communes ont été identifiées :

- un écoulement essentiellement tangential au centre du panier, avec une composante radiale minoritaire, et une composante axiale qui est probablement importante et qui croît avec la vitesse d'agitation ;
- en sortie du panier, le flux est éjecté en face de la turbine et sous le couvercle du panier ;
- le flux de sortie du panier est essentiellement axial et pour des vitesses de rotation élevées, le débit dans la boucle de recirculation ascendante est plus important que dans la boucle descendante, probablement grâce à l'effet de la présence de gaz et des pertes de charge sous le panier ;

- les vitesses radiales en sortie du panier sont plus importantes dans les zones situées en face de la turbine et dans la zone du panier sans catalyseur ;
- les vitesses radiales en sortie du panier en face de la zone remplie de catalyseur sont très faibles ;
- les bulles de gaz traversent le panier au-dessus du lit de catalyseur et suivent ou pas la trajectoire liquide, selon leur diamètre ;
- des détails géométriques comme la position de la contre-pale ou le type de couvercle du panier peuvent être responsables d'effets importants dans l'écoulement.

4.3 Impact du diamètre de la turbine

L'écoulement de la configuration de base avec la turbine R25, décrite précédemment est comparé à celui obtenu avec la turbine auto-aspirante type Rushton R20 de diamètre inférieur (20 mm de diamètre et 6 pales).

4.3.1 Écoulement du liquide au centre du réacteur

Comme dans le cas du réacteur équipé avec la turbine R25, pour la turbine R20, seuls les résultats obtenus à faible rétention gazeuse (800 rpm) seront présentés. Pour la turbine R20, la Figure 4. 13a montre un écoulement tangentiel proche de la pale du mobile car le liquide est entraîné par la rotation de l'agitateur. En s'éloignant de la turbine, le fluide suit un mouvement radial, caractéristique des mobiles dits radiaux (Paul et al. 2004). Comme le montre la Figure 4. 13b, cette configuration de l'écoulement est différente de celle trouvée pour la turbine R25, où l'écoulement restait principalement tangentiel au centre du réacteur. Une explication peut être avancée : dans le cas de la configuration avec la turbine R20, le mobile d'agitation est plus éloigné de la paroi interne du panier que dans le cas de la R25 (7 mm au lieu de 4,5) (Figure 4. 14). Il est possible que pour la turbine R20, l'espace libre entre l'agitateur et le panier soit suffisant pour que l'écoulement radial puisse être développé, contrairement à la turbine R25.

Dans la zone proche des pales du mobile, la magnitude de la vitesse déterminée par $v_{mag_{r\theta}} = \sqrt{v_r^2 + v_\theta^2}$ est environ 1,5 fois plus élevée pour la turbine R25. Ce résultat est attendu étant donné que la vitesse en bout de pales, v_{tip} , est proportionnelle au diamètre de la turbine.

Comme évoqué précédemment, la forte contribution de la composante tangentielle de vitesse sera plus forte dans le cas de la turbine de plus fort diamètre. Néanmoins, à l'entrée du panier, la magnitude de la vitesse, $v_{mag_{e\theta}}$, semble être du même ordre de grandeur pour les deux turbines (entre 0.2 et 0.3 m/s). Ce comportement peut être expliqué par une augmentation de

la composante axiale dans le cas de la R25 du fait de la faible distance de la turbine au panier et la forte perte de charge imposée par celui-ci. Ainsi, le gaz induit par la turbine remonte en surface en entraînant le liquide. Ce comportement a été vérifié également pour la turbine R25 à plus fortes vitesses d'agitation.

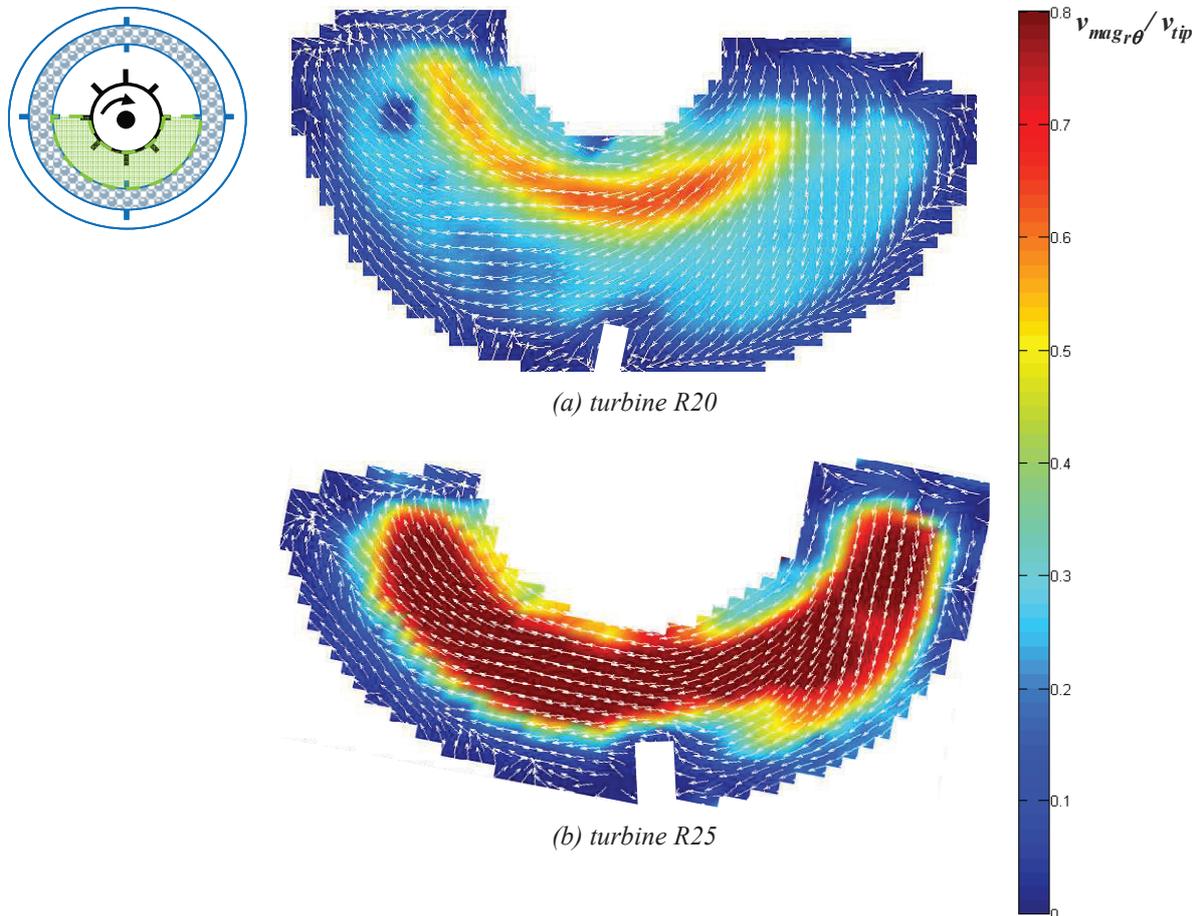


Figure 4. 13 – Comparaison entre les champs de vecteurs de vitesse sur le champ moyen de la magnitude des vitesses, $v_{mag_{r\theta}}$ adimensionnée par la vitesse en bout de pales, v_{tip} , en 180° , en face du mobile d'agitation ($z = 12,4 \text{ mm}$), obtenue pour le réacteur équipé du panier 50 % rempli et des turbines R20 (a) et R25 (b), à 800 rpm. Les vecteurs sont également normalisés et indiquent seulement la direction et le sens de l'écoulement.

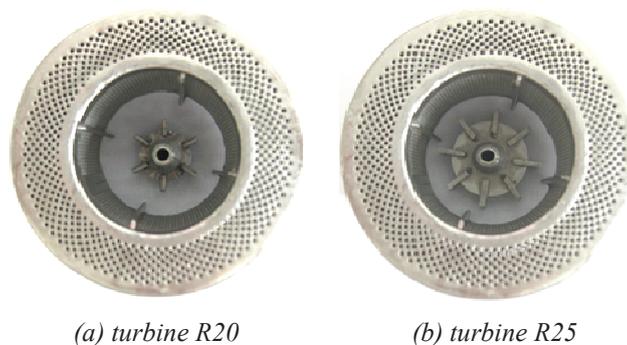


Figure 4. 14 – Distance de la turbine aux parois internes du panier au centre du réacteur pour les turbines type Rushton R20 (a) et R25 (b).

4.3.2 Écoulement du liquide en sortie du panier

4.3.2.1 Description générale

Les champs de vitesse en sortie du panier sont représentés pour différents angles et pour une vitesse d'agitation de 1300 rpm en Figure 4. 15 et 2000 rpm en Figure 4. 16, à. Les champs de vitesse pour les autres conditions sont en Annexe F.

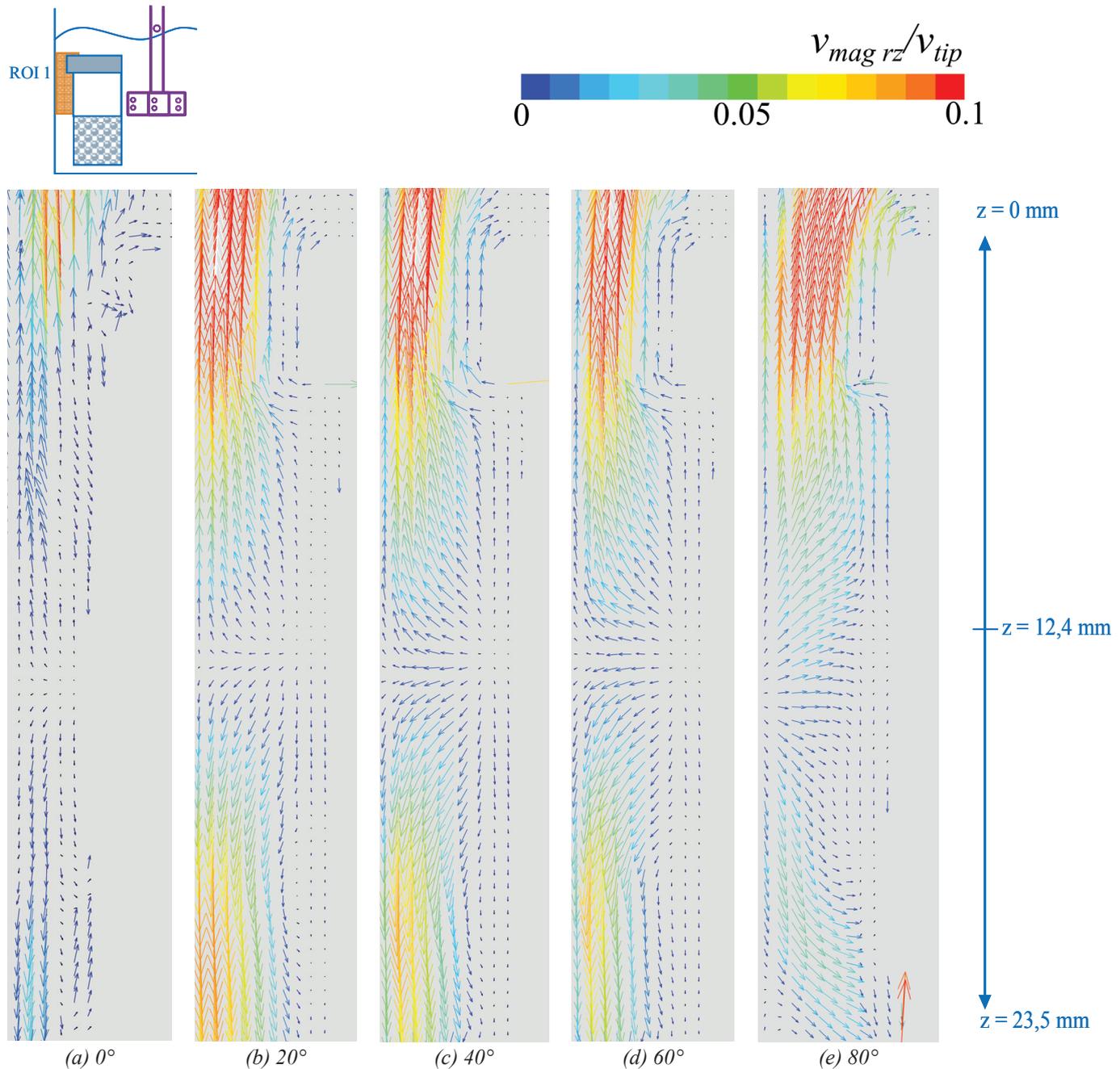


Figure 4. 15 – Champs de vecteurs de vitesse moyens dans les plans $\theta = 0^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ et 80° , pour la turbine R20 et panier 50 % rempli avec $N = 1300\text{ rpm}$.

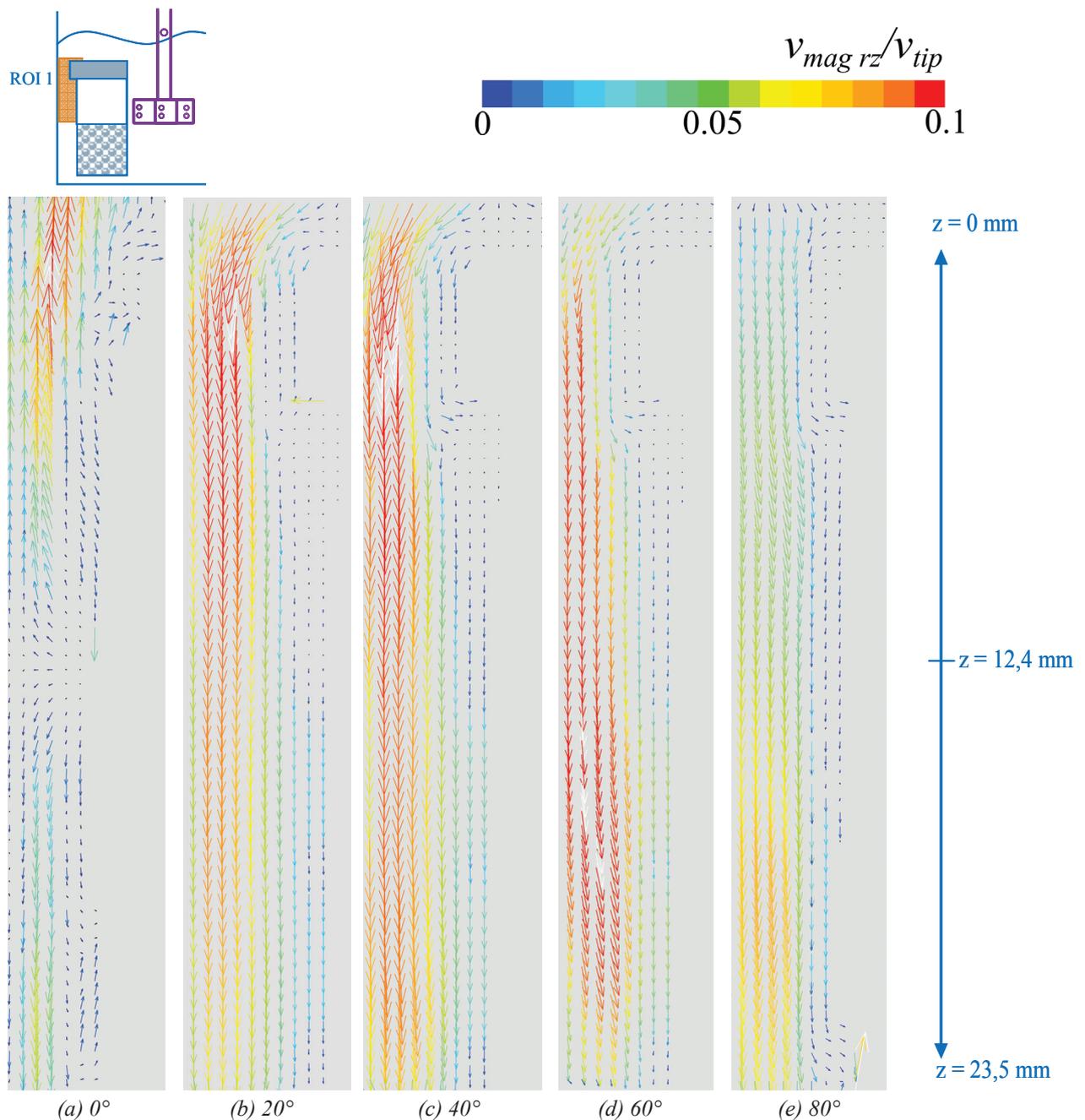


Figure 4. 16 – Champs de vecteurs de vitesse moyens dans les plans $\theta = 0^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ et 80° , pour la turbine R20 et panier 50 % rempli avec $N = 2000$ rpm.

À 1300 rpm, les champs de vitesse de la turbine R20 sont similaires à ceux observés pour la turbine R25 : le liquide sort du panier majoritairement en face du mobile d'agitation et suit un mouvement ascendant ou descendant, formant des boucles de recirculation. Comme dans le cas de la turbine R25, pour l'angle de 80° , le liquide semble circuler dans le sens contraire à cause de la présence des contre-pales. En augmentant la vitesse d'agitation, à 2000 rpm, un changement de régime a lieu. Pour les angles de 20° à 80° le flux semble contourner le panier avec un mouvement descendant. Aucun liquide ne semble traverser radialement le panier.

4.3.2.2 Vitesse radiale

Sur la Figure 4. 17a, sont représentés les profils verticaux en sortie du panier de vitesse radiale, v_r , adimensionnée par la vitesse en bout de pale, v_{tip} , pour l'angle de 40° et différentes vitesses d'agitation et en fonction de z . La comparaison avec la turbine R25 est également présentée (Figure 4. 17b).

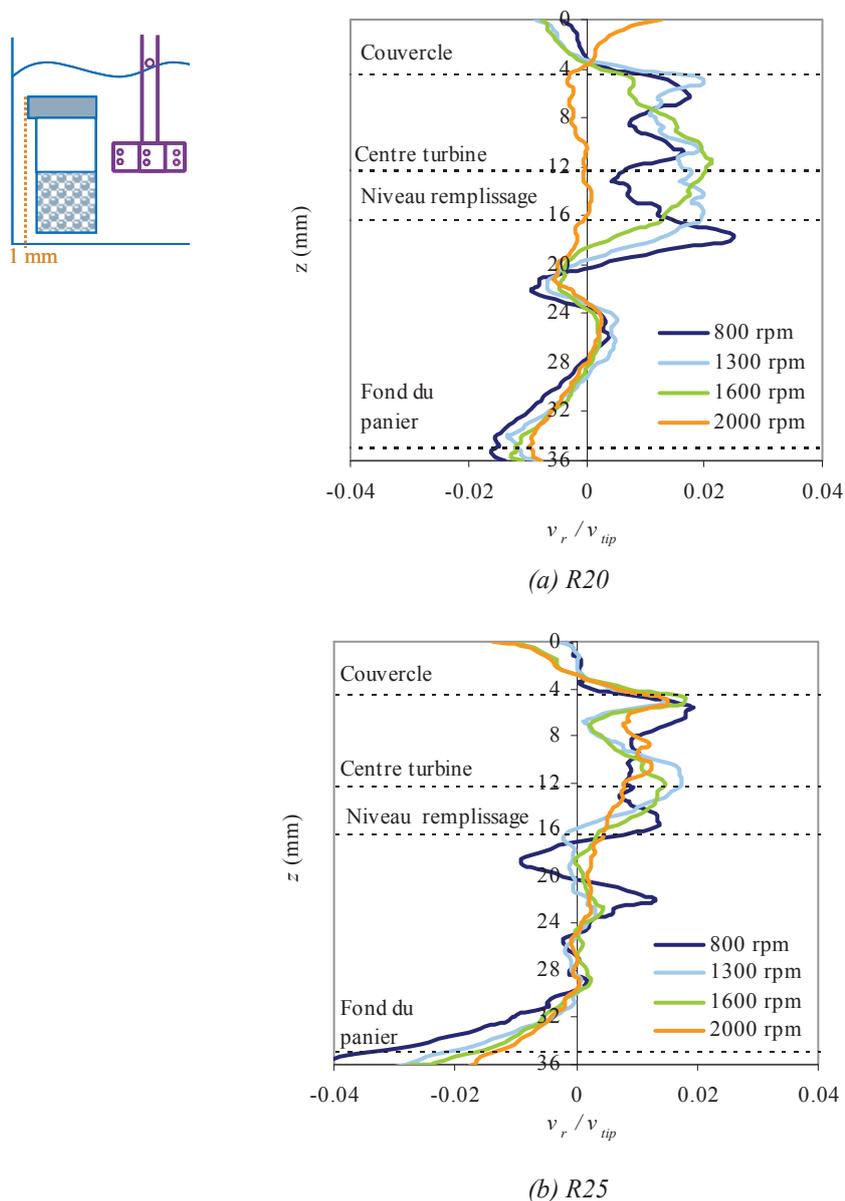


Figure 4. 17 – Profils verticaux de vitesse radiale, v_r , adimensionnée par la vitesse en bout de pales, en sortie du panier, à 1 mm de la paroi externe du panier, à différentes vitesses d'agitation et en fonction de z , pour l'angle de 40° , obtenues pour le réacteur équipé avec la turbine R20 et panier 50 % rempli.

Tout d'abord, pour une agitation entre 800 et 1600 rpm, les vitesses radiales adimensionnées maximales en sortie du panier, en face de la turbine, sont de l'ordre de 0,02.

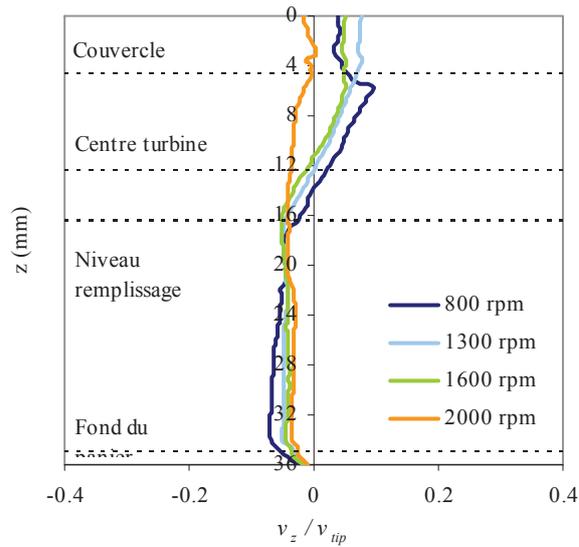
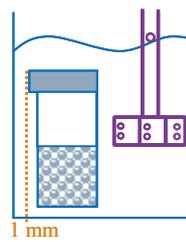
Ces valeurs sont du même ordre de grandeur pour les deux turbines, R20 et R25. Pour les deux turbines, les vitesses radiales sont plus importantes dans la région au-dessus du remplissage et en face du mobile d'agitation. Le fluide qui traverse le lit catalytique, en-dessous du niveau du remplissage, présente des vitesses très faibles.

Considérons maintenant le profil vertical de vitesse radiale à 2000 rpm : pour la turbine R20, la vitesse radiale de liquide est toujours très faible et proche de zéro. Ainsi, très peu de liquide traverse radialement le panier. Ce résultat confirme qu'à très forte vitesse d'agitation il y a un changement des conditions hydrodynamiques et de régime d'écoulement. A proximité du haut du couvercle du panier, le liquide présente une vitesse positive. Le liquide semble donc provenir du centre du réacteur, contourner le couvercle et longer la paroi externe du panier. Pour les vitesses d'agitation entre 800 et 1600 rpm, ce comportement n'a jamais été observé.

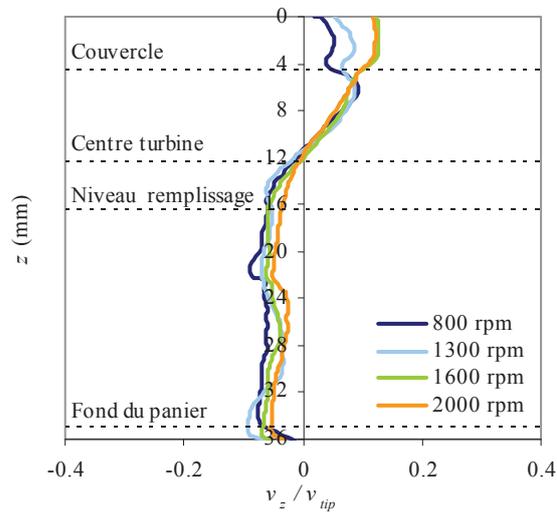
4.3.2.3 c) Vitesse axiale

La Figure 4. 18 présente les profils verticaux de vitesse axiale, v_z , adimensionalisée par la vitesse en bout de pales, pour l'angle de 40° et à différentes vitesses d'agitation et en fonction de z .

Comme dans le cas de la R25, pour des vitesses d'agitation entre 800 et 1600 rpm, des boucles de recirculation ascendantes et descendantes sont mises en évidence. Comme cela a été mis en évidence auparavant, à 2000 rpm, seul un mouvement descendant du liquide en sortie du panier est observé. Ceci confirme l'hypothèse que le liquide contourne le panier au lieu de le traverser radialement. Ceci peut être causé par un fort mouvement ascendant du gaz au centre du réacteur qui emporte le liquide vers le haut, vers la surface libre. La colonne de bulles formée semble gêner le fonctionnement radial de la turbine et la formation des boucles de recirculation radiales et forcer un fonctionnement proche du fonctionnement axial. Le mouvement induit par la turbine devient alors un mouvement de pompage axial vers le haut : ce comportement est similaire à celui retrouvé pour une turbine radiale standard en mode "flooding de transition" (Tatterson 1991). Un impact négatif du changement de régime sur les transferts de matière, notamment sur le transfert liquide/solide, et sur le mélange est donc attendu.



(a) R20



(b) R25

Figure 4. 18 – Profils verticaux moyens de vitesse axiale, v_z , en sortie du panier à 1 mm de la paroi externe du panier, à différentes vitesses d'agitation, pour l'angle de 40° , obtenus pour le réacteur équipé avec la turbine R20 et R25 et panier 50 % rempli.

4.3.3 Analyse qualitative de la dynamique des bulles

Pour la turbine R20, l'apparition des premières bulles de gaz a été déterminé autour de 820 rpm (Figure 4. 19a) alors que pour la turbine R25, la vitesse critique d'agitation était autour de 600 rpm. Cette augmentation de la vitesse critique d'agitation avec la diminution du diamètre du mobile est un signe de la plus faible capacité auto-aspirante de la turbine R20. En effet, la capacité auto-aspirante de la turbine augmente avec le diamètre du mobile d'agitation : un diamètre plus élevé va créer une différence de pression entre la surface des pales et le ciel gazeux plus importante, induisant ainsi plus de gaz au sein de la phase liquide (Sardeing et al. 2004a). De façon analogue à la turbine R25, les premières bulles formées remontent directement en surface, parallèlement à l'arbre d'agitation, sans traverser le lit de catalyseur. L'augmentation de la vitesse d'agitation favorise l'induction de gaz dans le réacteur et également la traversée du panier par les bulles. Les bulles se distribuent dans le réacteur entre la zone centrale (entre la turbine et la paroi interne du panier) et la zone externe du panier (entre la paroi externe du panier et la paroi de la cuve) (Figure 4. 19b). Néanmoins, en comparant la turbine R25 et la turbine R20, moins de bulles semblent traverser le panier avec la turbine de plus faible diamètre, R20. Une explication peut être avancée : pour la turbine R20, les pales du mobile sont plus éloignées de la paroi interne du panier. Ainsi, les bulles ne sont pas "forcées" à traverser le lit catalytique et montent directement en surface. Seules les bulles de plus faible diamètre, entraînées par le liquide, traversent le panier. À forte vitesse d'agitation, 2000 rpm, la dynamique des bulles semble changer : la formation d'une colonne de bulles au centre du réacteur peut être observée et quasiment pas de bulles semblent traverser le panier. La majorité des bulles montent directement en surface, parallèlement à l'axe d'agitation. La formation de cette colonne de bulles au centre du réacteur semble donc être responsable du changement de régime hydrodynamique à 2000 rpm.

Finalement, de manière attendue, pour une vitesse d'agitation donnée, plus de bulles sont générées avec la turbine de plus grand diamètre (Figure 4. 20).

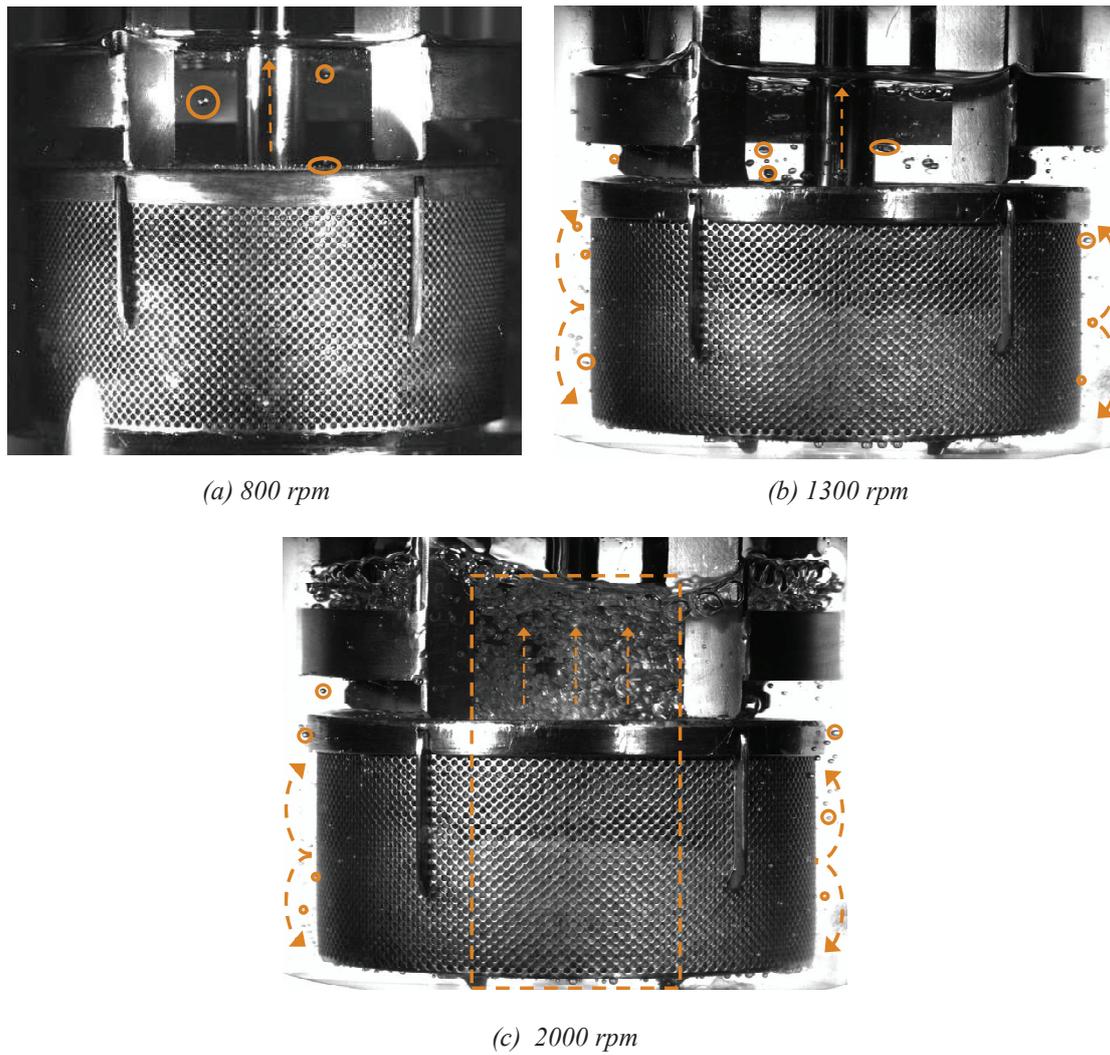


Figure 4. 19 – Exemples des régimes d'écoulement d'une turbine auto-aspirante Rushton dans une cuve agitée à panier catalytique à 50 % rempli et équipée avec la turbine R20 : a) 800 rpm ; b) 1300 rpm ; c) 2000 rpm.

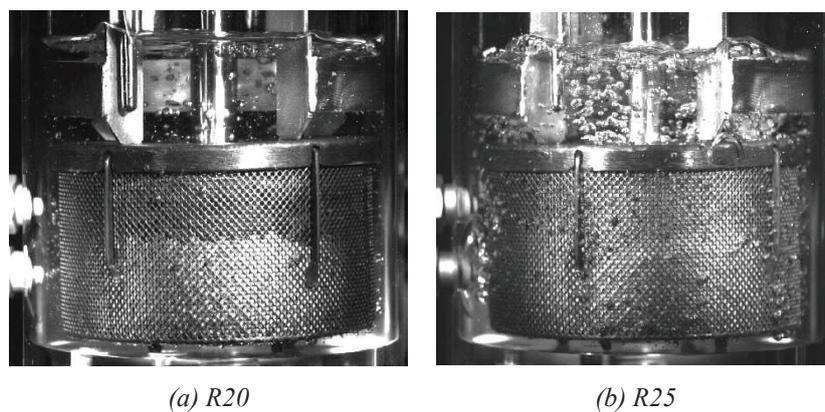


Figure 4. 20 – Quantité de gaz généré par les turbines R20 (a) et R25 (b) avec le panier à 50 % rempli, à une vitesse d'agitation de 1600 rpm.

4.3.4 Conclusion intermédiaire

En conclusion, la comparaison des écoulements induits par les deux turbines (R20 et R25) a permis de mettre en évidence les faits suivants :

- l'écoulement au centre du panier a un profil plus radial pour la turbine R20, probablement grâce à l'éloignement de la turbine des parois internes du panier ;
- les vitesses radiales adimensionalisées en sortie du panier sont du même ordre de grandeur pour les deux turbines entre 800 et 1600 rpm : l'écoulement est dans les mêmes conditions hydrodynamiques ;
- un nouveau régime d'écoulement est mis en évidence pour la configuration avec la turbine R20 et à fortes vitesses d'agitation : régime de contournement du panier.

Un nouveau régime d'écoulement, B_1 – régime de contournement du panier, a été identifié pour la configuration avec la turbine R20 et panier 50 % rempli à 2000 rpm à partir de l'étude des vitesses locales de liquide obtenues par PIV et de la dynamique des bulles de gaz. À forte vitesses d'agitation, la formation d'une "colonne de bulles" au centre du réacteur, associée à la forte perte de charge imposée par le panier semblent forcer le liquide à contourner le panier par l'extérieur (espace entre la paroi externe du panier et la paroi de la cuve), au lieu de le traverser (Figure 4. 21).

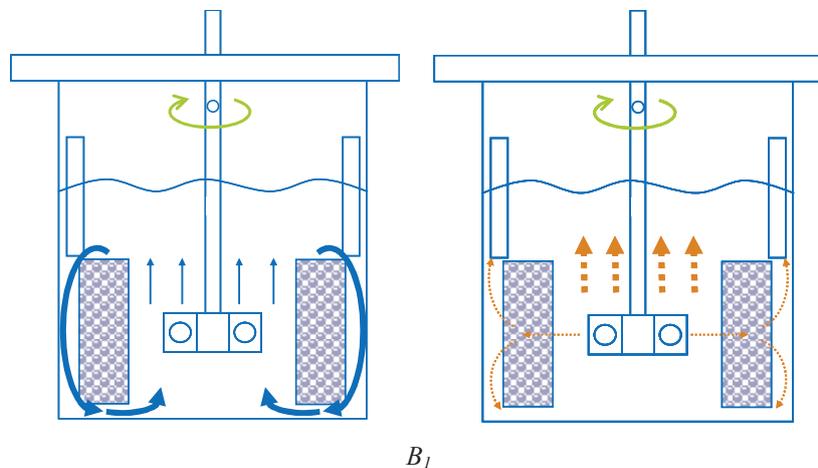


Figure 4. 21 – Nouveau régime d'écoulement identifié pour turbine R20 et panier 50 % rempli : Régime B_1 – régime de contournement du panier. Bleu : écoulement liquide ; Orange : écoulement gaz. Flèches d'épaisseur plus importante : écoulement principal.

4.4 Impact du taux de remplissage du panier

L'impact du taux de remplissage du panier sur les écoulements a également été étudié. Les résultats obtenus pour le réacteur équipé des turbines R25 et R20 et le panier 50 % rempli ont été comparés à ceux obtenus dans le réacteur équipé des mêmes turbines et du panier 100 % rempli de particules.

4.4.1 Écoulement du liquide au centre du réacteur

Les champs de vitesses au centre du réacteur obtenus pour les différentes configurations étudiées, à faible rétention gazeuse (800 rpm), sont représentés sur les Figure 4. 22a et b.

D'abord, pour toutes les configurations, il est possible d'observer que la magnitude de la vitesse, $v_{mag_{r\theta}} = \sqrt{v_r^2 + v_\theta^2}$, diminue avec l'augmentation du taux de remplissage du panier de 50 à 100 % : $v_{mag_{r\theta}}$ maximale diminue d'environ 1,3 fois pour la turbine R25 et d'environ 2 fois pour la turbine R20. Cette diminution peut être causée par l'augmentation de la contribution de la composante axiale de la vitesse à cause de la forte perte de charge imposée par le panier et favorisée par la présence de gaz.

Les champs de vitesse horizontaux montrent que les configurations des écoulements au centre du panier ne semblent pas être impactées par le taux de remplissage du panier. Pour la turbine R25, l'écoulement reste essentiellement tangentiel tandis que pour la turbine R20 l'écoulement est tangentiel à proximité de la turbine, suivi d'un mouvement radial à proximité du panier.

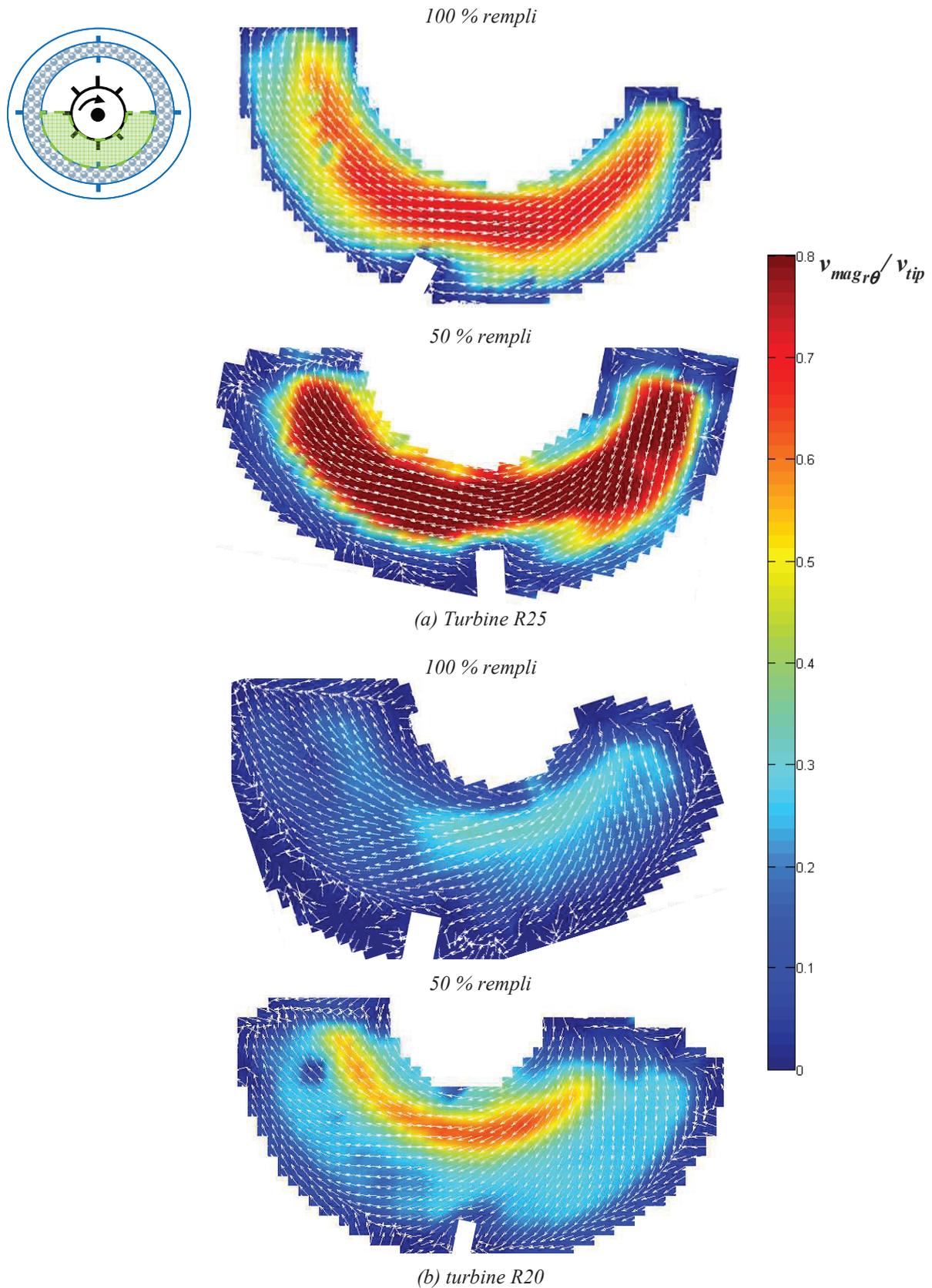


Figure 4. 22 – Comparaison entre les champs de vecteurs de vitesse sur le champ moyen de $v_{magr\theta}$ adimensionalisée par v_{tip} , en 180° , en face du mobile d'agitation ($z = 12,4 \text{ mm}$), à $N = 800 \text{ rpm}$, obtenue pour le réacteur équipé avec : turbine R25 et panier 100 % rempli ; (b) turbine R25 et panier 100 % rempli. Les vecteurs sont également normalisés et indiquent seulement la direction et le sens de l'écoulement.

4.4.2 Écoulement du liquide en sortie du panier

4.4.2.1 Description générale

Les champs de vitesse en sortie du panier sont représentés en Figure 4. 24 et Figure 4. 23, pour différents angles et une vitesse d'agitation de 1300 rpm, pour les turbines R20 et R25, respectivement. Les profils pour les autres conditions opératoires se trouvent en Annexe F. Les mesures effectuées pour l'angle 0° n'étaient pas exploitables.

Tout d'abord, il est possible d'observer que pour les deux turbines, pour les différents angles, l'écoulement liquide en sortie du panier 100 % rempli est différent de celui retrouvé pour le panier 50 % rempli. Avec le remplissage partiel du panier, le liquide sortait du panier surtout en face de la turbine et dans la région au-dessus du niveau du lit catalytique, en formant des boucles de recirculation ascendantes et descendantes. Dans le cas du panier 100 % rempli, le liquide sort surtout en-dessous du couvercle et en certains angles dans la région du mobile d'agitation. L'augmentation de la perte de charge imposée par le panier à cause du taux de remplissage semble défavoriser le passage des fluides à travers le panier. Ainsi, sous le couvercle du panier, au-dessus du lit de particules, la porosité étant probablement plus faible, la perte de charge imposée au passage du liquide est moins importante (Figure 4. 25).

Pour la turbine R20, les écoulements sont fortement perturbés par la présence du panier rempli en formant des recirculations complexes avec des écoulements moins ordonnés. Malgré le fait que les images correspondent à des moyennes temporelles des champs de vitesses, il est possible d'observer que l'écoulement n'est pas complètement parallèle. Ce phénomène semble indiquer l'existence de chemins préférentiels pendant la traversée du lit catalytique : comme le lit n'est pas compacté, les particules ont tendance à se réarranger au cours du test justifiant la présence des changements dans l'écoulement.

Pour la turbine R25, le liquide semble contourner le panier : le fluide suit un mouvement essentiellement descendant (sauf pour l'angle de 80°).

