Approche expérimentale d'écoulement gaz/liquide en milieu poreux modèle : application aux lits fixes pour la catalyse hétérogène

Marie François

▶ **To cite this version:**

Marie François. Approche expérimentale d'écoulement gaz/liquide en milieu poreux modèle : application aux lits fixes pour la catalyse hétérogène. Génie chimique. Université de Bordeaux, 2016. Français. ⟨NNT : 2016BORD0216⟩. ⟨tel-01661605⟩

HAL Id: tel-01661605

https://theses.hal.science/tel-01661605v1

Submitted on 12 Dec 2017

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.

HAL Authorization

université de BORDEAUX

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ GENIE DES PROCEDES

Par Marie FRANCOIS

Approche expérimentale d'écoulement gaz/liquide en milieu poreux modèle : application aux lits fixes pour la catalyse hétérogène

Sous la direction de : Hugues BODIGUEL

Soutenue le 8 novembre 2016

Membres du jury :

M. BARET Jean-Christophe	Président
M. TOURVIEILLE Jean-Noël	Encadrant industriel
M. PRAT Marc	Rapporteur
M. SALIN Dominique	Rapporteur
M. LASSEUX Didier	Examinateur
M. PHILIPPE Régis	Examinateur
M. ROLLAND Matthieu	Invité

Titre : Approche expérimentale d'écoulement gaz/liquide en milieu poreux modèle : application aux lits fixes pour la catalyse hétérogène.

Résumé :

Les réactions de catalyse hétérogène impliquant un gaz et un liquide sont mises en œuvre dans des réacteurs à lit fixes. Ces réacteurs peuvent être assimilés à un milieu poreux. La nature complexe de ce milieu rend la compréhension des interactions entre phases difficile, et nécessite une étude exhaustive à l'échelle globale et locale afin d'identifier les paramètres clés de l'hydrodynamique, des transferts de chaleur et de matière. Nous avons donc développé une cellule miniaturisée bidimensionnelle transparente, qui permet l'observation directe des écoulements avec une très bonne résolution spatiale et temporelle. En faisant varier le débit total et le rapport des débits gaz/liquide, nous avons mis en évidence l'apparition des régimes ruisselant et pulsé, observés par ailleurs dans des systèmes tridimensionnels. Grâce à une méthode d'analyse d'image, nous sommes capables de quantifier et cartographier la saturation liquide locale apparente et la morphologie des phases. L'analyse des variances a permis d'étudier les transitions de régimes pour différentes propriétés de la phase liquide. Cette approche a permis de comparer avec la littérature, mais aussi de s'intéresser aux mécanismes de génération et propagation des instabilités lors des transitions. Il a été mis en évidence que l'apparition des instabilités responsables de la déstabilisation du régime ruisselant intervient pour un nombre deWeber liquide fixé, indiquant que le régime pulsé apparait suite à la déstabilisation des interfaces gaz /liquides par les forces inertielles. Enfin, une étude préliminaire des transferts thermiques dans la cellule a été réalisée. La cellule est utilisée pour réaliser la réaction exothermique d'hydrogénation de l'alpha-methylstyrène. Un modèle simple de transferts thermique a été utilisé pour caractériser l'augmentation de température dans la cellule. Bien que cette approche ne permette pas des mesures quantitatives, elle ouvre à la perspective de suivi de transferts thermiques par caméra infra-rouge.

Mots clés : écoulements gaz/liquide, transition de régime, approche locale, milieux poreux, lit fixe, catalyse hétérogène

---

Title: Experimental approach of gaz/liquid flow in a model porous medium: application to packed beds for the heterogeneous catalysis.

Abstract:

Heterogeneously catalyzed reactions involving a gas and a liquid phase are frequently achieved in fixed bed reactors. These reactors can be described as a porous medium. The complex nature of this medium makes the understanding of the interplay between phases difficult, and requires a thorough study at the global and