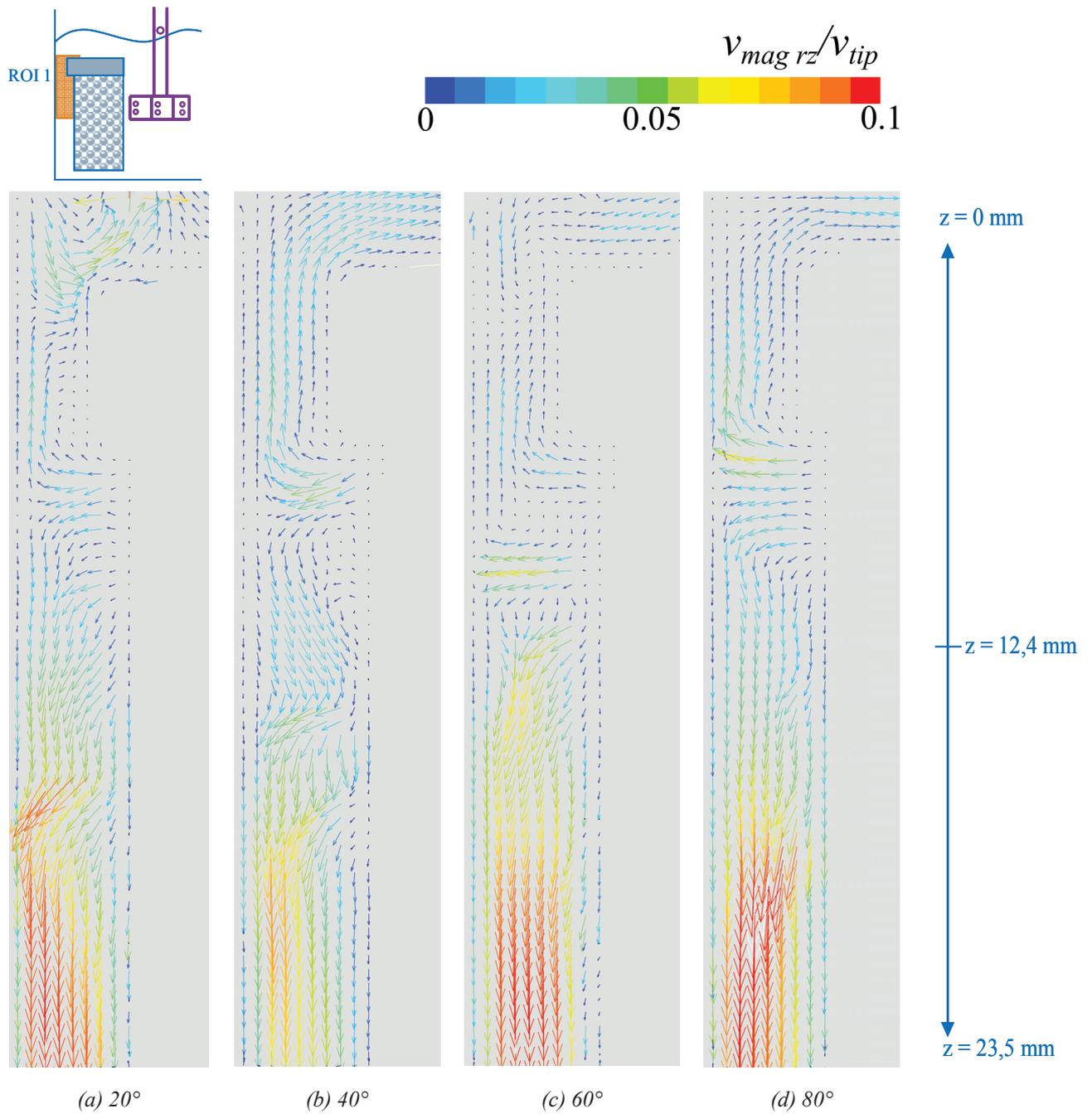


Figure 4. 23 – Champs de vecteurs de vitesse moyens dans les plans $\theta = 20^\circ$, 40° , 60° et 80° , pour la turbine R20 et panier 100 % rempli, avec $N = 1300$ rpm.

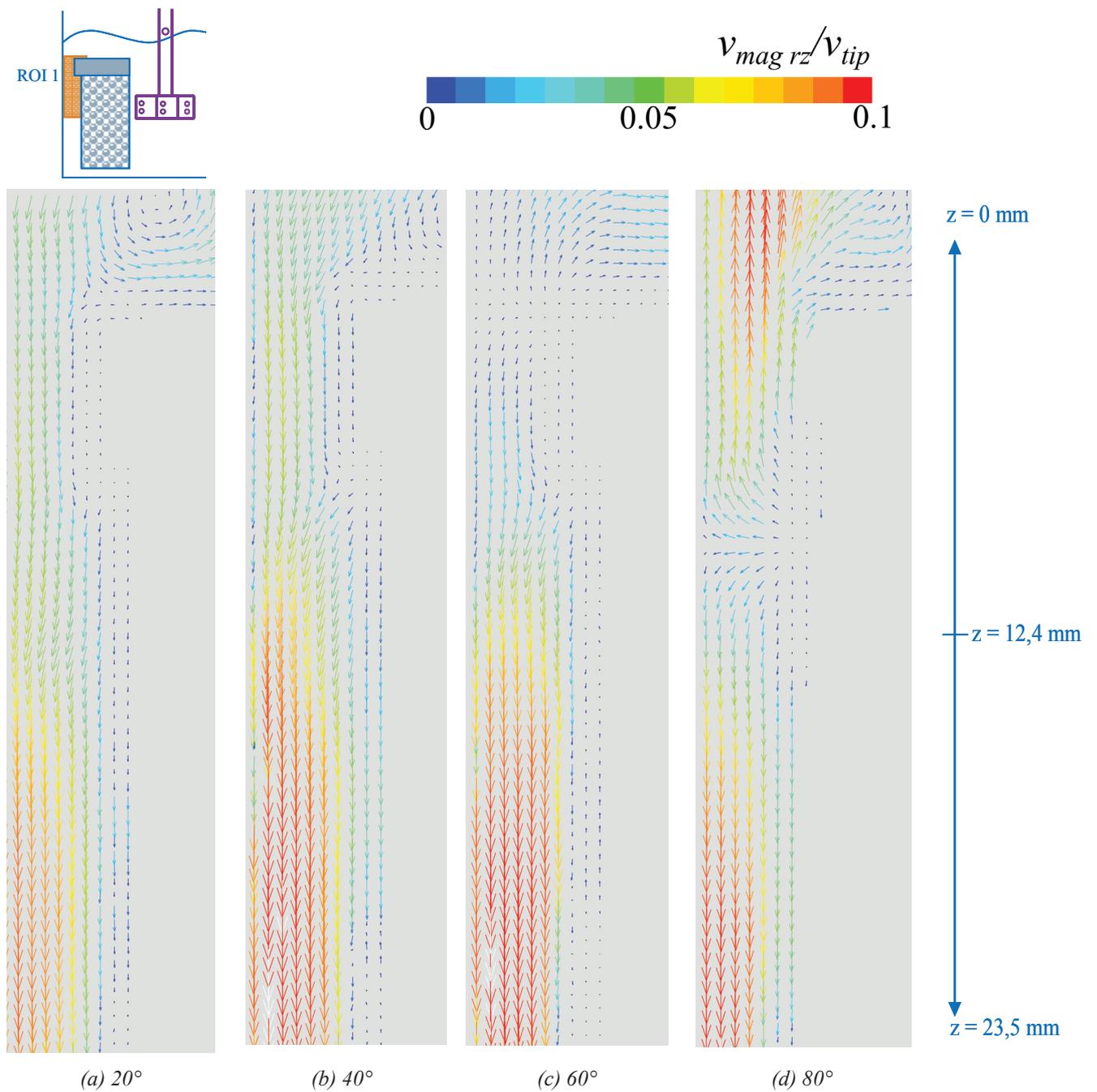


Figure 4. 24 – Champs de vecteurs de vitesse moyens dans les plans $\theta = 20^\circ$, 40° , 60° et 80° pour la turbine R25 et panier 100 % rempli, avec $N = 1300\text{ rpm}$.

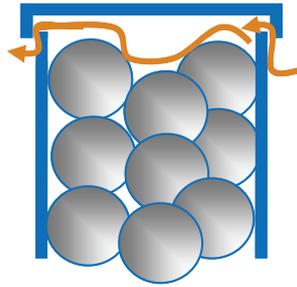


Figure 4. 25 – Schéma simplifié du phénomène du passage préférentiel du flux au-dessus du lit de particules, sous le couvercle du panier (le schéma n'est pas à l'échelle réelle).

4.4.2.2 Vitesse radiale

La Figure 4. 26 illustre les profils verticaux de vitesse radiale à la sortie du panier, en fonction de z à différentes vitesses d'agitation et pour l'angle de 20° et les deux turbines (R25 et R20), pour les configurations de réacteur avec le panier 50 % et 100 % rempli.

Comme observé pour les champs moyens de vitesse, la présence de chemins préférentiels dans le lit catalytique est mise en évidence par les maximums et minimums locaux dans les profils verticaux de vitesse radiale. La formation de ces vitesses élevées en certains points correspond à des événements ponctuels et impossibles à reproduire et prévoir. Pour éviter la formation de tels phénomènes, un lit très compacté aurait dû être étudié. À part les maximums et minimums locaux, pour toutes les configurations, la vitesse radiale adimensionalisée de sortie du panier est inférieure à celle retrouvée pour le panier 50 % rempli : pour la turbine R25 la vitesse radiale est au maximum de 0,01 (sauf le pic à 800 rpm pour le panier 100 % rempli) tandis que pour la turbine R20, les vitesses radiales adimensionalisées sont au maximum de 0,008 (sauf les deux pics à 800 rpm pour le panier 100 % rempli). Pour les deux turbines, lorsque le panier est plein, les vitesses radiales sont très faibles tout le long du lit catalytique.

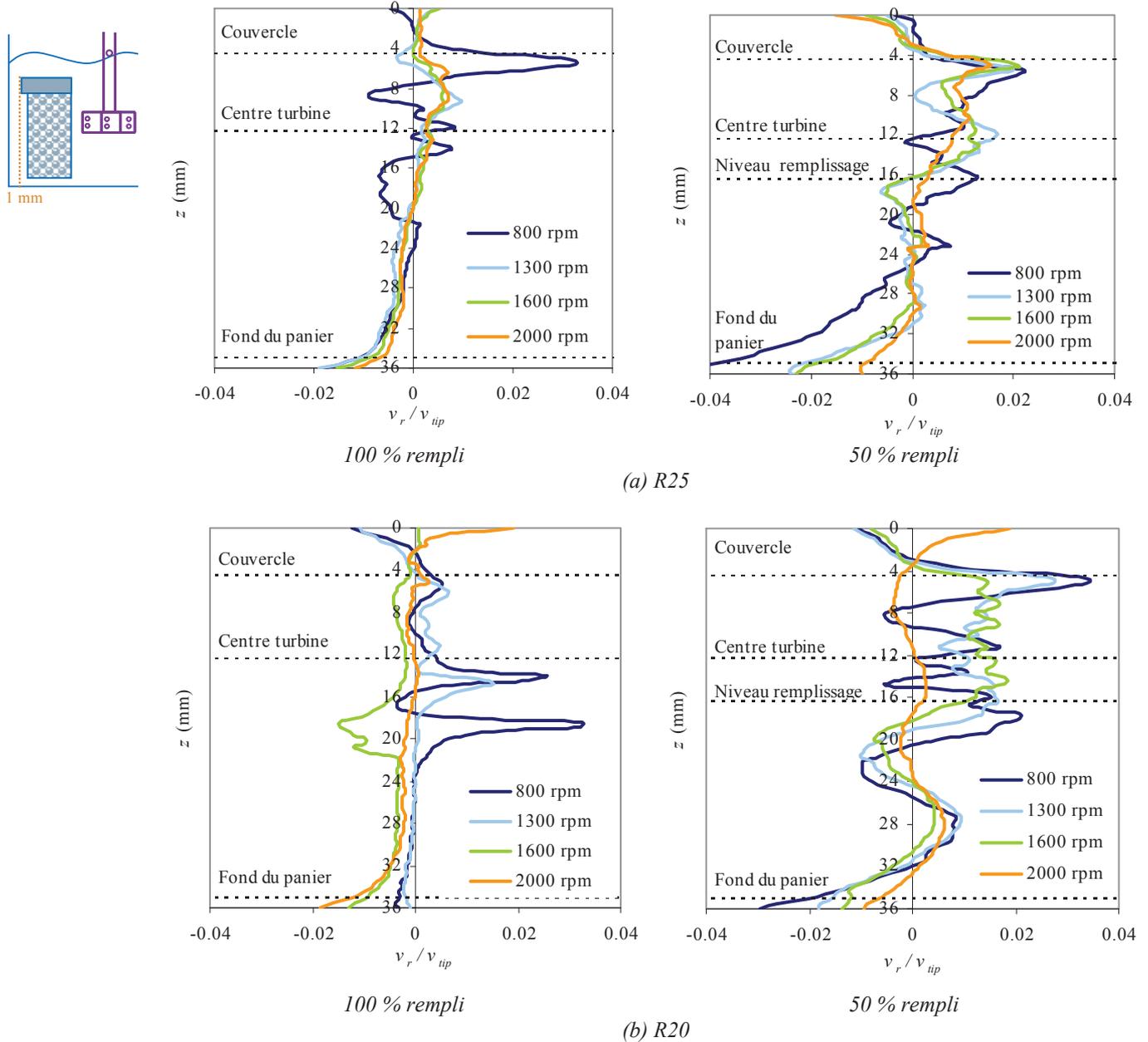


Figure 4. 26 – Comparaison des profils verticaux de vitesse radiale, v_r , adimensionnée par la vitesse en bout de pales, v_{tip} , en sortie du panier, sur une ligne à 1 mm de la paroi externe du panier, à différentes vitesses d'agitation, pour l'angle de 20° , avec : (a) réacteur équipé de la turbine R25 et le panier 50 % et 100 % rempli ; (b) réacteur équipé de la turbine R20 et le panier 50 % et 100 % rempli .

4.4.2.3 Vitesse axiale

Une comparaison des profils verticaux de vitesse axiale, v_z , en fonction de z , pour les deux turbines et pour les deux taux de remplissage est présentée sur la Figure 4. 27, pour l'angle de 20° .

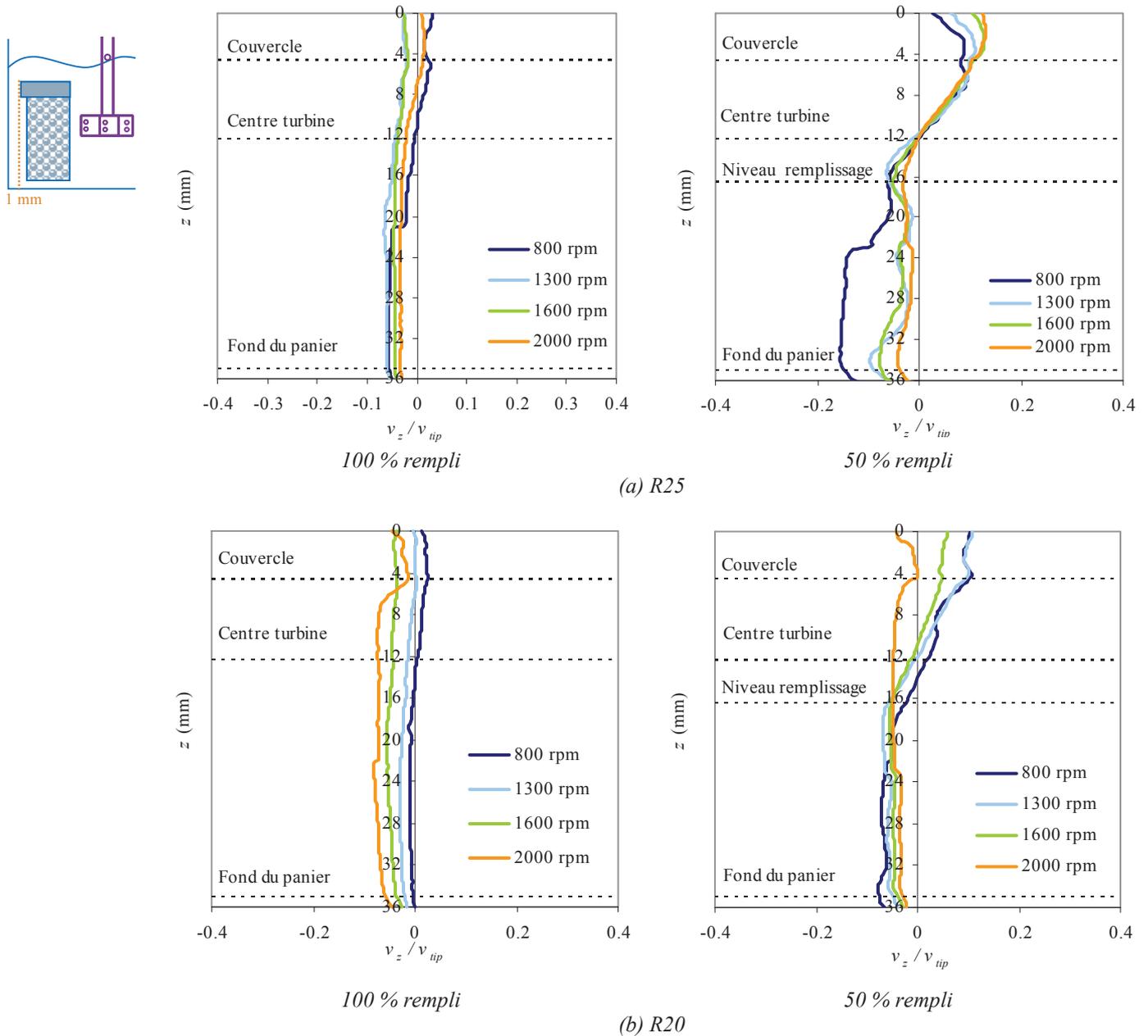


Figure 4. 27 – Comparaison des profils verticaux de vitesse axiale, v_z , adimensionalisée par la vitesse en bout de pales, v_{tip} , en sortie du panier, sur une ligne à 1 mm de la paroi externe du panier, à différentes vitesses d'agitation, pour l'angle de 20° , avec : (a) réacteur équipé de la turbine R2 et le panier 50 % et 100 % rempli ; (b) réacteur équipé de la turbine R20 et le panier 50 % et 100 % rempli .

Les profils de vitesses axiales sont différents selon le remplissage du panier. Pour le panier 100 % rempli, les flux présentent un mouvement principalement descendant tandis que pour le panier 50 % rempli il y a un partage des flux au niveau du centre de la turbine. Pour le panier à 100 % rempli, un contournement du panier a lieu. Ce profil de vitesses a été antérieurement obtenu pour la turbine R20 et panier 50 % à 2000 rpm, pour lequel un régime B_1 de contournement du panier a été défini (Figure 4. 26b – panier 50 % rempli). Il a été avancé comme explication que la colonne de bulles formée au centre du panier entraîne le liquide vers la surface libre conduisant à un débit de passage du panier très faible. Ce phénomène peut être favorisé par une perte de charge élevée dans le panier.

En moyenne, les vitesses axiales adimensionalisées en sortie du panier, remplissage de 100 %, sont du même ordre de grandeur.

4.4.3 Analyse qualitative de la dynamique des bulles

Dans le cas du panier à 100 % rempli, la vitesse critique d'agitation a été déterminée autour de 620 rpm pour la turbine R25 et autour de 870 rpm pour la turbine R20 : la vitesse critique d'agitation a donc augmenté légèrement (d'environ 5 % pour les deux turbines) avec l'augmentation du taux de remplissage du panier. Ceci semble montrer que l'augmentation de la perte de charge imposée par le panier complètement rempli en sortie de turbine conduit à la diminution de son efficacité d'aspiration (Sardeing et al. 2004a).

Comme pour les cas précédents, l'augmentation de la vitesse d'agitation conduit à l'augmentation de la concentration gazeuse dans le réacteur. Pour la turbine R20 (avec les deux types de remplissage), les bulles sont concentrées majoritairement au centre du réacteur et au-dessus du panier catalytique et très peu de bulles semblent traverser le panier même à fortes vitesses d'agitation (Figure 4. 28a). Pour la turbine R25, certaines bulles parviennent à traverser le panier (Figure 4. 28b). Mais si dans le cas 50 % rempli, la plupart des bulles suivent les courants de liquide en formant des boucles de recirculation ascendantes et descendantes, pour le cas 100 % rempli, les bulles traversent le panier majoritairement en face de l'agitateur et en-dessous du couvercle du panier. Celles qui traversent le lit catalytique coalescent dans les interstices du lit de particules : les bulles qui traversent le lit de catalyseur 100 % rempli ont des diamètres plus importants (plus de 6 mm à 2500 rpm) que les bulles qui traversent seulement la paroi perforée du panier comme dans le cas du panier à 50 % rempli (autour de 3 – 4 mm à 2500 rpm) (Figure 4. 29). À fortes vitesses d'agitation, le phénomène de coalescence de bulles lors de la traversée du panier devient prépondérant. En sortie du panier, les bulles atteignent une taille très importante et montent directement en surface en sortie du panier.

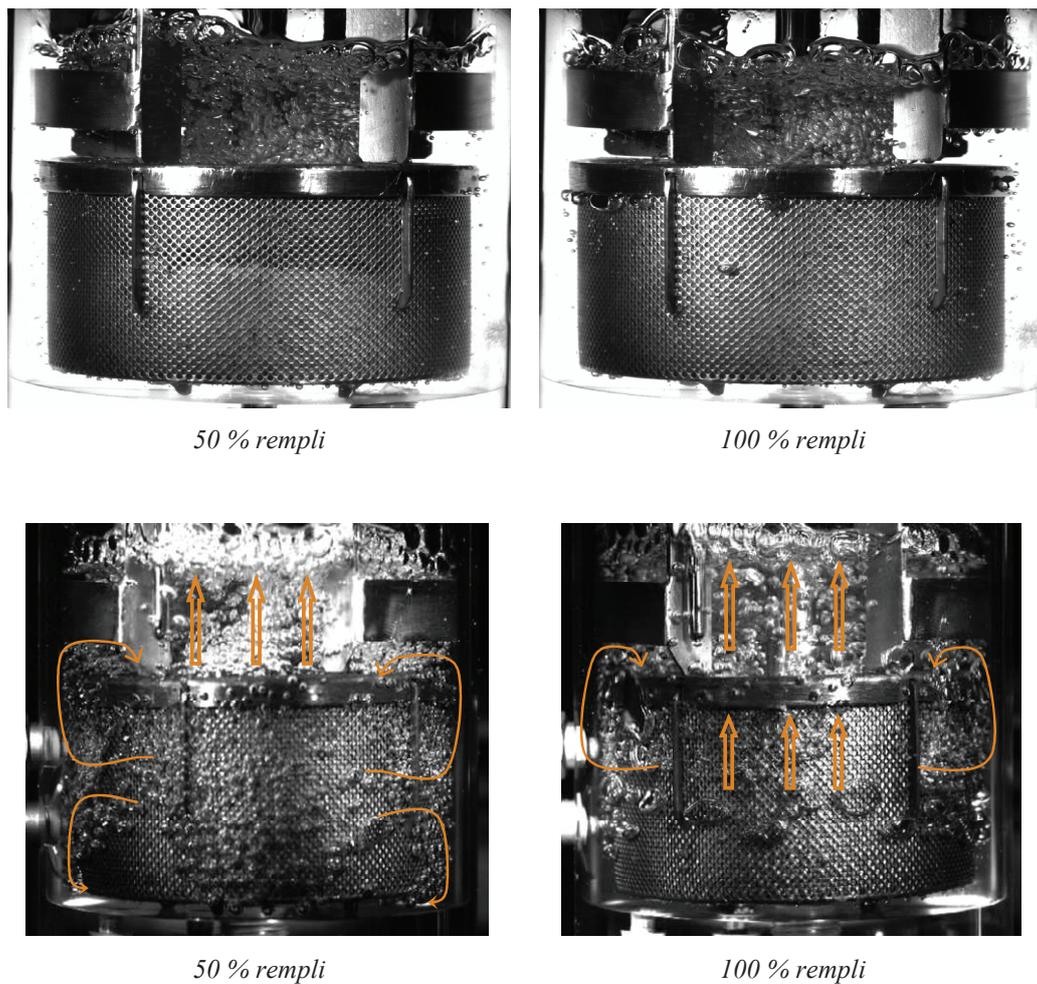


Figure 4. 28 – Image correspondant à la dynamique des bulles pour le réacteur équipé avec la turbine R25, à 2000 rpm, pour la configuration avec panier 50 % rempli (a) et 100 % rempli (b).

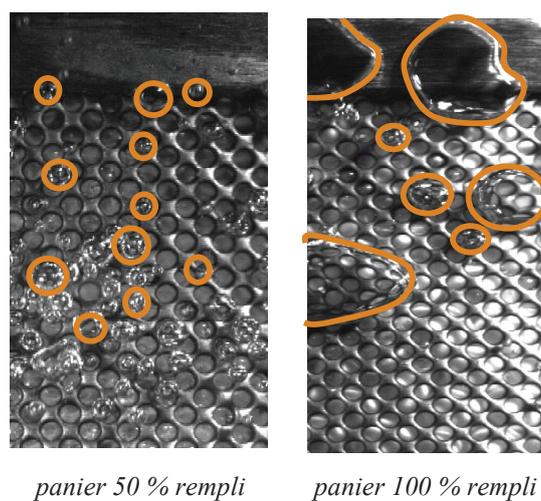


Figure 4. 29 – Exemple de taille des bulles de gaz en sortie du panier pour le réacteur équipé avec la turbine R25, pour les deux taux de remplissage (50 % et 100 % rempli), à 2500 rpm.

4.4.4 Conclusion intermédiaire

L'analyse hydrodynamique des écoulements par PIV et l'étude de la dynamique des bulles ont permis d'établir un nouveau régime d'écoulement, appelé B_2 – régime mixte de traversée et contournement du panier. Ce régime se met en place lorsque les pertes de charge imposées par le panier, associées à un courant gazeux ascendant au centre du réacteur, deviennent trop importantes. Une deuxième partie du liquide contourne le panier par l'extérieur (dans l'espace entre la paroi externe du panier et la paroi de la cuve), néanmoins, une partie du flux traverse toujours le lit de particules (Figure 4. 30). Les bulles ont une trajectoire ascendante car elles ont coalescé au centre du réacteur. Ce nouveau régime est donc mixte entre les régimes trouvés précédemment (A_2 et B_1). Il est spécifique au panier plein et il se met en place pour la turbine R25 pour des vitesses d'agitation à partir de 1300 rpm.

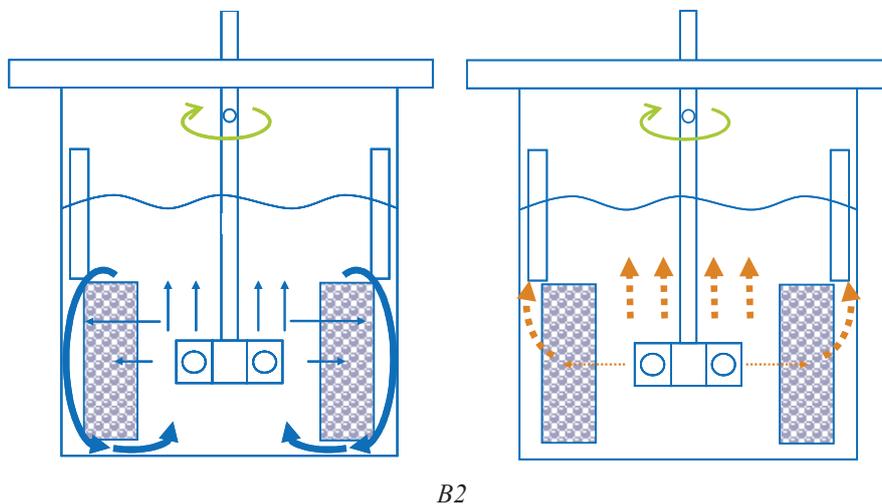


Figure 4. 30 – Nouveau régime d'écoulement identifié pour la turbine R25 et le panier 100 % rempli :
 Régime B_2 – régime mixte de traversée et contournement du panier. Bleu : écoulement liquide ;
 Orange : écoulement gaz. Flèches d'épaisseur plus importante : écoulement principal.

4.5 Cartographie de l'écoulement gaz/liquide

L'étude des configurations de l'écoulement par la technique PIV ainsi que la dynamique des bulles, a permis de définir une cartographie de l'écoulement gaz/liquide, selon le diamètre de turbine, le remplissage du panier et en fonction de la vitesse d'agitation. Quatre régimes sont observés :

- **régime de traversée du panier** (Figure 4. 31a), noté A_1 , caractérisé par la traversée du panier par les fluides (gaz et liquide) et avec présence de boucles de recirculation ascendantes et descendantes de gaz et liquide en sortie du panier caractérisent également ce régime ;
- **régime de traversée du panier et recirculation interne des fluides (turbine-paroi interne du panier)** (Figure 4. 31b), noté A_2 , caractérisé par la formation des boucles de circulation liquide dans l'espace centrale du réacteur, entre la turbine et la paroi interne du panier ainsi que à l'extérieur du panier. Les écoulements du gaz sont similaires à A_1 mais la concentration gazeuse au centre du réacteur est plus importante ;
- **régime de contournement du panier** (Figure 4. 31c), noté B_1 , caractérisé par le contournement externe du panier par le liquide, à très forte concentration gazeuse au centre du réacteur (présence d'une colonne de bulles de gaz) et un mouvement essentiellement ascendant des fluides au centre du réacteur ;
- **régime mixte de traversée et contournement externe du panier** (Figure 4. 31d), noté B_2 , caractérisé par un passage des flux à travers le panier ainsi qu'un mouvement de contournement externe du panier. Dans ce régime le gaz traverse le panier dans la région de la turbine et au-dessus de celle-ci. Les bulles coalescent lors de la traversée du panier.

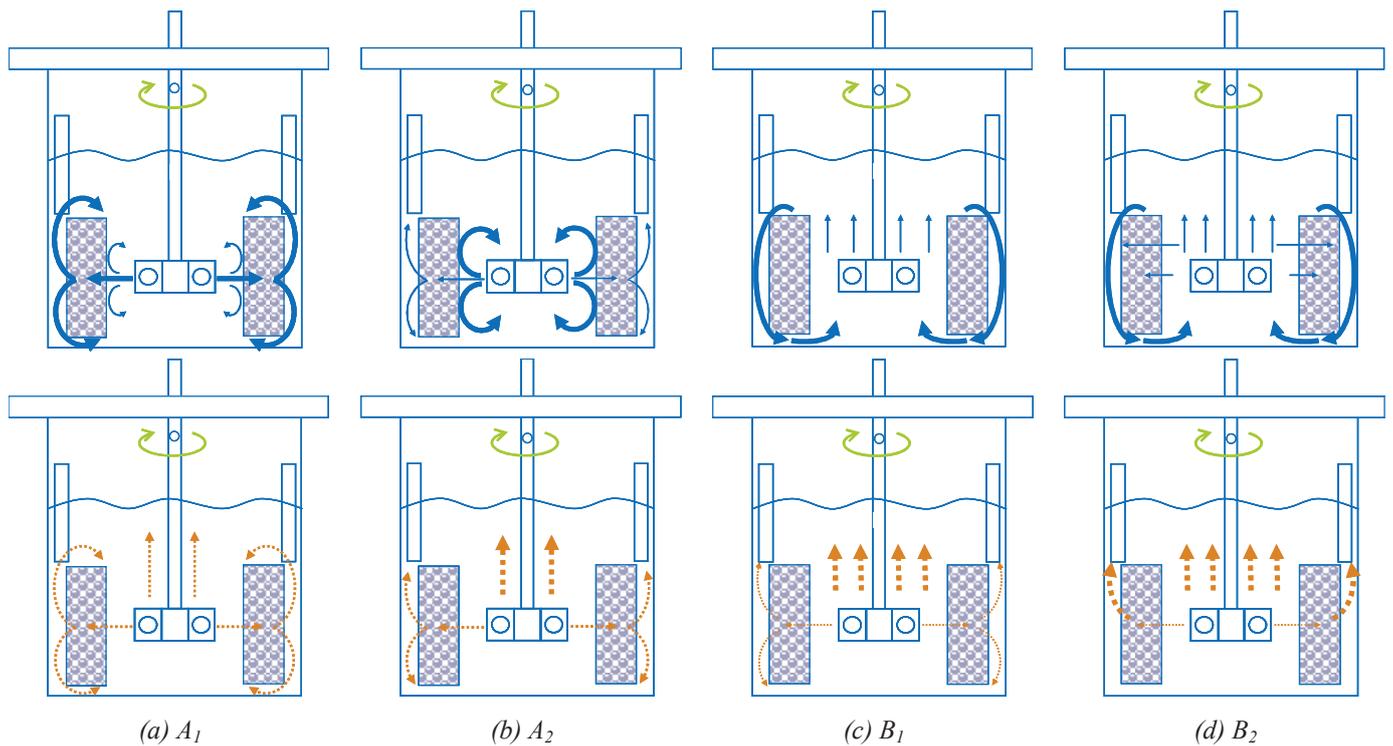


Figure 4. 31 – Cartographie des écoulements selon le diamètre de la turbine et le taux de remplissage du panier, à différentes vitesses d'agitation : (a) Régime A_1 – traversée du panier ; (b) Régime A_2 – traversée du panier et recirculation interne (turbine-paroi interne du panier) des fluides ; (c) Régime B_1 – contournement du panier ; (d) Régime B_2 – mixte de traversée du panier et recirculation externe. Bleu : écoulement liquide ; Orange : écoulement gaz. Flèches d'épaisseur plus importante : écoulement principal.

Les différents régimes d'écoulement identifiés, pour les différentes configurations étudiées, selon la vitesse d'agitation, sont résumés sur le Tableau 4. 1.

Tableau 4. 1 – Cartographie de l'écoulement identifié, à différentes vitesses d'agitation, pour les différentes configurations de réacteur agité à panier catalytique étudiées.

	N (rpm)	800	1300	1600	2000
panier 50 % rempli	R25	A_1	A_1	A_1 / A_2	A_2
	R20	A_1	A_1	A_2	B_1
panier 100 % rempli	R25	A_2	A_2/B_2	A_2/B_2	A_2/B_2
	R20	A_2	A_2	B_1	B_1

4.6 Profils de vitesse d'entrée et sortie du panier en absence de gaz

L'étude de champs de vitesse au centre du réacteur et en sortie du panier catalytique a permis d'accéder à la vitesse au centre du réacteur et de tracer ainsi les profils des vitesses radiale et tangentielle en entrée et sortie du panier catalytique. Dans ce manuscrit, seul le cas sans gaz sera présenté. Comme il a été discuté antérieurement, l'analyse quantitative des expériences avec gaz est difficile. En présence de gaz, les particules de traceur ne sont pas toujours identifiées à cause des phénomènes de réflexion et réfraction de la lumière due aux bulles. Ainsi, il a été décidé de ne présenter que l'analyse quantitative des profils de vitesse en absence de gaz. Cette étude reste intéressante car elle permet d'estimer l'ordre de grandeur des vitesses radiale et tangentielle dans le panier catalytique. Ces vitesses pourront ensuite être comparées à celles déterminées à partir des coefficients de transfert matière liquide/solide (Chapitre 5).

4.6.1 Comparaison des profils de vitesse radiale entrée / sortie

Les champs moyens de vitesse radiale pour les différentes turbines et taux de remplissage du panier, à différentes vitesses d'agitation en fonction du rapport entre la coordonnée radiale r et le rayon de la turbine R , r/R , sont représentés sur la Figure 4. 32. Les courbes présentées correspondent à des moyennes azimutales : pour les profils au centre du réacteur entre les pales et l'entrée du panier la moyenne a été réalisée sur 180° ; pour le profil à la sortie la moyenne a été réalisée à partir des données des différents angles analysés (0° , 20° , 40° , 60° et 80°).

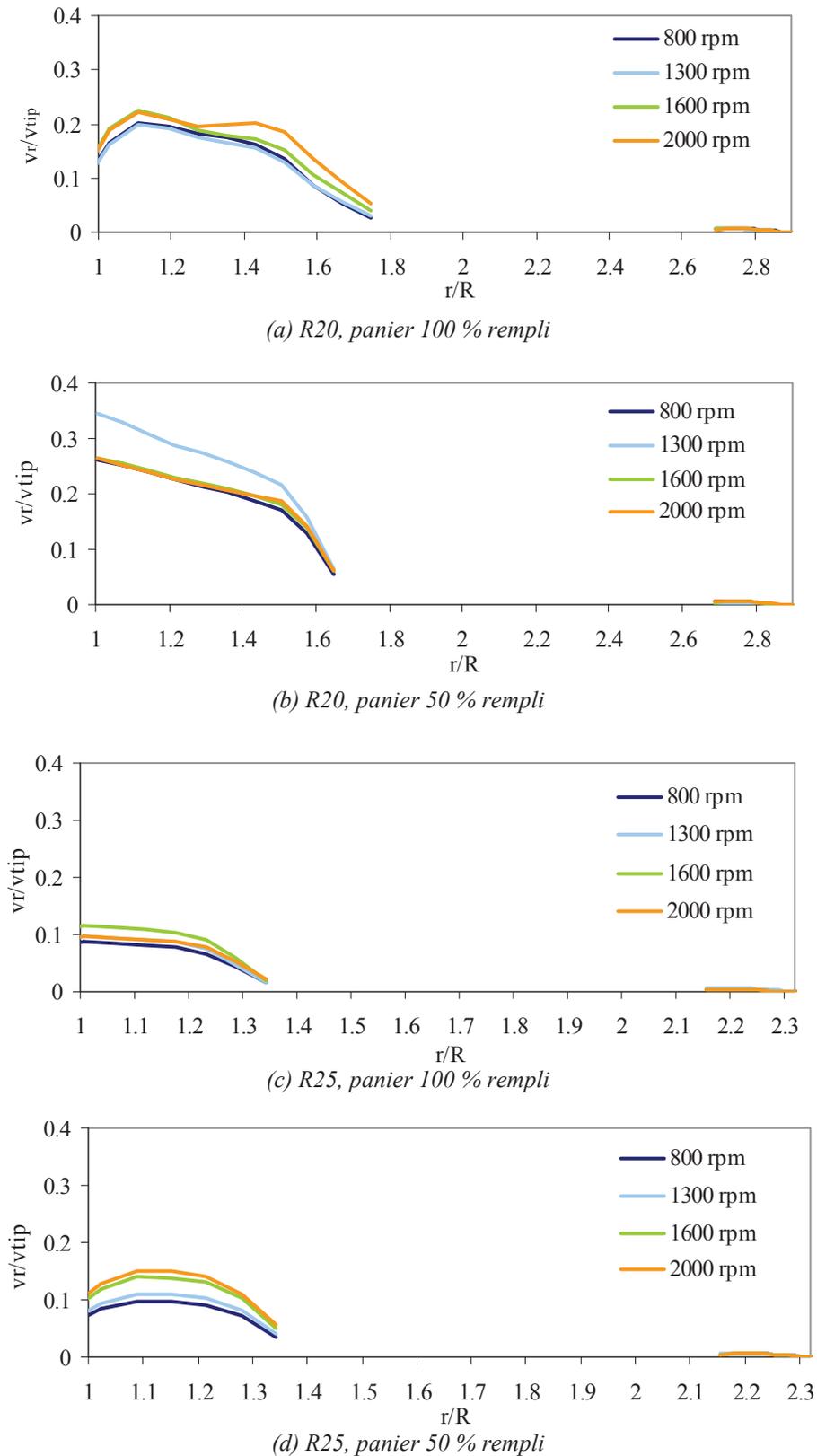


Figure 4. 32 – Profils de vitesse radiale adimensionnée en entrée et sortie du panier catalytique, en absence de gaz pour les différentes configurations de réacteur : a) turbine R20 et panier 100 % rempli ; b) turbine R20 et panier 50 % rempli ; c) turbine R25 et panier 100 % rempli ; d) turbine R25 et panier 50 % rempli.

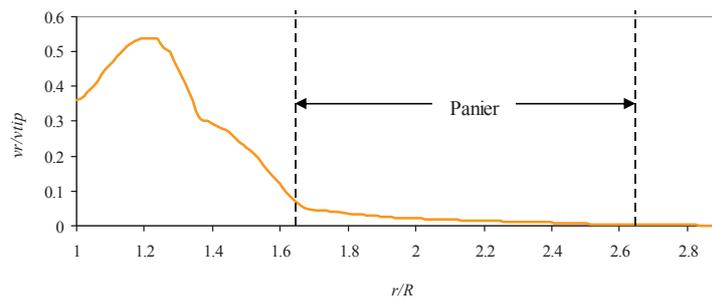
Comme attendu, pour chaque configuration, les vitesses radiales adimensionalisées sont similaires. Pour certaines configurations, R20 panier 100 % rempli et R25 panier 50 % rempli, le profil de vitesse entre les pales et l'entrée du panier est en forme de cloche : en augmentant la distance des pales, la vitesse augmente pour atteindre une valeur maximale, suivie d'une diminution. Ce comportement est dû à la proximité de l'agitateur. En bout de pales la vitesse est principalement tangentielle. Avec la distance aux pales de l'agitateur la composante radiale devient plus importante. Ensuite, la diminution de la vitesse jusqu'à l'entrée du panier est due à l'expansion de l'aire de circulation des fluides : pour le même débit de liquide, la vitesse de circulation diminue avec le rayon.

Également, la Figure 4. 32 montre que les profils de vitesse radiale sont semblables pour les quatre configurations de réacteur :

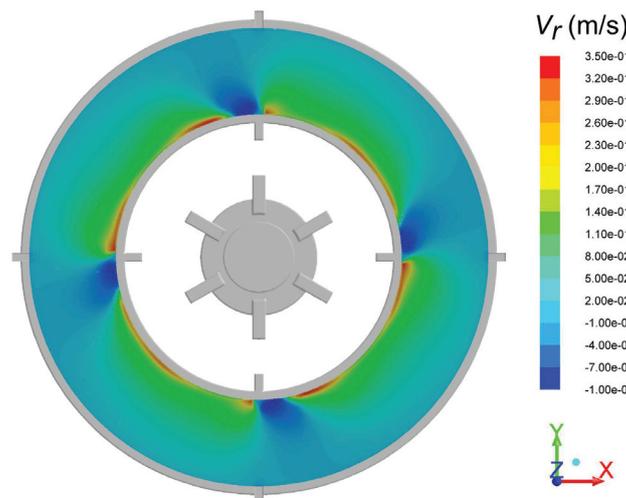
- la vitesse radiale est maximale à proximité du bout de pale, diminuant d'un facteur 3 entre la pale de la turbine et l'entrée du panier ;
- la vitesse radiale en sortie du panier est environ un ordre de grandeur inférieure aux vitesses en entrée du panier (vitesses de l'ordre de 10^{-2} m/s en entrée et 10^{-3} m/s en sortie).

L'écart des vitesses radiales entre l'entrée et la sortie est très important (un ordre de grandeur). L'écoulement radial à travers le panier et l'expansion de l'aire de circulation des fluides en raison de sa forme cylindrique explique une diminution de la vitesse radiale en sortie du panier proportionnelle au rapport entre les diamètres externe et interne du panier, $d_{pe}/d_{pi} = 1,6$. Une diminution de la vitesse radiale en sortie du panier plus importante que 1,6 doit être provoquée par un autre phénomène. Pour essayer de comprendre l'origine de la différence de vitesses, des calculs CFD ont été réalisés au sein de l'IFPEN dans le cadre d'un Post-doc sur la simulation de réacteurs à panier (résultats non publiés de Fonte et al. 2013). Un réacteur à panier similaire à celui utilisé pour les mesures PIV (MT₂) a été simulé par Fluent dans les mêmes conditions que l'étude. L'étude CFD confirme qu'en sortie du panier les vitesses radiales sont très faibles et une diminution d'un ordre de grandeur entre l'entrée et la sortie a bien lieu (Figure 4. 33). L'hypothèse avancée pour expliquer la différence de vitesses radiales entre l'entrée et la sortie du panier est liée à la nature tridimensionnelle de l'écoulement établi par la turbine. En effet, la pression en sortie du panier, proche des parois de la cuve doit être plus importante que la pression en haut et en bas du panier. Normalement, pour un lit poreux traversé par du liquide, c'est dans la direction radiale que la résistance doit être plus faible car la distance parcourue par le fluide est plus courte. Dans le cas étudié, à cause de l'action de la turbine, le gradient de pression provoque la déviation axiale du fluide dans le panier. La perte de charge doit être moins importante dans la direction axiale que dans la direction radiale même si la distance à parcourir par le liquide dans le milieu poreux est

plus importante. Ce comportement a aussi été confirmé par les études CFD. La Figure 4. 34 montre une dispersion axiale et tangentielle du jet de fluide pompé par la turbine dans le milieu poreux. Ce résultat montre que le type de turbine choisi, sa position et la distance entre le panier et les parois de la cuve contrôlent la circulation au sein du milieu poreux. Ces paramètres doivent être optimisés de manière à diminuer le gradient de pression et favoriser un écoulement principalement radial au travers du milieu poreux. Des pistes d'optimisation concernent l'augmentation de la hauteur des pales de la turbine et une augmentation de la distance entre la paroi externe du panier et la paroi de la cuve. Une ouverture de maille du panier plus importante conduira aussi à une réduction de la perte de charge.



(a)



(b)

Figure 4. 33 – Profil de vitesse radiale adimensionalisée en entrée et sortie du panier catalytique simulé par CFD, en absence de gaz, turbine R20, panier 100% rempli et à 2000 rpm ($z = 12,4$ mm, dans le plan de la turbine). (a) Profil de vitesse radiale ; (b) Contour de vitesse radiale.