local scale to identify the key parameters of hydrodynamics, mass and heat transfers. Therefore, we have developed a miniaturized two-dimensional system that is transparent to allow the direct observation of the flow with very high spatial and temporal resolution. While varying the total flow rate and the gas/liquid flow rate ratio, we observe the appearance of the trickle and the pulse flow regime, which can be observed in threedimensional beds. Thanks to some image analysis techniques, we are able to quantify and to map the local apparent liquid saturation and the morphology of the phases. Variances analysis allowed the study of the transition for different liquid properties. This approach allowed the comparison with the existing state of art, but also the study of the onset and propagation mechanisms of the instabilities during the transition. We report that the onset of instabilities responsible for the destabilization of the trickle flow regime occurs at a fixed Weber number. This indicates that the pulsed regime is due to the destabilization of the gas/liquid interface by inertial forces. Finally, a preliminary study of thermal transfers in the device was realized. The device was used to perform the exothermic hydrogenation of alpha-methylstyrene. A simple model is used to characterize the temperature increase in the device. Although this approach does not allow quantitative measurements, it opens up the perspective of monitoring thermal transfers with an infra-red camera.

Keywords: gas/liquid flow, regime transition, local approach, porous media, packed bed, heterogeneous catalysis

---

Unité de recherche

UMR 5258 - Rhodia-Laboratoire du Futur
Solvay - CNRS - Université de Bordeaux
178 Avenue du Docteur Albert Schweitzer
33608 PESSAC

Table des matières

Résumé **2**

Introduction **9**

1 Etat de l'art **15**

1.1 Écoulements en milieu poreux 19

1.1.1 Description générale d'un milieu poreux 19

1.1.2 Écoulements à l'échelle du pore 20

1.1.2.1 La tension de surface 20

1.1.2.2 Le mouillage 21

1.1.2.3 Pression capillaire dans un milieux poreux 22

1.1.2.4 Paramètres clés 22

1.1.3 Écoulements à l'échelle de Darcy 23

1.1.3.1 Équation de Darcy en monophasique 23

1.1.3.2 Loi de Darcy dans le cas diphasique 24

1.1.4 Écoulements diphasiques et instabilités dans les milieux poreux 26

1.1.4.1 Écoulements en régime capillaire 27

1.1.4.2 Écoulements en régime visqueux 27

1.1.4.3 Écoulements en régime inertiel 28

1.1.4.4 Description physique de ces régimes 30

1.2 Milieu poreux comme catalyseur : transferts et réaction 30

1.2.1 Transfert de chaleur dans les milieux poreux 30

1.2.1.1 Transfert de chaleur par conduction 30

1.2.1.2 Transfert de chaleur par convection 31

1.2.1.3 Remarque sur le transfert de chaleur en lit fixe . . . 33

1.2.1.4 Transfert de chaleur par rayonnement 33

1.2.2 Réactions diphasiques en milieu poreux catalytique 34

1.2.2.1 Description générale 34
1.2.2.2 Influence du régime hydrodynamique 37
1.3 Étude des lits fixes : état de l'art 38
1.3.1 Méthodes expérimentales de détermination des transitions . . 38
1.3.2 Cartes de régime 42
1.3.3 Corrélations de transition 45
1.3.4 Approche 2D : une passerelle vers la compréhension 3D ? . . . 48
1.4 Objectifs 50

2 Matériel et méthodes **52**
2.1 Développement du réacteur modèle 53
2.1.1 Conception de la cellule 53
2.1.2 Protocole de fabrication 55
2.2 Montage expérimental 58
2.3 Caractérisation du dispositif 58
2.3.1 Caractérisation par pesée 58
2.3.2 Caractérisation par injection de traceur coloré 62
2.3.2.1 Écoulement de traceur dans un milieu poreux 62
2.3.2.2 Suivi de traceur coloré dans la cellule 63
2.3.3 Caractérisation locale du système 68
2.4 Conclusion 70

3 Caractérisation de la transition ruisselant/pulsé **71**
3.1 Étude d'un écoulement eau-air dans le milieu modèle 72
3.1.1 Description de l'injection 72
3.1.2 Protocole expérimental 75
3.1.3 Analyse d'images 75
3.1.4 Description des écoulements 78
3.1.5 Évolution de la variance en fonction du débit 79
3.1.6 Conclusion 80
3.2 Détermination de la saturation liquide 80
3.2.1 Par analyse d'images 80
3.2.1.1 Méthode de détermination 80
3.2.1.2 Exemple de saturation moyenne 81
3.2.2 Par injection de traceur coloré 82

3.2.2.1 Précautions préliminaires 82
3.2.2.2 Protocole et résultats 84
3.2.2.3 Comparaison des deux méthodes 86
3.3 Validation de l'injection et de l'orientation de la cellule 87
3.3.1 Influence de l'injection 87
3.3.2 Influence de l'orientation 89
3.3.3 Conclusions 91
3.4 Étude de la transition ruisselant/pulsé pour différents fluides 91
3.4.1 Présentation des différents fluides utilisés 91
3.4.2 Évolution de la moyenne de la variance et de la saturation moyenne 92
3.4.3 Représentation en fonction des nombres adimensionnels . . . 93
3.5 Étude de la transition ruisselant/pulsé pour différents rapports de débits gaz/liquide 96
3.5.1 Présentation des rapports de débits gaz/liquide étudiés 96
3.5.2 Évolution de la moyenne de la variance et de la saturation moyenne 97
3.5.3 Comparaison avec la littérature 99
3.5.4 Instabilités de Kelvin-Helmholtz 104
3.6 Conclusion 110

4 Etude locale d'un écoulement gaz/liquide 112
4.1 Caractérisation des instabilités 113
4.1.1 Étude de la variance 113
4.1.2 Étude de la saturation moyenne 117
4.1.3 Conclusion 119
4.2 Morphologie des phases 119
4.2.1 Surface d'échange 120
4.2.2 Tailles et nombre de bulles 122
4.3 Transport des phases 125
4.3.1 Fréquences caractéristiques 125
4.3.2 Illustrations du transport des phases 129
4.3.3 Vitesse et fréquence des filets liquides 131
4.4 Conclusion 133

5 Suivi thermique d'une réaction catalytique modèle 136
5.1 Matériel et méthodes 137
5.1.1 Dispositif expérimental et protocole 137
5.1.1.1 Dispositif expérimental 137
5.1.1.2 Protocole expérimental 139
5.1.2 Chromatographie en phase gazeuse 140
5.1.3 Analyse thermique de la thermalisation d'un fluide 143
5.1.4 Conclusion 153
5.2 Hydrogénation de l'alpha-méthylstyrène 154
5.2.1 Résultats de chromatographie 154
5.2.2 Suivi par caméra thermique 159
5.3 Conclusion 163

Conclusion 165

Pespectives 169

Annexes 171

Introduction

Les réacteurs triphasiques sont utilisés pour mettre en œuvre des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide. De nombreux procédés de raffinage et de pétrochimie font appel à ce type de réacteurs. Il existe plusieurs types de réacteurs multiphasiques [102] : les réacteurs de type "slurry", les réacteurs à lit fixe, à lit fluidisé, à colonnes à bulles...

La figure 1 présente une représentation schématique de ces quatre réacteurs.

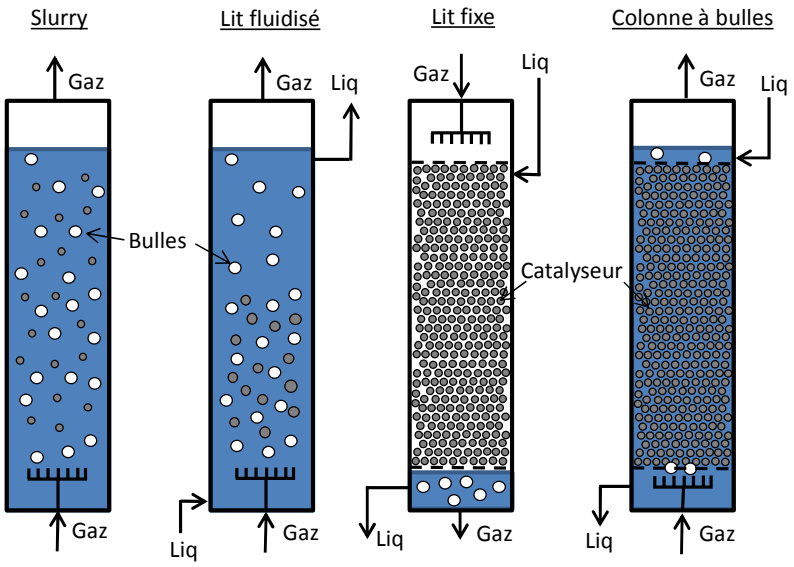

FIGURE 1: Schéma de réacteurs triphasiques (adapté de [84])

Chacun de ces types de réacteur présente ses avantages et ses inconvénients. Le tableau présente une comparaison des trois réacteurs les plus utilisés, à savoir le réacteur slurry, le lit fluidisé et le lit fixe.