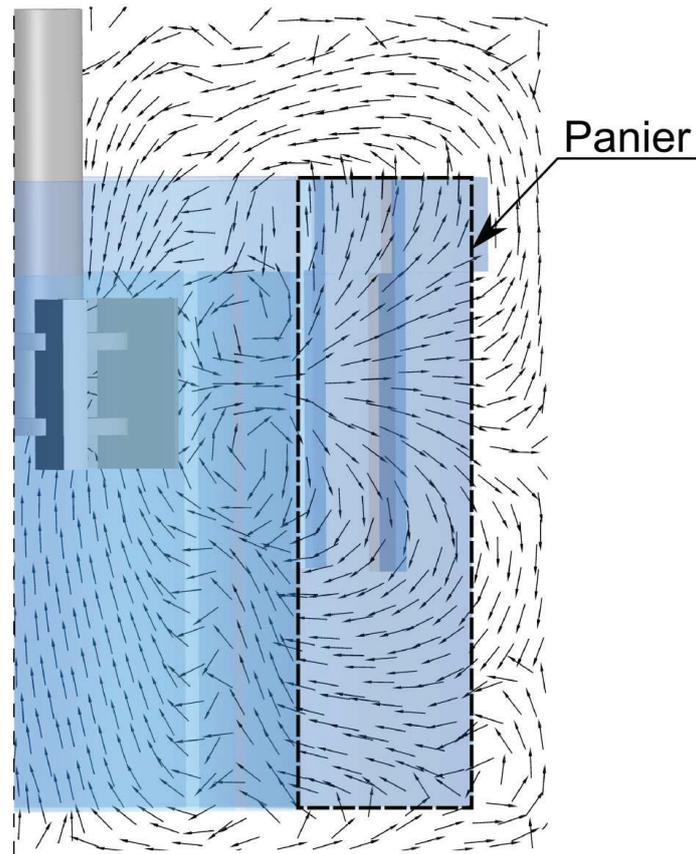
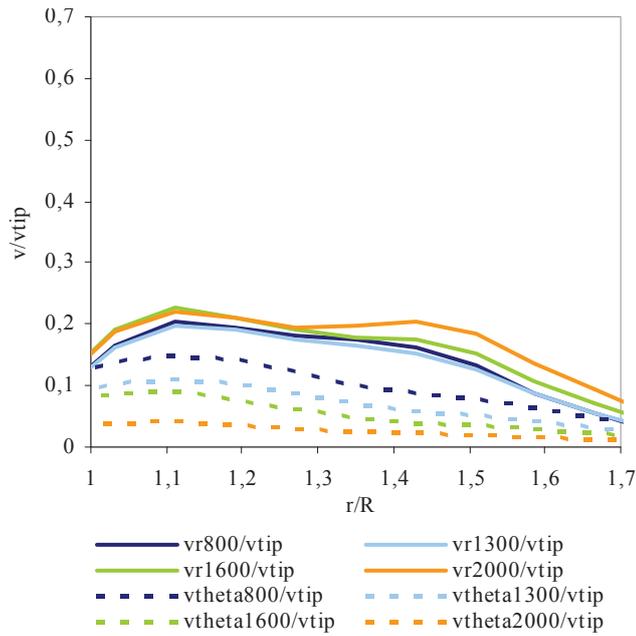


Figure 4. 34 – Champs de vecteurs vitesse normalisés projetés sur le plan de l'angle à 40° simulé par CFD en absence de gaz, turbine R20, panier 100 % rempli et à 2000 rpm

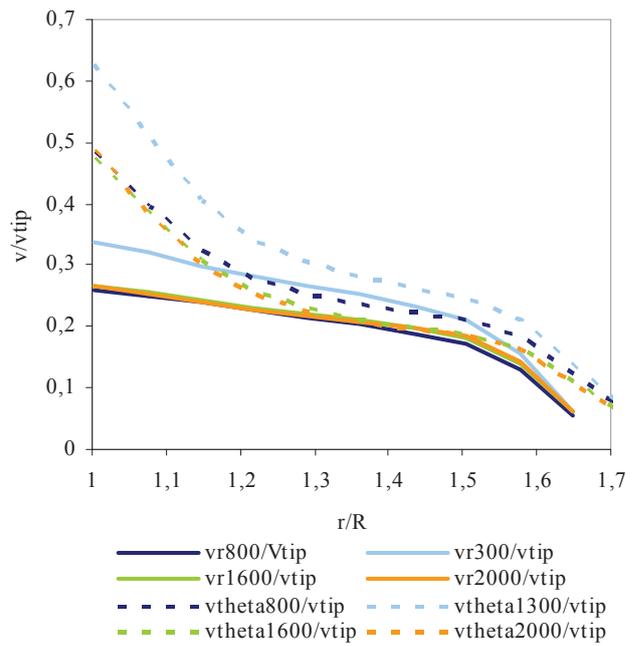
4.6.2 Profils de vitesse radiale et tangentielle en entrée

Une comparaison a été réalisée entre les vitesses radiales et tangentielles au centre du réacteur, entre le bout des pales et l'entrée du panier (Figure 4. 35).

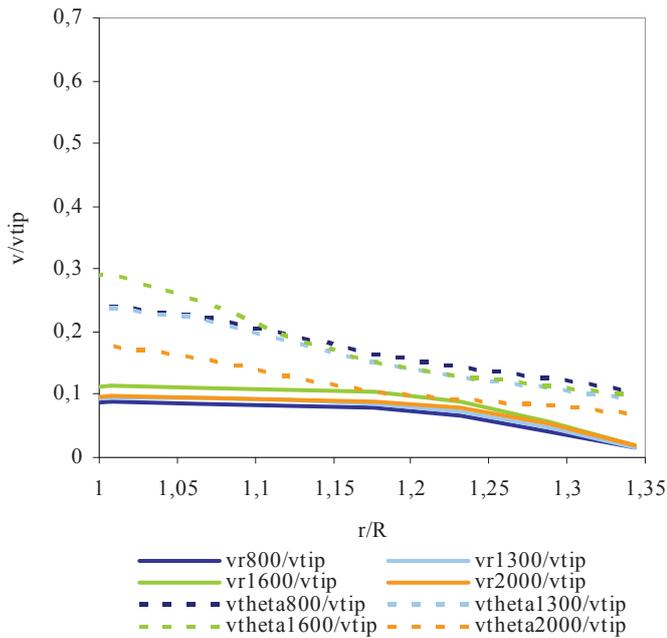
Pour la turbine R20, l'augmentation du taux de remplissage du panier semble conduire à une diminution de la vitesse radiale, expliquée par l'augmentation de la perte de charge dans le panier. Pour la turbine R25 cet effet est moins visible. Pour la turbine R20, les vitesses tangentielles sont soit du même ordre de grandeur soit inférieures aux vitesses radiales. Pour la turbine R25, les composantes tangentielles de vitesse semblent plus importantes que les composantes radiales. Ceci est probablement dû à une plus grande proximité entre la turbine et la paroi interne du panier qui conduit à un mouvement principalement rotationnel du liquide. Pour la turbine R25, le remplissage semble conduire à une diminution de la vitesse tangentielle. Ceci semble indiquer que comme la turbine R25 est très proche du panier, une composante axiale peut être plus importante : le fluide qui est pompé par la turbine, en arrivant à l'entrée du panier est orienté dans une direction axiale. Les contributions radiale et tangentielle de la vitesse sont également importantes pour le transport de matière.



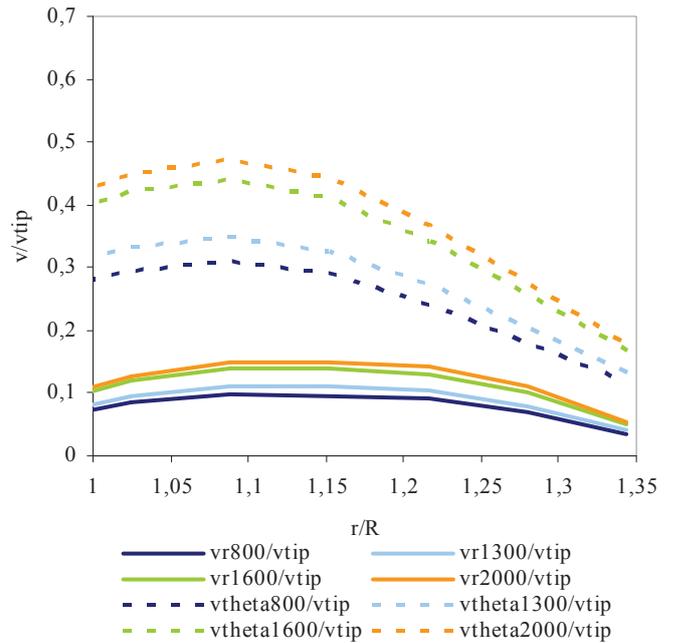
(a) R20, panier 100 % rempli



(b) R20, panier 50 % rempli



(c) R25, panier 100 % rempli

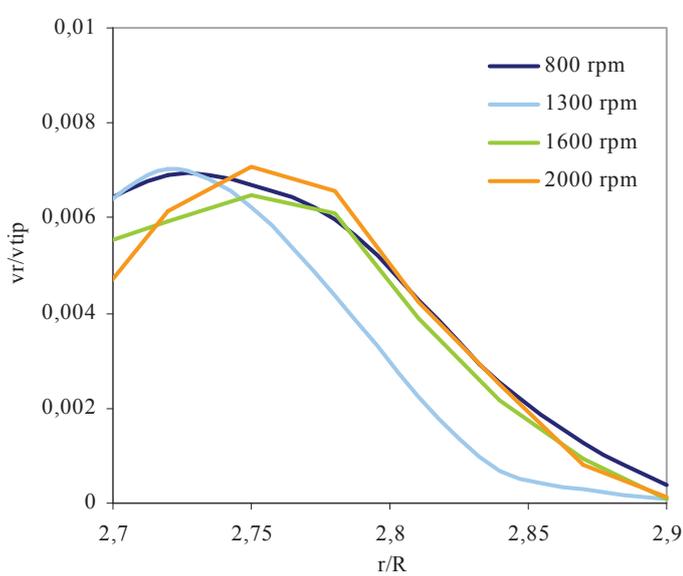


(d) R25, panier 50 % rempli

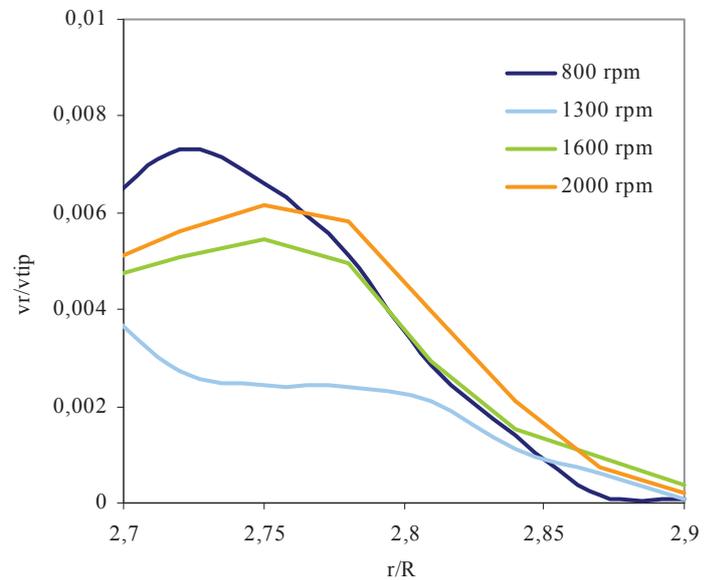
Figure 4. 35 – Détail des profils horizontaux de vitesse radiale tangentielle, adimensionnalisées par la vitesse en bout de pales, en face du mobile d'agitation, à différentes vitesses d'agitation, pour les différentes configurations de réacteur.

4.6.3 Profils de vitesse radiale en sortie

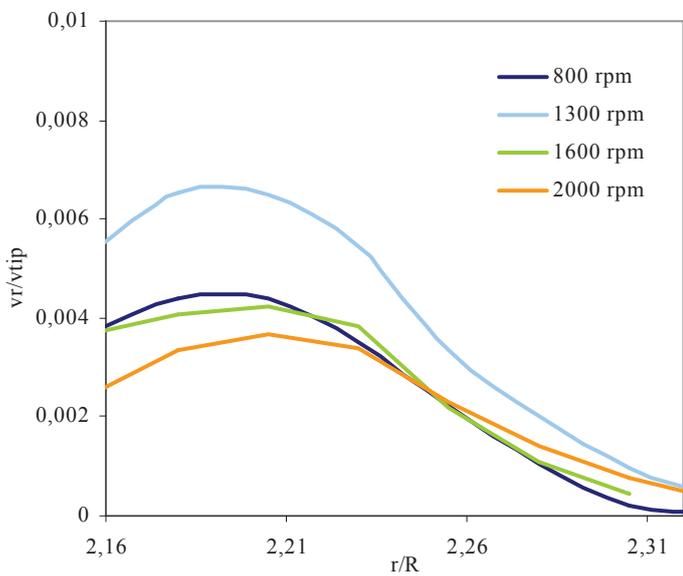
La Figure 4. 36 montre en détail le profil radial de vitesse en sortie du panier pour les différentes configurations.



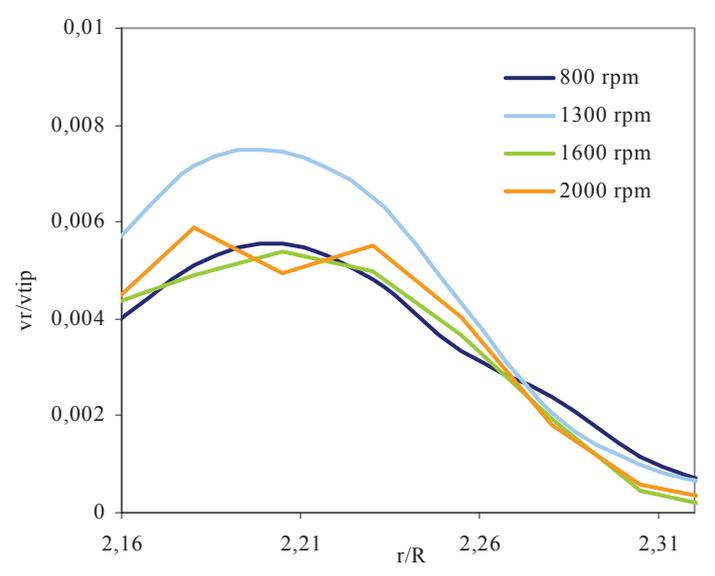
(a) R20, panier 100 % rempli



(b) R20, panier 50 % rempli



(c) R25, panier 100 % rempli



(d) R25, panier 50 % rempli

Figure 4. 36 – Détail du profil de vitesse radiale en sortie du panier, adimensionnée par la vitesse en bout de pales, en face du mobile d'agitation, à différentes vitesses d'agitation, pour les différentes configurations de réacteur à panier.

Les profils sont représentés à partir d'1 mm de la paroi de grille du panier en raison des réflexions du laser sur la grille qui perturbent fortement les mesures. La vitesse radiale doit être maximale en sortie du panier, avec une décroissance quasi-linéaire jusqu'à la paroi de la cuve. Or, un profil en cloche a de nouveau lieu dans la zone proche de la sortie du panier et les vitesses maximales ne sont pas toujours celles en sortie. Ceci peut être expliqué par la proximité de la grille qui induit des phénomènes de réflexion importants responsables d'une incertitude expérimentale plus importante dans cette région. À partir d'une certaine distance au panier (2,75 pour la turbine R20 et 2,21 pour la turbine R25) les vitesses radiales adimensionalisées sont quasi les mêmes pour les différentes vitesses d'agitation.

4.6.4 Estimation de vitesse d'entrée et sortie du panier

Sur le Tableau 4. 2, sont reportées les vitesses non adimensionalisées pour les différents cas étudiés : la vitesse radiale d'entrée dans la panier, $v_{r,entrée}$, la vitesse tangentielle d'entrée dans le panier, $v_{\theta,entré}$, et la vitesse radiale de sortie du panier, $v_{r,sortie}$.

Tout d'abord, il est intéressant de remarquer que pour les deux turbines, indépendamment de leur diamètre, en absence de gaz et à iso-remplissage, les vitesses radiales de liquide à l'entrée et en sortie du panier sont du même ordre de grandeur :

- pour le panier 100 % rempli et la turbine R20 les valeurs de vitesse radiale en entrée du panier sont comprises entre 2 et 11 cm/s et entre 0,5 et 0,9 cm/s en sortie. Pour la turbine R25 les vitesses radiales d'entrée sont comprises entre 1,5 et 5 cm/s et entre 0,4 et 0,9 cm/s en sortie ;
- pour le panier 50 % rempli et turbine R20 les vitesses en entrée du panier sont comprises entre 5 et 12 cm/s et les vitesses en sortie comprises entre 0,5 et 1 cm/s. Pour la turbine R25 les vitesses radiales d'entrée sont comprises entre 4 et 14 cm/s et entre 0,4 et 1 cm/s en sortie.

Le Tableau 4. 2 montre également que le taux de remplissage du panier a peu d'impact sur les vitesses mesurées, celles-ci étant légèrement supérieures dans le cas du panier 50% rempli. Ces résultats laissent donc supposer que les vitesses radiales de liquide qui traversent le panier seront similaires pour toutes les configurations de réacteurs étudiées.

Le fait le plus marquant concernant le profil de vitesses radiales est la forte différence entre les vitesses d'entrée et sortie du panier qui peut atteindre un ordre de grandeur. Des calculs CFD (résultats non publiés de Fonte et al. 2013), confirment ce comportement. Comme discuté dans le paragraphe 4.6.1, l'hypothèse avancée pour expliquer les faibles vitesses en sortie du panier était que deux effets avaient lieu en simultanée. L'augmentation de 1,6 fois de

l'aire d'écoulement du liquide traversant le panier annulaire n'est qu'en partie responsable de cette diminution de la vitesse radiale. La dispersion dans les directions axiale et tangentielle des vitesses du fluide dans le milieu poreux est probablement responsable principalement de la diminution de la vitesse radiale en sortie de panier.

Les vitesses tangentielles en entrée de panier augmentent lorsque le diamètre de la turbine augmente :

- pour le panier 100 % rempli, les vitesses tangentielles mesurées avec la turbine R25 sont d'un facteur 5 à 8 supérieures à celles estimées pour la turbine R20 ;
- pour le panier 50 % rempli, les vitesses tangentielles sont environ 2 fois plus importantes avec la turbine R25 qu'avec la turbine R20.

Ces différentes vitesses ont été utilisées dans le chapitre 5 pour le calcul des coefficients de transfert de matière liquide/solide, k_s .

Tableau 4. 2 – Vitesses radiale et tangentielle d'entrée dans le panier et vitesse radiale de sortie du panier catalytique (cm/s), pour les différentes configurations de réacteur et à différentes vitesses d'agitation.

Configuration	N (rpm)	$v_{r,entrée}$ (cm/s)	$v_{\theta,entrée}$ (cm/s)	$v_{r,sortie}$ (cm/s)
R20, 100 % rempli	800	2,2	4,1	0,5
	1300	4,1	5,6	0,8
	1600	6,7	4,0	0,9
	2000	11,0	2,6	0,8
R20, 50 % rempli	800	4,7	10,5	0,5
	1300	8,6	19,0	0,6
	1600	10,4	18,9	0,8
	2000	12,6	22,8	1,0
R25, 100 % rempli	800	1,5	13,4	0,4
	1300	2,6	23,6	0,9
	1600	4,1	21,6	0,8
	2000	5,4	44,0	0,6
R25, 50 % rempli	800	3,7	12,3	0,4
	1300	6,8	22,5	0,9
	1600	10,5	35,2	1,2
	2000	14,4	46,8	1,3

4.7 Caractérisation du mélange

4.7.1 Méthode de calcul du temps de mélange par colorimétrie

L'étude des temps de mélange par colorimétrie comporte deux étapes :

- une première phase expérimentale, d'enregistrement des écoulements du traceur coloré au cours du temps ;
- une deuxième phase qui correspond au calcul des temps de mélange par traitement numérique des images obtenues.

4.7.1.1 Définition du t_0

Pour une configuration de réacteur donnée, la valeur du t_0 est obtenue en analysant les courbes de concentration de toutes les zones. L'instant t_0 a été défini comme étant l'instant qui précède le premier saut de concentration des courbes C_i . Une analyse de sensibilité au choix du t_0 a été réalisée, l'erreur associée étant de 5 %.

4.7.1.2 Durée de l'injection

Les temps de mélange mesurés ne sont significatifs que s'ils sont supérieurs à la durée d'injection du traceur. La durée d'injection du traceur a été déterminée par suivi de l'injection dans le réacteur sans panier, en utilisant l'appareil photo Sony NEX5 avec une vitesse d'acquisition de 50 images/s. Les essais ont été menés à faible vitesse d'agitation (800 rpm) afin que les mesures ne soient pas être trop gênées par la présence de gaz. La fin de l'injection est déterminée en moins de 0,04 s. Par conséquent, seuls les temps de mélange supérieurs à 0,04 s sont significatifs et sont pris en compte (voir annexe C).

4.7.1.3 Traitement numérique de données pour le calcul du temps de mélange

La vidéo du mélange du colorant au sein du liquide, obtenue lors de l'essai a été convertie en série d'images à raison de 25 images/sec par le logiciel *VirtualDub* (version 1.9.11). Les mesures du temps de mélange ont ensuite été réalisées à l'aide du logiciel *Halcon HDevelop* qui contient une vaste bibliothèque d'opérateurs de traitement d'image. Une routine a été développée afin de déterminer les temps de mélange dans différents zones d'intérêt du réacteur en mesurant les changements de l'intensité de pixels. Les zones proches et de comportement a priori similaires ont été ensuite regroupées en 4 régions afin d'aider à la compréhension des écoulements dans le réacteur équipé du panier (Figure 4. 37) :

- Région A : proche de la surface libre de liquide ;
- Région B : au-dessus du panier ;
- Région C : espace paroi externe du panier-paroi de la cuve ;
- Région D : en-dessous du panier ;

Les temps de mélange des différentes régions (A, B, C et D) ont été obtenus par moyenne des temps de mélange des zones qui constituent une région.

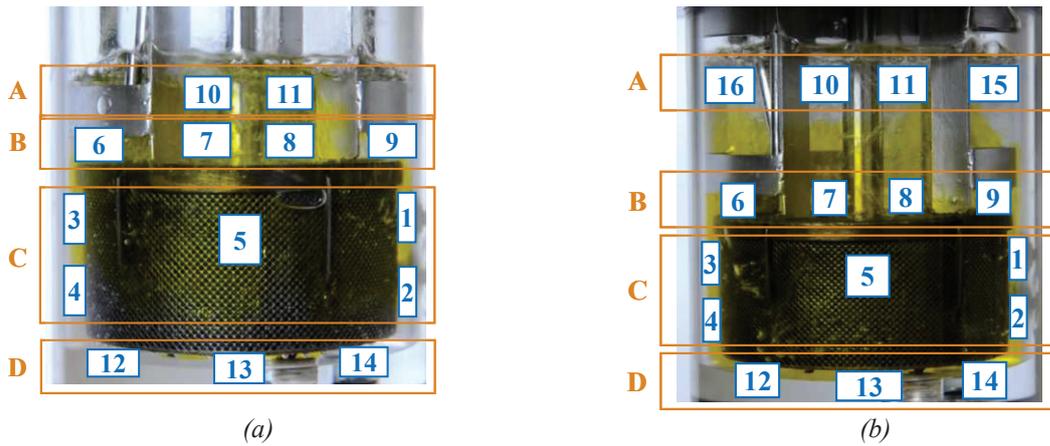


Figure 4. 37 – Zones (1 – 16) et régions d'intérêt (A, B, C, D) définies pour différentes configurations du réacteur :a) cuve avec panier catalytique et une hauteur de liquide de 50 mm ; b) cuve avec panier catalytique et une hauteur de liquide de 75 ou 90 mm.

Lors d'un essai, des valeurs moyennes d'intensité de pixels (C_i , intensité par pixel) sont mesurées pour chaque zone d'intérêt aux cours des images (et conséquemment au cours du temps). Les concentrations moyennes de chaque zone i sont ensuite adimensionalisées par rapport à la valeur initiale de l'intensité de pixels, C_0 , et à la valeur finale d'intensité de pixels, C_∞ , en chaque zone. Ainsi, des valeurs de concentration relative d'intensité de pixels, $C_{relative}$, sont calculées d'après l'équation 4. 25.

$$C_{relative} = \frac{C_i - C_0}{C_\infty - C_0} \quad 4. 25$$

Le temps de mélange dans chaque zone (défini comme de temps de mélange local) correspond à l'instant à partir duquel une homogénéisation de l'intensité de pixels à 95 % de l'intensité totale a lieu. Cela signifie que le mélange est atteint lorsque la courbe de concentrations relatives $C_{relative}$ reste dans des valeurs comprises entre 0,95 ou 1,05. Après avoir calculé un temps de mélange par zones, un temps de mélange global du réacteur a été défini comme étant le plus élevé des temps de mélanges locaux.

4.7.1.4 Évaluation de l'incertitude expérimentale

Pour les différents temps de mélange mesurés, les écarts-type relatifs de chaque mesure, s , ont été déterminés par la formule de l'étendue, appliquée dans le cas d'un petit nombre de mesures ($n < 5$), selon l'équation 4. 26.

$$s = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{Q} \quad 4. 26$$

Où x_{\max} correspond à la valeur maximale de la mesure, x_{\min} à la valeur minimale de la mesure et avec la constante Q choisie dans le Tableau 4. 3, selon le nombre de mesures, n .

Tableau 4. 3 – Valeurs de Q à choisir pour le calcul de l'écart-type, selon le nombre de mesures, n .

n	Q
2	1,13
3	1,70
4	2,10
5	2,33

Dans le présent travail, la valeur maximale de l'incertitude mesurée est de 16 % obtenue pour un échantillon de trois mesures. Cette valeur a été appliquée à toutes les mesures de temps de mélange.

4.7.2 Temps de mélange globaux

4.7.2.1 Effet de l'introduction du panier sur le mélange

L'impact de la présence du panier sur la qualité du mélange a été calculé en comparant les résultats obtenus pour le réacteur sans panier et pour le réacteur équipé du panier 100 % rempli, pour les turbines R20 et R25, en fonction de la vitesse d'agitation (Figure 4. 38a) et du nombre de Reynolds de la turbine (Figure 4. 38b). Le nombre de Reynolds a été défini par l'équation 4. 27.

$$\text{Re} = \frac{N d_t^2 \rho_L}{\mu_L} \quad 4. 27$$

Avec N étant la vitesse d'agitation (Hz), d_t le diamètre de la turbine (m), ρ_L la densité du liquide (kg/m^3) et μ_L la viscosité du liquide (Pa.s).

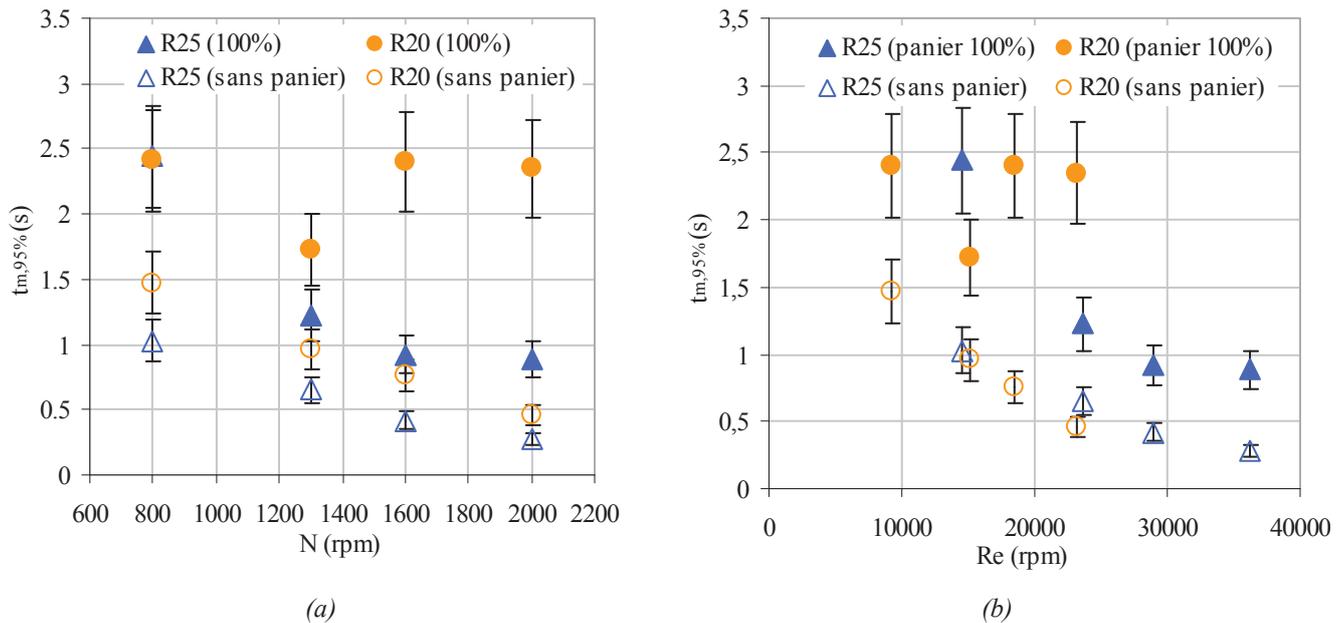


Figure 4. 38 – Temps de mélange globaux dans le réacteur, à 95 % d'homogénéisation, sans panier et avec panier catalytique 100 % rempli, pour les turbines R20 et R25, à différentes vitesses d'agitation, pour une hauteur de liquide de 50 mm : a) en fonction de la vitesse d'agitation ; b) en fonction du nombre de Reynolds.

Pour le réacteur sans panier, les temps de mélange sont très faibles, de l'ordre de la seconde. La présence du panier conduit à une augmentation importante des temps de mélange : d'un facteur 2 à 3 pour la turbine R25 et 2 à 5 pour la turbine R20, pour les différentes vitesses d'agitation et nombre de Reynolds (Figure 4. 38a). Ceci semble indiquer que les temps de mélange sont influencés par la configuration du réacteur et pas seulement par les conditions hydrodynamiques du système (nombre de Re). Ceci est probablement dû à une résistance importante à la circulation des fluides dans le panier. Malgré cette augmentation, les temps de mélange restent faibles, en étant au maximum de 2 à 3 secondes.

Les résultats des temps de mélange obtenus pour les configurations de réacteur avec et sans panier catalytique, pour les turbines R20 et R25, ont été comparés à la corrélation de Cooke et Middleton (équation 4. 28).

$$t_{m,95\%} N_{pg}^{1/3} N \left(\frac{d_t}{d_R} \right)^{2.4} \left(\frac{d_R}{h_L} \right)^{2.4} = 3.3 \quad 4. 28$$

$t_{m,95\%}$ étant le temps de mélange à 95 % d'homogénéisation (s), N_{pg} le nombre de puissance de la turbine en présence de gaz, N la vitesse d'agitation (s^{-1}), d_t et d_R les diamètres de la turbine et du réacteur (m), respectivement, h_L la hauteur de liquide (m) et Re le nombre de Reynolds relatif à la turbine.

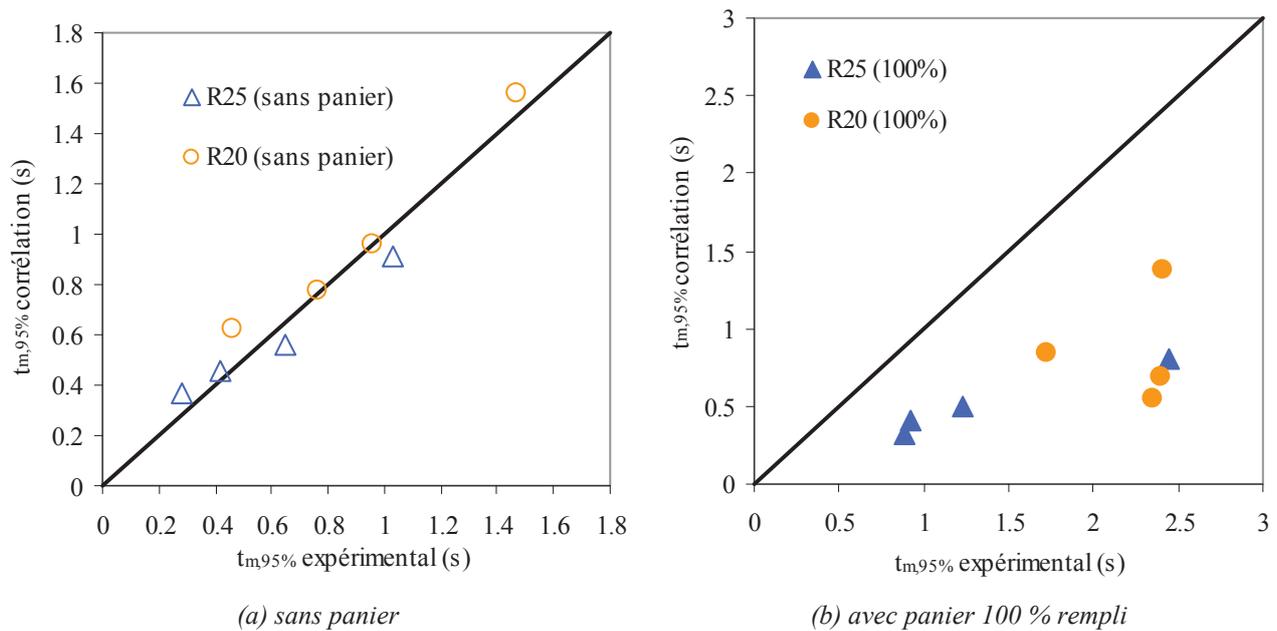


Figure 4. 39 – Comparaison des temps de mélanges déterminés expérimentalement pour le réacteur agité sans (a) et avec panier (b), en présence de gaz, avec ceux déterminés par la corrélation de Cooke et Middleton (Paul et al. 2004).

La Figure 4. 39a montre que pour la configuration sans panier les résultats expérimentaux sont en adéquation avec les temps de mélange déterminés par la corrélation de la littérature. Ceci permet de valider la méthode utilisée pour la détermination des temps de mélange et de prévoir les temps de mélange dans la cuve sans panier. En présence du panier catalytique, la corrélation de Cooke et Middleton (Paul et al. 2004) ne semble plus valide (Figure 4. 39b). Ceci est probablement dû au changement de configuration de l'écoulement dans le réacteur en présence du panier. Néanmoins, dans la littérature, aucune corrélation pour un réacteur équipé de panier catalytique n'existe. Une étude plus exhaustive, avec le changement des différents paramètres géométriques et opérationnels, devrait être mise en place pour pouvoir développer une nouvelle corrélation pour ce type de réacteur.

4.7.2.2 Effet de la vitesse d'agitation

Pour le réacteur équipé du panier catalytique, la vitesse d'agitation semble avoir un impact différent sur le temps de mélange, selon le diamètre du mobile d'agitation :

- pour la turbine R25, le temps de mélange décroît d'un facteur 1,5 avec la vitesse d'agitation entre 800 et 1600 rpm, en restant quasi-constant à partir de 1600 rpm ;
- pour la turbine R20, l'augmentation de la vitesse d'agitation entraîne une diminution d'un facteur 1,4 du temps de mélange jusqu'à 1300 rpm. Au-delà, le temps de mélange augmente à nouveau pour atteindre un palier.

Comme l'a montré l'étude des régimes d'écoulement pour la turbine R20 (paragraphe 4.3), à fortes vitesses d'agitation, la forte concentration de gaz autour du mobile d'agitation associée à une importante perte de charge due à la présence du panier, conduit à un contournement du panier par le liquide (passage du régime d'écoulement A_2 à B_1). Les fluides ne sont donc plus distribués de façon homogène dans le réacteur et la formation de zones moins bien mélangées est favorisée. Même s'il est difficile de le justifier dans notre cas étant donnée l'absence de la composante tangentielle et sortie du panier, l'augmentation du temps de mélange est probablement associée à une diminution des vitesses de circulation des fluides. La diminution des vitesses de circulation du liquide à forte concentration gazeuse peut aussi expliquer la stabilisation des temps de mélange pour la turbine R25 à partir de 1600 rpm.

Dans la littérature, Fongarland (Fongarland 2003) a également observé une augmentation des temps de mélange à partir de 1250 rpm, pour un réacteur à panier catalytique de 300 mL, équipé d'une turbine auto-aspirante type *Parr* de 32 mm de diamètre. L'auteur avait également avancé comme explication, un changement de l'hydrodynamique de la phase liquide dans le réacteur, en raison de l'accumulation de gaz autour des pales de la turbine.

4.7.2.3 Effet du diamètre de la turbine

Pour toutes les configurations de réacteur, une augmentation du diamètre du mobile d'agitation a une influence positive sur l'évolution des temps de mélange, en le réduisant (Figure 4. 38). En effet, comme l'a montré l'étude des régimes d'écoulement (paragraphe 4.5), la turbine de diamètre plus important, R25, conduit à une distribution plus homogène des fluides (gaz et liquide) dans le réacteur, diminuant les zones moins bien mélangées et induisant donc une homogénéisation plus rapide.

4.7.2.4 Effet du remplissage du panier

La Figure 4. 40 montre que l'impact du remplissage sur les temps de mélange est très faible : les différences des temps de mélange restent dans la marge d'erreur expérimentale de 16 % et suivent le même profil : diminution du temps de mélange entre 800 et 1300 rpm, suivi d'une stabilisation au-delà de 1600 rpm. Malgré le contournement du panier lorsque ceci est plein (régime B₂ à partir de 1300 rpm) les fluides parviennent toujours à traverser le panier et les vitesses de circulation sont toujours élevées (voir paragraphe 4.4). Par ailleurs, la Figure 4. 40 montre que ce qui semble impacter de manière importante le mélange dans le réacteur est la présence du panier en lui-même : les temps de mélange augmentent entre 2 et 3 fois pour le panier 50 % rempli par rapport à la cuve sans panier alors que l'écart n'est pas significatif entre le panier 100 % rempli et le panier 50 % rempli.

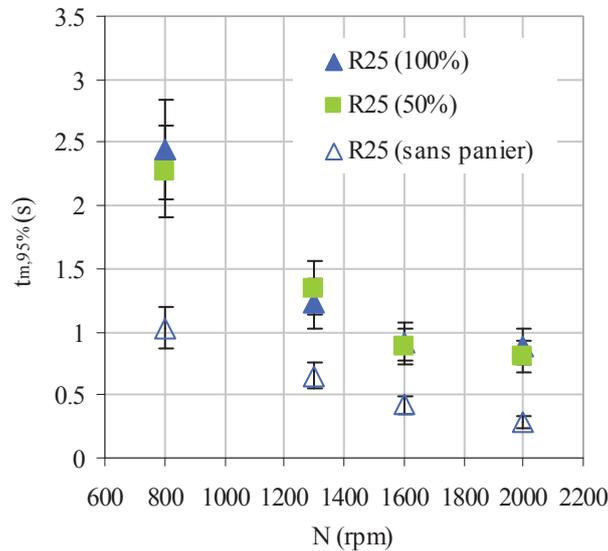


Figure 4. 40 – Effet du remplissage du panier et de la présence du panier sur les temps de mélange à différentes vitesses d'agitation, avec la turbine R25, pour une hauteur liquide de 50 mm.

4.7.2.5 Effet de la hauteur de liquide

L'impact de la hauteur de liquide sur les temps de mélange est représenté sur la Figure 4. 41, pour le réacteur avec le panier catalytique 50 % rempli, pour trois hauteurs de liquide : 50, 75 et 90 mm.

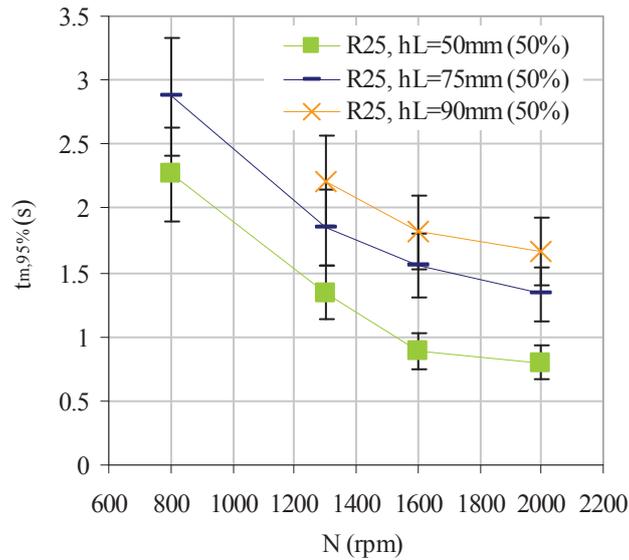


Figure 4. 41 – Impact de la hauteur de liquide sur les temps de mélange pour différentes vitesses d'agitation (turbine R25, panier catalytique 50 % rempli).

Les temps de mélange augmentent avec la hauteur de liquide dans le réacteur : d'un facteur 1,5 pour une hauteur de liquide de 75 mm et d'un facteur 1,9 pour une hauteur de liquide de 90 mm, par rapport à une hauteur de liquide de 50 mm. Ceci était attendu car l'augmentation de la hauteur de liquide dans le réacteur favorise la formation de zones plus lentement irriguées par le traceur proches de la surface libre de liquide. L'impact de la hauteur de liquide est également illustré par la corrélation de Cooke et Middleton (équation 4. 28) : d'après les auteurs, une augmentation de la hauteur de liquide semble également conduire à une augmentation des temps de mélange (Paul et al. 2004).

4.7.3 Temps de mélange locaux

L'analyse des temps de mélange locaux (par région divisée en différentes zones) a apporté des informations intéressantes sur la compréhension des écoulements : les temps de mélange locaux plus importants ont été déterminés dans les régions C (espace entre la paroi externe du panier et la paroi de la cuve) et D (en-dessous du panier), où l'espace de passage des fluides est le plus confiné (2 mm de large). L'analyse détaillée des résultats, étant redondante et moins complète que l'analyse PIV, n'est pas présentée dans ce manuscrit.

4.8 Conclusion de chapitre

Cette étude hydrodynamique a permis une cartographie des régimes d'écoulement au sein du réacteur à panier catalytique. En fonction du diamètre de la turbine, de la vitesse d'agitation et du remplissage du panier, les vitesses liquides, le débit de gaz et la perte de charge induite par le panier varient. On évolue alors d'un régime de traversée du panier à un régime où la majorité du flux liquide contourne le panier.

Il est important de noter, qu'à des échelles aussi petites, les effets locaux peuvent rendre l'écoulement instable et peu reproductible. Cela s'est vu notamment par la présence de minima et maxima locaux dans les profils de vitesses radiales en sortie de panier. Les effets locaux peuvent également changer la configuration de l'écoulement : la simple présence du couvercle induit des chemins préférentiels.

De cette étude hydrodynamique, il ressort aussi que le panier fait chuter les vitesses liquides : sans gaz, les vitesses radiales sont réduites d'un facteur 10 entre l'entrée et la sortie du panier. Ces résultats ont été confirmés par ailleurs par des calculs CFD. L'hypothèse avancée pour expliquer les faibles vitesses en sortie du panier était que deux effets avaient lieu en simultané : l'augmentation de l'aire d'écoulement du liquide traversant le panier annulaire associée à la dispersion dans les directions axiales et tangentielles des vitesses du fluide dans le milieu poreux. Il a également été observé que le flux pénétrait tangentiellement dans le panier, notamment avec la turbine de 25 mm de diamètre. La composante tangentielle n'a pas été mesurée en sortie, ne permettant pas de conclure sur son évolution dans le panier.

L'étude du mélange a confirmé les caractéristiques principales de l'écoulement, décrites à partir de l'étude PIV et des observations visuelles : lorsque le panier est introduit, les temps de mélange augmentent sensiblement, tout en restant inférieurs à 2.5 s. Le temps de mélange peut également augmenter lorsqu'un régime de contournement du panier s'établit (notamment à vitesses d'agitation élevées).

Les meilleures conditions de transfert gaz/liquide devraient être obtenues à fortes vitesses d'agitation, lorsque le débit de gaz généré est maximal. Du point de vue du transfert de matière solide/liquide, il faut s'attendre à ce que les meilleurs résultats soient obtenus dans le régime de traversée du panier, pour des vitesses d'agitation intermédiaires. Un risque plus important de contournement existera également avec le panier plein et la turbine de plus faible diamètre.

Dans la perspective de cette étude, il serait intéressant d'accéder aux vitesses radiales et tangentielles, en entrée du panier, en présence de gaz. Une telle étude est fastidieuse, mais possible si un traitement d'images est appliqué pour soustraire les bulles de gaz des images analysées. La vitesse tangentielle en sortie du panier permettrait de connaître les trois composantes de la vitesse liquide dans cette zone.

5 Etude du transfert de matière dans un réacteur agité à panier catalytique

Dans ce chapitre, les travaux réalisés pour quantifier les performances de transfert gaz/liquide ($k_L a$) et liquide/solide (k_S) dans un réacteur agité à panier catalytique étudié sont présentés.

5.1 Évaluation de l'incertitude expérimentale

Les tests ont été répétés au moins 3 fois pour au moins une vitesse d'agitation par configuration étudiée. L'erreur des mesures a été déterminée par l'équation 5. 1.

$$Erreur(\%) = \frac{(valeur_{\max} - valeur_{\min})}{valeur_{\max}} \times 100 \quad 5. 1$$

Où $valeur_{\max}$ est la valeur maximale mesurée et $valeur_{\min}$ est la valeur minimale mesurée.

Pour l'étude du transfert de matière gaz/liquide, la valeur maximale de l'incertitude mesurée est de 14 %. Cette valeur d'incertitude a été appliquée à toutes les mesures de transfert de matière gaz/liquide. Pour l'étude du transfert de matière liquide/solide, une incertitude maximale de 11 % a été mesurée sur la vitesse apparente de réaction. Comme le coefficient de transfert de matière liquide/solide a été calculé à partir du coefficient de transfert gaz/liquide, s'ajoute une autre incertitude liée à la détermination du $k_L a$ (14 %). Ainsi, une incertitude maximale de 25 % a été prise en compte pour tous les points de k_S représentés.

5.2 Caractérisation du transfert matière gaz/liquide

Dans ce paragraphe, les résultats expérimentaux obtenus concernant les performances de transfert gaz/liquide sont analysées et discutés. Ensuite, la comparaison des $k_L a$ obtenus expérimentalement avec ceux déterminés par des corrélations de la littérature est analysée.

5.2.1 Résultats expérimentaux et discussion

5.2.1.1 Effet du diamètre et de la forme de la turbine dans le réacteur sans panier

Les mesures de $k_L a$ obtenues dans le réacteur sans panier, pour les quatre mobiles d'agitation étudiés (R25, R20, E30 et E20), en fonction de la vitesse d'agitation et du nombre de Reynolds relatif à la turbine, sont illustrées par la Figure 5. 1a et b. Ces mesures sont réalisées par absorption de gaz comme détaillé dans la section 3.6. Le nombre de Reynolds relatif à la turbine a été défini par l'équation 5. 2.

$$\text{Re} = \frac{N d_t^2 \rho_L}{\mu_L} \quad 5. 2$$

Avec N étant la vitesse d'agitation (s^{-1}), d_t le diamètre de la turbine (m), ρ_L la densité du liquide (kg/m^3) et μ_L la viscosité du liquide (Pa.s).

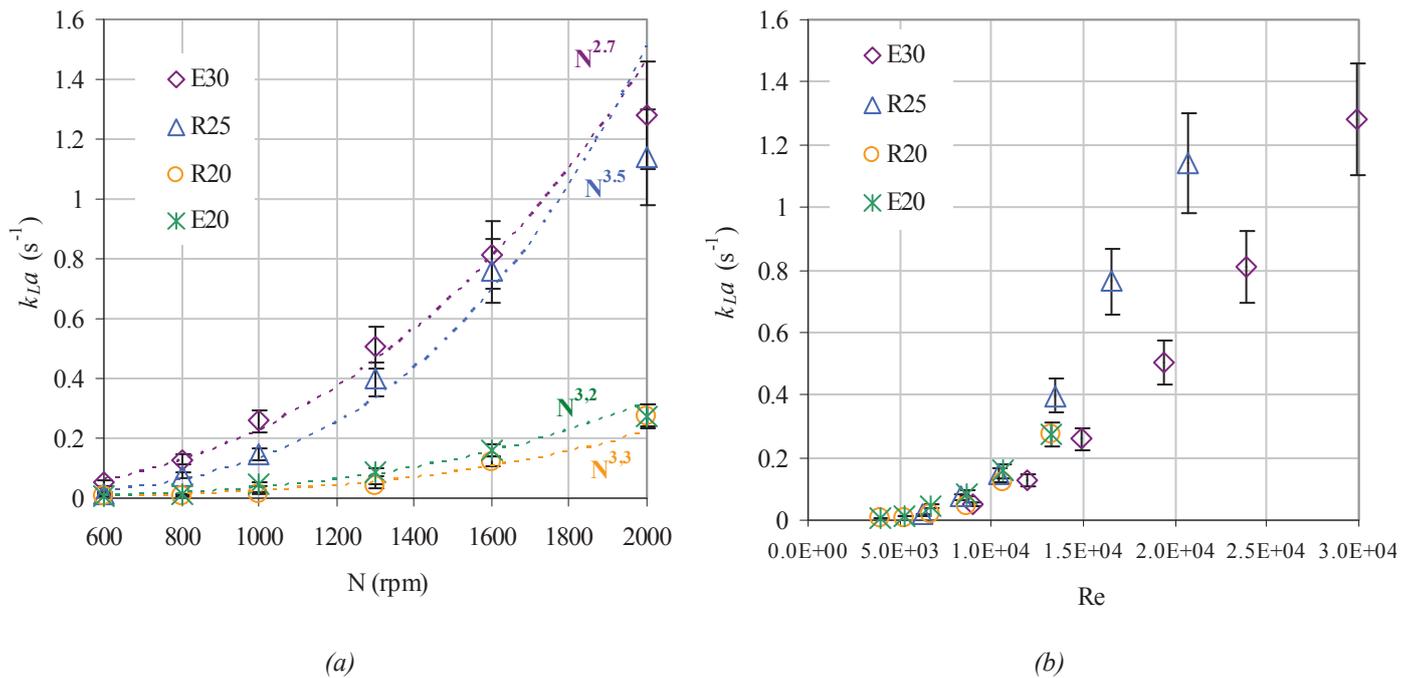


Figure 5. 1 – Effet de la taille et de la forme du mobile d'agitation sur le $k_L a$ dans la cuve sans panier : a) en fonction de la vitesse d'agitation ; b) en fonction du nombre de Reynolds.

a) Vitesse d'agitation

Comme attendu, le $k_L a$ augmente avec la vitesse d'agitation (et du Reynolds) quel que soit le mobile d'agitation choisi : le $k_L a$ croît d'environ 20 fois lorsque N varie de 600 à 2000 rpm. En effet, pour les mobiles d'agitation standard ou auto-aspirants, une augmentation de la vitesse d'agitation accroît le niveau de turbulence autour de l'agitateur ainsi que les vitesses de circulation de la phase liquide et gaz. Ces effets jouent de différentes manières sur le $k_L a$ (Chang et al. 1991 ; Chang & Morsi 1992 ; Mizan et al. 1994) :

- diminution de l'épaisseur de la couche limite et donc augmentation du k_L ;
- rupture des bulles de gaz, ce qui conduit à une augmentation de l'aire interfaciale gaz/liquide, a ;
- augmentation des recirculations du liquide, qui permettent d'augmenter le taux de renouvellement de liquide à l'interface gaz/liquide ;

Par ailleurs, dans le cas des turbines auto-aspirantes, quand la vitesse d'agitation augmente, la quantité de gaz générée par la turbine auto-aspirante augmente également, favorisant une augmentation du taux de rétention gaz (Sardeing et al. 2004a). Ces résultats confirment les observations visuelles réalisées sur la maquette transparente (voir Chapitre 4) où il est identifié une augmentation importante de la quantité de gaz généré ainsi qu'une augmentation de la dispersion du gaz avec l'augmentation de la vitesse d'agitation.

Le $k_L a$ semble être proportionnel à la vitesse d'agitation, par une relation $k_L a \propto N^n$, avec n compris entre 2,7 et 3,5 pour les quatre turbines auto-aspirantes. Les valeurs de n déterminées sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature, pour des réacteurs agités de taille similaire : Chaudhari et al. (Chaudhari et al. 1987) ont déterminé des coefficients entre 2,2 et 3,2, pour une turbine standard de 39 mm de diamètre ; Hichri et al. (Hichri et al. 1992) ont trouvé que le $k_L a$ est proportionnel à $N^{2,7}$, pour un mobile d'agitation auto-aspirante de 29 mm de diamètre. Un coefficient de 2,3 a été déterminé pour un réacteur de 300 mL équipé d'une turbine auto-aspirante à quatre-pales droites, de 31 mm de diamètre (Meille et al. 2004).

b) Diamètre du mobile d'agitation

À iso-géométrie, et à iso-vitesse d'agitation, la Figure 5. 1 a montre que le $k_L a$ augmente avec le diamètre du mobile d'agitation : le $k_L a$ croît d'un facteur 7 lorsque le diamètre augmente de 20 à 25 mm pour les turbines Rushton et de 20 à 30 mm pour les turbine Étoile. En effet, certains auteurs ont montré que pour les mobiles d'agitation auto-aspirants, la capacité de la turbine à aspirer et disperser le gaz augmente avec le diamètre du mobile d'agitation : un diamètre plus élevé va créer une différence de pression entre la surface des pales et le ciel

gazeux plus importante, générant ainsi plus de gaz en sortie de pales (Sardeing et al. 2004a). Ces résultats quantitatifs confirment aussi les tendances observées lors des visualisations des écoulements (voir Chapitre 4), où il a été remarqué une plus forte concentration gazeuse dans le réacteur pour les turbines auto-aspirantes de plus grand diamètre. Par ailleurs, les diamètres plus importants de turbine génèrent des vitesses liquide et un cisaillement plus élevés, favorisant la rupture des grosses bulles de gaz et l'augmentation de l'aire de transfert gaz/liquide (Chaudhari et al. 1987).

L'analyse de la variation du $k_L a$ avec le nombre de Reynolds permet d'étudier l'effet du couple (N , d_t) sur le transfert de matière (Figure 5. 1b). Pour des Reynolds inférieurs à $1,5 \times 10^4$, à iso-nombre de Reynolds, les $k_L a$ sont similaires pour tous les mobiles. Ceci semble indiquer que le $k_L a$ n'est pas influencé par la géométrie de l'agitateur étudié (couple diamètre et forme) mais seulement par les conditions hydrodynamiques du système, et notamment par le ratio entre les forces d'inertie et visqueuses. Les Reynolds supérieurs à $1,5 \times 10^4$ ont été seulement obtenus pour les turbines de plus fort diamètre (E30 et R25) car pour les turbines R20 et E20, augmenter le Reynolds signifierait augmenter la vitesse d'agitation au-delà de la gamme permise par le moteur d'agitation utilisé. Pour ces Reynolds élevés, il est mis en évidence que le type de turbine est prépondérant par rapport au diamètre de l'agitateur : les $k_L a$ obtenus pour la turbine R25 sont supérieurs à ceux obtenus avec la turbine E30, malgré un plus faible diamètre. En effet, les turbines du type Rushton sont connues comme étant particulièrement performantes pour la dispersion des gaz dans des liquides et sont des turbines qui ont été optimisées pour produire des écoulements radiaux (Paul et al. 2004).

L'analyse à iso-Reynolds (Figure 5. 1b) indique que la turbine Rushton de 25 mm de diamètre est la plus performante en termes d'efficacité énergétique. Néanmoins, pour des réacteurs de petite taille ($V \leq 1l$) utilisés pour des tests catalytiques (durée de test de l'ordre de la journée), les considérations énergétiques sont moins importantes que dans le cas des réacteurs de production à des échelles plus importantes. L'analyse à iso-vitesse d'agitation, paramètre à optimiser, reste plus intuitive et pertinente.

c) Forme du mobile d'agitation

En comparant les performances des mobiles R20 et E20 (Figure 5. 1a), à iso-diamètre, il semble clair que dans les conditions opératoires et géométriques étudiées, la forme du mobile d'agitation a peu d'impact sur le coefficient de transfert de matière gaz/liquide : l'incertitude expérimentale ne permet pas de les distinguer. Ces résultats sont en accord avec les observations de Gabelle et al. (Gabelle et al. 2011) pour des tests réalisés à bas nombre de Reynolds (4000) qui ont montré l'indépendance du $k_L a$ vis-à-vis de la forme de la turbine

radiale. Pour les turbines de plus grand diamètre, E30 et R25, les $k_L a$ sont proches malgré la différence de diamètre. Il peut être supposé que si une turbine E25 était testée elle présenterait des $k_L a$ inférieurs à ceux de la Rushton de diamètre équivalent. Ceci est aussi mis en évidence dans l'analyse à iso-Reynolds : pour des Reynolds supérieurs à $1,5 \times 10^4$, la turbine R25 est plus performante que la turbine E30. En conclusion, pour des Reynolds élevés, les turbines du type Rushton semblent être plus performantes que les turbines Etoile.

5.2.1.2 Effet de l'introduction du panier

Dans la suite des travaux, les résultats concernent exclusivement les turbines Rushton de 20 et 25 mm de diamètre.

Pour étudier l'impact de la présence du panier catalytique sur le transfert gaz/liquide, le panier a été complètement rempli de billes d'alumine (diamètre entre 2,5 et 2,8 mm). La hauteur de liquide a été maintenue constante à 50 mm (Figure 5. 2).

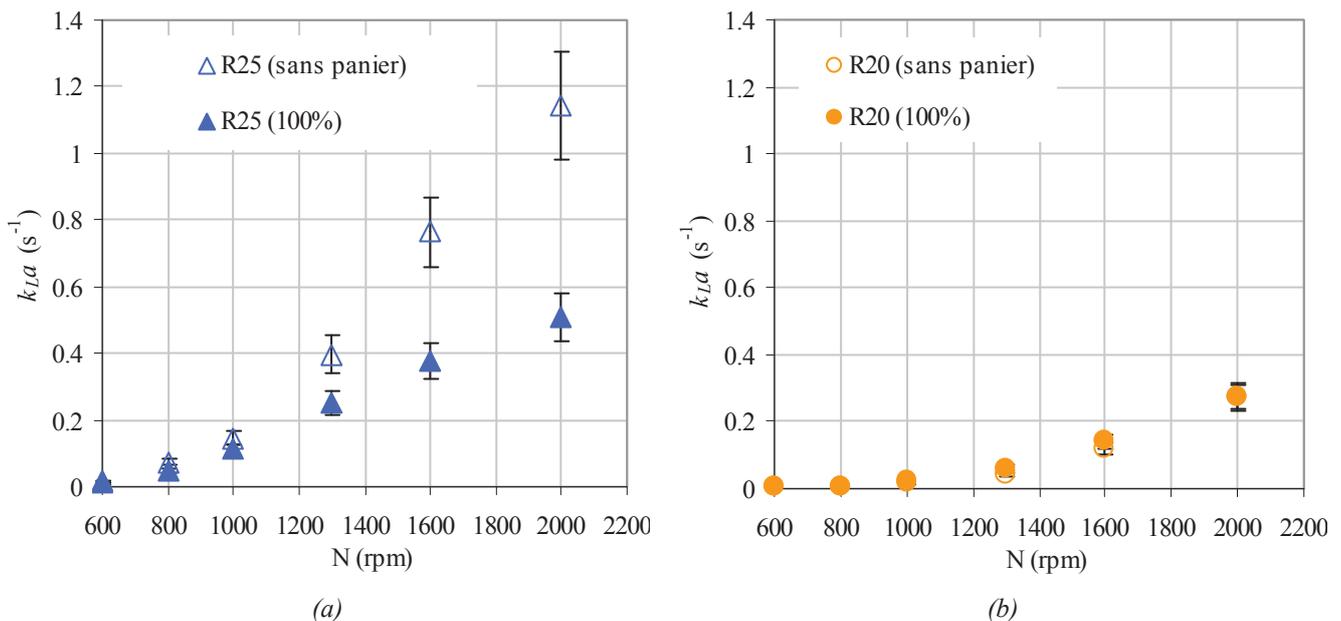


Figure 5. 2 – Effet de l'introduction du panier sur le $k_L a$ en fonction de la vitesse d'agitation, pour les deux mobiles d'agitation : a) turbine R25 ; b) turbine R20.

Tout d'abord, il est observé un impact différent de l'introduction du panier selon le diamètre de la turbine, en fonction de la vitesse d'agitation :

- pour la turbine Rushton de 25 mm de diamètre, à faibles vitesses d'agitation, N inférieur à 1300 rpm, l'introduction du panier produit peu d'effet sur le $k_L a$. A des vitesses plus importantes, la présence du panier est défavorable au transfert gaz/liquide, avec une diminution du $k_L a$ d'un facteur 1,6 à 2,3, selon les vitesses d'agitation (Figure 5. 2a) ;

- pour la turbine Rushton de 20 mm de diamètre, l'effet de l'introduction du panier sur le $k_L a$ est très faible, voire nul, représenté par une diminution d'environ 1 % (inférieur à l'incertitude expérimentale de 14 %) dans la gamme de vitesses étudiées (Figure 5. 2b) ;

Cette différence apparente de comportement entre les deux turbines peut être expliquée par l'analyse de la variation de $k_L a$ avec le nombre de Reynolds relatif à la turbine (Figure 5. 3).

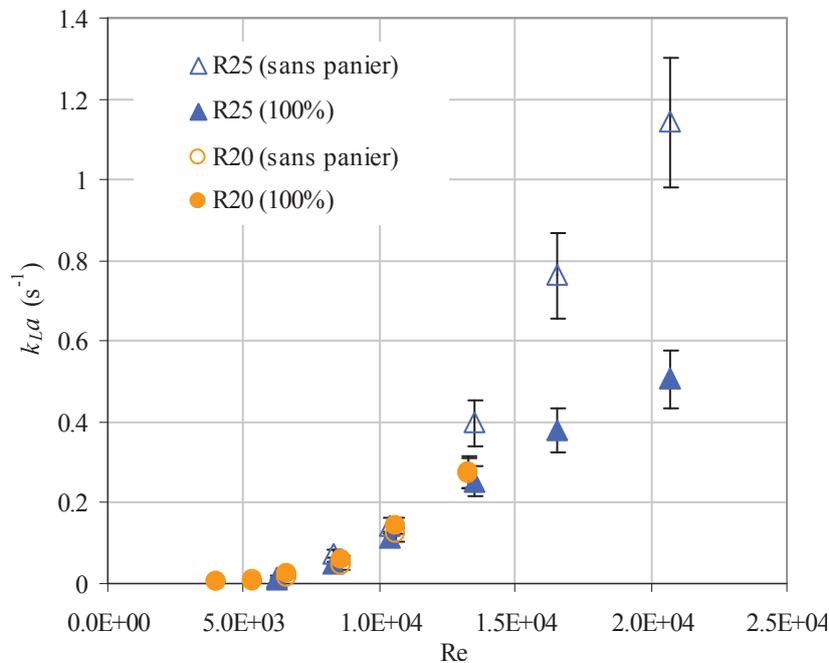


Figure 5. 3 – Effet de l'introduction du panier sur le $k_L a$, en fonction du nombre de Reynolds avec les deux mobiles d'agitation (R20 et R25), pour le réacteur sans et avec panier catalytique.

La Figure 5. 3 montre que l'effet de l'introduction du panier n'est visible qu'à partir d'un certain nombre de Reynolds. Pour la turbine R25, cette valeur est d'environ $1,5 \times 10^4$. Pour des nombres de Reynolds inférieurs, aucun effet de la présence du panier n'est observé. Pour la turbine R20, l'étude n'a été réalisée qu'à faibles nombres de Reynolds ($Re < 1,5 \times 10^4$) et aucune différence n'est observée. Il peut être supposé que pour des nombres de Reynolds plus importants, la tendance pour la turbine R20 pourrait être la même que pour la R25.

Dans la littérature, Pitault et al (Pitault et al. 2005) ont également observé l'effet de diminution du $k_L a$ (entre 40 et 63 %, selon les vitesses d'agitation) après l'introduction d'un panier complètement rempli dans le réacteur.

Plusieurs explications peuvent être avancées pour justifier la diminution du $k_L a$ en présence du panier avec la turbine R25 (et potentiellement pour la R20) : en premier lieu, il est probable que l'introduction du panier augmente l'écart de pression entre le ciel gazeux et la sortie de la turbine. Le débit gaz généré et la rétention gaz sont plus faibles en présence du panier, à iso-vitesse d'agitation. Par ailleurs, il est clair que, visuellement, les lignes de

courant sont perturbées par la présence du panier : les bulles de gaz ne sont plus distribuées de manière homogène dans le volume liquide du réacteur car la présence du panier impose des pertes de charge importantes au passage du mélange gaz/liquide (voir Chapitre 4). Si le panier est considéré comme un milieu poreux dont les pertes de charge peuvent être décrites, par exemple, par l'équation d'Ergun (5. 3) (Ergun S. 1952).

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} \mu_L \left| \vec{u}_L \right| + \frac{1.75(1-\varepsilon)}{d_p \varepsilon^3} \rho_L \left| \vec{u}_L \right|^2 \quad 5.3$$

Cette perte de charge dans le panier doit varier avec le carré de la vitesse de liquide. Ainsi pour des vitesses d'agitation faibles, la perte de charge doit être faible, ce qui fait peu de différence visible dans le $k_L a$ entre la configuration avec et sans panier. Pour des vitesses élevées, la perte de charge doit être telle que le gaz reste principalement confiné dans l'espace entre le mobile d'agitation et la paroi interne du panier. Il est donc possible qu'un gradient de concentration gazeux dans le réacteur soit observé : une zone centrale très concentrée en gaz et la zone du panier plus appauvri en bulles. Ainsi, le volume utile de transfert gaz/liquide peut être inférieur au volume total de liquide disponible pour le transfert. Egalement, dans la zone centrale du réacteur les bulles de gaz peuvent coalescer par augmentation de la fréquence des collisions autour de la turbine avant de remonter à la surface, entraînant ainsi une diminution de l'aire d'échange gaz/liquide (a_L) et donc une diminution du $k_L a$.

5.2.1.3 Effet du diamètre de la turbine dans le réacteur avec panier

La Figure 5. 4 présente la comparaison de performances entre les turbines Rushton de 20 et 25 mm de diamètre, après l'introduction du panier complètement rempli de billes de catalyseur.

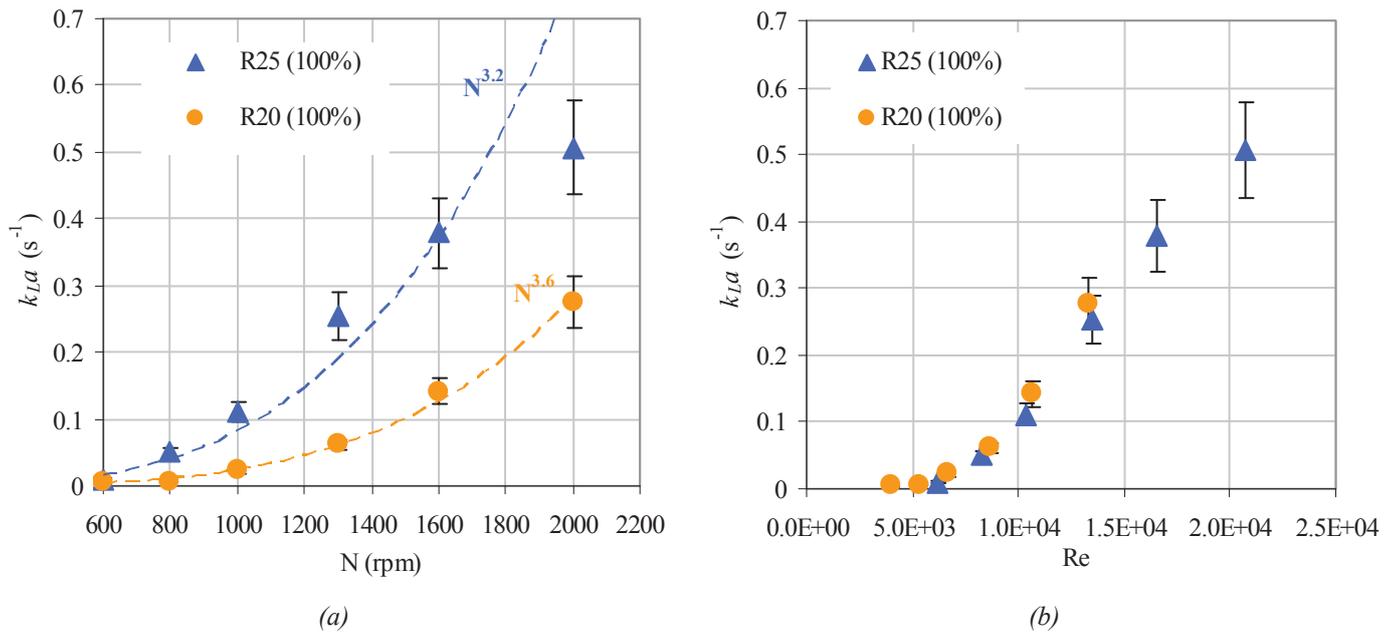


Figure 5. 4 – Comparaison entre les performances de la turbine R25 et R20 après l'introduction du panier. Variation du k_{La} avec la vitesse d'agitation (a) et le nombre de Reynolds (b).

D'abord, à iso-vitesse d'agitation, la turbine R25 est toujours plus performante en termes de transfert gaz/liquide que la turbine de diamètre plus faible, R20 : le k_{La} de la turbine R25 est entre 2 et 7 fois plus élevé, selon les vitesses d'agitation, que le k_{La} déterminé pour la turbine R20. Ceci était attendu d'après les observations visuelles (Chapitre 4) qui montrent une différence importante au niveau de la quantité de gaz généré à iso-vitesse pour les deux turbines. En présence du panier, la dépendance du k_{La} de la vitesse d'agitation est toujours importante : le k_{La} est proportionnel à $N^{3,2}$ pour la turbine R25 et proportionnel à $N^{3,6}$ pour la turbine R20. Ces valeurs sont comparables à la littérature ayant recours à des paniers catalytiques : environ 3,6 pour Meille et al. pour un système hydrogène/méthylcyclohexane, et 3,4 pour Pitault. et al. pour un système hydrogène/gasoil (Meille et al. 2004 ; Pitault et al. 2005). Ces valeurs sont également comparables à celles obtenues dans le réacteur sans panier (Chaudhari et al. 1987 ; Hichri et al. 1992).

Comme dans les cas de l'étude du réacteur sans panier, l'analyse de l'évolution du k_{La} avec le nombre de Reynolds montre que dans la gamme étudiée, il n'y presque pas d'effet du diamètre du mobile d'agitation si les mêmes conditions hydrodynamiques et de turbulence sont vérifiées.

5.2.1.4 Effet du taux de remplissage du panier

Pour l'étude de l'effet du remplissage du panier sur le transfert gaz/liquide, différents types de chargement du panier ont été testés, pour le réacteur équipé avec la turbine R25 : panier vide (0 %), panier à 50 % rempli (50 %) et panier complètement rempli (100 %) (Figure 5. 5).

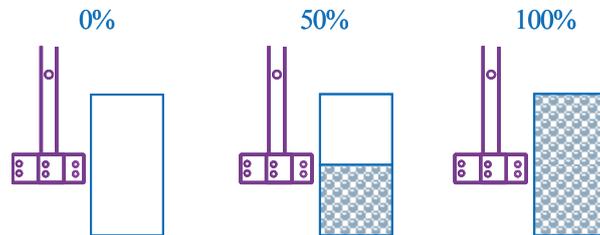


Figure 5. 5 – Position du mobile d'agitation auto-aspirant par rapport au panier avec différents remplissages : a) panier vide ; b) panier 50 % rempli; c) panier 100 % rempli .

L'introduction du panier vide, 50 % ou 100 % rempli entraîne, dans les trois cas, une diminution du $k_L a$ par rapport au réacteur sans panier (Figure 5. 6). Il est intéressant de noter que l'introduction d'un panier a beaucoup plus d'impact sur le $k_L a$ que le type de remplissage choisi du panier : en effet, à 2000 rpm, le $k_L a$ est 50 % inférieur lorsque le panier vide est introduit alors que le remplissage de la moitié du panier n'entraîne une diminution du $k_L a$ que de 7 % par rapport au panier vide (inférieure à l'incertitude expérimentale de 14 %). Lorsque le panier est complètement rempli de catalyseur, le $k_L a$ ne diminue que de 18 % par rapport au panier 50 % rempli. Cela semble indiquer que les grilles du panier produisent plus d'effet sur le $k_L a$ que le taux de chargement du solide. Ces résultats semblent supporter l'hypothèse déjà avancée que le panier peut être responsable de la réduction de volume de liquide utile pour le transfert. Ces résultats mettent aussi en évidence que la grille du panier suffit à empêcher le libre accès des bulles de gaz à tout le volume du réacteur.

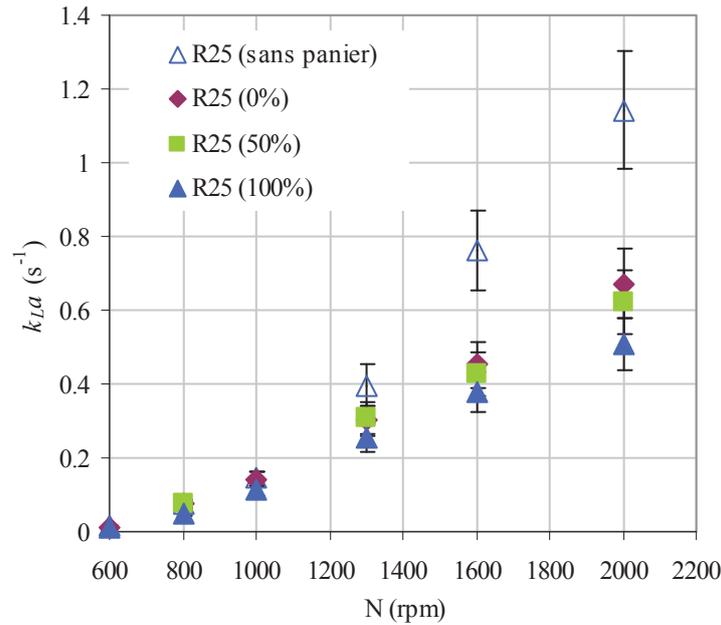


Figure 5. 6 – Effet du remplissage du panier (100 %, 50 % et 0 %) sur le $k_L a$, par rapport au réacteur sans panier, à différentes vitesses d'agitation, avec la turbine Rushton de 25 mm de diamètre (R25).

5.2.1.5 Effet du type de remplissage du panier

Pour l'étude de l'influence de la taille du catalyseur sur le transfert gaz/liquide, deux tailles de catalyseur ont été testées : billes d'alumine de diamètre entre 2,5 et 2,8 mm, et des billes d'alumine de diamètre entre 2 et 2,5 mm. La Figure 5. 7 représente l'effet de la taille du catalyseur (dans un panier 100 % rempli) sur le $k_L a$ en fonction de la vitesse d'agitation, N .

L'écart entre le diamètre des particules étant faible, il n'est pas surprenant que la taille du catalyseur n'ait pas d'influence majeure sur le coefficient gaz/liquide mesuré (l'écart mesuré entre les $k_L a$ reste dans l'incertitude expérimentale de 14 %). Malgré tout, l'effet des grilles du panier est probablement plus important que le type de remplissage, et un écart plus important de diamètre ne devrait pas non plus avoir d'impact notable sur le $k_L a$.

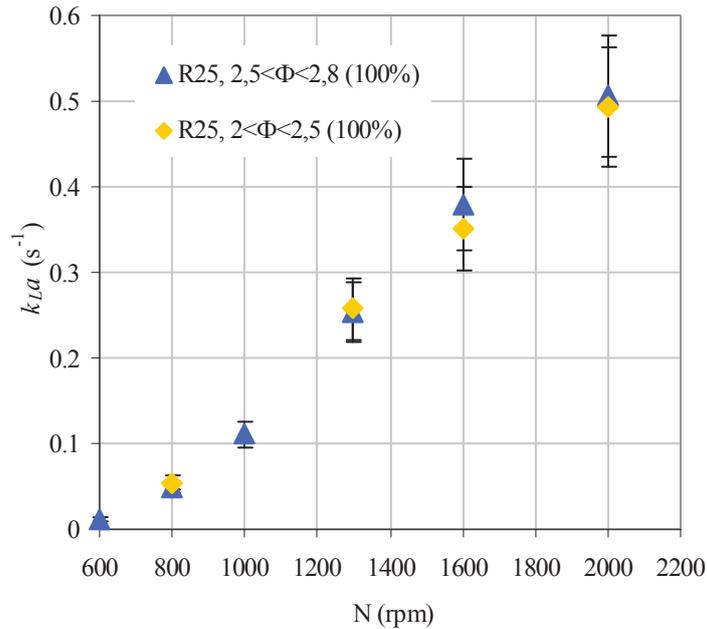


Figure 5. 7 – Effet du diamètre de catalyseur sur le k_{La} dans un panier 100 % rempli de billes d'alumine de diamètres entre 2,8 et 2,5 mm et entre 2 et 2,5 mm, à différentes vitesses d'agitation, avec la turbine R25.

5.2.1.6 Effet de la hauteur de liquide dans le réacteur avec panier

Avec une turbine auto-aspirante, le transfert de matière gaz-liquide (k_{La}) doit être sensible à la hauteur de liquide dans le réacteur (Sardeing et al. 2004a). Cet effet a été étudié et présenté en Figure 5. 8 pour différentes vitesses d'agitation.

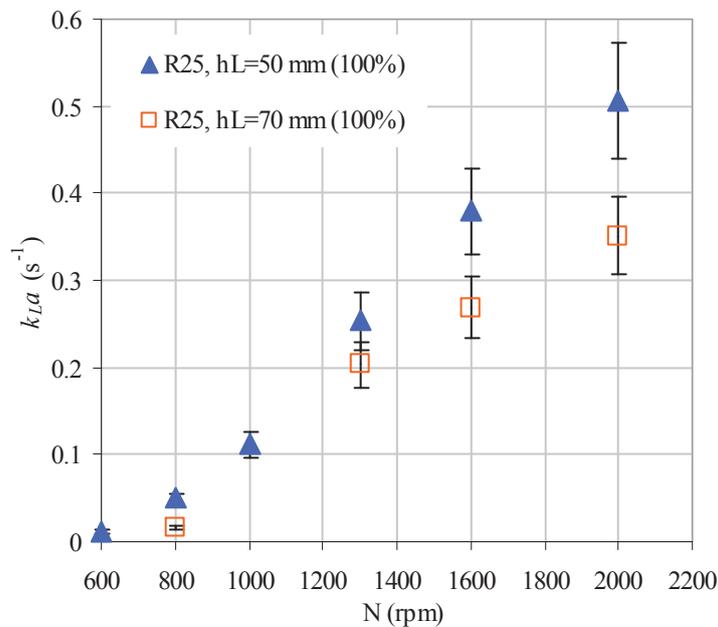


Figure 5. 8 – Effet de la hauteur de liquide pour un panier 100 % rempli sur le k_{La} , à différentes vitesses d'agitation, avec la turbine Rushton de 25 mm de diamètre (R25).

Une augmentation de la hauteur de liquide de 20 mm entraîne une diminution d'un facteur 2 du $k_L a$ lorsque N varie entre 800 et 2000 rpm. Ce résultat peut être relié au principe de fonctionnement du mobile d'agitation auto-aspirant puisque qu'une élévation du niveau de liquide conduit à une diminution de la dépression en arrière des pales d'agitation, et une diminution du débit de gaz induit (Sardeing et al. 2004a). Les résultats présentés sont en accord avec les travaux de Poncin et al. (Poncin et al. 2002), qui ont observé que le $k_L a$ diminue d'un facteur 1,8 fois lorsque la hauteur de liquide varie entre 66 et 92 cm, pour des vitesses d'agitation entre 300 et 1200 rpm, dans une cuve agitée de 500 L équipée avec une turbine auto-aspirante à débit radial de 20 cm de diamètre, sans panier catalytique.

5.2.2 Comparaison avec les corrélations de la littérature

Les résultats expérimentaux ont été comparés avec une sélection de corrélations basées sur l'analyse adimensionnelle, pour des cuves agitées de taille comparable au réacteur étudié. Les corrélations choisies sont du type de l'équation 5. 4 :

$$Sh_{G/L} = A \times Re^b We^c Sc^d \quad 5.4$$

avec :

$$Sh_{G/L} = \frac{k_L a d_i^2}{D} \quad 5.5$$

$$Re = \frac{N d_i^2 \rho_L}{\mu_L} \quad 5.6$$

$$We = \frac{N^2 d_i^3 \rho_L}{\sigma_L} \quad 5.7$$

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D} \quad 5.8$$

$Sh_{G/L}$ étant le nombre de Sherwood relatif au système gaz/liquide, Re le nombre de Reynolds relatif à la turbine, We le nombre de Weber du système gaz/liquide et Sc le nombre de Schmidt relatif au liquide.

Quatre corrélations ont été sélectionnées, déterminées principalement en milieux organique, pour différents types de réacteurs agités de petite taille (< 2 L) : avec panier et turbine auto-aspirante (Fongarland 2003), avec panier et distributeur de gaz (Mitrovic 2001), sans panier et

turbine auto-aspirante (Dietrich et al. 1992), sans panier et avec distributeur de gaz (Albal & Shah 1985 ; Albal et al. 1983). Ces corrélations sont regroupées dans le Tableau 5. 1, ainsi que leur domaine d'applicabilité (quand précisé).

Tableau 5. 1 – Récapitulatif de la sélection des corrélations de la littérature.

Auteurs	Configuration réacteur	Panier	Gaz	Liquide	Conditions opératoires	Corrélation et domaine d'applicabilité
Fongarland (2003)	$V_R = 0.3$ L turbine auto-aspirante du type Parr (3 pales) $d_t = 24$ mm	oui	H ₂	gazole	T = 25 – 360 °C P = 0,1 – 3 MPa	$Sh_{G/L} = 3,15 \times Re^{0,95} We^{1,55} Sc^{0,8}$ $247 < Sh_{G/L} < 67300$ $696 < Re < 81800$ $27 < We < 446$ $1.8 < Sc < 18800$
Mitrovic (2001)	$V_R = 1$ L distributeur de gaz 3 turbines (2 axiales et 1 radiale du type Autoclave Engineers) $d_t = 30$ mm	oui	N ₂ O ₂	eau eau + glycérol heptane	T = 25 °C P = 0,1 MPa	$Sh_{G/L} = 6,19 \times 10^{-6} \times Re^{1,33} We^{0,70} Sc^{0,82}$ $915 < Sh_{G/L} < 50000$ $4750 < Re < 26300$ $26 < We < 351$ $84 < Sc < 1470$
Dietrich et al. (1992)	$V_R = 0.5$ L turbine auto-aspirante du type Rushton $d_t = 32$ mm	non	H ₂ N ₂	eau éthanol mélange d'adiponitrile	T = 2 0° C et 80 °C P = 1 – 5 MPa	$Sh_{G/L} = B \times Re^{1,45} We^{0,5} Sc^{0,5}$ avec $B = 3 \times 10^{-4}$ si $h_L/D_R = 1$ ou avec $B = 1,5 \times 10^{-4}$ si $h_L/D_R = 1.4$
Albal et al. (1983)	$V_R = 2$ L distributeur de gaz turbine à 6 pales inclinés à 45 % $d_t = 46$ mm	non	O ₂	eau glycérine CMC	T = 25 °C P = 0,1 MPa	$Sh_{G/L} = 1,41 \times 10^{-3} \times Re^{0,67} We^{1,29} Sc^{0,5}$

Le système étudié (hydrogène et méthylcyclohexane, à 25°C et 10 bar) est caractérisé par les nombres adimensionnels représentés sur le Tableau 5. 2.

Tableau 5. 2 – Nombres adimensionnels calculés pour le système en étude, pour les deux turbines, R20 et R25, pour des vitesses d'agitation entre 800 et 2000 rpm.

Turbine	$Sh_{G/L}$	Re	We	Sc
R20	300 – 16521	3979 – 13264	25 – 286	150
R25	1095 – 47299	7254 – 20725	50 – 558	150

La comparaison entre les valeurs de $k_L a$ obtenus expérimentalement et celles estimées par les corrélations de la littérature, pour les turbines R20 et R25, est représentée sur la Figure 5. 9.

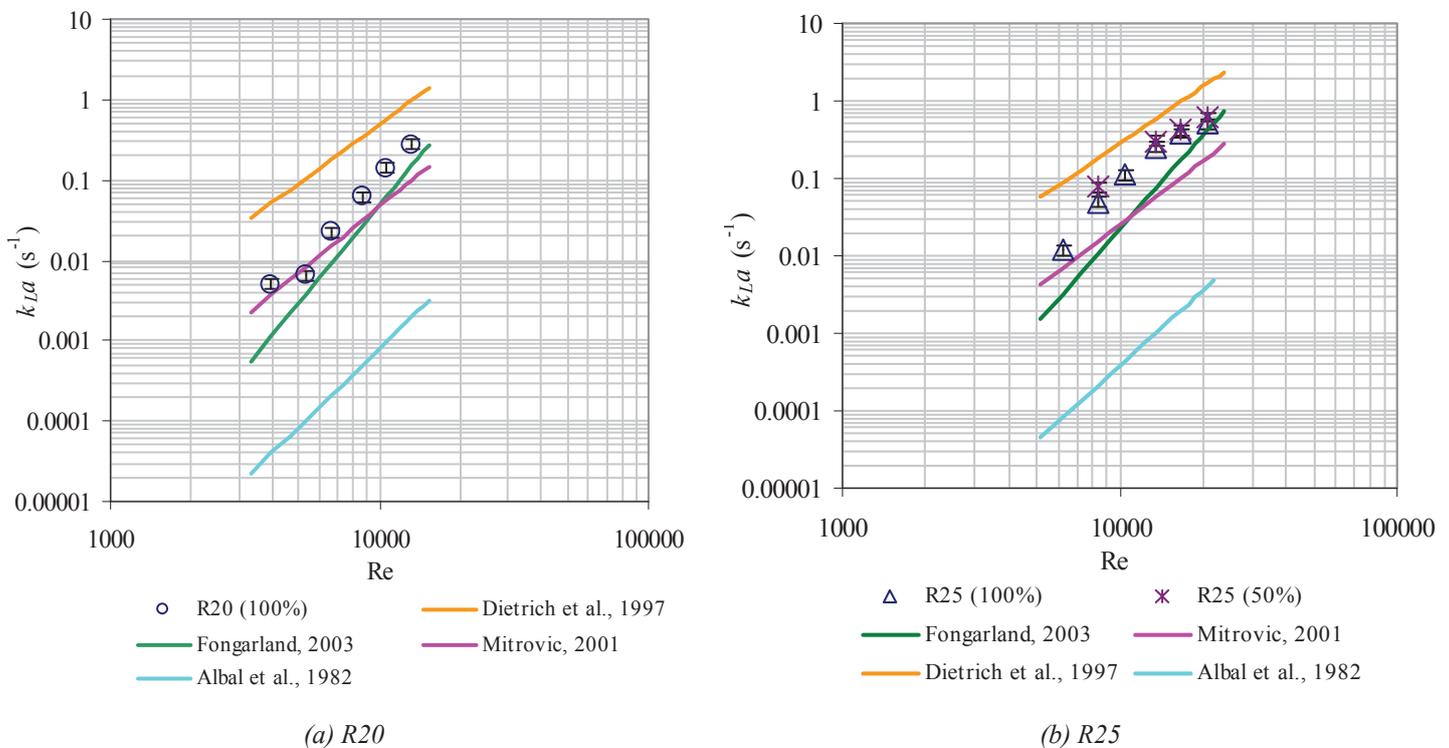


Figure 5. 9 – Comparaison entre les $k_L a$ expérimentaux et ceux obtenus par des corrélations de la littérature : (a) turbine R20 et panier 100 % rempli ; (b) turbine R25 et panier 100 % rempli. Les symboles représentent les points expérimentaux et les lignes représentent les corrélations.

Pour la turbine R20, la Figure 5. 9a montre que la corrélation de Mitrovic prédit de façon satisfaisante le $k_L a$ pour des nombres de Reynolds jusqu'à 9000, avec un écart moyen de 25 %. Ceci semble indiquer que le réacteur étudié et le réacteur dans lequel la corrélation a été établie ont des comportements similaires. Au-delà, l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues par les corrélations augmente de façon significative. A des nombres de Reynolds plus importants ($Re > 9000$) c'est la corrélation de Fongarland qui prédit le mieux les $k_L a$, avec un écart de 50 %. Cette relative bonne prédiction est probablement due au fait

que ces corrélations ont été établies dans des réacteurs de géométries semblables : les réacteurs sont de petite taille équipés d'un panier catalytique. La corrélation de Dietrich et al. surestime les $k_L a$ dans toute la gamme de nombres de Reynolds étudiée (écart d'environ 80 %), tandis que la corrélation de Albal et al. sous-estime fortement les coefficients de transfert gaz/liquide (écart de quasiment 100 %). Ceci est probablement dû au fait que ces corrélations ont été établies dans des réacteurs avec une géométrie et un régime d'écoulement très différents. Notamment, le réacteur d'étude d'Albal et al. possède un volume 6 fois plus élevé que le réacteur étudié dans cette thèse.

Pour la turbine R25 et le panier 50 et 100 % rempli (voir Figure 5. 9b), à faibles nombres de Reynolds (entre 6000 et 8000), les $k_L a$ expérimentaux se rapprochent de la corrélation de Mitrovic (écart de 50 %). Pour des Reynolds entre 8000 et 13000, c'est néanmoins la corrélation de Dietrich et al. la plus adaptée pour prévoir les coefficients de transfert de matière gaz/liquide, avec un écart d'environ 50 %. Ceci semble indiquer que malgré le fait que le réacteur ne soit pas équipé d'un panier catalytique, la turbine auto-aspirante permet d'assurer une dispersion gaz/liquide semblable, pour les mêmes conditions hydrodynamiques. À partir de $Re > 13000$, c'est la corrélation de Fongarland qui prédit le mieux $k_L a$ (écart d'environ 30 %). En effet, le réacteur utilisé par cet auteur présente la géométrie la plus proche du réacteur étudié. Comme pour la turbine R20, la corrélation de Albal et al. sous estime fortement les $k_L a$ obtenus par la turbine R25, avec des écarts de 99 % en moyenne.

En conclusion, pour les différentes configurations de réacteur à panier étudiées, les corrélations de Mitrovic, Fongarland et Dietrich et al. semblent prédire le mieux les coefficients de transfert de matière gaz/liquide, $k_L a$, avec des écarts compris entre 25 et 50 %, selon la configuration et les nombres de Reynolds (voir Tableau 5. 3).

Tableau 5. 3 – Corrélations choisies qui estiment de façon la plus satisfaisante les coefficients de transfert gaz/liquide déterminés expérimentalement, pour les turbines R20 et R25.

Turbine R20 (100 % rempli)		
Gamme de nombre de Reynolds	Corrélation	écart
$3000 < Re < 9000$	Mitrovic	25 %
$Re > 9000$	Fongarland	50 %
Turbine R25 (50% et 100% rempli)		
Gamme de nombre de Reynolds	Corrélation	écart
$6000 < Re < 8000$	Mitrovic	50 %
$8000 < Re < 13000$	Dietrich et al.	50 %
$Re > 13000$	Fongarland	30 %

5.3 Caractérisation du transfert matière liquide/solide

Ce paragraphe est divisé en trois parties. La première partie consiste à analyser et discuter les résultats expérimentaux obtenus pour le coefficient de transfert liquide/solide, k_s . La détermination de k_s est réalisée par la méthode indirecte de réaction d'hydrogénation de l'AMS. L'effet sur le k_s de trois paramètres a été investigué : diamètre du mobile d'agitation, remplissage du panier et position du catalyseur. Ensuite, une comparaison des vitesses obtenues par PIV et par calcul à partir des coefficients de transfert de matière est discutée. Enfin, une comparaison des résultats obtenus avec ceux la littérature est également réalisée.