Dans les réacteurs à lit fluidisé, le liquide et le gaz sont injectés par le bas de sorte à mettre en suspension les particules de catalyseur. Étant remplis de liquide, ces réacteurs ont l'avantage de permettre des transferts de matière et de chaleur élevés. Le

TABLE 1: Comparaison entre trois types de réacteurs triphasiques [84]

	Slurry	Lit fluidisé	Lit fixe
Fraction solide (%volumique)	0,01	0,5-0,65	0,5-0,65
Taille des particules (mm)	<0,1	1-5	1-5
Surface spécifique externe du catalyseur (m^2/m^3)	300-500	400-1500	400-1500
Efficacité du grain catalytique	1	<1	<1
Rétention liquide	0,8	0,4	0,05-0,2
Rétention gaz	0,2	0,1	0,3-0,45
Aire interfaciale gaz/liquide (m^{-1})	400	200-500	200-900
Pression maximale dans le réacteur (bar)	80	150	150
Capacité maximale du réacteur (m^3)	50	150-200	150-200

catalyseur peut être facilement remplacé, et ce type de réacteur permet l'utilisation de systèmes visqueux ou moussants. En contre-partie, les grains de catalyseurs n'ont pas tous le même temps de résidence en raison des rétro-mélanges qui peuvent apparaitre dans le réacteur, ce qui peut avoir une influence sur la qualité du produit final. En raison de la grande quantité de liquide présente dans le réacteur, des réactions secondaires en phase liquide peuvent apparaitre. De plus, ce type de réacteur nécessite la séparation du catalyseur des produits en sortie, et le réacteur doit constamment être alimenté en catalyseur. Les grains de catalyseur peuvent également subir de l'attrition lors des contacts entre grains, dégradant le catalyseur et entrainant l'apparition de particules fines qui sont d'autant plus difficiles à séparer des produits. Dans le cas d'un réacteur de type slurry, la taille des particules est beaucoup plus petite, diminuant ainsi les limitations liées à la diffusion dans les grains de catalyseur. Ces réacteurs sont souvent opérés en mode discontinu, la présence d'opérateurs est donc nécessaire pour remplir puis vider le réacteur. De plus, une agitation mécanique est parfois nécessaire pour maintenir les particules en suspension. Les colonnes à bulles sont quant à elles généralement utilisées pour l'absorption d'un gaz. La fonction du liquide est alors principalement d'assurer un meilleur contact entre les phases. La forme des grains de catalyseurs utilisés est alors soigneusement étudiée de sorte à augmenter le contact entre les deux phases tout en diminuant la perte de charge [86].

Les réacteurs à lit fixe ont l'avantage de pouvoir avoir de grands volumes et d'engendrer de faibles coûts de maintenance du fait de l'absence de partie en mouvement. Ils peuvent fonctionner à haute pression en raison de la faible perte de charge générée par les écoulements. Ils permettent d'atteindre des conversions élevées et permettent

également l'utilisation de métaux précieux tel que le platine, le catalyseur n'ayant pas à être renouvelé. Cependant, l'efficacité du réacteur est réduite de part sa taille importante, et le mouillage parfois incomplet des grains de catalyseur dû à une maldistribution du liquide peut entrainer la formation de point chaud, engendrant une altération précoce des grains. Enfin, ce type de réacteur est peu efficace vis-à-vis des systèmes visqueux ou moussants [28].

Nous nous intéresserons ici exclusivement aux réacteurs à lits fixes. Dans ces réacteurs, plusieurs modes d'alimentation sont possibles [84]. Lorsque le gaz et le liquide sont alimentés du même coté, on parle d'alimentation à co-courant. Si les deux fluides sont injectés en tête de colonne, on parle de co-courant descendant, à l'inverse s'ils sont injectés en pied de colonne on parlera de co-courant ascendant. Les deux fluides peuvent également être injectés chacun d'un coté différent, on parle alors d'injection à contre-courant. La figure 2 schématise ces différentes injections.