5.3.1 Résultats expérimentaux et discussion

5.3.1.1 Effet du diamètre de la turbine auto-aspirante

Les résultats des mesures de k_s obtenus avec les 2 diamètres de turbine auto-aspirante Rushton (R20 et R25), en fonction de la vitesse d'agitation, sont illustrés dans la Figure 5. 10. Ces essais ont été réalisés avec un panier à 50 % rempli et le catalyseur situé au centre du panier.

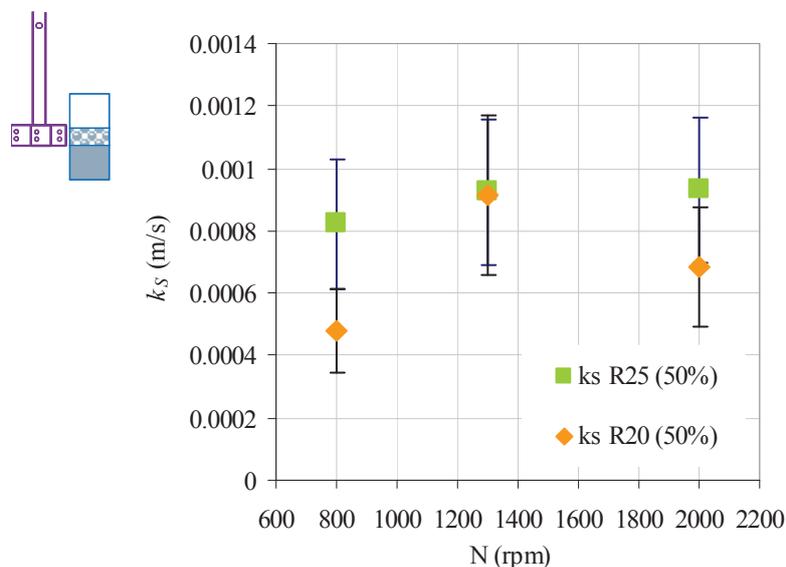


Figure 5. 10 – Effet de la taille du mobile d'agitation sur le k_s en fonction de la vitesse d'agitation, pour le panier 50 % rempli et le catalyseur situé au centre du panier.

Tout d'abord, il est intéressant de remarquer que pour les deux turbines, indépendamment de leur diamètre, les k_s sont du même ordre de grandeur (entre 6×10^{-4} et 1×10^{-3} m/s) compte tenu de l'erreur expérimentale de l'ordre de 25 %. Ceci suppose que les vitesses de liquide qui traversent le panier sont similaires. En effet, l'étude hydrodynamique avait montré que les

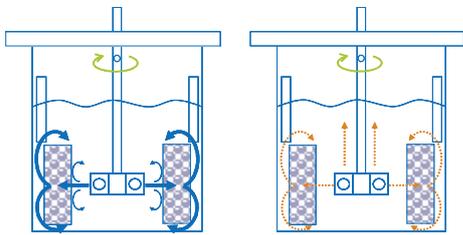
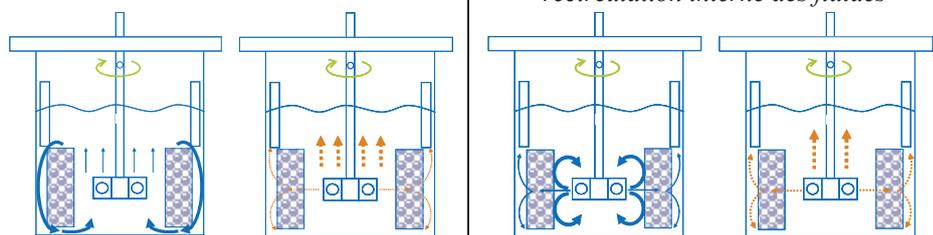
vitesses radiales de liquide à l'entrée et en sortie du panier, en absence de gaz, sont également du même ordre de grandeur pour les deux mobiles d'agitation (voir Chapitre 4) :

- pour la turbine R20, les valeurs de vitesse radiale en entrée du panier sont comprises entre 2 et 12 cm/s, tandis qu'en sortie, elles sont d'environ 0,5 et 1 cm/s, selon les vitesses d'agitation ;
- pour la turbine R25, les vitesses d'entrée du panier varient entre 1,5 et 14 cm/s, tandis qu'en sortie du panier les vitesses sont comprises entre 0,4 et 1,3 cm/s, selon les vitesses d'agitation ;

Néanmoins, les vitesses tangentielles en entrée de panier augmentent lorsque le diamètre de la turbine augmente. Mais soit ce flux ne franchit pas la paroi et ne peut pénétrer le panier, soit ce flux tangentiel est rapidement dissipé dans le lit de catalyseur.

La vitesse d'agitation semble avoir un impact différent sur le k_s , selon le mobile d'agitation : pour la turbine R20, entre 800 et 1300 rpm, le k_s augmente d'un facteur 1,5. À 1300 rpm, il passe par une valeur maximale suivi d'une décroissance de 27 %. Pour la turbine R25, le k_s paraît peu sensible à la vitesse d'agitation (avec une variation qui reste dans la marge d'erreur de l'incertitude expérimentale) (Figure 5. 10). La différence de comportement pour les deux turbines à plus forte vitesse d'agitation est probablement liée aux régimes d'écoulements gaz/liquide observés dans le Chapitre 4. En effet, pour la turbine R20, une augmentation de la vitesse d'agitation conduit à un passage d'un régime de traversée du panier par les fluides à un régime de recirculation externe des fluides (Tableau 5. 4). Ainsi, à forte vitesse d'agitation, cette déviation du fluide peut conduire à une diminution du débit liquide qui traverse le panier et/ou à une diminution de la vitesse de passage dans le panier. Pour la turbine R25, le changement de régime avec la vitesse d'agitation est moins marqué : passage d'un régime de traversée du panier à un régime de traversée du panier et recirculation interne des fluides. Ainsi, l'impact du régime d'écoulement sur les vitesses de liquide qui traversent le panier et, par conséquence, sur le k_s doit être moins important (Tableau 5. 4).

Tableau 5. 4 – Régimes d'écoulement observés pour les turbines R20 et R25, avec le panier 50 % rempli, pour les différentes vitesses d'agitation.

N (rpm)	R20	R25
800	<i>A₁ – Régime de traversée du panier</i>	
1300		
2000	<i>B₂ – Régime de contournement du panier</i>	<i>A₂ – Régime de traversée du panier et recirculation interne des fluides</i>
		

Les variations du k_s en fonction de la vitesse peuvent aussi être expliquées par la présence du gaz :

- Jusqu'à 1300 rpm, les bulles de gaz dans le panier ont un effet favorable sur le k_s . En effet, d'une part, le taux de rétention du liquide dans le panier diminue et donc la vitesse interstitielle de liquide augmente. D'autre part, la rupture et coalescence de bulles au voisinage des grains augmentent la turbulence donc la vitesse locale de liquide (Mitrovic 2001 ; Sedahmed 1996).
- Entre 1300 et 2000 rpm, le débit gaz semble avoir un impact négatif sur le k_s .

Mitrovic et al. (Mitrovic et al. 2005) ont également observé une augmentation du k_s , suivie d'une diminution, en fonction du débit de gaz dans le réacteur (Figure 5. 11). La même diminution du k_s en fonction du débit gaz a été observée par Goto & Saito (Goto & Saito 1984).

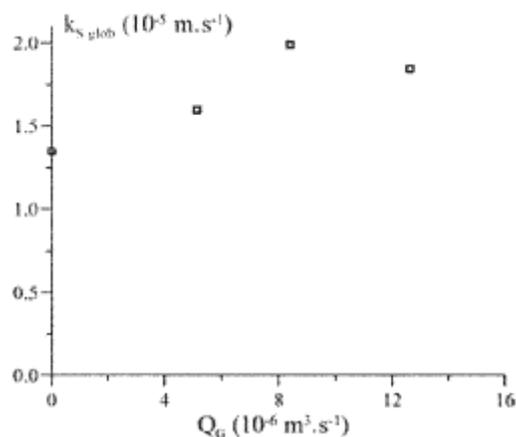


Figure 5. 11 – Influence du débit de gaz sur le k_s mesuré par Mitrovic et al , dans un réacteur à panier Autoclave Engineers, à 1000 rpm. [Reproduit de (Mitrovic et al. 2005)].

Ainsi, la variation des conditions opératoires va imposer le régime d'écoulement gaz et liquide et l'augmentation de la vitesse d'agitation peut ne pas être suffisante pour assurer l'absence de limitations aux transferts de matière. Si une augmentation de la vitesse semble favoriser le transfert gaz/liquide, à partir de certaines valeurs, le transfert liquide/solide peut être détérioré.

Malgré une cohérence entre les résultats de l'étude hydrodynamique et de transfert de matière, les conclusions présentées pour les deux turbines doivent être tirées prudemment. La méthode de calcul de k_s est une méthode indirecte et l'incertitude expérimentale doit être déterminée en considérant l'erreur des mesures de la vitesse apparente de réaction d'hydrogénation de l'AMS (r_R) ainsi que l'erreur des mesures de $k_L a$ obtenues par absorption physique. En effet, cette incertitude s'est révélée être importante, d'environ 25 %, ce qui montre peut-être les limites de ce type d'expérience. Il sera donc intéressant de mettre en place une méthode directe alternative de mesure de k_s , indépendante des mesures de $k_L a$ (ex. dissolution du β -naphthol), afin de confirmer ou infirmer les valeurs de k_s obtenues par réaction de l'hydrogénation de l'AMS. Néanmoins, les méthodes directes peuvent aussi conduire à des incertitudes expérimentales importantes. Dans les travaux de Mitrovic (Mitrovic 2001), le k_s estimé par la méthode de dissolution du β -naphthol, présente une incertitude de l'ordre de 30 %, compte tenu principalement de l'erreur sur la détermination de l'aire interfaciale de solide. La méthode alternative à mettre en place devra aussi permettre de réaliser des mesures de k_s en absence de gaz, ce qui permettra de découpler l'effet de la présence de gaz et l'effet de la vitesse d'agitation.

5.3.1.2 Effet du taux de remplissage du panier

Les configurations avec le panier 100 % rempli et le panier 50 % rempli ont été comparées (Figure 5. 12). Pour les deux configurations, le réacteur est équipé de la turbine R25 et le catalyseur est positionné au centre du panier, en face de la turbine. Pour les deux taux de remplissage, les k_s obtenus sont du même ordre de grandeur, avec des valeurs légèrement supérieures avec le 50 % rempli (entre 2 et 16 % selon la vitesse d'agitation). Ceci semble montrer que le type de remplissage du panier affecte peu les transferts de matière liquide/solide. Le fait que les k_s soient supérieurs pour le cas du panier 50 % rempli, peut être expliqué par les vitesses et les écoulements obtenus. L'étude hydrodynamique a montré que les vitesses radiales de sortie de liquide en face de la turbine sont environ 2 fois plus faibles lorsque le panier est 100 % rempli. La diminution de la vitesse interstitielle de liquide associée à la formation de chemins préférentiels dans le lit catalytique semble donc conduire à une diminution du k_s . Également, les visualisations ont montrée une forte coalescence de bulles pour le panier 100% rempli. Cette forte coalescence de bulles dans l'espace annulaire du panier et à travers le lit de particules peut conduire à une diminution de la vitesse interstitielle au sein du lit de particules ou de la turbulence à proximité des grains de catalyseur lors du passage des bulles. Le fait que l'écart soit plus important pour des vitesses d'agitation élevées, semble confirmer cette hypothèse.

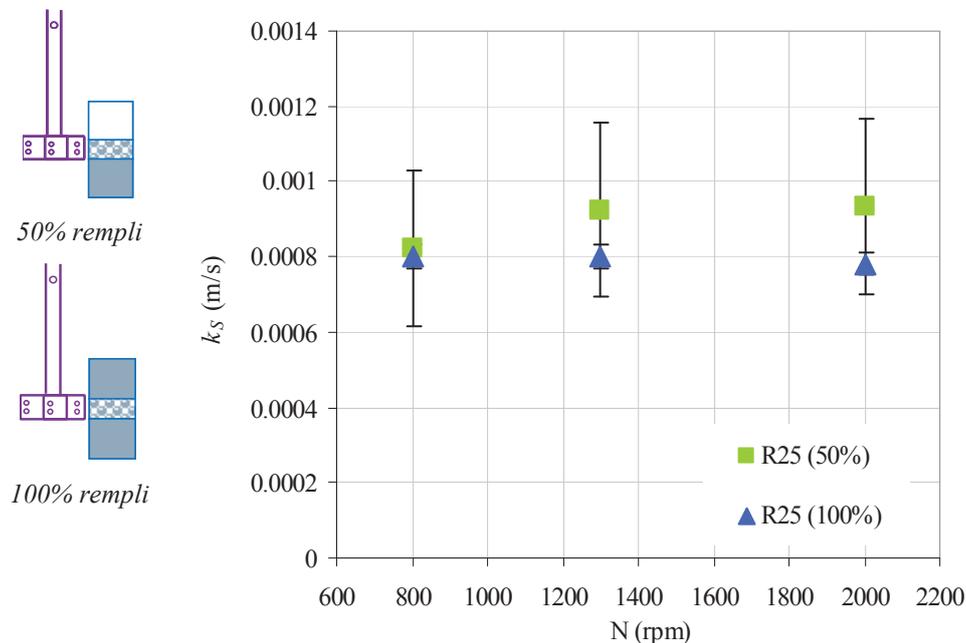


Figure 5. 12 – Effet du remplissage du panier (100 % et 50 %) sur le k_s , à différentes vitesses d'agitation avec la turbine R25.

5.3.1.3 Effet de la position du catalyseur

Des mesures de k_S ont été réalisées pour deux positions différentes du lit de catalyseur, avec un panier 50 % rempli et la turbine R25 : le catalyseur est soit au centre du panier (centré avec le mobile d'agitation), soit en bas du panier (à 3 mm du fond) (Figure 5. 13).

Comme attendu, quand le catalyseur est situé en bas du panier, le k_S est plus faible : le k_S diminue de 33 % entre 800 et 1300 rpm. L'étude hydrodynamique a montré que c'est effectivement au centre, en face de la turbine, que les vitesses de liquide sont les plus importantes : les vitesses radiales de sortie du panier diminuent d'un facteur 4 entre le centre et le fond du panier (position prise à 3 mm du fond du panier) (voir Chapitre 4).

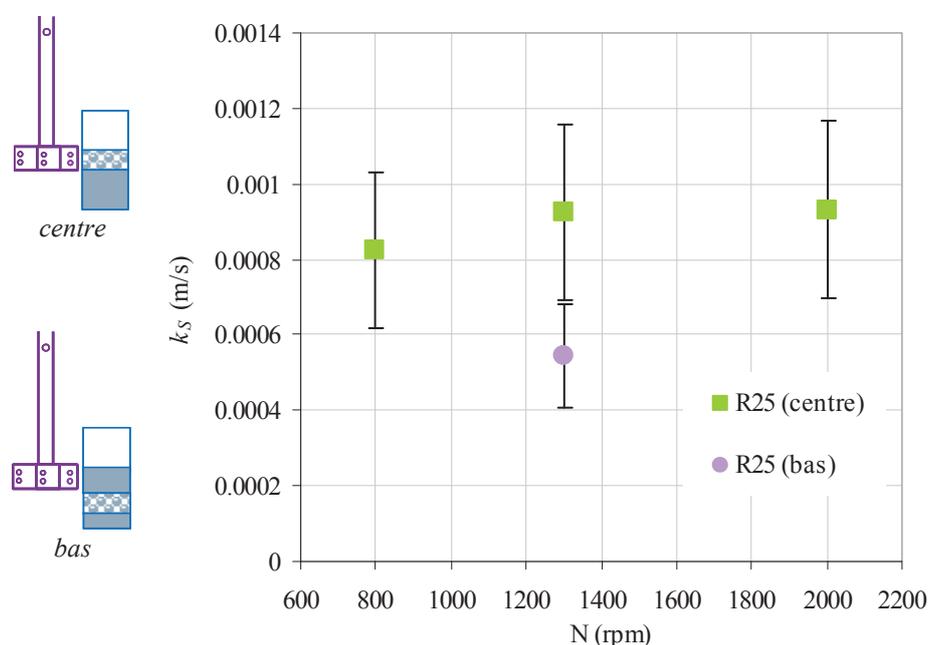


Figure 5. 13 – Effet de la position du catalyseur (centre ou bas) dans le panier 50 % rempli sur le k_S à différentes vitesses d'agitation, avec la turbine R25.

Dans la littérature, Pitault et al. (Pitault et al. 2005) ont observé le même effet : pour le réacteur *Parr*, le k_S diminue de 20 % et 57 % par rapport au centre quand le catalyseur est positionné respectivement en bas et en haut du panier ; pour le réacteur *Autoclave Engineers*, le k_S diminue d'environ 42 % par rapport au centre du panier quand le catalyseur est positionné aux extrémités du panier. Pourtant, les pales de la turbine employée dans ces deux études avaient une hauteur identique à celle du panier. Ceci semble indiquer que pour les turbines à débit radial, indépendamment de la hauteur des pales du mobile, l'énergie transmise au fluide est toujours plus importante au centre qu'aux extrémités (Paul et al. 2004).

5.3.2 Comparaison avec les corrélations de la littérature

Très peu d'études de la littérature caractérisent le transfert liquide/solide dans des réacteurs à panier catalytique. De plus, peu d'études ont été réalisées avec des réacteurs faisant varier la géométrie, les fluides modèles et les conditions opératoires (p.ex. présence ou absence de gaz). Dans le présent travail, la comparaison réalisée vise à déterminer si les ordres de grandeur des k_s expérimentaux sont en accord avec ceux estimés par les différentes corrélations.

A partir des différentes vitesses déterminées par PIV, sans gaz pour différentes conditions opératoires, un nombre de Sherwood relatif à la particule de catalyseur a été estimé à partir de deux corrélations :

- Corrélation de Kunii et Levenspiel (Kunii & Levenspiel 1991 ; Schweich 2001) (équation 5. 9) :

La corrélation de Kunii et Levenspiel a été développée pour un réacteur à lit fixe, suite aux travaux de Ranz et Marshall concernant l'évaporation d'un goutte de liquide autour d'une sphère (Ranz & Marshall 1952). Cette corrélation a été développée pour un lit rempli de sphères en présence d'un fluide unique ;

$$Sh_p = 2 + 1.8 Re_p^{1/2} Sc^{1/3} \quad 5. 9$$

pour $Re_p > 80$

Pour l'appliquer au réacteur en étude, il faut considérer le panier comme étant un lit fixe traversé par le liquide.

- Corrélation de Mitrovic (Mitrovic 2001) (équation 5. 10) :

La corrélation de Mitrovic a été développée pour un réacteur à panier du type *Autoclave Engineers*. Le panier a été traité expérimentalement comme étant un lit fixe traversé par de l'eau. Cette corrélation a été déterminée en absence de gaz et pour un lit composé d'extrudés ;

$$Sh_p = 1.98 Re_p^{0.37} Sc^{1/3} \quad 5. 10$$

pour $2 < Re_p < 55$

Les différents nombres adimensionnels sont définis par :

$$Sh_p = \frac{k_s d_p}{D} \quad 5.11$$

$$Re_p = \frac{\rho_L v_L d_p}{\mu_L} \quad 5.12$$

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D} \quad 5.13$$

Où Sh_p et Re_p sont les nombres de Sherwood et Reynolds, respectivement, relatifs à la particule et Sc le nombre de Schmidt ; v_L correspond à la vitesse superficielle de liquide dans le milieu poreux, d_p au diamètre des particules, D à la diffusivité, ε à la porosité du lit, μ_L à la viscosité du liquide et ρ_L à la densité du liquide.

Le résumé des conditions expérimentales de détermination de k_s dans les différents travaux de la littérature sont comparés à celles du système étudié et présentés sur le tableau Tableau 5. 5.

Tableau 5. 5 – Comparaison entre les conditions opératoires des présents travaux de thèse et des travaux mis en place par Mitrovic et al. (Mitrovic 2001) et Kunii et Levenspiel (Kunii & Levenspiel 1991).

	Système en étude	Travaux de Mitrovic	Travaux de Kunii et Levenspiel
Type de système en étude	G/L/S	L/S	L/S ou G/S
Forme des particules	Billes	Extrudés	Billes
Configuration du réacteur	Réacteur à panier et turbine auto-aspirante (Top Industrie)	Réacteur à panier et distributeur de gaz (Autoclave Engineers)	Lit fixe
Présence de gaz	Oui	Non	Dépendant du système
Gamme de Re_p	20 – 657	2 – 55	> 80

Sur la Figure 5. 14 sont représentés les $Sh_p/Sc^{1/3}$ en fonction du nombre de Reynolds relatif à la turbine (équation 5. 14), pour les différentes configurations de réacteur étudiées.

$$Re = \frac{Nd_i^2 \rho_L}{\mu_L} \quad 5. 14$$

Du fait de l'utilisation de différents fluides pour les calculs des vitesses en entrée et sortie par PIV avec différentes caractéristiques physiques (densité et viscosité), la gamme de Re relatif à la turbine n'est pas la même. À noter, le fluide utilisé pour la détermination des vitesses à l'entrée du panier a été le cyclooctène (2 fois plus dense et 4 fois plus visqueux), tandis que l'heptane était pour la détermination des vitesses en sortie du panier. Dans le cas de l'étude avec le cyclooctène pour élargir la plage de Re étudié il aurait fallu fonctionner à des vitesses d'agitation supérieures à la vitesse permise par le moteur d'agitation.

Pour le calcul du nombre de Sherwood à la particule, Sh_p , différentes vitesses superficielles de liquide ont été prises en compte : vitesse radiale à l'entrée et sortie du panier ($v_{r,entrée}$ et $v_{r,sortie}$) et la magnitude des vitesses radiales et tangentielles à l'entrée du panier ($v_{mag,entrée}$).

Pour toutes les configurations étudiées et pour les deux corrélations, le transfert de matière estimé à partir des vitesses radiales à la sortie du panier est sous estimé. En considérant la vitesse radiale en entrée, les transferts de matière sont également sous-estimés mais l'écart est moins important. Ceci semble indiquer que les vitesses à l'intérieur du panier sont beaucoup plus importantes que les vitesses en sortie et que la vitesse tangentielle à l'entrée du panier doit contribuer au transfert de matière. Il a été mis en évidence lors de l'étude hydrodynamique que la vitesse tangentielle était du même ordre de grandeur que la vitesse radiale, et qu'elle ne pouvait donc pas être négligée (voir paragraphe 4.6). Comme la composante axiale à l'entrée du panier n'était pas calculée, il est difficile de l'intégrer dans cette étude.

Dans tous les cas, les valeurs estimées par les corrélations sont toujours en-dessous des valeurs expérimentales. Ceci est probablement dû au fait que les corrélations ont été établies pour des systèmes très différents du système étudié et toujours pour des systèmes diphasiques. Or, dans la présente étude les k_s ont été déterminés pour un système triphasique, en présence de gaz. Ceci explique également le fait que l'accord entre la corrélation de Kunii et Levenspiel en utilisant la v_{mag} à l'entrée du panier et le k_s pour le système avec la turbine R20 et panier 50% rempli soit bon pour la vitesse d'agitation de 800 rpm pour laquelle très peu de gaz est présent dans le système.

Il a été montré lors du chapitre 4 (étude hydrodynamique) que la présence de gaz a un effet sur les écoulements et les vitesses du liquide. Pour confirmer cette hypothèse, les résultats

PIV expérimentaux avec gaz au centre du réacteur devront être traités de manière à pouvoir extraire les bulles de gaz et accéder aux champs de vitesses de liquide. Également, des mesures de k_s en absence de gaz par une méthode directe devront être réalisées de manière à vérifier si l'accord avec les corrélations est amélioré.

Néanmoins, les corrélations considérant le panier catalytique comme un lit fixe traversé par un fluide prédisent correctement les valeurs de k_s . Des deux corrélations utilisées, celle de Kunii et Levenspiel est celle qui s'approche le plus des résultats expérimentaux, notamment parce que le domaine de validité de la corrélation ($Re_p > 80$) couvre notre gamme opératoire alors que la corrélation de Mitrovic ne s'applique que pour des faibles Reynolds ($2 < Re_p < 55$).

Pour la configuration avec turbine R20 et panier 50 % rempli, à bas nombres de Re , la corrélation de Kunii et Levenspiel en utilisant la magnitude des vitesses radiales et tangentielles, semble bien estimer les valeurs de transfert expérimentaux. En extrapolant cette corrélation à des valeurs de nombre Reynolds plus élevés, l'accord semble raisonnable et l'ordre de grandeur estimé est correct. Cela est également le cas pour la configuration R25 et 50 % rempli. Pour la configuration R25 et panier 100 % rempli, les valeurs expérimentales sont plus éloignées de celles estimées par la corrélation de Kunii et Levenspiel.

Une manière plus sophistiquée serait de représenter l'écoulement à travers le panier comme un réacteur lit fixe traversé par du gaz et du liquide en régime pulsé, pour représenter le caractère périodique et oscillatoire de la turbine.

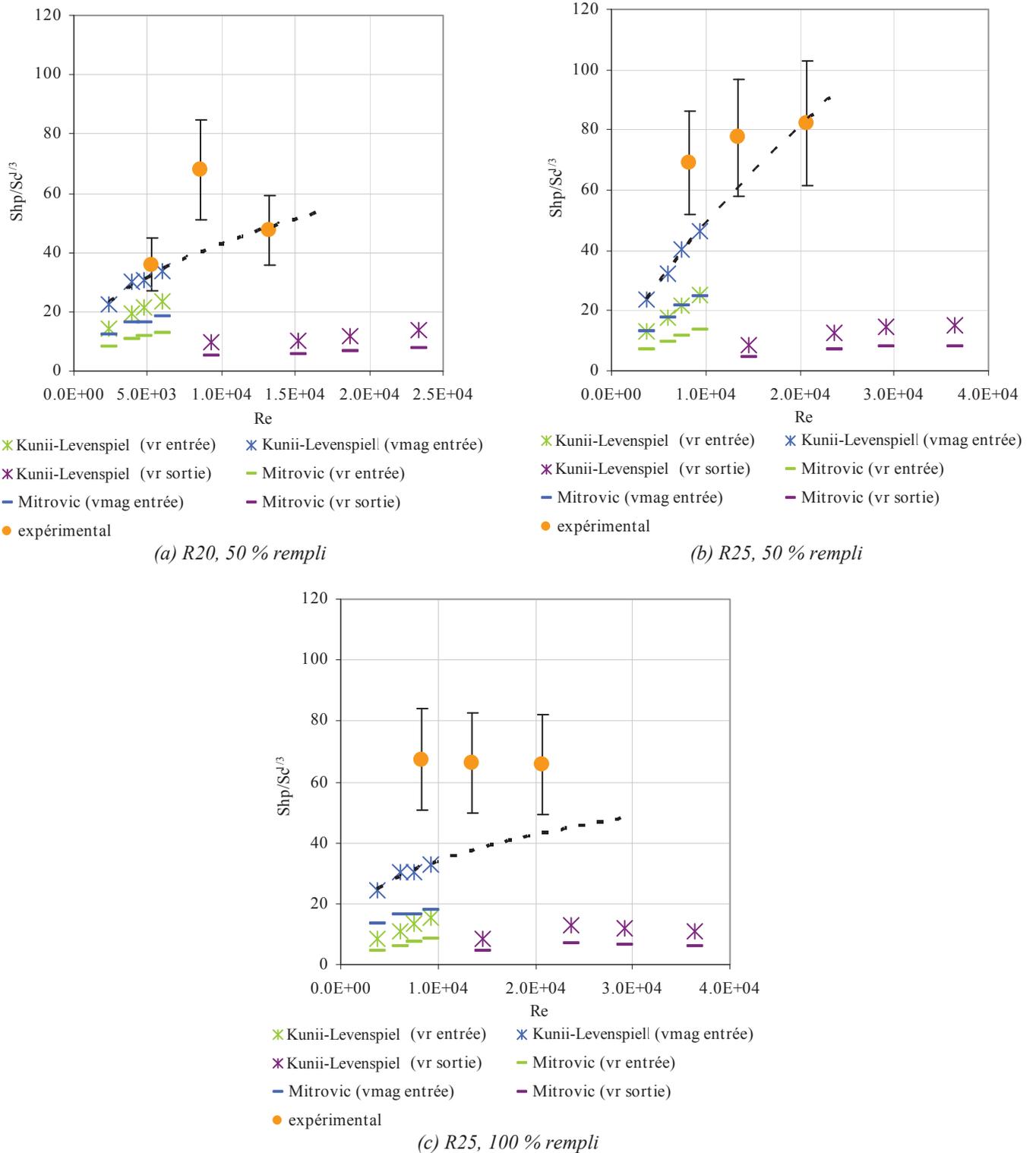


Figure 5. 14 – Comparaison entre les $Sh_p/Sc_d^{1/3}$ déterminés expérimentalement par la méthode d'hydrogénation de l'AMS et ceux déterminés par les corrélations de Kunii et Levenspiel et Mitrovic à partir des vitesses de liquide obtenues par PIV.

5.4 Comparaison des différents temps caractéristiques du système

La comparaison des différents temps caractéristiques des transferts de matière gaz/liquide ($t_{G/L}$) et liquide/solide ($t_{L/S}$) et du temps de mélange ($t_{m,95\%}$), sont présentés dans la Figure 5.

15. Les temps caractéristiques du transfert gaz/liquide et liquide/solide ont été déterminés par les équations 5. 15 et 5. 16, respectivement.

$$t_{G/L}(s) = \frac{1}{k_L a} \quad 5.15$$

$$t_{L/S}(s) = \frac{1}{k_S a_S \epsilon_S} \quad 5.16$$

Comme pour les différentes études les fluides modèles utilisés ont été différents, la comparaison réalisée est basée sur la variation du nombre de Reynolds relatif à la turbine.

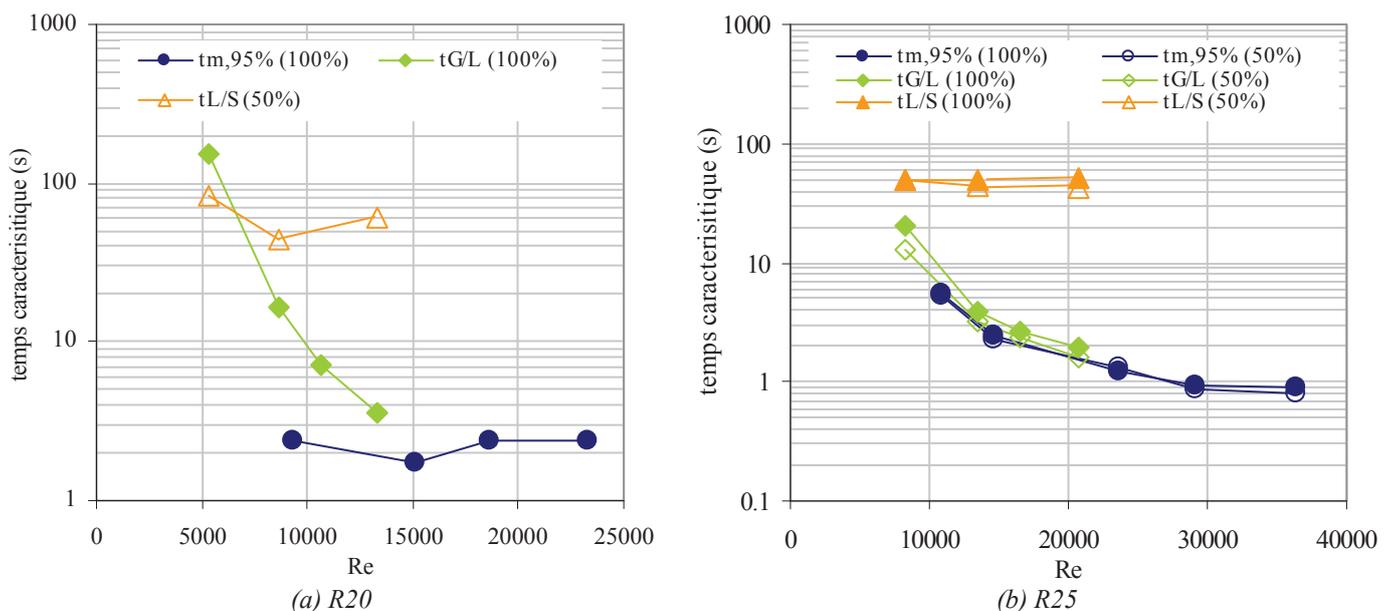


Figure 5. 15 – Temps de mélange et temps caractéristiques de transfert gaz/liquide et liquide/solide, pour les différentes configurations de réacteur étudiées : (a) avec turbine R20 ; (b) avec turbine R25.

Pour la configuration avec la turbine R20, le transfert liquide/solide est le phénomène limitant sauf pour un nombre de Reynolds d'environ 5000. À ce faible nombre de Reynolds, le temps caractéristique du transfert gaz/liquide est supérieur au temps caractéristique du transfert liquide/solide. En effet, les visualisations des écoulements (Chapitre 4) montrent qu'à ce Reynolds, la vitesse d'agitation (800 rpm) est inférieure à la vitesse critique d'agitation (830 rpm). Ainsi, aucune bulle de gaz n'était générée par la turbine et le contact gaz/liquide a eu lieu seulement à travers la surface du liquide.

Dans toute la gamme de Reynolds testée, pour la turbine R25, les temps caractéristiques du transfert liquide/solide sont supérieurs. Ce résultat est attendu car les turbines Rushton ont été conçues pour favoriser le transfert gaz/liquide et donc pour maximiser le $k_L a$.

Pour la turbine R20 et pour la gamme de nombres de Reynolds testée pour l'étude du transfert gaz/liquide, inférieurs à 15000, les temps de mélange sont inférieurs aux temps caractéristiques du transfert gaz/liquide entre 2 à 10 fois, selon le Re . Ceci valide l'hypothèse de phase liquide parfaitement agitée établie pour le calcul du $k_L a$. Pour des Reynolds supérieurs à 15000, il serait attendu que les deux temps caractéristiques, mélange et transfert gaz/liquide, soient du même ordre de grandeur, voire similaires.

Pour les configurations avec la turbine R25, les temps de mélange et les temps caractéristiques gaz/liquide sont toujours similaires dans la gamme de Re étudiée. Dans ce cas, la considération de mélange parfait du liquide utilisée pour le calcul du $k_L a$ peut être discutable. En tous cas, les $k_L a$ calculés à partir de l'hypothèse du réacteur parfaitement agité peuvent être sous-estimés et en conséquence les temps caractéristiques du transfert gaz/liquide surestimés. Pour pallier l'imprécision de l'estimation effectuée, un modèle plus complexe de réacteur, par exemple par zones, pourrait être développé. Cette tâche serait chronophage et demanderait une connaissance plus détaillée de l'hydrodynamique à l'échelle locale du système, par exemple à partir des simulations CFD. Néanmoins, compte tenu que le système est toujours limité par le transfert liquide/solide, le besoin d'un tel modèle par zones est moindre.

Pour pouvoir connaître le régime de fonctionnement du réacteur à différents nombres de Reynolds, le nombre adimensionnel de Damkhöler a été calculé. Ce nombre sans dimension est utilisé en cinétique chimique pour définir les conditions opérationnelles d'une réaction. Il est défini par le rapport entre le temps caractéristique du transfert de matière et le temps caractéristique de réaction (équation 5. 17). Pour que le réacteur fonctionne dans le régime souhaité, le régime cinétique de grain, le nombre de Damkhöler doit être inférieur à 1.

$$Da = \frac{\tau_{réaction}}{\tau_{transfert}} \quad 5. 17$$

Dont $\tau_{réaction}$ est défini par l'équation 5. 18.

$$Da = \frac{\tau_{réaction}}{\tau_{transfert}} \quad 5. 18$$

Différents nombres de Damkhöler ont été calculés pour un temps caractéristique de réaction donné ($\tau_{réaction} = 0,1 ; 1 ; 10 ; 50 ; 100 ; 1000$ et 10000 s) et en tenant en compte les temps caractéristiques du transfert liquide/solide, qui sont de l'ordre de 60 s pour la turbine R20 et 50 s pour la turbine R25 (Figure 5. 16).

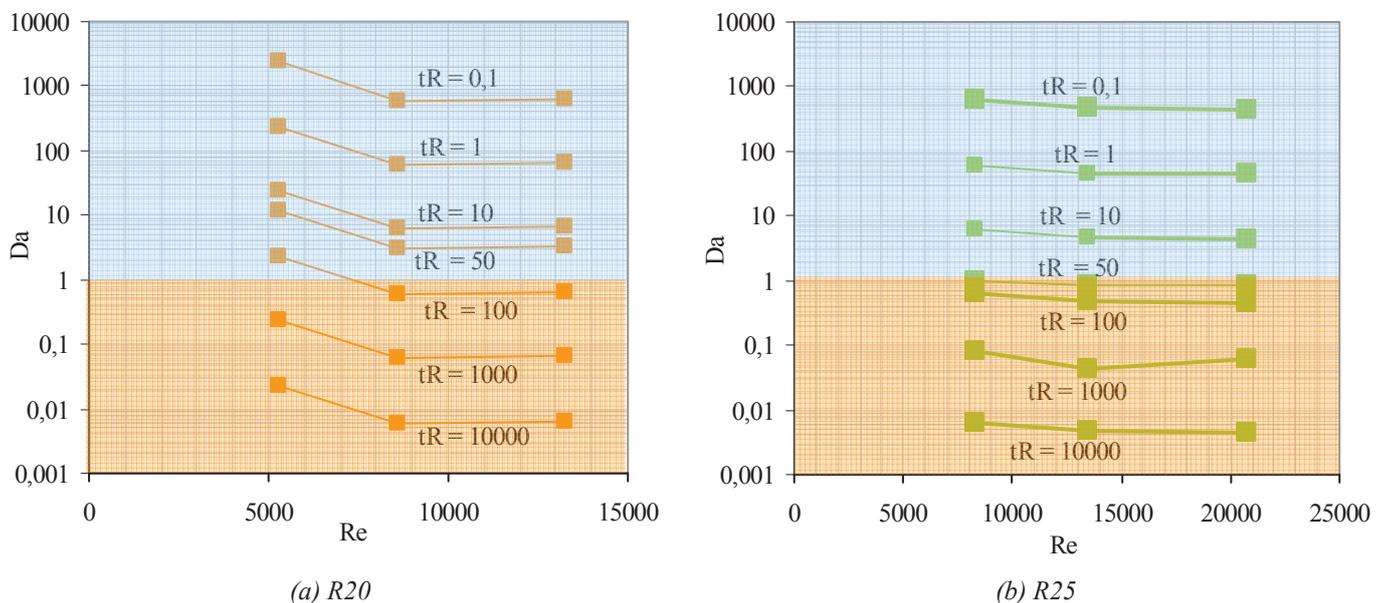


Figure 5. 16 – Nombres de Damkhöler calculés pour différents temps caractéristiques de réaction et de transfert, en fonction du nombre de Reynolds de la turbine.

Comme montre la Figure 5. 16, ce réacteur ne pourra pas être utilisé tel quel de manière performante pour réaliser des études cinétiques avec des catalyseurs mis en forme mettant en

jeu des réactions avec des temps caractéristiques de réaction inférieures à 100 s pour la turbine R20 et 50 s pour la turbine R25.

5.5 Conclusion de chapitre

L'analyse du transfert de matière gaz/liquide a montré que l'introduction du panier dégradait fortement le $k_L a$. Néanmoins, les $k_L a$ restent élevés, de l'ordre de 0,1 – 0,8 s⁻¹. Le diamètre de la turbine est le paramètre opératoire le plus important parmi les différents paramètres opératoires testés (remplissage du panier, taille du catalyseur, hauteur de liquide). La comparaison des résultats expérimentaux aux corrélations de la littérature a montré que les corrélations ayant recours à des réacteurs équipés d'un panier catalytique prédisent de manière correcte les $k_L a$ expérimentaux.

L'étude du transfert de matière liquide/solide a montrée que le k_S dépend moins que prévu du diamètre de la turbine. En effet, l'étude hydrodynamique avait montré que les vitesses radiales de liquide à l'entrée et en sortie du panier, en l'absence de gaz, sont du même ordre de grandeur pour les deux mobiles d'agitation. Néanmoins, les vitesses tangentielles en entrée de panier augmentent lorsque le diamètre de la turbine augmente. Mais soit ce flux ne franchit pas la paroi et ne peut pénétrer le panier, soit ce flux tangentiel est rapidement dissipé dans le lit de catalyseur.

La position du catalyseur dans le panier est importante : le catalyseur doit se positionner dans la zone devant la turbine, où les vitesses liquide sont les plus importantes. En revanche, le taux de remplissage du panier a un impact moindre sur le transfert liquide/solide.

Selon la vitesse d'agitation, le transfert solide/liquide est intrinsèquement lié au régime d'écoulement du liquide et du gaz, qui privilégie ou non, le passage des fluides à travers le panier, principalement dans le cas de la turbine de plus faible diamètre (R20).

Le transfert de matière liquide/solide reste le phénomène limitant dans la majorité des conditions opératoires étudiées. Le résultat le plus marquant de cette étude est que les études cinétiques pour des réactions plus rapides que 100 et 50 s ne seront pas possibles avec ce système équipé de la turbine R20 et R25, respectivement. En effet, ce qui sera mesuré dans ces cas seront les vitesses de transfert liquide/solide.

6 Conclusion générale

Cette thèse a comme objectif principal une meilleure compréhension du fonctionnement des réacteurs agités à panier catalytique équipés d'une turbine auto-aspirante pour, au final, proposer des pistes d'amélioration de la géométrie ou des conditions opératoires et mieux cibler le domaine d'application de ces outils. Ce type de réacteur est largement utilisé à l'IFPEN pour la réalisation des tests catalytiques sur des catalyseurs mis en forme. L'étude bibliographique a montré que différentes technologies de réacteurs à panier sont utilisées pour des études cinétiques spécifiques, mais très peu d'auteurs se sont intéressés à la caractérisation poussée de ce type d'outil. Ainsi, l'hydrodynamique et les transferts de matière dans ces réacteurs restent mal caractérisés. Ces outils peuvent être utilisés dans des configurations géométriques et/ou conditions opératoires inadaptées aux applications. En particulier, l'impact de la présence du panier sur la performance du réacteur, les régimes d'écoulement et la dynamique des bulles restait mal connu. Un complément de connaissance était donc nécessaire. Cette caractérisation a permis de connaître le domaine d'application de ces outils et de définir les limites de son utilisation.

L'hydrodynamique du réacteur a été caractérisée grâce à l'étude des vitesses locales de liquide par PIV, la visualisation de la dynamique des bulles par caméra rapide et la détermination des temps de mélange par colorimétrie.

Une configuration de référence a été choisie : réacteur rempli avec 130 mL de liquide, équipé de la turbine auto-aspirante Rushton de 25 mm de diamètre (R25) et panier 50 % rempli de particules. L'étude des écoulements a montré qu'à l'échelle de laboratoire, les caractéristiques géométriques du réacteur ont beaucoup d'importance. Des détails géométriques comme la présence de restrictions au passage des fluides peuvent modifier de manière importante la nature des écoulements.

Au centre du réacteur, dans l'espace entre la turbine et l'entrée du panier, les écoulements liquides sont essentiellement tangentiels. La composante radiale de l'écoulement reste minoritaire. La composante axiale est probablement importante et semble augmenter avec la vitesse d'agitation. Ce comportement a été attribué à la forte présence de gaz au centre du réacteur qui redresse les flux axialement et à la forte perte de charge imposée par le panier. En sortie du panier, le flux essentiellement radial est éjecté en face de la turbine et sous le couvercle du panier. Dans la zone du panier avec catalyseur, les vitesses radiales sont très faibles et souvent proches de zéro ce qui est néfaste pour les transferts de matière. Une division des flux est ensuite observée, des boucles de recirculation ascendantes et

descendantes se formant autour du panier. À fortes vitesses d'agitation, le flux liquide monte préférentiellement vers la surface libre probablement à cause de la présence de gaz.

La caractérisation de l'écoulement gazeux a montré que les bulles de gaz traversent le panier au-dessus du lit de catalyseur et ne suivent pas toujours la trajectoire du liquide, selon leur diamètre. Ainsi, les bulles ne peuvent être considérées comme un traceur fiable de l'écoulement du liquide dans le réacteur.

L'étude du même système, équipé d'une turbine de plus faible diamètre, R20, de 20 mm diamètre, a montré que le profil d'écoulement liquide au centre du panier est plus radial qu'avec la turbine R25. Ceci est probablement dû à l'espace plus important entre la turbine R20 et les parois internes du panier, ce qui facilite le développement de l'écoulement. Les vitesses radiales adimensionalisées en sortie du panier sont du même ordre de grandeur pour les deux turbines entre 800 et 1600 rpm, ce qui montre que l'écoulement est dans des conditions hydrodynamiques similaires. Pour des vitesses plus élevées avec la turbine R20, la formation d'une colonne de bulles de gaz au centre du réacteur est responsable d'une modification importante des écoulements et d'un contournement externe du panier par le liquide. L'augmentation du taux de remplissage du panier de 50 % à 100 % associée à une forte concentration gazeuse est traduite aussi par ce même mouvement de contournement du panier. Quand le panier est ainsi contourné par le liquide, les vitesses radiales en sortie sont très faibles.

À fort taux de remplissage du panier, un phénomène de coalescence de bulles a lieu pendant la traversée du lit de catalyseur. En sortie du panier, les diamètres des bulles sont environ 2 à 3 fois supérieurs à ceux mesurés pour le panier 50 % rempli. L'existence de ce phénomène de coalescence de bulles ne contribue pas significativement à une baisse du $k_L a$ mais peut être responsable d'une diminution de l'aire de transfert liquide/solide dans le panier et à une baisse du k_S .

L'étude des configurations de l'écoulement par la technique PIV ainsi que la dynamique des bulles, a permis de définir une cartographie de l'écoulement gaz/liquide, selon le diamètre de turbine, le remplissage du panier et en fonction de la vitesse d'agitation. Quatre régimes ont été définis : régime de traversée du panier, régime de traversée du panier avec recirculation interne des fluides (entre la turbine et la paroi interne du panier), régime de contournement du panier et régime mixte de traversée et contournement externe du panier. La détermination de ces régimes a permis de mieux connaître le fonctionnement du réacteur à panier et d'expliquer les modifications du transfert de matière avec les conditions opératoires.

L'étude du mélange a permis d'identifier les zones moins bien agitées situées à la sortie du panier et sous le panier. Dans ces zones, la circulation des fluides est plus difficile à cause de l'aire restreinte de passage. L'introduction du panier fait augmenter de 2 à 5 fois les temps de mélange par rapport au réacteur sans panier. Malgré cette augmentation, les temps de mélange restent toujours faibles et inférieurs à 2,5 s.

L'analyse du transfert de matière gaz/liquide a montré un effet négatif de l'introduction du panier à partir d'un certain nombre de Reynolds. Ce phénomène est lié à une diminution de la quantité de gaz généré par la turbine auto-aspirante et à une moins bonne distribution de gaz dans le liquide. L'hypothèse avancée est que le transfert gaz/liquide a lieu quasi-exclusivement dans la région entre la turbine et le panier. Ainsi, le volume utile de transfert gaz/liquide est probablement inférieur au volume disponible de liquide. La zone du panier et à l'extérieur du panier est une région pauvre en bulles, où le transfert gaz/liquide est moins intense. Les phénomènes de coalescence de bulles peuvent aussi contribuer à la dégradation de l'échange gaz/liquide.

La turbine R25 est toujours plus performante en termes de transfert gaz/liquide que la turbine R20 grâce à une quantité de gaz générée à iso-vitesse d'agitation plus importante. L'analyse à iso-Reynolds a montré que les mêmes conditions hydrodynamiques turbulentes sont vérifiées et qu'il n'y a presque pas d'effet sur le $k_L a$. Les autres paramètres testés comme le remplissage du panier, la taille du catalyseur et la hauteur de liquide se sont révélés moins influents. Ces résultats semblent supporter l'hypothèse que la paroi du panier est principalement responsable des pertes de charge qui occasionnent une réduction du débit de gaz et une réduction du volume utile au transfert.

Une comparaison des $k_L a$ expérimentaux à ceux déduits des corrélations de la littérature pour des réacteurs agités a été réalisée. Pour les différentes configurations, les corrélations établies pour des réacteurs à panier par Mitrovic et Fongarland prédisent de façon satisfaisante les transferts de matière dans le système étudié. Ceci était attendu car ces corrélations ont été développées pour des réacteurs à panier à l'échelle de laboratoire.

Les résultats de mesures de transfert de matière liquide/solide ont montré que pour les deux turbines, R20 et R25, les k_s sont du même ordre de grandeur. Les vitesses de liquide mesurées sans gaz étaient effectivement du même ordre de grandeur pour la composante radiale, mais la turbine R25 offrait des vitesses tangentielles plus élevées. Une si faible influence du diamètre de la turbine sur le k_s peut donc paraître surprenant a priori. Néanmoins, soit ce flux tangentiel ne franchit pas la paroi et ne peut pénétrer le panier, soit ce flux est rapidement dissipé dans le lit de catalyseur. Toutefois, la variation des k_s avec la vitesse d'agitation semble montrer une tendance différente pour les deux mobiles d'agitation.

Pour la turbine R20, à faibles vitesses, le k_s augmente avec la vitesse d'agitation tandis qu'à fortes vitesses d'agitation, le k_s décroît. Pour la turbine R25, le k_s varie peu en fonction de la vitesse d'agitation. Des phénomènes analogues ont été aussi observés par Mitrovic. L'augmentation du k_s avec la vitesse d'agitation a été expliquée par une plus grande vitesse interstitielle du liquide et/ou par la rupture et coalescence de bulles au voisinage des grains, en augmentant la turbulence locale du liquide. À fortes vitesses d'agitation, la décroissance du k_s avec la vitesse d'agitation ou sa stabilisation peut être liée à un changement du régime hydrodynamique. En tous cas, à fortes vitesses d'agitation, la présence de gaz semble avoir un effet défavorable au transfert liquide/solide.

Le taux de remplissage du panier semble avoir un impact moindre sur le transfert matière liquide/solide mais la position du catalyseur dans le panier est importante. Comme attendu, le catalyseur doit se positionner dans la zone en face de la turbine, là où les vitesses liquide sont les plus importantes.

La comparaison de valeurs expérimentales de transfert avec celles issues des corrélations de la littérature a montré que c'est la corrélation de Kunii et Levenspiel qui s'adapte le mieux, en prenant la magnitude des vitesses radiales et tangentielles à l'entrée du panier, comme donné pour la vitesse liquide dans le panier. Ceci semble indiquer que le panier catalytique peut être considéré comme un lit fixe traversé radialement et tangentiellement par les fluides. Néanmoins, les valeurs expérimentales sont toujours supérieures à celles déterminées par les corrélations. Ceci est probablement dû au fait que les vitesses considérées pour le calcul des corrélations sont probablement sous-estimées car elles avaient été mesurées sans gaz. Pour confirmer cette hypothèse, les résultats PIV expérimentaux avec gaz au centre du réacteur devront être retraités de manière à pouvoir extraire les bulles de gaz et accéder directement aux champs de vitesses de liquide.

Pour les différentes configurations étudiées, le phénomène limitant est le transfert de matière liquide/solide. Les temps caractéristiques du transfert liquide/solide sont de l'ordre de 50 – 60 s. Pour les configurations avec la turbine R25, les temps de mélange et les temps caractéristiques gaz/liquide sont souvent proches dans la gamme de nombres de Reynolds étudiée. Dans ce cas, la considération de mélange parfait du liquide utilisée pour le calcul du $k_L a$ est discutable. En tous cas, les $k_L a$ calculés en considérant le réacteur proche du réacteur parfaitement agité peuvent être sous-estimés et en conséquence les temps caractéristiques du transfert gaz/liquide surestimés. Pour pallier à cette imprécision, un modèle de réacteur par zones, pourrait être développé. Compte tenu que le système est toujours limité par le transfert liquide/solide, le besoin d'un tel modèle par zones est moindre.

Le résultat le plus marquant de cette étude est que ce réacteur ne pourra pas être utilisé tel quel de manière performante pour réaliser des études cinétiques avec des catalyseurs mis en forme mettant en jeu des réactions avec des temps caractéristiques inférieurs à 50 s et 100 s, respectivement pour les turbines R25 et R20. En effet, dans ce cas, ce sont les vitesses de transfert liquide/solide et pas les vitesses cinétiques qui seront mesurées.

Pour améliorer cet outil de test, il faut optimiser les internes de manière à rester dans le régime de traversée du panier (A_1), où les vitesses de contact solide/liquide, notamment les radiales, sont les plus élevées. Pour cela il est possible de jouer sur la géométrie de la turbine qui offre une bonne capacité de dispersion du gaz, même à forte rétention gaz : il faut que la turbine radiale reste dans son fonctionnement de prédilection. L'utilisation des turbines radiales avec des hauteurs de pales similaires à celle du panier peut être envisagée. Il faut aussi concevoir un réacteur qui minimise les pertes de charge dans le panier, en utilisant par exemple une paroi ou une grille plus ouvertes. Il faut ménager un espace suffisant dans les zones en sortie et sous le panier de façon à diminuer les pertes de charges dans ces zones et favoriser la formation des boucles de recirculation à l'extérieur du panier. Enfin, pour privilégier une traversée du panier de manière radiale plutôt que tangentielle, la largeur des contre-pales internes et externes pourrait être augmentée.

Il est également possible d'imaginer un nouvel outil dans lequel le transfert gaz/liquide et le transfert liquide/solide auraient lieu dans deux zones ou réacteurs différents : une zone dédiée au transfert gaz/liquide avec une turbine auto-aspirante et une zone dédiée au transfert liquide/solide, comportant un système de transfert non limitant, c'est-à-dire très rapide, entre le liquide et le solide.

Références bibliographiques

- Al-Dahhan, M. H. & Dudukovic, M. P. 1994. Pressure drop and liquid holdup in high pressure trickle-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, **49**, 5681-5698.
- Al-Dahhan, M. H., Wu, Y. & Dudukovic, M. P. 1995. Reproducible Technique for Packing Laboratory-Scale Trickle-Bed Reactors with a Mixture of Catalyst and Fines. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **34**, 741-747.
- Albal, R. S. & Shah, Y. T. 1985. Mass transfer in multiphase agitated contactors. *The Chemical Engineering Journal*, **31**, 61-80.
- Albal, R. S., Shah, Y. T., Schumpe, A. & Carr, N. L. 1983. Mass transfer in multiphase agitated contactors - Corrigenda. *The Chemical Engineering Journal*, **27**, 61-80.
- Aldrich, C. & van Deventer, J. S. J. 1994. Observations on induced aeration in agitated slurries. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, **54**, 199-205.
- Aldrich, C. & van Deventer, J. S. J. 1995. Modelling of induced aeration in turbine aerators by use of radial basis function neural networks. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **73**, 808-816.
- Ancheyta, J., Marroquin, G., Angeles, M. J. et al. 2002. Some Experimental Observations of Mass Transfer Limitations in a Trickle-Bed Hydrotreating Pilot Reactor. *Energy & Fuels*, **16**, 1059-1067.
- Ardiaca, N. O., Bressa, S. P., Alves, J. A., Martinez, O. M. & Barreto, G. F. 2001. Experimental procedure for kinetic studies on egg-shell catalysts: The case of liquid-phase hydrogenation of 1,3-butadiene and n-butenes on commercial Pd catalysts. *Catalysis Today*, **64**, 205-215.
- Attou, A., Boyer, C. & Ferschneider, G. 1999. Modelling of the hydrodynamics of the cocurrent gas-liquid trickle flow through a trickle-bed reactor. *Chemical Engineering Science*, **54**, 785-802.
- Bakker, A., Smith, J. M. & Myers, K. J. 1994. How to disperse gases in liquids. *Chemical Engineering (New York)*, **101**, 98-102.
- Baussaron, L. 2005. *Etude du mouillage partiel et du transfert de matière liquide-solide en réacteur à lit fixe arrosé*, *Manuscrit de Thèse*. Doctor, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse.
- Bennett, C. O., Cutlip, M. B. & Yang, C. C. 1972. Gradientless reactors and transient methods in heterogeneous catalysis. *Chemical Engineering Science*, **27**, 2255-2264.
- Berger, R. J. Eurokin Beginners' Guide. 5/30/07.
- Berty, J. M. 1974. Reactor for vapor-phase catalytic studies. *Chemical Engineering Progress*, **70**, 78-84.

- Blet, V., Berne, P., Chaussy, C., Perrin, S. & Schweich, D. 1999. Characterization of a packed column using radioactive tracers. *Chemical Engineering Science*, **54**, 91-101.
- Botton, R., Cosserat, D. & Charpentier, J. C. 1980. Operating zone and scale up of mechanically stirred gas-liquid reactors. *Chemical Engineering Science*, **35**, 82-89.
- Bouaifi, M. & Roustan, M. 1998. Bubble size and mass transfer coefficients in dual-impeller agitated reactors. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **76**, 390-397.
- Boyer, C., Duquenne, A. M. & Wild, G. 2002. Measuring techniques in gas-liquid and gas-liquid-solid reactors. *Chemical Engineering Science*, **57**, 3185-3215.
- Burghardt, A., Bartelmus, G., Jaroszynski, M. & Olodziej, A. 1995. Hydrodynamics and mass transfer in a three-phase fixed-bed reactor with cocurrent gas-liquid downflow. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, **58**, 83-99.
- Carberry, J. J. 1964. Designing laboratory catalytic reactors. *Industrial & Engineering Chemistry*, **56**, 39-46.
- Chang, M. I., Eiras, J. G. & Morsi, B. I. 1991. Mass transfer characteristics of gases in n-hexane at elevated pressures and temperatures in agitated reactors. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **29**, 49-60.
- Chang, M. I. & Morsi, B. I. 1992. Mass transfer in a three-phase reactor operating at elevated pressures and temperatures. *Chemical Engineering Science*, **47**, 1779-1790.
- Charpentier, J. C. & Favier, M. 1975. Some liquid holdup experimental data in trickle-bed reactors for foaming and nonfoaming hydrocarbons. *Aiche Journal*, **21**, 1213-1218.
- Charpentier, J. C., Prost, C. & Le Goff, P. 1969. Chute de pression pour des écoulements à co-courant dans les colonnes à garnissage arrosés: comparaison avec le garnissage noyé. *Chemical Engineering Science*, **24**, 1777-1794.
- Chaudhari, R. V., Gholap, R. V., Emig, G. & Hofmann, H. 1987. Gas-liquid mass transfer in "dead-end" autoclave reactors. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **65**, 744-751.
- Chaudhari, R. V., Jaganathan, R., Kolhe, D. S., Emig, G. & Hofmann, H. 1986. Kinetic modelling of a complex consecutive reaction in a slurry reactor: Hydrogenation of phenyl acetylene. *Chemical Engineering Science*, **41**, 3073-3081.
- Chianelli, R. R. & Berhault, G. 1999. Symmetrical synergism and the role of carbon in transition metal sulfide catalytic materials. *Catalysis Today*, **53**, 357-366.
- de Bellefon, C. 2009. Multiphase additions in Micro Structured Reactors. In: *Micro Process Engineering : A Comprehensive Handbook*. Wiley-VCH, 143-165.
- de Bellefon, C., Pestre, N., Lamouille, T., Grenouillet, P. & Hessel, V. 2003. High Throughput Kinetic Investigations of Asymmetric Hydrogenations with Microdevices. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **345**, 190-193.

- Deshmukh, N. A., Patil, S. S. & Joshi, J. B. 2006. Gas Induction Characteristics of Hollow Self-Inducing Impeller. *Chemical Engineering Research and Design*, **84**, 124-132.
- Dietrich, E., Mathieu, C., Delmas, H. & Jenck, J. 1992. Raney-nickel catalyzed hydrogenations: Gas-liquid mass transfer in gas-induced stirred slurry reactors. *Chemical Engineering Science*, **47**, 3597-3604.
- Edwards, M.F., Baker, M.R. & Godfrey, J.C. 1997. Chapter 8 - Mixing of liquids in stirred tanks. In: Harnby, N., Edwards and, M.F. & Nienow, A.W. (eds) *Mixing in the Process Industries*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 137-158.
- Ergun S. 1952. Fluid flow through packed beds. *Chemical Engineering Progress*, **48**, 89-94.
- Euzen, J.P., Trambouze, P. & Wauquier, J.P. 1993. *Méthodologie pour l'extrapolation des procédés chimiques*. Editions Technip, Paris.
- Evans, G. C. & Gerald, C. F. 1953. Mass transfer from benzoic acid granules to water in fixed and fluidized beds at low Reynolds numbers. *Chemical Engineering Progress*, **49**, 135-140.
- Fernandes Hipolito, A. I. 2010. *Etude des phénomènes de transport dans un réacteur catalytique pilote de type "filaire"*, Manuscrit de Thèse. IFPEN - Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon.
- Fongarland, P. 2003. *Etude cinétique de l'hydrodésulfuration des composés soufrés de gazoles en réacteur continu parfaitement agité*, Manuscrit de Thèse. Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon.
- Fonte, C. P., Lopes, J. C., and Santos-Moreau, V. Post-doc : Simulations CFD d'un réacteur agité à panier catalytique (travaux en cours). 2013. Rapport Interne IFPEN.
- Forni, L. 1997. Laboratory reactors. *Catalysis Today*, **34**, 353-367.
- Forrester, S. E. & Rielly, C. D. 1994. Modelling the increased gas capacity of self-inducing impellers. *Chemical Engineering Science*, **49**, 5709-5718.
- Foucault, S., Ascanio, G. & Tanguy, P. A. 2005. Mixing Times in Coaxial Mixers with Newtonian and Non-Newtonian Fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45**, 352-359.
- Gabelle, J. C., Augier, F., Carvalho, A., Rousset, R. & Morchain, J. 2011. Effect of tank size on kLa and mixing time in aerated stirred reactors with non-newtonian fluids. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **89**, 1139-1153.
- Gholap, R. V., Kolhe, D. S., Chaudhari, R. V., Emig, G. & Hofmann, H. 1987. A new approach for the determination of liquid-solid mass-transfer coefficients in multiphase reactors. *Chemical Engineering Science*, **42**, 1689-1693.
- Goto, S., Levec, J. & Smith, J. M. 1975. Mass transfer in Packed Bed in Two-Phase Flow. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **14**, 473-478.

- Goto, S. & Saito, T. 1984. Liquid-Solid Mass-Transfer in Basket Type 3-Phase Reactors. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **17**, 324-327.
- Grant, I. 1997. Particle image velocimetry: a review. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part C Journal of Mechanical Engineering Science*, **211**, 55-76.
- Harnby, N., Edwards, M.F. & Nienow, A.W. 1997. *Mixing in the process industries*. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Harris, C. C. & Mensah-Biney, R. K. 1977. Aeration characteristics of laboratory flotation machine impellers. *International Journal of Mineral Processing*, **4**, 51-67.
- Hemrajani, R.R. & Tatterson, G.B. 2003. Mechanically Stirred Vessels. In: *Handbook of Industrial Mixing*. John Wiley & Sons, Inc., 345-390.
- Herskowitz, M., Morita, S. & Smith, J. M. 1978. Solubility of Hydrogen in Alpha-Methylstyrene. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **23**, 227-228.
- Hessel, V., Angeli, P., Gavriilidis, A. & Lowe, H. 2005. Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Microstructured Reactors: Contacting Principles and Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**, 9750-9769.
- Hichri, H., Accary, A., Puaux, J. P. & Andrieu, J. 1992. Gas-Liquid Mass-Transfer Coefficients in A Slurry Batch Reactor Equipped with A Self-Gas-Inducing Agitator. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **31**, 1864-1867.
- Hirose, T., Mori, Y. & Sato, Y. 1976. Liquid-to-Particle Mass Transfer in Fixed Bed Reactor with Cocurrent Gas-Liquid Downflow. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **9**, 220-225.
- Hoffmann, A., Mackowiak, J. F., Gorak, A. et al. 2007. Standardization of Mass Transfer Measurements: A Basis for the Description of Absorption Processes. *Chemical Engineering Research and Design*, **85**, 40-49.
- Jadhav, S. V. & Pangarkar, V. G. 1989. Gas-liquid and solid-liquid mass transfer in three-phase sparged reactors with and without ultrasound. *J Am Oil Chem Soc*, **66**, 362-364.
- Kallinikos, L. E. & Papayannakos, N. G. 2007. Operation of a Miniscale String Bed Reactor in Spiral Form at Hydrotreatment Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **46**, 5531-5535.
- Karandikar, B. M., Morsi, B. I., Shah, Y. T. & Carr, N. L. 1986. Effect of water on the solubility and mass transfer coefficients of CO and H₂ in a Fischer-Tropsch liquid. *The Chemical Engineering Journal*, **33**, 157-168.
- Kasundra, R. B., Kulkarni, A. V. & Joshi, J. B. 2008. Hydrodynamic and Mass Transfer Characteristics of Single and Multiple Impeller Hollow Self-Inducing Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**, 2829-2841.

- Kenney, C. N. & Sedriks, W. 1972. Effectiveness factors in a three-phase slurry reactor: the reduction of crotonaldehyde over a palladium catalyst. *Chemical Engineering Science*, **27**, 2029-2040.
- Kouda, T., Yano, H., Yoshinaga, F., Kaminoyama, M. & Kamiwano, M. 1996. Characterization of non-newtonian behavior during mixing of bacterial cellulose in a bioreactor. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, **82**, 382-386.
- Kunii, D. & Levenspiel, O. 1991. *Fluidization Engineering*. Butterworth-Heinemann, Newton.
- Larachi, F., Belfares, L., Iliuta, I. & Grandjean, B. P. A. 2002. Heat and Mass Transfer in Cocurrent Gas/Liquid Packed Beds. Analysis, Recommendations, and New Correlations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42**, 222-242.
- Larachi, F., Cassanello, M. & Laurent, A. 1998. Gas-Liquid Interfacial Mass Transfer in Trickle-Bed Reactors at Elevated Pressures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37**, 718-733.
- Lee, J. H. & Foster, N. R. 1990. Measurement of Gas-Liquid Mass Transfer in Multi-Phase Reactors. *Applied Catalysis*, **63**, 1-36.
- Lee, K. C. & Yianneskis, M. 1997. A Liquid Crystal Thermographic Technique for the Measurement of Mixing Characteristics in Stirred Vessels. *Chemical Engineering Research and Design*, **75**, 746-754.
- Lemoine, R., Fillion, B., Behkish, A., Smith, A. E. & Morsi, B. I. 2003. Prediction of the gas-liquid volumetric mass transfer coefficients in surface-aeration and gas-inducing reactors using neural networks. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **42**, 621-643.
- Lemoine, R. & Morsi, B. I. 2005. An algorithm for predicting the hydrodynamic and mass transfer parameters in agitated reactors. *Chemical Engineering Journal*, **114**, 9-31.
- Lenoir, J. M. 2011. *Temps de cohérence temporelle de structures turbulentes porteuses de scalaires passifs au sein d'une turbulence homogène quasi-isotrope*, Manuscrit de Thèse. Université Claude-Bernard 1, Lyon.
- Levins, D. & Glastonbury, J. R. 1972. Particle-liquid hydrodynamics and mass transfer in a stirred vessel. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, **50**, 132-146.
- Liedtke, A. K., Bornette, F., Philippe, R. & de Bellefon, C. 2013. Gas-liquid-solid "slurry Taylor" flow: Experimental evaluation through the catalytic hydrogenation of 3-methyl-1-pentyn-3-ol. *Chemical Engineering Journal*, **227**, 174-181.
- Lylykangas, M. S., Rautanen, P. A. & Krause, A. O. 2002. Liquid-phase hydrogenation kinetics of multicomponent aromatic mixtures on Ni/Al₂O₃. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **41**, 5632-5639.
- Magnico, P. & Fongarland, P. 2006. CFD simulations of two stirred tank reactors with stationary catalytic basket. *Chemical Engineering Science*, **61**, 1217-1236.

- Mahoney, J. A. 1981. Laboratory reactors for mixed phase catalytic studies. *NATO Advanced Study Institutes Series, Series E: Applied Sciences*, 487-513.
- Mahoney, J. A. & Robinson, K. K. 1978. Catalyst evaluation with gradientless reactor. *Chemtech*, **8**, 758-763.
- Maldonado, J. G. G., Bastoul, D., Baig, S., Roustan, M. & Hebrard, G. 2008. Effect of solid characteristics on hydrodynamic and mass transfer in a fixed bed reactor operating in co-current gas-liquid up flow. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **47**, 1190-1200.
- Manna, L. 1997. Comparison between physical and chemical methods for the measurement of mixing times. *Chemical Engineering Journal*, **67**, 167-173.
- Mary, G., Chaouki, J. & Luck, F. 2009. Trickle-Bed Laboratory Reactors for Kinetic Studies. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **7**, 1-70.
- Masiuk, S. 2000. Mixing time for a reciprocating plate agitator with flapping blades. *Chemical Engineering Journal*, **79**, 23-30.
- Mehta, V. D. & Sharma, M. M. 1971. Mass transfer in mechanically agitated gas-liquid contactors. *Chemical Engineering Science*, **26**, 461-479.
- Meille, V. & de Bellefon, C. 2004. Effect of water on alpha-methylstyrene hydrogenation on Pd/Al₂O₃. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **82**, 190-193.
- Meille, V., de Bellefon, C. & Schweich, D. 2002. Kinetics of alpha-methylstyrene hydrogenation on Pd/Al₂O₃. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41**, 1711-1715.
- Meille, V., Pestre, N., Fongarland, P. & de Bellefon, C. 2004. Gas/liquid mass transfer in small laboratory batch reactors: Comparison of methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43**, 924-927.
- Middleton, J.C. & Smith, J.M. 2003. Gas-Liquid Mixing in Turbulent Systems. In: *Handbook of Industrial Mixing*. John Wiley & Sons, Inc., 585-638.
- Midoux, N., Morsi, B. I., Purwasasmita, M., Laurent, A. & Charpentier, J. C. 1984. Interfacial area and liquid side mass transfer coefficient in trickle bed reactors operating with organic liquids. *Chemical Engineering Science*, **39**, 781-794.
- Mitrovic, M., Pitault, I., Forissier, M., Simoens, S. & Ronze, D. 2005. Liquid-solid mass transfer in a three-phase stationary catalytic basket reactor. *Aiche Journal*, **51**, 1747-1757.
- Mizan, T. I., Li, J., Morsi, B. I., Chang, M. Y., Maier, E. & Singh, C. P. P. 1994. Solubilities and mass transfer coefficients of gases in liquid propylene in a surface-aeration agitated reactor. *Chemical Engineering Science*, **49**, 821-830.
- Monteiro-Gezork, A. C. A., Effendi, A. & Winterbottom, J. M. 2007. Hydrogenation of naphthalene on NiMo- and Ni/Al₂O₃ catalysts: Pre-treatment and deactivation. *Catalysis Today*, **128**, 63-73.

- Morao, A., Maia, C. I., Fonseca, M. M. R., Vasconcelos, J. M. T. & Alves, S. S. 1999. Effect of antifoam addition on gas-liquid mass transfer in stirred fermenters. *Bioprocess Engineering*, **20**, 165-172.
- Nogueira, S. 2003. Simultaneous PIV and pulsed shadow technique in slug flow: a solution for optical problems. *Experiments in Fluids*, **35**, 598-609.
- Ohta, H., Goto, S. & TESHIMA, H. 1980. Liquid-Phase Oxidation of Phenol in a Rotating Catalytic Basket Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **19**, 180-185.
- Pangarkar, V. G., Yawalkar, A. A., Sharma, M. M. & Beenackers, A. A. C. M. 2002. Particle-Liquid Mass Transfer Coefficient in Two-/Three-Phase Stirred Tank Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41**, 4141-4167.
- Patil, V. K., Joshi, J. B. & Sharma, M. M. 1984. Solid-liquid mass transfer coefficient in mechanically agitated contactors. *Chemical Engineering Research & Design: Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part A*, **62**, 247-254.
- Patwardhan, A. W. & Joshi, J. B. 1998. Design of Gas-Inducing Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **38**, 49-80.
- Paul, E.L., Atiemo-Obeng, V.A. & Kresta, S.M. 2004. *Handbook of industrial mixing: science and practice*. Wiley-Interscience, New Jersey.
- Pavko, A., Misic, D. M. & Levec, J. 1981. Kinetics in Three-Phase Reactors. *The Chemical Engineering Journal*, **21**, 149-154.
- Perego, C. & Peratello, S. 1999. Experimental methods in catalytic kinetics. *Catalysis Today*, **52**, 133-145.
- Perez-Ramirez, J., Berger, R. J., Mul, G., Kapteijn, F. & Moulijn, J. A. 2000. The six-flow reactor technology: A review on fast catalyst screening and kinetic studies. *Catalysis Today*, **60**, 93-109.
- Pitault, I., Fongarland, P., Koepke, D., Mitrovic M., Ronze D. & M. Forissier. 2005. Gas-liquid and liquid-solid mass transfers in two types of stationary catalytic basket laboratory reactor. *Chemical Engineering Science*, **60**, 6240-6253.
- Pitault, I., Fongarland, P., Mitrovic, M., Ronze, D. & Forissier, M. 2004. Choice of laboratory scale reactors for HDT kinetic studies or catalyst tests. *Catalysis Today*, **98**, 31-42.
- Poncin, S., Nguyen, C., Midoux, N. & Breyse, J. 2002. Hydrodynamics and volumetric gas-liquid mass transfer coefficient of a stirred vessel equipped with a gas-inducing impeller. *Chemical Engineering Science*, **57**, 3299-3306.
- Ramshaw, C. and Mallinson, R. H. Mass Transfer Process. 9/11/81.
- Ranade, V.V., Chaudhari, R.V. & Gunjal, P.R. 2011. Chapter 2 - Hydrodynamics and Flow Regimes. In: *Trickle Bed reactors; Reactor Engineering & Applications*. Elsevier, Amsterdam, 25-75.

- Ranz, W. E. & Marshall, JR. 1952. Evaporation from drops - Part I. *Chemical Engineering Progress*, **48**, 141-180.
- Reek, M. W. & McKee, S. 1984. The dispersive effects of Basset history forces on particle motion in a turbulent flow. *Physics of Fluids*, **27**, 1573.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M. & Poling, B.E. 1987. *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill Book Company, New York.
- Rielly, C. D., Evans, G. M., Davidson, J. F. & Carpenter, K. J. 1992. Effect of vessel scaleup on the hydrodynamics of a self-aerating concave blade impeller. *Chemical Engineering Science*, **47**, 3395-3402.
- Roustan, M., Line, A. & Pharamond, J.-C. 1999. Agitation. Mélange - Concepts théoriques de base. *Techniques de l'Ingénieur*, **J3 800**, 1-22.
- Sano, Y. U. J. I., Yamaguchi, N. O. B. U. & Adachi, T. O. S. H. 1974. Mass transfer coefficients for suspended particles in agitated vessels and bubble columns. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **7**, 255-261.
- Santos-Moreau, V., Brunet-Errard, L. & Rolland, M. 2012. Numerical CFD simulation of a batch stirred tank reactor with stationary catalytic basket. *Chemical Engineering Journal*, **207-208**, 596-606.
- Saravanan, K. & Joshi, J. B. 1996. Fractional gas hold-up in gas inducing type of mechanically agitated contactors. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **74**, 16-30.
- Saravanan, K., Mundale, V. D. & Joshi, J. B. 1994. Gas Inducing Type Mechanically Agitated Contactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **33**, 2226-2241.
- Saravanan, K., Mundale, V. D., Patwardhan, A. W. & Joshi, J. B. 1996. Power Consumption in Gas-Inducing-Type Mechanically Agitated Contactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **35**, 1583-1602.
- Sardeing, R., Poux, M. & Xuere, C. 2004a. Les agitateurs auto-aspirants. Partie II : Dimensionnement et extrapolation. *La Houille Blanche*, 75-88.
- Sardeing, R., Poux, M. & Xuereb, C. 2004b. Gas-inducing agitators - Part I : Technology and working principle. *Houille Blanche-Revue Internationale de l Eau*, 49-57.
- Sawant, S. B., Joshi, J. B., Pangarkar, V. G. & Mhaskar, R. D. 1981. Mass transfer and hydrodynamic characteristics of the Denver type of flotation cells. *The Chemical Engineering Journal*, **21**, 11-19.
- Schweich, D. 2001. *Génie de la réaction chimique*. Tec & Doc Lavoisier, Lyon.
- Schweitzer, J. M. 1998. *Modélisation cinétique des réactions catalytiques d'hydrocraquage par la théorie des événements constitutifs*, Manuscrit de Thèse. Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon.

- Schweitzer, J. M., Galtier, P. & Schweich, D. 1999. A single events kinetic model for the hydrocracking of paraffins in a three-phase reactor. *Chemical Engineering Science*, **54**, 2441-2452.
- Sedahmed, G. H. 1996. Liquid-solid mass transfer in packed beds of Raschig rings with upward two-phase (gas-liquid) flow. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, **62**, 61-65.
- Selman, J. R. & Tobias, C. W. 1978. Mass-transfer measurements by the limiting-current technique. *Advances in Chemical Engineering*, **10**, 211-318.
- Severino, A., Esculcas, A., Rocha, J., Vital, J. & Lobo, L. S. 1996. Effect of extra-lattice aluminium species on the activity, selectivity and stability of acid zeolites in the liquid phase isomerisation of n-pinene. *Applied Catalysis A: General*, **142**, 255-278.
- Sie, S. T. 1991. Les conséquences de l'extrapolation appliquée aux procédés à l'écoulement ruisselant réalisés en laboratoire et dans les réacteurs des unités-pilotes. *Oil & Gas Science and Technology - Rev IFP*, **46**, 501-515.
- Sie, S.T. 1996. Advantages, Possibilities, and Limitations of Small-Scale Testing of Catalysts for Fixed-Bed Processes. In: *Deactivation and Testing of Hydrocarbon-Processing Catalysts*. American Chemical Society, 6-41.
- Sie, S. T. & Krishna, R. 1998. Process Development and Scale Up : III scale-up and scale-down of trickle bed processes. *Reviews in Chemical engineering*, **14**, 203-248.
- Simoens, S. 1992. *Applications de l'analyse d'images à des phénomènes de mélange et de dispersion turbulents, Manuscrit de Thèse*. Ecole Centrale de Lyon, Lyon.
- Speccia, V., Baldi, G. & Gianetto, A. 1978. Solid-Liquid Mass Transfer in Concurrent Two-Phase Flow through Packed Beds. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **17**, 362-367.
- Tatterson, G.B. 1991. *Fluid mixing and gas dispersion in agitated tanks*. McGraw-Hill, Michigan.
- Tekie, Z., Li, J., Morsi, B. I. & Chang, M.-I. 1997. Gas-liquid mass transfer in cyclohexane oxidation process using gas-inducing and surface-aeration agitated reactors. *Chemical Engineering Science*, **52**, 1541-1551.
- Teshima, H. & Ohashi, Y. 1977. Particle to liquid mass transfer in a rotating catalyst basket reactor. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **10**, 70-72.
- Trambouze, P. & Euzen, J.P. 2002. *Les réacteurs chimiques : de la conception à la mise en oeuvre*. Editions Technip, Paris.
- Trasobares, S., Callejas, M. A., Benito, A. M., Martinez, M. T., Severin, D. & Brouwer, L. 1998. Kinetics of Conradson Carbon Residue Conversion in the Catalytic Hydroprocessing of a Maya Residue. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37**, 11-17.

- Tropea, C., Yarin, A.L. & Foss, J.F. 2007. *Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics*. Springer, New-York.
- Turek, F. & Winter, H. 1990. Effectiveness factor in a three-phase spinning basket reactor: hydrogenation of butynediol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **29**, 1546-1549.
- van Herk, D., Castano, P., Makkee, M., Moulijn, J. A. & Kreutzer, M. T. 2009. Catalyst testing in a multiple-parallel, gas-liquid, powder-packed bed microreactor. *Applied Catalysis A: General*, **365**, 199-206.
- Vanrysselberghe, V. & Froment, G. F. 1996. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on a CoMo/Al₂O₃ Catalyst : Reaction Network and Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **35**, 3311-3318.
- Vasconcelos, J. M. T., Alves, S. S. & Barata, J. M. 1995. Mixing in gas-liquid contactors agitated by multiple turbines. *Chemical Engineering Science*, **50**, 2343-2354.
- Wang, T., Wang, J. & Jin, Y. 2007. Slurry Reactors for Gas-to-Liquid Processes : A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **46**, 5824-5847.
- Warmoeskerken, M. M. C. G. & Smith, J. M. 1985. Flooding of disc turbines in gas-liquid dispersions: A new description of the phenomenon. *Chemical Engineering Science*, **40**, 2063-2071.
- Weekman, V. W. 1974. Laboratory reactors and their limitations. *Aiche Journal*, **20**, 833-840.
- Whitman, W. G. 1963. The two-film theory absorption. *Chemical and Metallurgical Engineering*, **29**, 161-167.
- Wilke, C. R. & Chang, P. 1955. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *Aiche Journal*, **1**, 264-270.
- Xu, S. A., Feng, L. F., Gu, X. P., Wang, K. & Hu, G. H. 2000. Gas-Liquid Floating Particle Mixing in an Agitated Vessel. *Chemical Engineering & Technology*, **23**, 103-113.
- Zhao, D., Gao, Z., Müller-Steinhagen, H. & Smith, J. M. 2001. Liquid-Phase Mixing Times in Sparged and Boiling Agitated Reactors with High Gas Loading. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **40**, 1482-1487.
- Zieverink, M. M. P., Kreutzer, M. T., Kapteijn, F. & Moulijn, J. A. 2006. Gas-liquid mass transfer in benchscale stirred tankss-fluid properties and critical impeller speed for gas induction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45**, 4574-4581.

Annexe A. Réacteurs agités à panier catalytique existants à l'IFPEN



a)



b)



c)



d)



e)



f)



g)

Figure A. 1 – Les différents types de paniers catalytiques existants à l'IFPEN.

Tableau A. 1 – Principales caractéristiques géométriques des réacteurs agités à panier catalytique existants à l'IFPEN.

Figure	Unité	V_r (ml)	D (mm)	H (mm)	Type de turbine (d_t)	$d_t /$ D	$h_p /$ H	$d_{pe} /$ h_p
Figure A. 1a	A	100	40	85	Rushton (18 mm)	0,45	0,3	1,4
Figure A. 1b	B	300	58	118	Rushton (20 mm) Etoile (20 mm)	0,34	0,3	1,5
Figure A. 1b	C	300	58	118	Etoile (20 mm)	0,34	0,3	1,5
Figure A. 1b	D	300	58	118	Etoile (20 mm)	0,34	0,3	1,5
Figure A. 1b	E	300	58	118	Etoile (20 mm)	0,34	0,3	1,5
Figure A. 1c	F	300	62	118	Rushton 30 mm)	0,48	0,35	1,5
Figure A. 1d	G	500	84	101,5	Rushton (40 mm)	0,48	0,15	4,6
Figure A. 1e	H	500	76	109	Rushton (40 mm)	0,53	0,14	4,7
Figure A. 1e	I	500	76	109	Rushton (40 mm)	0,53	0,14	4,7
Figure A. 1f	J	500	58	190	Rushton (30 mm)	0,51	0,12	2,4
Figure A. 1g	K	500	59	190	Rushton (30 mm)	0,52	0,18	1,5
Figure A. 1g	L	500	59	190	Rushton (30 mm)	0,52	0,18	1,5

Annexe B. Travaux de la littérature traitant réacteur équipés de turbines auto-aspirantes

Les tableaux suivants sont reproduits de (Sardeing et al. 2004a).

Tableau B. 1 – Liste des articles présentant des corrélations relatives aux turbines auto-aspirantes.

NOM	TYPE	CONDITIONS	N_c	Q_c	P	ϵ_c	a	d_c	k, a	REFERENCES
Agitateur à tube, Disque creux	11	$T = 0,3 \text{ m} - C = 0,065 \text{ m} - 0,1 \text{ m} < D < 0,15 \text{ m} - 0,9 \text{ m} < h < 2,9 \text{ m} - 6 \text{ s}^{-1} < N < 12 \text{ s}^{-1}$ – air – eau et suspension biologique	X	X	X	X			X	Heim et al. (1995)
Agitateur à tube, Disque creux	11	$T = 0,3 \text{ m} - B = 0,1 \text{ T} - 0,185 \text{ m} < C < 0,385 \text{ m} - D = 0,125 \text{ m} - 0,255 \text{ m} < H < 0,4559 \text{ m} - 7 \text{ s}^{-1} < N < 15 \text{ s}^{-1}$ – air – eau et suspension biologique	X	X	X	X			X	Kraslawski et al. (1991a)
Agitateur à tube, Disque creux	11	$T = 0,3 \text{ m} - B = 0,1 \text{ T} - 0,185 \text{ m} < C < 0,385 \text{ m} - D = 0,125 \text{ m} - 0,255 \text{ m} < H < 0,4559 \text{ m} - 7 \text{ s}^{-1} < N < 15 \text{ s}^{-1}$ – air – eau et suspension biologique	X	X	X	X			X	Kraslawski et al. (1991b)
Agitateur à tube, Disque creux	11	$T = 0,3 \text{ m} - B = 0,1 \text{ T} - 0,185 \text{ m} < C < 0,385 \text{ m} - D = 0,125 \text{ m} - 0,255 \text{ m} < H < 0,455 \text{ m} - 7 \text{ s}^{-1} < N < 15 \text{ s}^{-1}$ – air – eau et suspension biologique	X	X	X	X			X	Kraslawski et al. (1991c)
Disque creux	11	$T = 0,3 \text{ m} - B = 0,1 \text{ T} - 0,068 \text{ m} < C < 0,075 \text{ m} - 0,1 \text{ m} < D < 0,15 \text{ m} - 0,305 \text{ m} < H < 0,405 \text{ m} - 7 \text{ s}^{-1} < N < 15 \text{ s}^{-1}$ – air – eau additivée ou non et suspension biologique	X	X	X	X			X	Kuncewicz et Stelmach (2000)
Agitateur à tubes partiellement découpés	11	$T = 0,44 \text{ m} - 0,154 \text{ m} < D < 0,242 \text{ m} - C = 0,066 \text{ m} - h = 0,60 \text{ m} - 6,4 \text{ s}^{-1} < N < 23 \text{ s}^{-1}$ – air – suspension biologique	X	X	X	X			X	Baczkiwicz et Michalski (1988)
Disque creux	11	$T = 0,3 \text{ m} - B = 0,1 \text{ T} - 0,068 \text{ m} < C < 0,075 \text{ m} - 0,1 \text{ m} < D < 0,15 \text{ m} - 0,305 \text{ m} < H < 0,405 \text{ m} - 7 \text{ s}^{-1} < N < 15 \text{ s}^{-1}$ – air – eau additivée ou non et suspension biologique	X	X	X	X			X	Stelmach et Kuncewicz (2001)
Disque creux	11	$T = 0,3 \text{ m} - B = 0,1 \text{ T} - 0,068 \text{ m} < C < 0,075 \text{ m} - 0,1 \text{ m} < D < 0,15 \text{ m} - 0,305 \text{ m} < H < 0,405 \text{ m} - 7 \text{ s}^{-1} < N < 15 \text{ s}^{-1}$ – air – eau additivée ou non et suspension biologique	X	X	X	X			X	Heim et al. (1999)
Turbine à disque carénée	11	$T = 0,075 \text{ m} - B/T = 0,1 - C/T = 0,6 - D/T = 0,43 - 0,42 < H/T < 1,63 - 3,3 \text{ s}^{-1} < N < 33,3 \text{ s}^{-1}$ – air – eau additivée	X	X	X	X			X	He et al. (1991)
PBTD avec stator couplée ou non avec un autre agitateur	22	$0,57 \text{ m} < T < 1,5 \text{ m} - 0,09 \text{ m} < C < 0,75 \text{ m} - 0,19 \text{ m} < D < 0,5 \text{ m} - 0,1 \text{ m} < h < 0,6 \text{ m} - 1,4 \text{ s}^{-1} < N < 12,8 \text{ s}^{-1}$ – air – eau	X	X	X	X			X	Saravanan et al. (1996)
Rotor-stator	22	$T = 0,19 \text{ m} - C = 0,015 \text{ m} - D = 0,096 \text{ m} - h = 0,22 \text{ m} - 10 \text{ s}^{-1} < N < 25 \text{ s}^{-1}$ – air – eau additivée ou non	X	X	X	X			X	Al Taweel et Cheng (1995)
Agitateur à pales concaves creuses	11	$T = 0,45 \text{ m} - C = 0,225 \text{ m} - D = 0,154 \text{ m} - h = 0,225 \text{ m} - 4 \text{ s}^{-1} < N < 10 \text{ s}^{-1} - 0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} < Q_c < 400 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ – air – eau	X	X	X	X			X	Forrester et al. (1998)
Turbine à disque carénée	12	$T = 0,6 \text{ m} - 0,15 \text{ m} < C < 0,24 \text{ m} - 0,15 \text{ m} < D < 0,23 \text{ m} - 0,42 \text{ m} < H < 0,92 \text{ m} - 3,33 \text{ s}^{-1} < N < 16,66 \text{ s}^{-1}$ – air – eau	X	X	X	X	$+ N_{ec} + N_{ts}$		X	Nguyen (1993)
Turbine à disque carénée ou non et PBTD	12	$T = 0,6 \text{ m} - 0,15 \text{ m} < C < 0,24 \text{ m} - 0,15 \text{ m} < D < 0,23 \text{ m} - 0,42 \text{ m} < H < 0,92 \text{ m} - 3,33 \text{ s}^{-1} < N < 16,66 \text{ s}^{-1}$ – air – eau	X	X	X	X			X	Anastasiades (1995)

Tableau B. 2 – Liste des articles présentant des corrélations relatives aux turbines auto-aspirantes (suite).