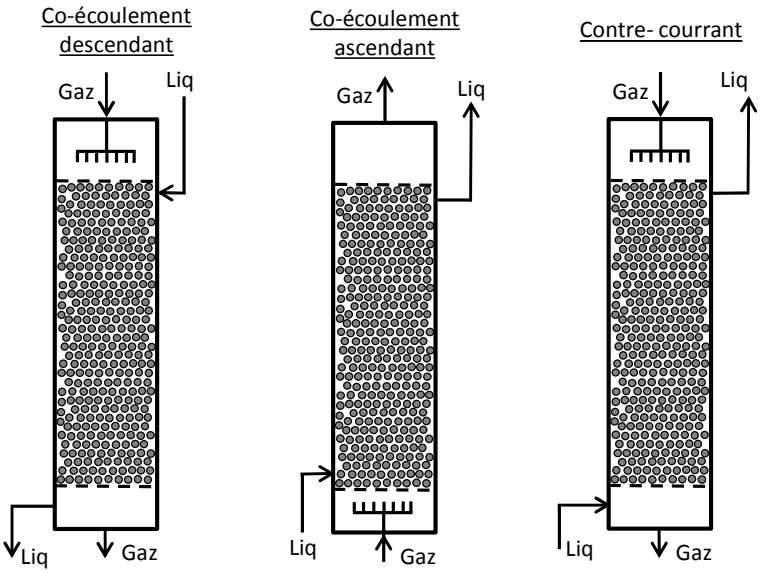

FIGURE 2: Schéma de différents modes d'injection possibles pour un réacteur à lit fixe

Le fonctionnement à co-courant descendant est le mode d'alimentation prédominant dans l'industrie [86]. Il engendre une perte de charge plus faible que celle générée par un co-écoulement ascendant, et limite les possibilités d'engorgement rencontrées dans le cas d'un écoulement à contre courant. De plus, un co-courant ascendant peut également entrainer une suspension des particules catalytiques due à la poussée des fluides, pouvant occasionner des phénomènes d'attrition des grains. Ces réacteurs sont

largement utilisés dans l'industrie du raffinage pétrolier, comme lors de l'hydrodésulfuration ou l'hydrodénitrification des coupes pétrolières, l'hydrogénation sélectives des coupes C_3 et C_4 ou de l'hydrocrakage de résidus sous vide. Ce type de réacteur peut également être utilisé dans l'industrie pétrochimique pour réaliser les hydrogénations catalytiques d'acides carboxyliques en alcools, de benzène en cyclohexane ou d'esters organiques en alcools par exemple [14]. Le tableau présente les conditions opératoires usuelles de ce type de réacteur.

TABLE 2: Exemples de conditions opératoires typiques dans les réacteurs à lit fixe [9]

Lit fluidisé	
Diamètre (m)	2-5
Hauteur (m)	1,5-5
Liquide	
Masse volumique (kg/m^3)	600-1000
Viscosité (cP)	0,1-2
Vitesse superficielle (mm/s)	1-10
Gaz	
Masse volumique (kg/m^3)	15-30
Viscosité (cP)	0,02
Vitesse superficielle (mm/s)	10-200

Bien que très étudié, ce type de réacteur possède encore de nombreuses zones d'ombre. Plusieurs régimes hydrodynamiques ont été observés dans ces réacteurs [28] : le régime ruisselant, le régime pulsé, le régime spray et le régime à bulles . À l'heure actuelle, une description théorique de ces régimes d'écoulements gaz/liquide n'est pas possible. De nombreuses études expérimentales ont été mises en œuvre pour permettre l'établissement de cartes de régimes [6, 12, 17, 20, 27, 29, 34, 38, 44, 92, 105]. La généralisation de ces cartes est cependant délicate puisque chacune d'entre elle a été établie pour un système donné dans des conditions opératoires particulières. La transition étant un phénomène progressif, la définition de cette dernière peut également varier d'un auteur à l'autre. Les études expérimentales menées par les différents auteurs ont également permis d'étudier l'influence de paramètres tels que les débits des fluides, la pression ou encore la taille des particules sur plusieurs paramètres du réacteur comme la rétention liquide [17, 31, 40, 71, 72, 94, 108], la perte de charge [71, 72, 82, 85, 97] ou encore le taux de mouillage du catalyseur [10, 75, 80]. Un certain nombre de corrélations empiriques ou de modèles ont été proposés pour palier les faiblesses des cartes de régimes [4, 12, 33, 41, 55, 74, 92]. Bien qu'ils per-