NOM	TYPE	CONDITIONS	Ne	Q_c	P	ϵ_r	a	d_v	k_a	REFERENCES
Turbine à disque et PBTD. montage simple ou multiple	12	$T = 0,6 \text{ m} - 0,15 \text{ m} < C < 0,24 \text{ m} - 0,15 \text{ m} < D < 0,23 \text{ m} - 0,42 \text{ m} < H < 0,92 \text{ m} - 3,33 \text{ s}^{-1} < N < 16,66 \text{ s}^{-1}$ – air – eau	X	X	X				X	Belgacem (2000)
Rotor-sta	22	$T = 0,19 \text{ m} - D = 0,05 \text{ m}$ et $0,06 \text{ m} - H = 0,2 \text{ m} - N \leq 25 \text{ s}^{-1}$ – air – eau, solution sucrée et isopropanol – 8°C à 80°C	X	X	X					Aldrich et Van Deventer (1995)
PBTD avec stator couplée ou non avec un autre agitateur	22	$0,57 \text{ m} < T < 1,5 \text{ m} - 0,09 \text{ m} < C < 0,75 \text{ m} - 0,19 \text{ m} < D < 0,5 \text{ m} - 0,1 \text{ m} < h < 0,6 \text{ m} - 1,4 \text{ s}^{-1} < N < 12,8 \text{ s}^{-1}$ – air – eau	X	X	X					Saravanan et Joshi (1995)
PBTD avec stator couplée ou non avec un autre agitateur	22	$T = 1,5 \text{ m} - C = 0,8 \text{ m} - D = 0,5 \text{ m} - h \leq 0,4 \text{ m} - 1,4 \text{ s}^{-1} < N < 12,8 \text{ s}^{-1} - V_c \leq 29 \cdot 10^{13} \cdot \text{s}^{-1}$ – air – eau – présence d'un injecteur annulaire	X	X	X					Patwardhan et Joshi (1997)
PBTD avec stator couplée ou non avec un autre agitateur	22	$0,57 \text{ m} < T < 1,5 \text{ m} - 0,09 \text{ m} < C < 0,75 \text{ m} - 0,19 \text{ m} < D < 0,5 \text{ m} - 0,1 \text{ m} < h < 0,6 \text{ m} - 1,4 \text{ s}^{-1} < N < 12,8 \text{ s}^{-1}$ – air – eau			X					Saravanan et Joshi (1996)
Disque creux	11	$T = 0,292 \text{ m} - B = 0,1 \text{ T} - C = 0,055 \text{ m} - D = 0,1 \text{ m} - H = 0,2 \text{ m} - 0,8 \text{ s}^{-1} < N < 12,5 \text{ s}^{-1}$ – air – eau additivée ou non et suspension biologique						X	X	Heim et al. (1997)
Turbine à disque	12	$T = 0,114 \text{ m} - D = 0,05 \text{ m} - 0,171 \text{ m} < H < 0,268 \text{ m} - 6,7 \text{ s}^{-1} < N < 23,3 \text{ s}^{-1} - \text{O}_2/\text{N}_2$ – cyclohexane, huile de soja – 330K à $437\text{K} - 7$ à 35 bar						X	X	Fillion et Morsi (2000), Tekie, Li et Morsi (1997)
Turbine à disque	12	$T = 0,07 \text{ m} - D = 0,032 \text{ m} - 0,065 \text{ m} < H < 0,099 \text{ m} - 0,12 < C/H < 0,18 - \text{H}_2/\text{N}_2$ – eau, éthanol, catalyseur – 293K à $353\text{K} - 1$ à 50 bar						X	X	Dietrich et al. (1992)
Turbine à disque	12	$T = 0,127 \text{ m} - D = 0,0635 \text{ m} - 13,3 \text{ s}^{-1} < N < 20,0 \text{ s}^{-1} - \text{CO}/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ – eau, alcanes linaires, catalyseur – 328K à $480\text{K} - 1$ à 50 bar						X	X	Chang, Eiras et Morsi (1991), Chang et Morsi (1991A, 1991b, 1992a, 1992b); Tekie et al. (1997)
Turbine	12	$T = 0,05 \text{ m} - C = 0,014 \text{ m} - H = 0,2 \text{ m} - \text{H}_2$ – eau et produits organiques						X	X	Hichri et al. (1991, 1992)
Turbine à disque	12	$T = 0,114 \text{ m} - D = 0,05 \text{ m} - 0,171 \text{ m} < H < 0,268 \text{ m} - 6,7 \text{ s}^{-1} < N < 23,3 \text{ s}^{-1} - \text{O}_2/\text{N}_2$ – cyclohexane, huile de soja – 330K à $437\text{K} - 7$ à 35 bar						X	X	Tekie, Li et Morsi (1997)

Tableau B. 3 – Travaux de la littérature traitant des agitateurs auto-aspirantes.

NOM	TYPE	CONDITIONS OPERATOIRES	REFERENCES
Hélice avec stator dans une cuve spéciale	22	$T = 0,61 \text{ m} - D = 0,193 \text{ m} - H = T$ – air – eau	Palmer et al. (1999)
PBTD avec stator	22	$T = 1 \text{ m} - 0,3 \text{ m} < D < 0,334 \text{ m} - B = 0,1 \text{ T} - C = 0,52 \text{ T} - h = 0,3 \text{ T} - H = 0,82 \text{ T} - 0 \text{ s}^{-1} < N < 11 \text{ s}^{-1}$ – air – eau – nombreuses géométries de stator et d'agitateur	Patil et Joshi (1999b)
PBTD avec stator seule ou couplée avec un second agitateur	22	$T = 1,5 \text{ m} - D = 0,5 \text{ m} - C = 0,8 \text{ m} - 0 \text{ m} < h < 0,4 \text{ m} - 1,4 \text{ s}^{-1} < N < 12,8 \text{ s}^{-1} - 0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} < V_{cs} < 29 \cdot 10^{13} \cdot \text{s}^{-1}$ – air – eau	Patwardhan et Joshi (1997)
Vis hélicoïdale avec tube de tirage	22	$D = 0,61 \text{ m}$ – diamètre du stator : $0,183 \text{ m} - N = 4,8 \text{ s}^{-1}$ – bassin de traitement des eaux de grandes tailles	Praxair Technology (1994)
Agitateur à pales droites et concaves creuses	11	$0,3 \text{ m} < T < 0,6 \text{ m} - D = 0,215 \text{ m}$ – orifices situés à $0,075 \text{ m}$ de l'arbre – $0,05 \text{ m} < h < 0,55 \text{ m} - 1 \text{ s}^{-1} < N < 9 \text{ s}^{-1}$ – air – eau	Rielly et al. (1992)
Turbine à 2 pales droites creuses	11	$T = 0,45 \text{ m} - D = 0,215 \text{ m} - C = 0,168 \text{ m}$ – orifices situés à $0,0765 \text{ m}$ de l'arbre – $0,08 \text{ m} < h < 0,40 \text{ m} - 2 \text{ s}^{-1} < N < 12 \text{ s}^{-1}$ – air – eau	Rigby et al. (1994)
Turbine carénée	22	non précisées	Robin Industries (1991)
Vis hélicoïdale avec tube de tirage	22	non précisées	Roby et Kingsley (1996)
Turbine à disque	12	$T = 0,114 \text{ m} - D = 0,05 \text{ m} - 0,171 \text{ m} < H < 0,268 \text{ m} - 6,7 \text{ s}^{-1} < N < 23,3 \text{ s}^{-1} - \text{O}_2/\text{N}_2$ – cyclohexane, huile de soja – 330K à $437\text{K} - 7$ à 35 bar	Tekie, Li, Morsi (1997), Fillion, Morsi (2000)

Tableau B. 4 – Travaux de la littérature traitant des agitateurs auto-aspirantes (suite).

NOM	TYPE	CONDITIONS OPERATOIRES	REFERENCES
Rotor-stator	22	$T = 0,19 \text{ m} - D = 0,096 \text{ m} - C = 0,015 \text{ m} - h = 0,22 \text{ m} - 10 \text{ s}^{-1} < N < 25 \text{ s}^{-1}$ – air – eau additivée ou non	Al Taweel et Cheng (1995)
Turbine à disque et agitateur à tube	11 / 12	$0,05 \text{ m} < D < 0,065 \text{ m} - \text{Vol}^l = 6\text{l} - T = 0,20 \text{ m} - 0 \text{ s}^{-1} < N < 25 \text{ s}^{-1}$ – air – eau, solution saline et solution sucrée	Aldrich et Van Deventer (1994a)
Rotor-stator	22	$T = 0,19 \text{ m} - D = 0,05 \text{ m}$ et $0,06 \text{ m} - 0 \text{ s}^{-1} < N < 25 \text{ s}^{-1}$ – température de 8°C à 80°C – air – eau, solution sucrée et isopropanol	Aldrich et Van Deventer (1994b, 1995)
Turbine à disque carénée ou non et PBTD	12	$T = 0,6 \text{ m} - 0,15 \text{ m} < D < 0,24 \text{ m} - 0,15 \text{ m} < C < 0,23 \text{ m} - 0,42 \text{ m} < H < 0,92 \text{ m}$ – air – eau	Anastasiades (1995), Belgacem (2000), Nguyen (1993)
Agitateur à tube modifié	11	$T = 0,44 \text{ m} - 0,154 \text{ m} < D < 0,242 \text{ m} - C = 0,066 \text{ m} - h = 0,60 \text{ m} - 6,4 \text{ s}^{-1} < N < 23 \text{ s}^{-1}$ – air – suspension biologique	Baczkiwicz et Michalski (1988)
Rotor-stator	22	$0,77 \text{ m} < T < 15,2 \text{ m} - 0,16 \text{ m} < D < 0,41 \text{ m}$ – avec et sans inhibiteur de vortex – air – eau	Brenner et al. (1994)
Agitateur à tube couplé à une PBTD	11	$5 \text{ s}^{-1} < N < 11 \text{ s}^{-1} - 0 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} < Q_G < 0,0028 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ – air – eau – nombreuses configurations géométriques	Brouwer et Buurman (2000)
Turbine à disque	12	$T = 0,127 \text{ m} - D = 0,0635 \text{ m} - 13,3 \text{ s}^{-1} < N < 20,0 \text{ s}^{-1} - \text{CO}_2/\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{N}_2$, – eau, alcanes linéaires, catalyseur – 328K à $480\text{K} - 1$ à 50 bar	Chang et al. (1991), Chang et Morsi (1991a, 1991b, 1992a, 1992b), Tekie et al (1997)
Turbine à disque	12	$T = 0,07 \text{ m} - D = 0,032 \text{ m} - 0,065 \text{ m} < H < 0,099 \text{ m} - 0,12 < C/H < 0,18 - \text{H}_2/\text{N}_2$, – eau, éthanol, catalyseur – 293K à $353\text{K} - 1$ à 50 bar	Dietrich et al. (1992), Mathieu et al. (1992)
Agitateur à tube	11	$T = 0,29 \text{ m} - D = 0,13 \text{ m}$ et $0,225 \text{ m}$ – orifices situés de $0,025 \text{ m}$ à $0,055 \text{ m}$ de l'arbre – $C = 0,1 \text{ m} - 0,05 \text{ m} < h < 0,30 \text{ m} - 0 \text{ s}^{-1} < N < 8 \text{ s}^{-1}$ – air – eau	Evans et al. (1990 et 1991)
Agitateur à pales concaves creuses	11	$T = 0,45 \text{ m} - D = 0,154 \text{ m} - C = 0,225 \text{ m} - h = 0,225 \text{ m} - 4 \text{ s}^{-1} < N < 10 \text{ s}^{-1} - 0 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} < Q_G < 400 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ – air – eau	Forrester et al. (1994, 1998), Forrester et Rielly (1994)
Turbine carénée	12	$T = 0,075 \text{ m} - D/T = 0,43 - B/T = 0,1 - C/T = 0,6 - 3,3 \text{ s}^{-1} < N < 33,3 \text{ s}^{-1} - 0,42 < H/T < 1,63$ – air – eau avec additif	He et al. (1991)
Agitateur à tube, Disque creux	11	$T = 0,3 \text{ m} - C = 0,065 \text{ m} - 0,1 \text{ m} < D < 0,15 \text{ m} - 0,9 \text{ m} < h < 2,9 \text{ m} - 6 \text{ s}^{-1} < N < 12 \text{ s}^{-1}$ – air – eau et suspension biologique	Heim et al. (1995)
Disque creux	11	$T = 0,292 \text{ m} - B = 0,1\text{T} - C = 0,055 \text{ m} - D = 0,1 \text{ m} - H = 0,2 \text{ m} - 0,8 \text{ s}^{-1} < N < 12,5 \text{ s}^{-1}$ – air – eau additivée ou non et suspension biologique	Heim et al. (1997)
Disque creux	11	$T = 0,3 \text{ m} - B = 0,1\text{T} - 0,068 \text{ m} < C < 0,075 \text{ m} - 0,1 \text{ m} < D < 0,15 \text{ m} - 0,305 \text{ m} < H < 0,405 \text{ m} - 7 \text{ s}^{-1} < N < 15 \text{ s}^{-1}$ – air – eau additivée ou non et suspension biologique	Heim et al. (1999), Kuncewicz et Stelmach (2000), Stelmach et Kuncewicz (2001)
Turbine	12	$T = 0,05 \text{ m} - C = 0,014 \text{ m} - H = 0,2 \text{ m} - H_2$, – eau et produits organiques	Hichri et al. (1991, 1992)
Agitateur à tube creux	11	$T = 0,0633 \text{ m} - D = 0,0341 \text{ m} - 1,66 \text{ s}^{-1} < N < 33,33 \text{ s}^{-1} - 2$ à $6 \text{ bars} - \text{propène} - \text{décane}$ avec solide	Kittilsen et al. (2001)
Agitateur à tube, Disque creux	11	$T = 0,3 \text{ m} - B = 0,1\text{T} - 0,255 \text{ m} < H < 0,455 \text{ m} - D = 0,125 \text{ m} - 0,185 \text{ m} < C < 0,385 \text{ m} - 7 \text{ s}^{-1} < N < 15 \text{ s}^{-1}$ – air – eau et suspension biologique	Kraslawski et al. (1991a, 1991b, 1991c)
Agitateur à arbre creux	12	$T = 0,076 \text{ m} - D = 0,051 \text{ m} - H = 0,099 - C = 0,052 - 16,6 \text{ s}^{-1} < N < 27,7 \text{ s}^{-1} - 373\text{K}$ à $573\text{K} - 10$ à $65 \text{ bar} - \text{O}_2/\text{CH}_4$, – fluide newtonien visqueux ou diluant	Lee et Foster (1990)
Vis hélicoïdale avec tube de tirage	22	$T = 0,29 \text{ m} - D = 0,088 \text{ m} - \text{diamètre du tube de tirage: } 0,097 \text{ m} - 1,2 < H/T < 1,44 - 0,38 < h/T < 0,44 - 5 \text{ s}^{-1} < N < 21,66 \text{ s}^{-1}$ – air – eau distillée ou non	Leguay et al. (2000)
PBTD avec stator seule ou couplée avec un second agitateur	22	$0,57 \text{ m} < T < 1,5 \text{ m} - 0,19 \text{ m} < D < 0,5 \text{ m} - 0,09 \text{ m} < C < 0,75 \text{ m} - 0,1 \text{ m} < h < 0,6 \text{ m} - 1,4 \text{ s}^{-1} < N < 12,8 \text{ s}^{-1}$ – air – eau	Mundale et Joshi (1995), Patil et Joshi (1999a), Saravanan et al. (1994, 1996, 1997), Saravanan et Joshi (1995, 1996)

Annexe C. Revue rapide des techniques expérimentales

C.1 Techniques utilisées dans la littérature pour l'étude de l'hydrodynamique

a) Détermination des régimes d'écoulement (Euzen et al. 1993)

1. Observation directe

Un des moyens les plus simples d'identifier les régimes d'écoulement est l'observation directe, avec photographie ou enregistrement vidéo. Elle permet de suivre l'évolution de nombreux paramètres représentatifs du système (p.ex. direction et taille des bulles). La méthode d'observation directe est surtout intéressante pour des réacteurs de dimensions réduites qui seront fortement perturbés par une méthode intrusive, ce qui représente un avantage. Néanmoins, elle nécessite des parois et un milieu transparents et est limitée à fonctionner à température et pression ambiantes.

2. Utilisation de capteurs de pression

Les changements de régime hydrodynamique sont souvent caractérisés par des modifications sensibles de la forme des interfaces, de la nature et de la concentration 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 par recours à des capteurs de pression, il est possible de déduire des informations sur les différents régimes. Cette méthode est simple à mettre en œuvre dans des réacteurs fonctionnant à haute température et pression. Néanmoins, pour être efficace, cette méthode nécessite des chaînes de mesure capables de refléter fidèlement des variations rapides et parfois faibles de valeurs locales. En outre, les outils de mesure doivent être placés de façon à ne pas perturber l'écoulement.

3. Méthodes électriques

Les fluctuations rapides des signaux électriques peuvent aussi servir de signature caractéristique des régimes hydrodynamiques, puisqu'ils traduisent les fluctuations des concentrations locales en phase dispersée. Plusieurs électrodes, sensibles aux variations de la

conductivité du milieu, sont placées dans le réacteur et détectent le passage du gaz ou du liquide reflété par l'intensité des signaux. Cette technique est intéressante pour sa précision dans la détermination des transitions entre les régimes et indépendante de l'observateur. Par contre, la méthode est limitée à l'utilisation d'un liquide conducteur, ce qui exclut, par exemple, les milieux hydrocarbures.

Le Tableau C. 1 résume les principaux avantages et inconvénients des différentes méthodes présentées.

Tableau C. 1 – Résumé des avantages et inconvénients de chaque méthode de caractérisation des écoulements et son intérêt pour l'étude du réacteur agité à panier. (Intérêt pour l'étude : + peu ; ++moyen ; +++haut)

Méthode	Avantages	Inconvénients
Observation directe	Mise en œuvre simple ; Rapide ; Non-intrusive ; P et T ambiantes	Conditionnée par la transparence du réacteur et du milieu
Utilisation de capteurs de pression	Mise en œuvre simple ; Large gamme de T et P	Méthode intrusive ; Besoin de plusieurs capteurs de pression ; Faibles variations de pression difficilement détectables
Méthodes électriques	Bonne précision ; Large gamme P et T	Limitée à l'utilisation d'un milieu conducteur (non applicable dans des milieux hydrocarbures)

b) Mesures de temps de mélange

De nombreuses méthodes sont présentées dans la littérature pour la détermination du temps de mélange (Boyer et al. 2002 ; Euzen et al. 1993). Généralement, celles-ci mettent en jeu le suivi du comportement d'un traceur au sein du réacteur. Dans les paragraphes suivants sont présentées les principales méthodes ainsi que leurs avantages et inconvénients.

1. Mesure par conductimétrie

La méthode conductimétrique est une méthode simple, qui consiste à suivre l'évolution de la conductance électrique du liquide suite à l'introduction d'un traceur composé d'une solution saline (Boyer et al. 2002 ; Manna 1997 ; Vasconcelos et al. 1995). Le temps de mélange est déterminé par suivi du signal de conductivité et sa stabilisation. La méthode de conductimétrie permet de réaliser plusieurs essais consécutifs dans le même milieu tant que le saut de conductivité reste important et que la conductivité du milieu est linéaire avec les ajouts de traceur. Elle permet aussi de réaliser simultanément plusieurs mesures en des points

différents du système, en plaçant plusieurs cellules de mesure dans le milieu. Cependant, il n'est parfois pas possible d'utiliser cette méthode lorsque l'ajout de sels est susceptible de modifier la rhéologie du milieu et elle est essentiellement applicable aux milieux aqueux.

2. Mesure par colorimétrie

Le principe de la méthode de colorimétrie est très simple : consiste à introduire un colorant dans un réacteur avec des parois transparentes et suivre le cheminement du traceur jusqu'à l'homogénéisation (Boyer et al. 2002). La variation de concentration du traceur coloré au cours du temps est enregistrée par un appareil photo ou vidéo. Le temps de mélange est ensuite déterminé par analyse des images traitées. Cette méthode peut être appliquée en absence ou présence d'une réaction chimique. La colorimétrie avec réaction chimique consiste dans la plupart des cas à introduire dans le réacteur un indicateur coloré qui change de couleur suivant le pH du milieu (Foucault et al. 2005). La mesure de temps de mélange par emploi de traceurs colorés présente l'avantage d'être directe, peu coûteuse et simple à mettre en œuvre. Par ailleurs, c'est une méthode non intrusive (pas de sondes à positionner dans le réacteur) ce qui est particulièrement intéressant dans le cas des réacteurs de faibles dimensions. Elle permet aussi d'obtenir des informations au niveau local. La difficulté de la méthode reste le choix et la concentration du traceur coloré qui doivent induire un changement de couleur suffisamment franc pour être perceptible lors du traitement des données. L'inconvénient principal est de devoir décharger et charger le réacteur à la fin de chaque injection de colorant.

3. Mesure par réfractométrie

Le principe de la mesure par réfractométrie repose sur l'injection d'un traceur liquide ayant un indice de réfraction différent de l'indice de réfraction du milieu réactionnel. La concentration du traceur dans le milieu réactionnel est suivie par mesure de l'indice de réfraction grâce à des sondes optiques très sensibles positionnées à l'intérieur du réacteur (Boyer et al. 2002). Cette méthode peut-être mise en œuvre en milieu organique transparent.

4. Mesure par l'emploi de traceurs radioactifs

La méthode radioactive consiste à injecter dans le milieu réactionnel un traceur radioactif. Un ou plusieurs détecteurs sont alors positionnés à l'extérieur du réacteur. La lumière émise par le traceur radioactif est amplifiée par un photomultiplicateur, puis les photons sont comptés en fonction du temps (Blet et al. 1999). Les avantages sont le caractère non intrusif de la méthode et la facilité d'acquisition d'informations simultanées en plusieurs points (temps de

mélange locaux). Néanmoins, cette méthode est lourde à mettre en œuvre en raison des précautions réglementaires liés à la manipulation de tels traceurs.

5. Mesure par traçage thermique

La méthode thermique utilise des thermocouples placés dans le réacteur de manière à mesurer le temps d'homogénéisation de la température dans le réacteur suite à l'ajout d'un liquide préalablement chauffé (Roustan et al. 1999). Dans cette méthode, la quantité de liquide chaud introduit doit être contrôlée de manière à ne pas modifier les propriétés physiques (densité et viscosité) du milieu. La méthode de thermographie à cristaux liquides (Lee & Yianneskis 1997) utilise le même protocole que précédemment mais dans ce cas, les thermocouples sont remplacés par l'introduction de sondes à cristaux liquides thermosensibles. L'inconvénient majeur des méthodes thermiques est l'impact de la présence des sondes et de la température sur les écoulements.

Les principales caractéristiques de chaque méthode sont synthétisées sur le Tableau C. 2.

Tableau C. 2 – Synthèse des caractéristiques de chaque méthode de mesure des temps de mélange. 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.

Caractéristiques / Méthode	simplicité	intrusif	coût	milieu hydrocarbure	accès temps de mélange locaux et globaux
Conductimétrie	++	--	++	--	-
Colorimétrie	+++	++	+	++	++
Réfractométrie	++	-	++	+	-
Radioactive	--	++	---	+-	++
Thermique	+	--	-	+-	-

c) Mesures de vitesses locales de liquide

Les mesures des vitesses locales de fluides sont en effet très utiles pour connaître en détail les régimes d'écoulement et pour apprécier localement les différents mécanismes de transfert.

1. Mesures par tube de Pitot

Le principe des mesures de vitesse par tube de Pitot consiste à déterminer en un point la différence locale entre deux pressions : d'une part la pression statique prise en paroi ou sur le tube lui-même et d'autre part la pression mesurée à l'embouchure du tube placé face à l'écoulement. Cette méthode est indirecte puisque la vitesse liquide n'est pas mesurée directement mais calculée à partir d'un différentiel de pression. Les tubes de Pitot sont simples, bon marché et se trouvent facilement dans le commerce. Les mesures sont généralement sensibles, si le manomètre l'est aussi. L'utilisation en conditions opératoires sévères (température et pression élevées) est possible. L'installation est facile puisqu'un simple orifice de quelques millimètres de diamètre suffit pour entrer le tube. C'est donc une méthode de choix pour analyser les dysfonctionnements dans des unités industrielles. Cependant, dans des réacteurs de taille réduite, l'intrusion du tube perturbe l'écoulement. Par ailleurs, la mesure n'est précise que dans un écoulement stabilisé, ne comportant pas de fluctuation, et est délicate dans des milieux multiphasiques.

2. Mesures par Vélocimétrie par Images de Particules (PIV de l'anglais *Particles Image Velocimetry*)

La vélocimétrie par images de particules est une méthode de mesure optique qui consiste à introduire dans un milieu propre quelques particules solides qui suivent parfaitement les courants liquide. Deux lasers irradient successivement le fluide par des pulses de quelques nanosecondes, décalés d'un intervalle de temps dt . Les particules présentes dans le système réfléchissent les faisceaux issus des lasers et les faisceaux émis sont recueillis par une caméra. À chaque pulse correspond ainsi une image de particules. L'utilisation de deux lasers permet d'établir l'image des particules à l'instant t_1 et $t_1 + dt$. Une estimation de la vitesse du fluide peut être obtenue par le suivi du déplacement des particules entre t_1 et $t_1 + dt$ (Tropea et al. 2007). Les images stockées sont traitées par un logiciel spécifique en différé et les champs de vecteurs vitesse sont ensuite obtenus. La technique PIV a comme principal avantage le fait de ne pas perturber l'écoulement lorsque les mesures de vitesse sont effectuées. Cette technique permet aussi d'avoir une carte instantanée des champs de vecteurs de vitesse de la zone illuminée par le laser car elle suit le déplacement des particules au cours du temps. La mise en place de la méthode est simple, mais le coût du matériel est élevé. La technique PIV présente

comme limitation l'impossibilité de dépasser la précision de la longueur d'onde, ce qui représente un problème dans le cas des échelles plus petites (par exemple, l'échelle des microréacteurs). Par ailleurs, cette technique ne permet pas de délivrer des signaux à très hautes fréquences : si l'écoulement est trop rapide l'application cette méthode est donc limitée.

Les principales caractéristiques de chaque méthode sont résumées dans le Tableau C. 3.

Tableau C. 3 – Synthèse des caractéristiques des méthodes de mesure de vitesses locales de liquide. Les symboles (+) représentent les points avantageux de l'application de la méthode et les symboles (-) l'inverse.

Caractéristiques / Méthode	simplicité	intrusif	coût	milieu hydrocarbure	accès vitesses instantanées dans l'ensemble réacteur
Tube de Pitot	+++	---	+	+	-
PIV	+-	+++	--	+	+++

C.2 Techniques utilisées dans la littérature pour l'étude des phénomènes de transfert de matière gaz/liquide et liquide/solide

a) Techniques de mesure du coefficient de transfert de matière gaz/liquide, k_{La}

Pour mesurer les paramètres du transfert gaz/liquide, certaines méthodes s'appuient sur des principes purement physiques, alors que d'autres mettent en jeu des réactions chimiques modèles.

1. 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. En supposant une phase liquide parfaitement agitée, le bilan de matière du gaz dissous dans le liquide permet de déterminer la valeur de k_{La} . Des nombreux auteurs utilisent la méthode d'absorption pour divers systèmes, comme par exemple O_2 , NH_3 ou CO_2 dans l'eau (Hoffmann et al. 2007 ; Pitault et al. 2005) ; air dans l'eau ou éthanol (Dietrich et al. 1992) ; CH_4 dans l'hexane (Chang et al. 1991) ; H_2 dans methyl-cyclohexane (Meille et al. 2004). L'absorption physique est une méthode simple à mettre en œuvre et peut être appliquée à tous les systèmes gaz/liquide et gaz/liquide/solide.

2. Absorption avec réaction chimique

L'utilisation d'une réaction chimique impliquant des réactifs présents dans les phases gaz et liquide peut permettre la détermination du $k_L a$. Cette méthode comporte deux étapes : l'absorption du gaz dans la phase liquide et la réaction du gaz dissous avec 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. Ceci permettra de définir les conditions dans lesquelles la vitesse de réaction sera infiniment plus rapide que celle des transferts de matière. L'utilisation de réactions chimiques en systèmes triphasiques (gaz/liquide/solide) permet la détermination simultanée du coefficient de transfert de matière gaz/liquide, $k_L a$, et liquide/solide, k_S . Cette méthode est beaucoup plus utilisée dans la littérature que la méthode d'absorption physique. Néanmoins, elle nécessite que le comportement physico-chimique de la réaction de test soit analogue à celui du système étudié (Euzen et al. 1993). Diverses réactions ont été utilisées en milieu aqueux, comme par exemple, l'oxydation du sulfite de sodium par l'oxygène (Chaudhari et al. 1987 ; Maldonado et al. 2008), la réaction du dioxyde de carbone avec le carbonate de sodium (Jadhav & Pangarkar 1989) ou avec une amine (Larachi et al. 1998 ; Midoux et al. 1984). Une réaction est également utilisée dans le milieu hydrocarbure : l'hydrogénation de l'alpha-méthyl styrène (Meille et al. 2004).

Les principales caractéristiques de chaque méthode sont synthétisées sur le Tableau C. 4.

Tableau C. 4 – Synthèse des caractéristiques de chaque méthode de mesure des coefficients de transfert de matière gaz/liquide. 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.

Caractéristiques / Méthode	simplicité	milieu hydrocarbure	appliquée à des réacteurs à panier catalytique
Absorption physique	+++	+++	+
Absorption avec réaction chimique	+	+	+

b) Techniques de mesure du coefficient de transfert de matière liquide/solide, k_S

Les principales méthodes de détermination du k_S sont la dissolution d'un solide dans la phase liquide, la réaction chimique en système triphasique (gaz/liquide/solide), l'échange d'ions et la méthode électrochimique.

1. Dissolution d'un solide

Dans cette technique, un solide peu soluble sous forme de particules est arrangé dans un lit de particules. Ce solide va se dissoudre lentement dans un liquide qui circule dans le réacteur et la concentration en solide est mesurée au cours du temps. La littérature présente une large gamme de solides employés avec l'eau : l'acide benzoïque (Evans & Gerald 1953 ; Hirose et al. 1976 ; Sano et al. 1974 ; Speccia et al. 1978), le naphthalène (Goto et al. 1975) et le β -naphthol (Baussaron 2005; Fernandes Hipolito 2010; Mitrovic 2001), dans des réacteur à panier catalytique ainsi que dans des lits fixes. Le coefficient de transfert de matière liquide/solide, k_S est déterminé à partir du bilan de matière au solide dissous dans le liquide, en supposant un modèle d'écoulement. La méthode de dissolution d'un solide présente une grande liberté par rapport à la nature des espèces utilisées (liquides et solides) et le coefficient de transfert mesuré est représentatif de l'ensemble du lit. Cette méthode est facile à mettre en œuvre, néanmoins, la procédure de fabrication des grains de solide à dissoudre est fastidieuse (Euzen et al. 1993).

2. Réaction chimique en système triphasique

Les réactions chimiques en système triphasique gaz/liquide/solide constituent une méthode pour la détermination simultanée du coefficient de transfert de matière gaz/liquide, $k_L a$, et liquide/solide, k_S . Ce type de mesure est intéressant car il permet de connaître la gamme de conditions opératoires dans lesquelles le système est limité par les transferts gaz/liquide ou liquide/solide. Cette méthode requiert une réaction catalytique connue, dont la vitesse de réaction est beaucoup plus rapide que les phénomènes de transfert matière. Initialement développée pour les réacteurs avec solide en suspension (Chaudhari et al. 1986), cette méthode s'est étendue aux réacteurs à panier catalytique (Gholap et al. 1987).

3. Échange d'ions

La méthode d'échange d'ions est utilisée pour l'étude de réacteurs à panier catalytique (Goto & Saito 1984; Teshima & Ohashi 1977) ainsi que pour l'étude de réacteurs agités avec un solide en suspension (Sano et al. 1974). Elle consiste à suivre l'échange d'ions entre une résine, introduite sous forme de granulés, et le liquide. Ce sont généralement des résines acides, saturées en ions H^+ , qui sont utilisées dans des solutions d'hydroxyde de sodium (NaOH), ce qui limite la méthode relativement au milieu en étude. L'évolution de la concentration en ions sodium, Na^+ , permet de suivre l'échange qui s'opère entre les ions H^+ et Na^+ . Cette méthode est également représentative du comportement de l'ensemble du lit.

4. Méthode électrochimique

La méthode électrochimique consiste à mesurer l'intensité d'un courant limite de réaction d'oxydoréduction qui est proportionnel à k_S . Cette technique utilise une réaction électrochimique réalisée à la surface d'une électrode représentative d'un grain de catalyseur et placée au sein d'un lit de particules inertes. Cette électrode sera une particule sphérique ou cylindrique recouverte d'un métal comme par exemple le nickel, la platine ou l'argent. Des conditions de potentiel de travail et de concentrations d'espèces ioniques sont choisies pour que la réaction soit infiniment rapide devant le transfert externe. C'est une méthode instantanée qui consiste à mesurer l'intensité d'un courant limite de réaction d'oxydoréduction à l'électrode de travail qui est proportionnel à k_S . Cette méthode est néanmoins peu citée dans la littérature et a été seulement appliquée qu'à des réacteurs lit fixe (Burghardt et al. 1995; Selman & Tobias 1978). Dans la méthode électrochimique, le coefficient de transfert de matière liquide/solide est responsable 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 méthode est limitée à la mise en œuvre des solutions électriques très aqueuses (Euzen et al. 1993).

Les principales caractéristiques de chaque méthode sont synthétisées sur le Tableau C. 5.

Tableau C. 5 – Synthèse des caractéristiques de chaque méthode de mesure des coefficients de transfert de matière liquide/solide. 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.

Caractéristiques / Méthode	gamme opératoire (gaz/liquide/solide)	simplicité	milieu hydrocarbure	Mesure représentative de l'ensemble du lit	appliquée à des réacteurs à panier catalytique
Dissolution d'un solide	+	application : + fabrication : ---	+	+	++
Réaction chimique	+++	++	++	+	+
Échange d'ions	+ -	+	-	+	++
Électrochimique	--	-	-	-	--

Annexe D : Optimisation et validation du protocole expérimental de la technique de colorimétrie

La première étape de la technique de colorimétrie consiste à définir les conditions expérimentales de façon à assurer des résultats répétables et ainsi valider le protocole expérimental. Différents paramètres ont été optimisés :

- le volume de colorant à injecter ;
- la position de l'injection ;
- la durée de l'injection ;

a) Volume de traceur à injecter

Le volume de colorant à injecter dans le réacteur doit être le plus faible possible, de façon à ne pas modifier l'hydrodynamique dans le réacteur. Mais ce volume doit également être en quantité suffisante pour que des variations d'intensité des pixels soient détectées par l'opérateur et par le logiciel de traitement d'images.

Trois volumes de traceur ont été testés : 0,3 ml, 0,4 ml et 0,5 ml. La Figure D. 1 présente l'écoulement du colorant à deux moments différents ($t = 0,04$ s et $t = 0,48$ s) pour les injections des différentes quantités de traceur. Les essais ont été mis en place dans les conditions opératoires décrites dans le Tableau D. 1.

Tableau D. 1 – Conditions opératoires mises en place pour le choix du volume de colorant.

Liquide	Gaz	Volume de colorant	Mobile d'agitation	Solide	Remplissage panier	Vitesse d'agitation
heptane	air	0.3, 0.4 et 0.5 ml	R25	Billes de verre 3 mm	100	800 rpm

Avec un volume injecté de 0,3 ml (Figure D. 1a), le colorant est trop dilué pour permettre un suivi de la variation de l'intensité des pixels dans les différentes zones. À partir d'un volume de 0,4 ml, le contraste est suffisant pour être suivi par le logiciel *Halcon HDevelop* (Figure D. 1b). Cependant, à 0,5 ml, il est observé un nuage de colorant au fond du réacteur, dû à un effet de jet lors de l'introduction du traceur (Figure D. 1c). À 0,5 ml, la quantité de traceur est probablement trop élevée et son injection perturbe les écoulements et en

conséquence les résultats de temps de mélange. D'après les résultats obtenus, le volume de traceur à injecter a été fixé à 0,4 ml de colorant.

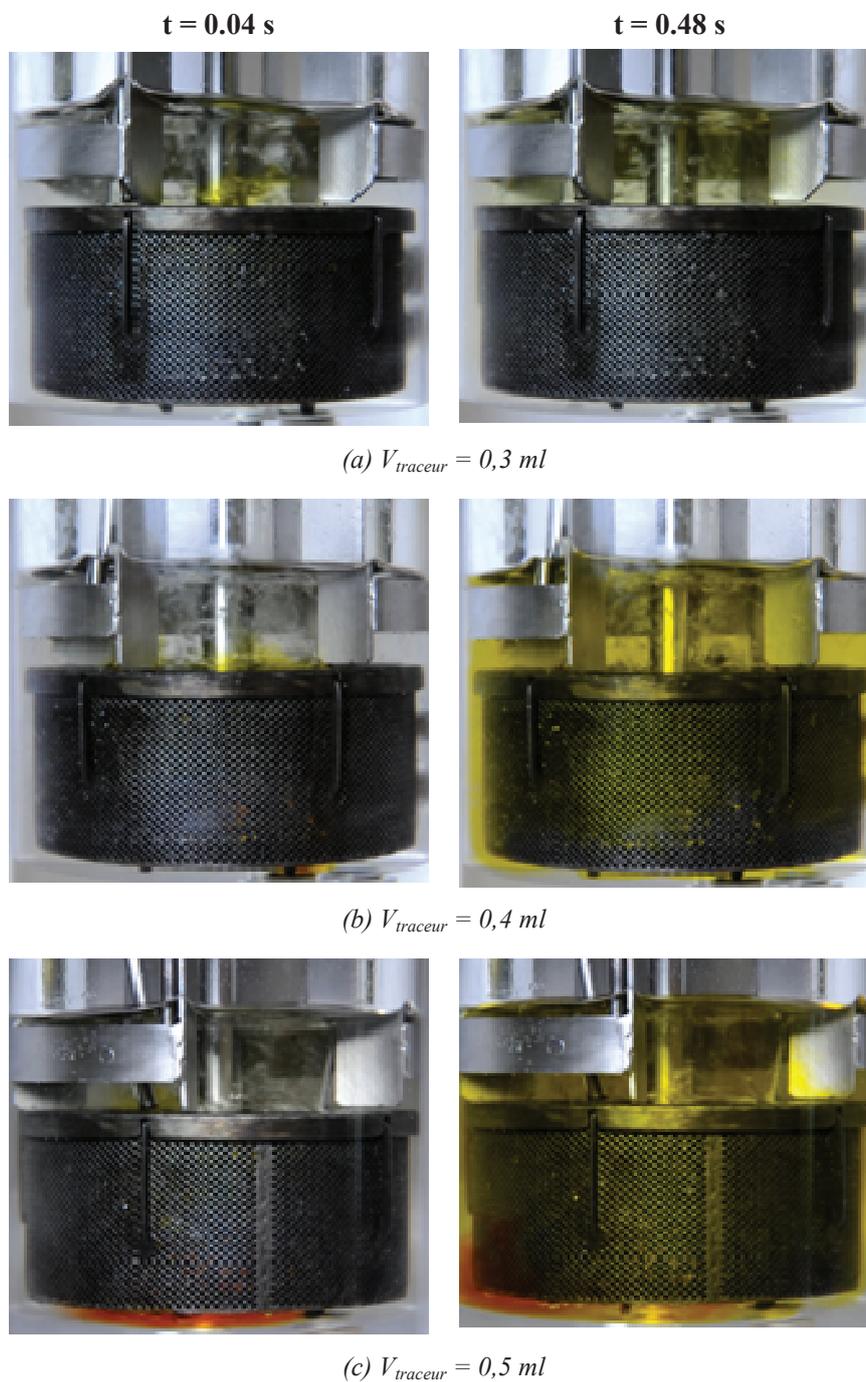


Figure D. 1 – Moments $t=0,04 \text{ s}$ et $t=0,48 \text{ s}$ pour les trois volumes de traceur testés : a) 0,3 ml ; b) 0,4 ml ; c) 0,5 ml.

b) Durée de l'injection

Les temps de mélange mesurés ne sont significatifs que s'ils sont supérieurs à la durée d'injection du traceur. La durée d'injection du traceur a été déterminée par suivi de l'injection dans le réacteur sans panier, en utilisant l'appareil photo Sony NEX5 avec une vitesse d'acquisition de 50 images/s. Les essais ont été menés à faible vitesse d'agitation (800 rpm) afin que les mesures ne soient pas être trop gênées par la présence de gaz.

Sur les images, deux moments sont déterminés : le moment qui précède l'apparition du traceur et le moment où le traceur ne sort plus de l'aiguille d'injection (moment où le nuage de traceur se détache de l'embout de l'aiguille) (Figure D. 2).

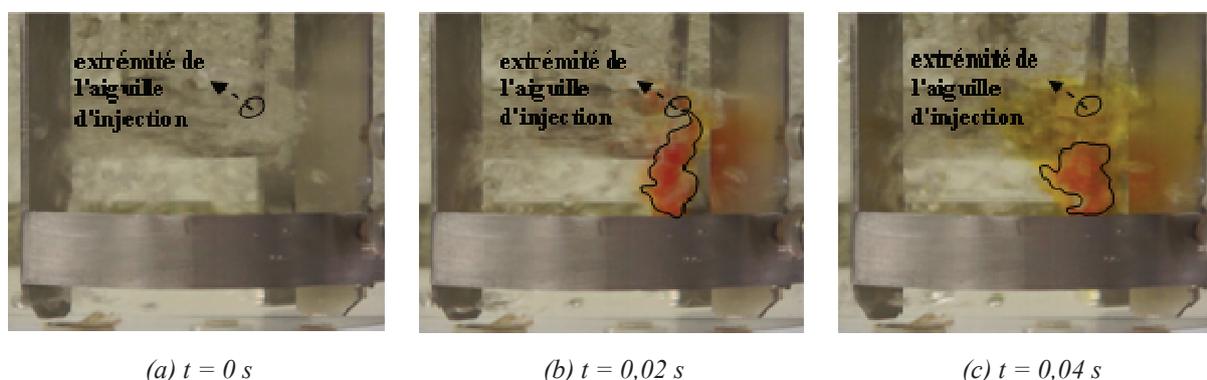


Figure D. 2 – Visualisation de l'injection du colorant dans la cuve à différents instants : a) juste avant l'injection ($t=0 \text{ s}$) ; b) juste après l'injection ($t = 0,02 \text{ s}$) ; c) au moment où l'injection est achevée ($t=0,04 \text{ s}$).

La Figure D. 2 montre que la fin de l'injection de colorant intervient dès la troisième image, soit en moins de 0,04 s : seuls les temps de mélange supérieurs à 0,04 s seront considérés significatifs.

c) Position de l'injection

Deux positions d'injection ont été testées :

- à mi-distance entre le panier et l'arbre d'agitation, juste au-dessus de l'agitateur (Figure D. 3a) ;
- au-dessus du panier, à la surface liquide (Figure D. 3b) ;

Les conditions opératoires des tests sont décrites dans le Tableau D. 2.

Tableau D. 2 – Conditions opératoires utilisées pour le choix du point d'injection.

Liquide	Gaz	Points d'injection	Volume de colorant (ml)	Mobile d'agitation	Solide	Remplissage panier (%)	Vitesse d'agitation (rpm)
heptane	air	Au-dessus de l'agitateur (Figure D. 3a) À la surface liquide (Figure D. 3b)	0,4	R25	Billes de verre, D=3 mm	100	1300, 1600, 2000

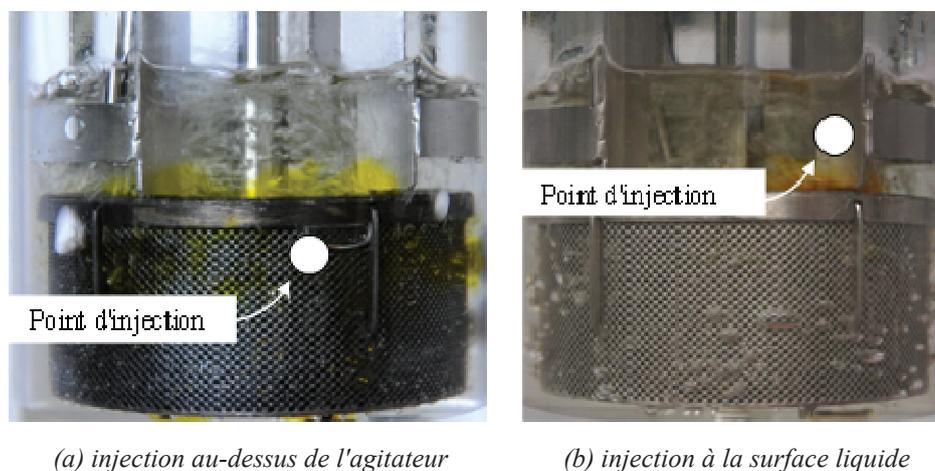


Figure D. 3 – Position d'injection du colorant : a) au-dessus de l'agitateur ; b) à la surface liquide.

Le Tableau D. 3 présente les temps de mélange globaux, obtenus pour l'ensemble des zones étudiées, selon la position d'injection du traceur.

Tableau D. 3– Mesures du temps de mélange pour les différents points d'injection à 1300, 1600 et 2000 rpm.

	Injection au-dessus de l'agitateur, $t_{95\%}$ (s)			Injection sous la surface liquide, $t_{95\%}$ (s)		
N (rpm)	1300	1600	2000	1300	1600	2000
$t_{95\%}$ global	$2.77 \pm 2\%$	$2.36 \pm 2\%$	$1.54 \pm 2\%$	$2.88 \pm 3\%$	$2.42 \pm 7\%$	$1.62 \pm 7\%$

Les résultats les plus répétables sont obtenus lorsque l'injection de colorant se fait juste au-dessus de l'agitateur, avec une erreur relative des mesures de 2%, contre des erreurs entre 3 et 7% pour l'injection proche de l'interface gaz/liquide. La position de l'injection au-dessus de l'agitateur a donc été préférée.

Annexe E : Procédure expérimentale pour la détermination de k_S

1. Purger trois fois le réacteur avec azote.
2. Créer une "fuite" dans le réacteur (fuite $\sim 1,5$ bar/min).
3. Démarrer l'agitation à basse vitesse ($N \sim 300$ rpm)
4. Réactivation du catalyseur in situ (balayage de H_2 à $150^\circ C$ et P_{atm}) : monter $30^\circ C$ à chaque 15 min jusqu'à $150^\circ C$ (laisser 15min).
5. Régler le détendeur de H_2 .
6. Fermer le réacteur.
7. Mettre le réacteur à la température de test ($30^\circ C$).
8. Introduction du MCH dans l'ampoule de coulée (ATTENTION : ~ 20 ml à chaque fois) :
 - 8.1. purger trois fois l'ampoule de coulée à l'hydrogène ;
 - 8.2. introduction du MCH dans le réacteur ;
9. Régler l'agitation à la vitesse de test.
10. Arrêter l'agitation.
11. Introduction de l'AMS dans l'ampoule de coulée :
 - 11.1. peser la seringue + AMS ;
 - 11.2. introduire le l'AMS dans l'ampoule de coulée ;
 - 11.3. peser la seringue à la fin ;
 - 11.4. purger trois fois l'ampoule de coulée à l'hydrogène ;
 - 11.5. introduction de l'AMS dans le réacteur ;
12. Mettre le réacteur sous pression de test : 10bar.
13. Remplir et fermer la réserve d'hydrogène.
14. Démarrer l'agitation : le test commence, $t = 0$ s.
15. Pendant chaque essais, la diminution de pression d'hydrogène dans la réserve est enregistrée en fonction du temps.

Données :

Masse tamis + panier complètement rempli : 27,4 g

Masse catalyseur : 2,5 g

Volume total liquide avec $h_L = 50$ mm : 132 ml

Volume MCH/AMS: 90% / 10% du volume total

Annexe F : Champs de vecteurs vitesse moyens en sortie du panier pour les différentes configurations de réacteur

a) Turbine R25 et panier 50% rempli

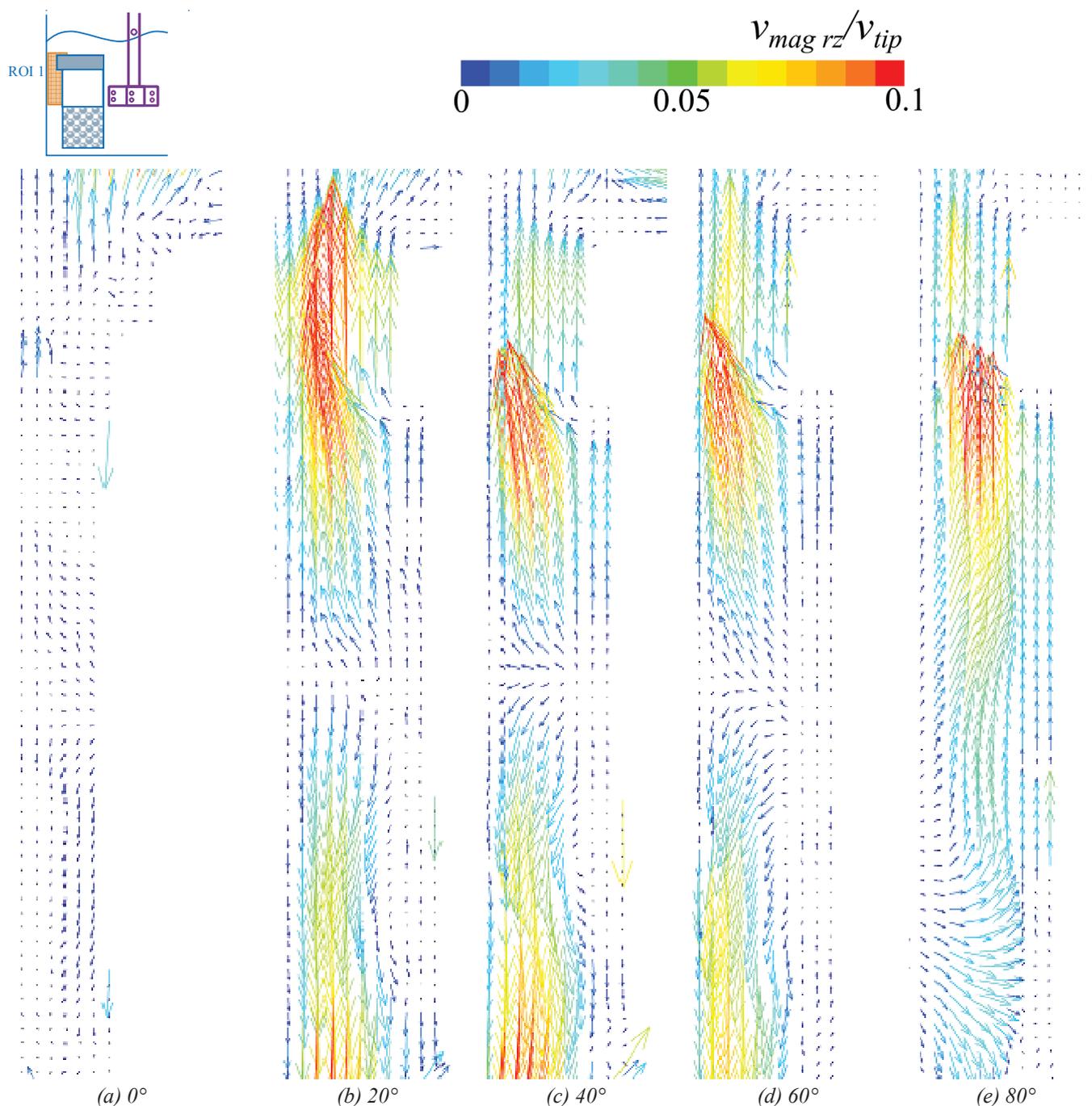


Figure F. 1 – Champs de vecteurs de vitesse moyens dans les plans $\theta = 0^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ et 80° , pour la turbine R25 et panier 50 % rempli, avec $N = 800$ rpm.

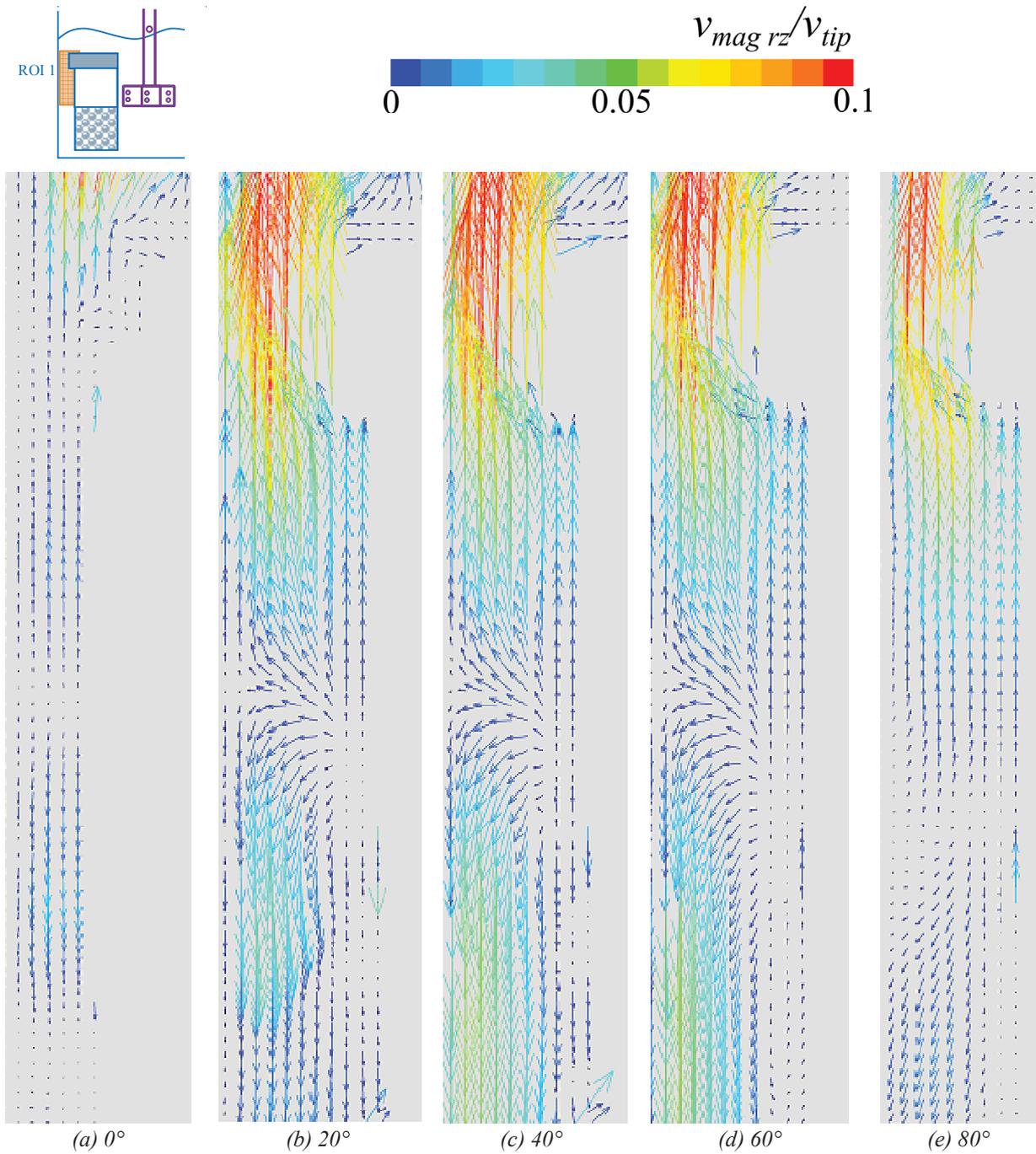


Figure F. 2 – Champs de vecteurs de vitesse moyens dans les plans $\theta = 0^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ et 80° , pour la turbine R25 et panier 50 % rempli, avec $N = 1600$ rpm.

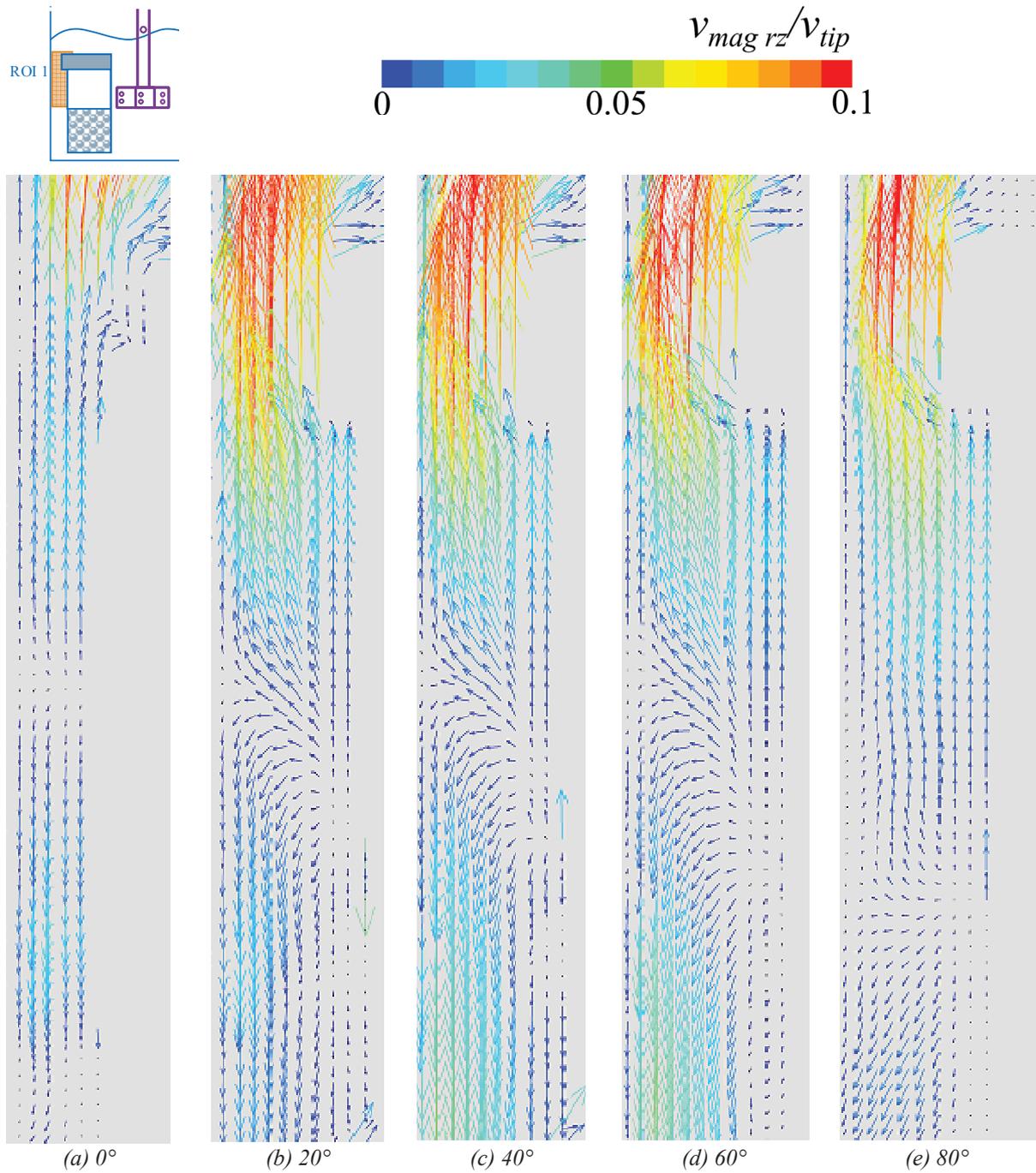


Figure F. 3 – Champs de vecteurs de vitesse moyens dans les plans $\theta = 0^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ et 80° , pour la turbine R25 et panier 50 % rempli, avec $N = 2000$ rpm.

b) Turbine R20 et panier 50% rempli

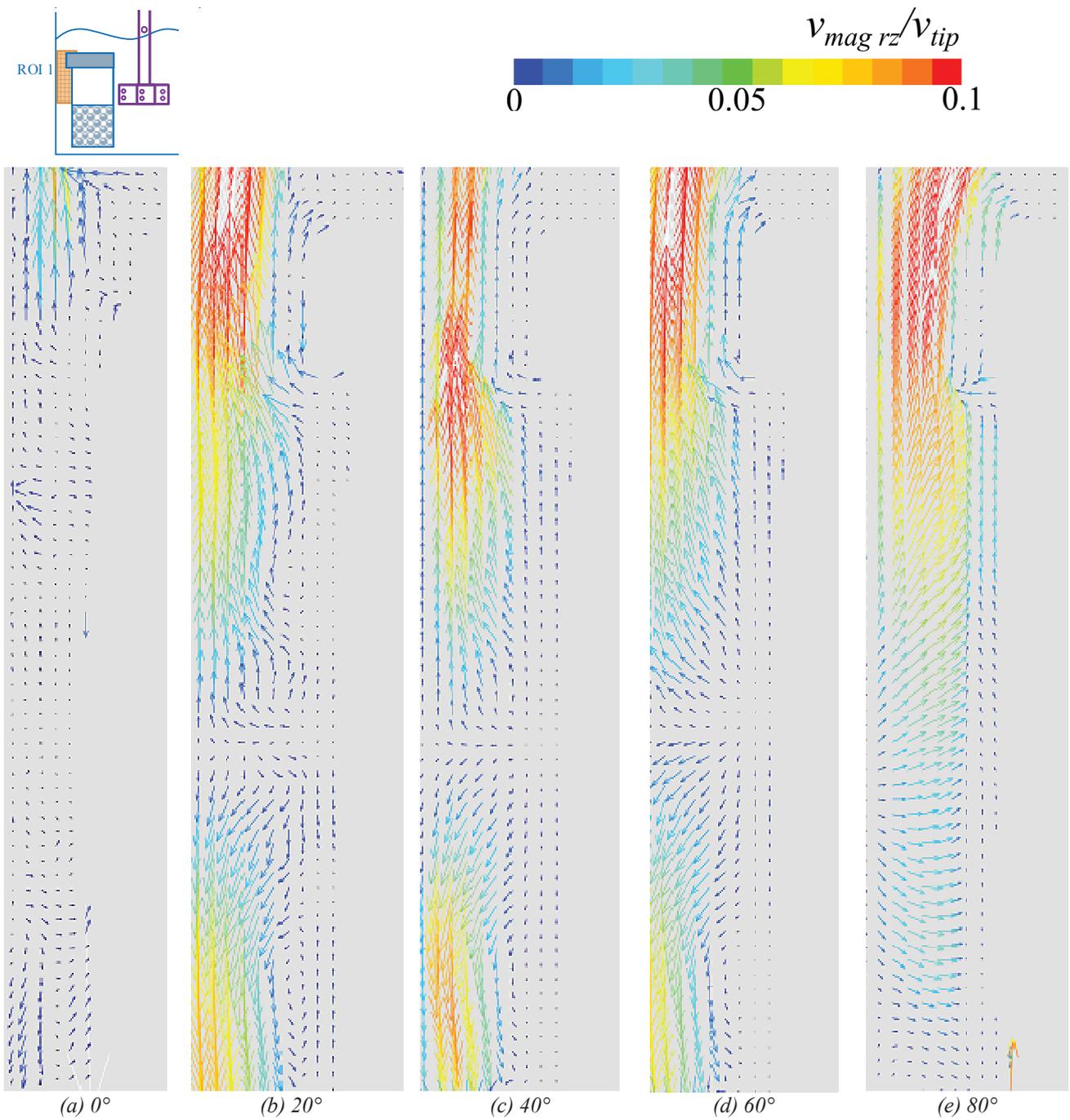


Figure F. 4 – Champs de vecteurs de vitesse moyens dans les plans $\theta = 0^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ et 80° , pour la turbine R20 et panier 50 % rempli, avec $N = 800$ rpm.

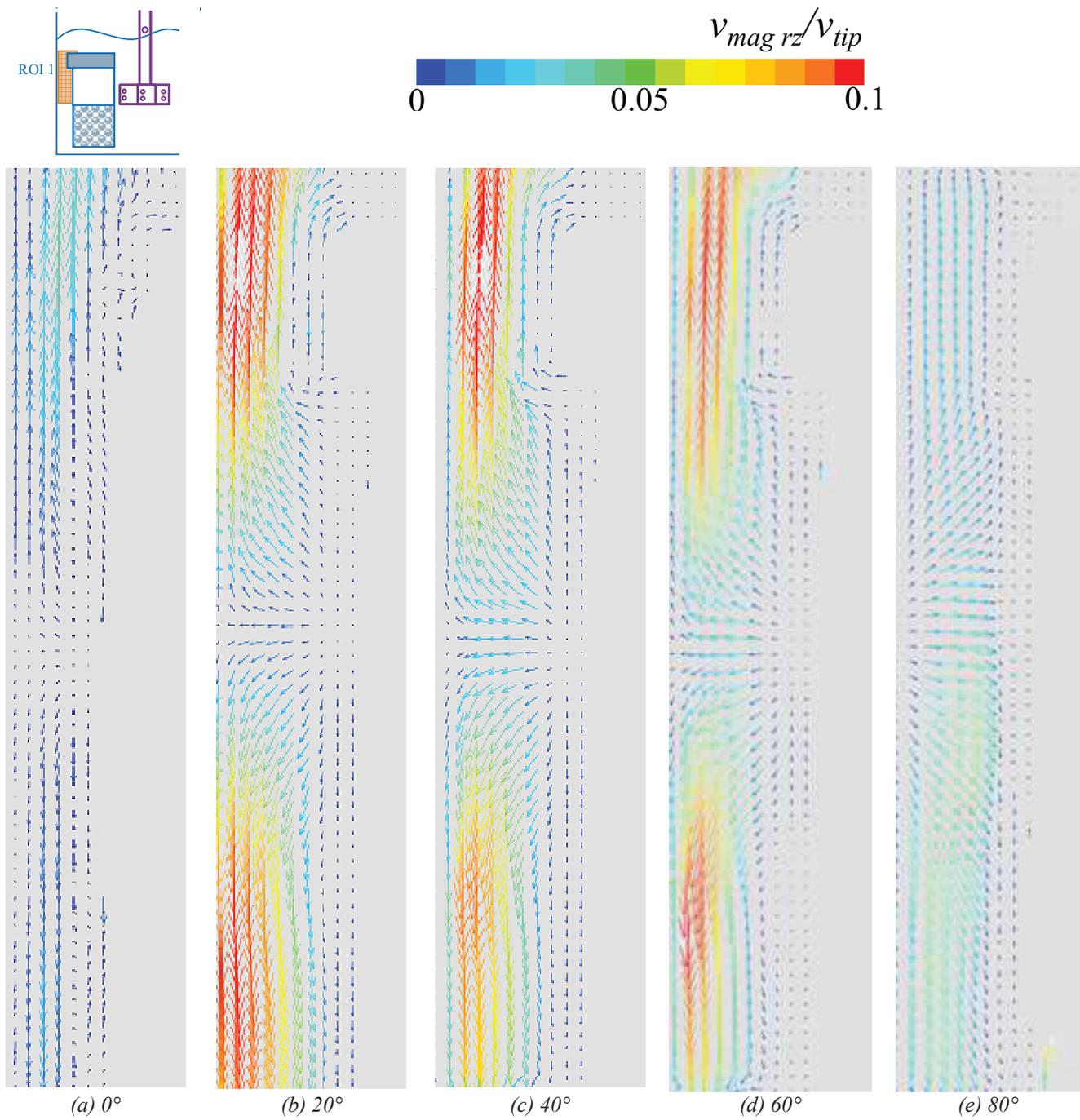


Figure F. 5 – Champs de vecteurs de vitesse moyens dans les plans $\theta = 0^\circ$, 20° , 40° , 60° et 80° , pour la turbine R20 et panier 50 % rempli, avec $N = 1600$ rpm.

c) Turbine R25 et panier 100% rempli

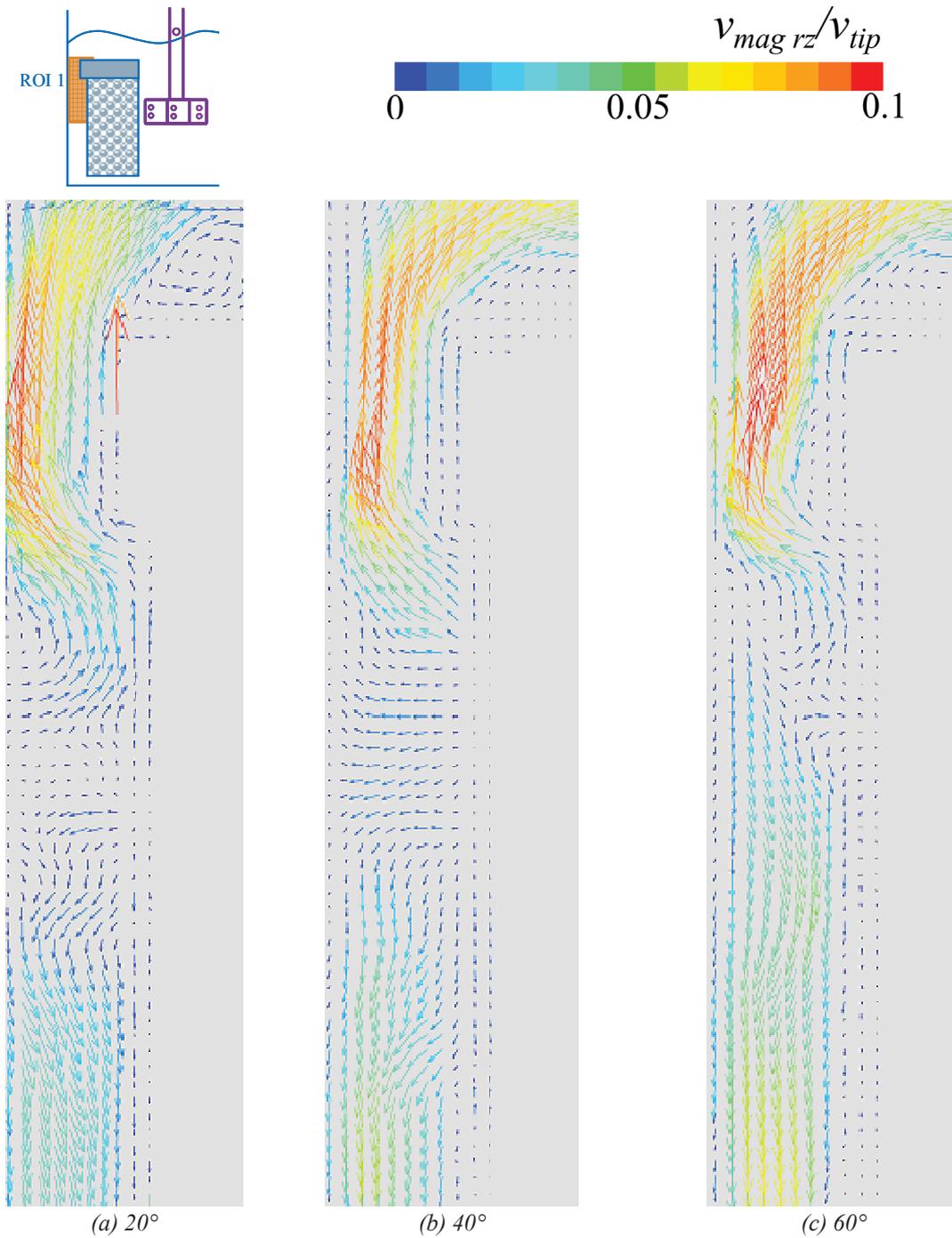


Figure F. 6 – Champs de vecteurs de vitesse moyens dans les plans $\theta = 20^\circ$, 40° et 60° , pour la turbine R25 et panier 100 % rempli, avec $N = 800$ rpm.

Note : Les résultats pour les angles de 0° et 80° ne sont pas représentés car ceux-ci n'étaient pas exploitables.

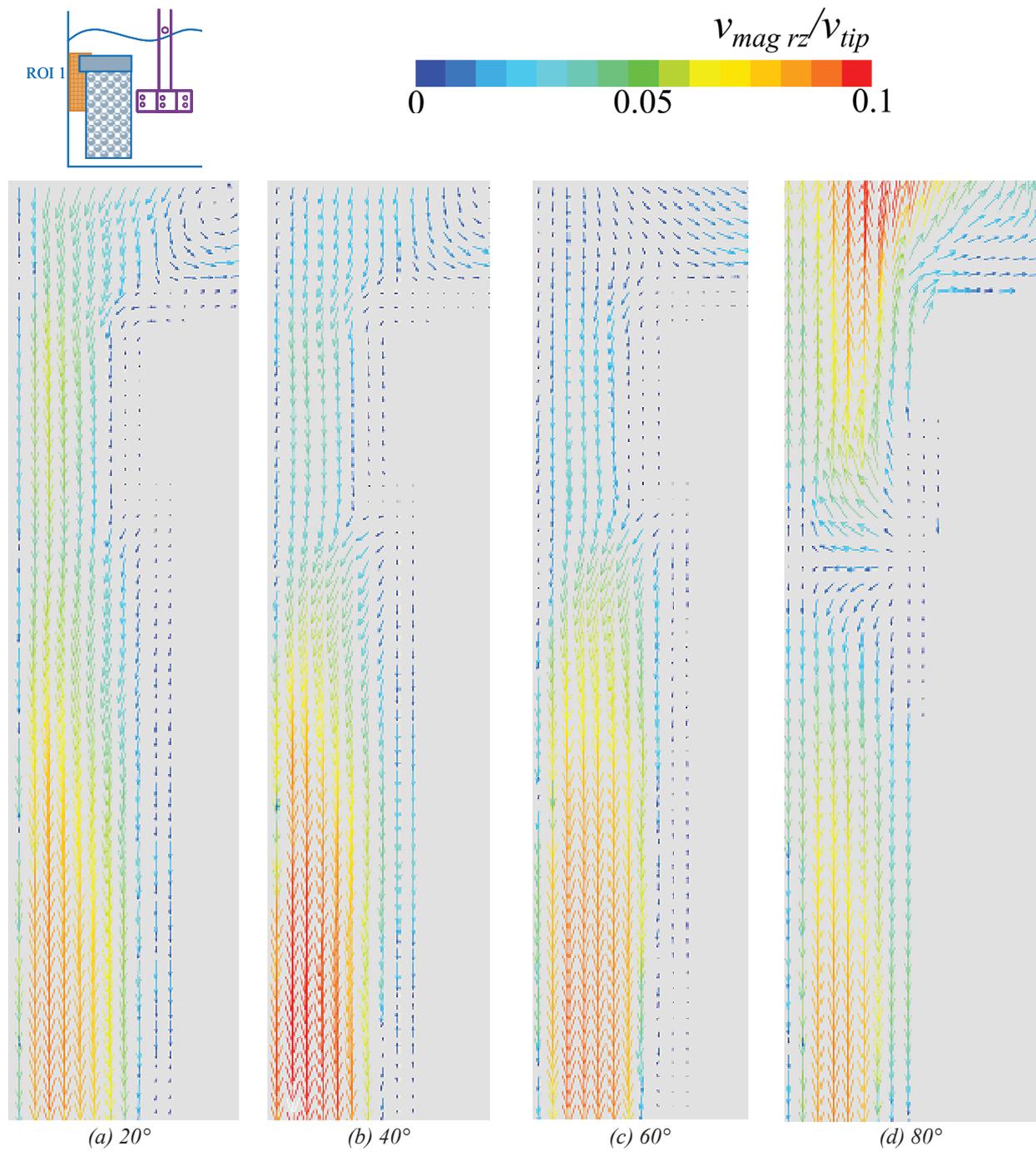


Figure F. 7 – Champs de vecteurs de vitesse moyens dans les plans $\theta = 20^\circ$, 40° , 60° et 80° , pour la turbine R25 et panier 100 % rempli, avec $N = 1600$ rpm.

Note : Les résultats pour l'angle de 0° ne sont pas représentés car ceux-ci n'étaient pas exploitables.

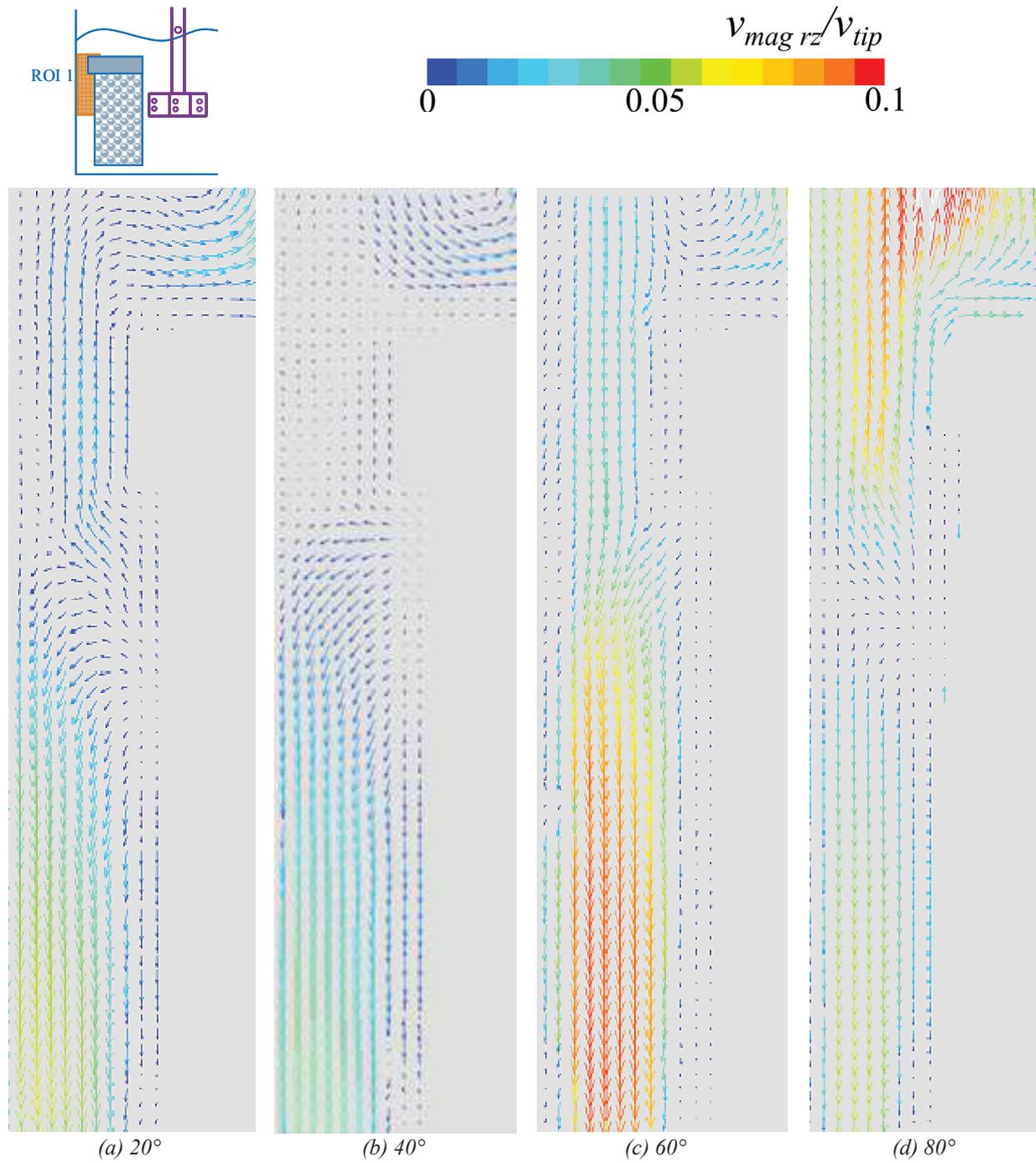


Figure F. 8 – Champs de vecteurs de vitesse moyens dans les plans $\theta = 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ$ et 80° , pour la turbine R25 et panier 100 % rempli, avec $N = 2000$ rpm.

Note : Les résultats pour l'angle de 0° ne sont pas représentés car ceux-ci n'étaient pas exploitables.

d) Turbine R20 et panier 100% rempli

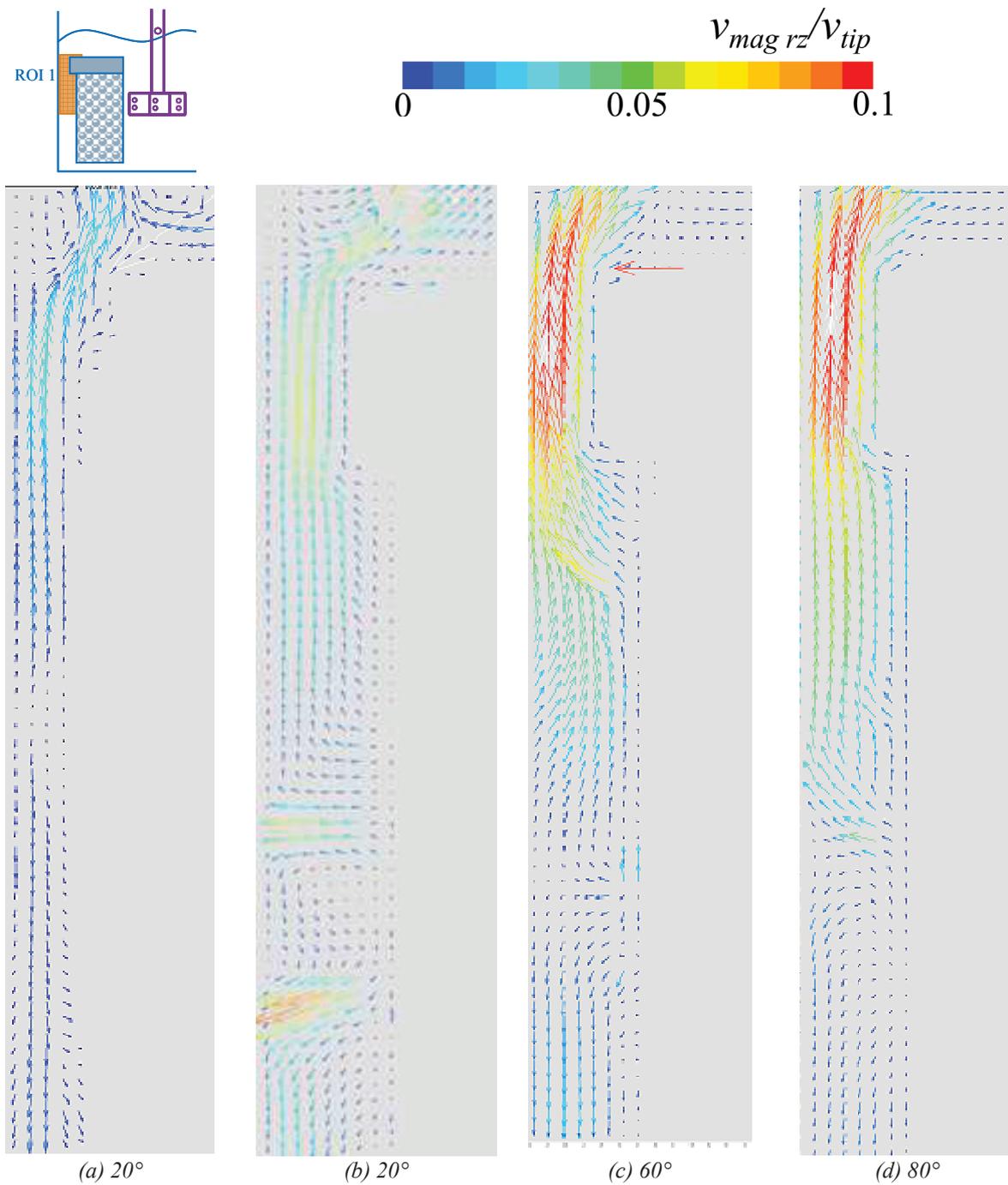


Figure F. 9 – Champs de vecteurs de vitesse moyens dans les plans $\theta = 0^\circ, 20^\circ, 60^\circ$ et 80° , pour la turbine R20 et panier 100 % rempli, avec $N = 800$ rpm.

Note : Les résultats pour l'angle de 40° ne sont pas représentés car ceux-ci n'étaient pas exploitables.

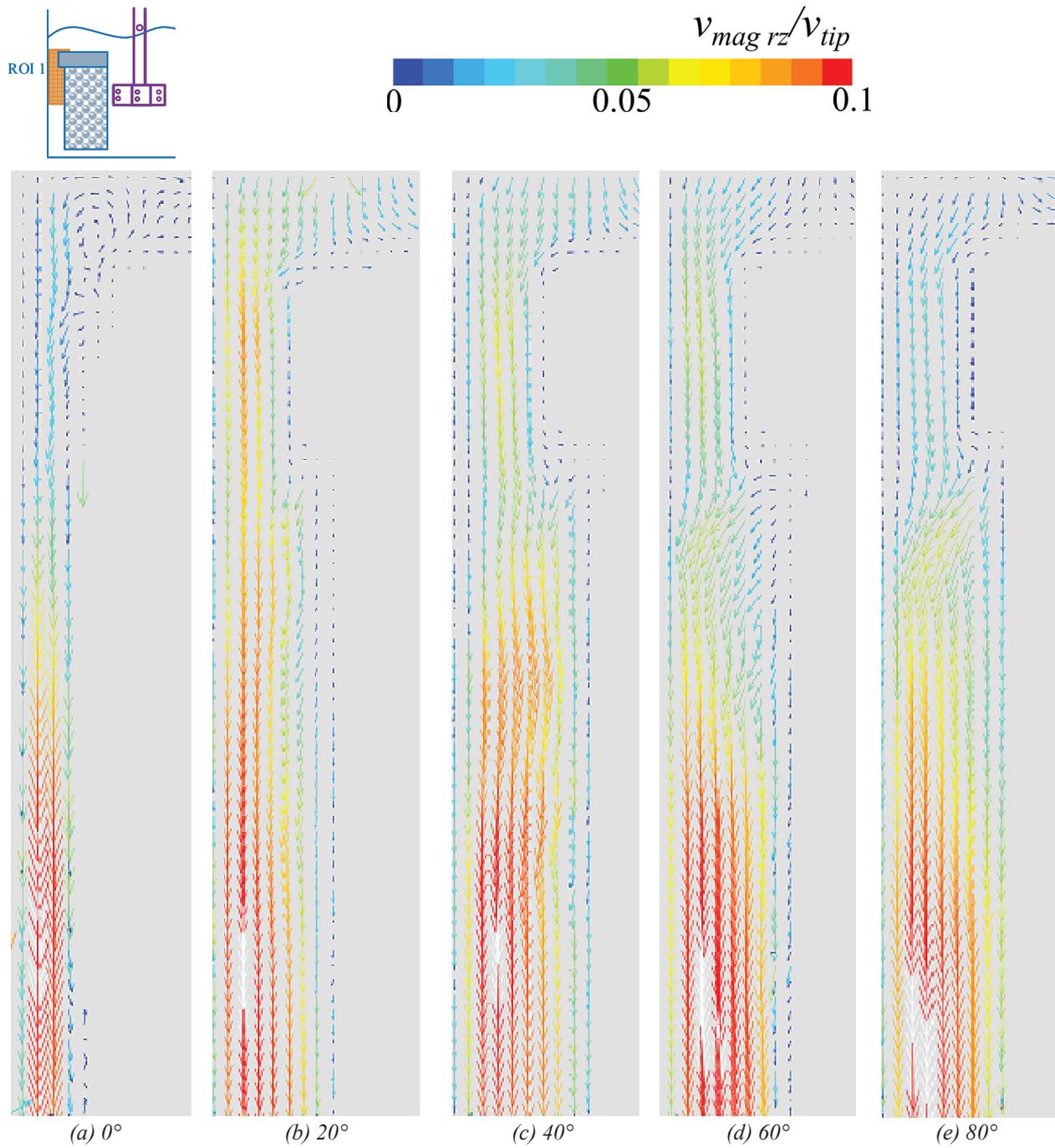


Figure F. 10 – Champs de vecteurs de vitesse moyens dans les plans $\theta = 0^\circ$, 20° , 40° , 60° et 80° , pour la turbine R20 et panier 100 % rempli, avec $N = 1600$ rpm.

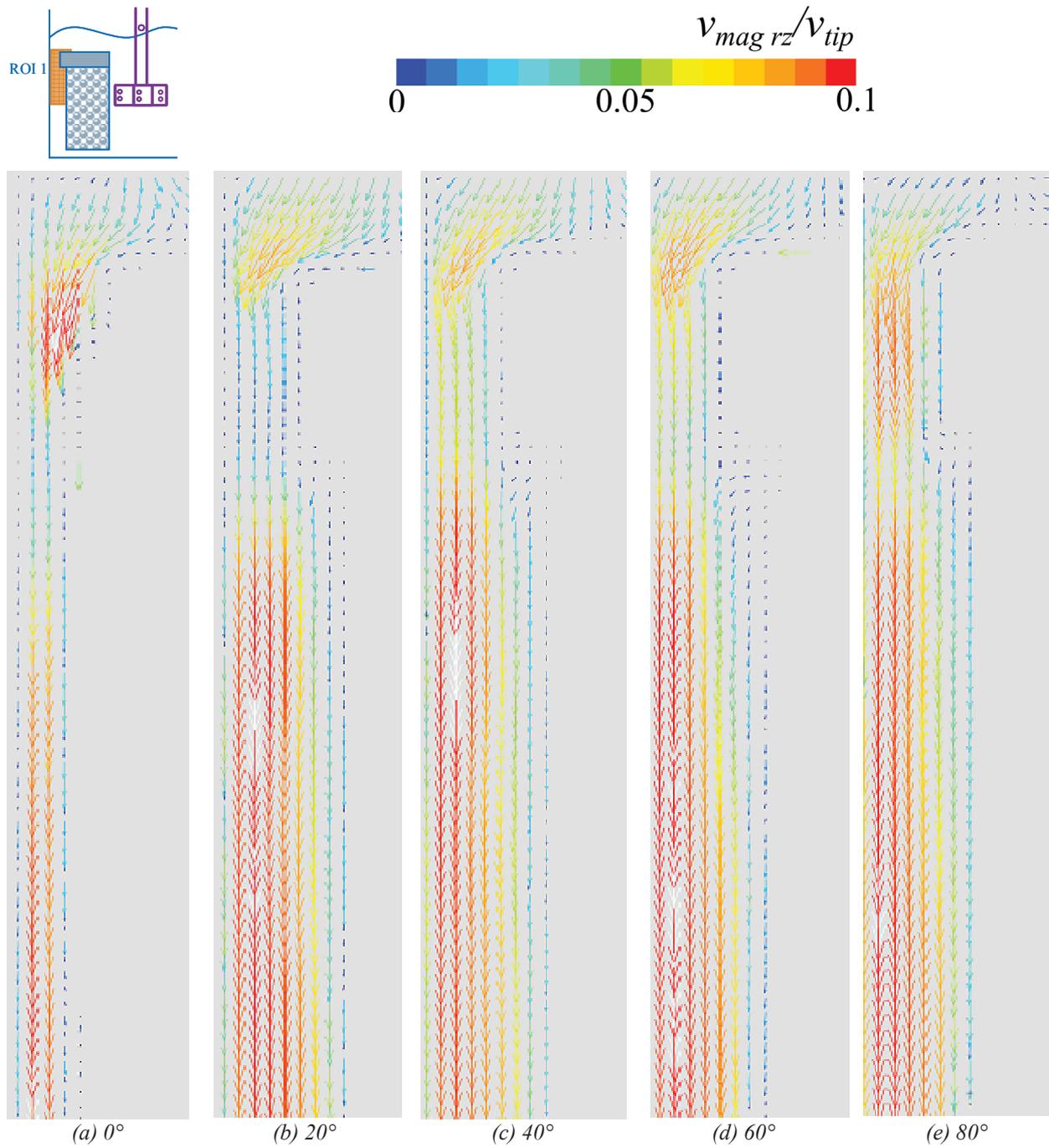


Figure F. 11 – Champs de vecteurs de vitesse moyens dans les plans $\theta = 0^\circ, 20^\circ, 60^\circ$ et 80° , pour la turbine R20 et panier 100 % rempli, avec $N = 2000$ rpm.