mettent en général de retrouver les grandes tendances observées expérimentalement, ces modèles restent imparfaits. Il y a donc une réelle difficulté à comprendre les mécanismes d'écoulement dans les lits fixes. De plus, les réactions mises en œuvre dans ces réacteurs sont la plupart du temps limitées par les transferts externes, l'hydrodynamique est donc primordiale. À ceci vient s'ajouter les difficultés de scale-up et de développement des réacteurs. À l'échelle du laboratoire, les réacteurs ont des tailles bien inférieures et pour conserver le temps de passage les vitesses des fluides doivent être réduites [66,93]. Cette réduction de la vitesse entraine une modification du régime hydrodynamique à l'intérieur du réacteur, les réacteurs de laboratoire fonctionnant en régime ruisselant alors que les réacteurs industriels fonctionnent à la limite entre le régime ruisselant et le régime pulsé. Ceci entraine une modification de la rétention liquide, des transferts de chaleur et de masse entre autres, rendant l'extrapolation entre le réacteur de laboratoire et le réacteur industriel difficile.

Il apparait alors que la compréhension des phénomènes hydrodynamiques liés à l'écoulement de gaz et de liquide dans les lits fixes est primordiale, puisque tous les autres paramètres sont étroitement liés aux régimes hydrodynamiques. Nous souhaitons donc étudier des écoulements diphasiques dans un milieu poreux. Pour cela, nous souhaitons mettre en place une méthode optique en utilisant une caméra rapide pour filmer les écoulements dans un système modèle qui se veut représentatif des réacteurs tri-dimensionnels, cette méthode permettant une très bonne résolution temporelle et spatiale. Il nous sera ainsi possible d'acquérir des données locales. Un système quasi-bidimensionnel présente l'avantage de permettre l'observation directe des deux phases. Les débits étudiés sont choisis de sorte à être également représentatif de ceux utilisés en réacteurs industriels. Une étude locale des écoulements gaz/liquide en réacteur bi-dimensionnel sera mis en place afin de répondre aux questions suivantes : les écoulements en milieu modèle 2D sont-ils représentatifs des écoulements en réacteurs industriels ? Que nous apprennent ces écoulements sur les forces responsables de la transition ? Peut-on proposer un mécanisme pour expliquer la déstabilisation du régime ruisselant ? Quelles informations peut-on retirer de l'étude locale d'un écoulement diphasique ? Peut-on utiliser ce milieu modèle pour réaliser et étudier des réactions chimiques ?

Dans une première partie, nous dresserons un état de l'art des connaissances sur l'hydrodynamique des écoulements diphasiques en milieu poreux, puis sur les lits fixes en particulier. La question des transferts de chaleur et de matière dans les milieux

poreux sera également abordée.

Le second chapitre sera consacré au développement et à la caractérisation du milieu poreux modèle bidimensionnel.

Dans le troisième chapitre, un écoulement gaz-liquide sera mis en œuvre dans la cellule développée. L'objectif sera de caractériser ce dernier, et notamment de savoir s'il est représentatif des écoulements en réacteur industriel. L'impact des paramètres physico-chimiques des fluides ainsi que du rapport des débits gaz/liquide seront étudiés.

Dans le quatrième chapitre, l'étude locale des différents écoulements diphasiques sera poussée afin de tenter de comprendre comment les phénomènes locaux influent sur l'hydrodynamique globale du lit. Nous tacherons également de mettre en avant un mécanisme de déplacement des phases et de caractériser un certain nombre de paramètres de l'écoulement comme le nombre ou la taille des bulles, ou encore la vitesse de déplacement des filets liquides.

Pour finir, dans le cinquième chapitre, la cellule sera utilisée pour réaliser l'hydrogénation de l'alpha-methylstyrène. La réaction, qui est exothermique, sera suivie à l'aide d'une caméra thermique. Nous mettrons en place un modèle qui permet de remonter qualitativement aux paramètres caractéristiques des transferts de chaleur.

CHAPITRE 1

Etat de l’art

Dans les réacteurs catalytiques, l'empilement des grains de catalyseurs forme un milieu poreux. Les grains utilisés se présentent souvent sous la forme de sphères ou de cylindres poreux, avec une taille comprise entre 1 et 5 mm. Un grand nombre de catalyseurs aux tailles et formes variées existent toutefois sur le marché, comme le montre la figure 1.1.

FIGURE 1.1: Exemples de catalyseurs utilisés industriellement (source ERAMET)

Un réacteur à lit fixe catalytique peut être considéré comme un lit de particules créant un réseau complexe de pores connectés entre eux et distribués de façon aléatoire. Quand un gaz et un liquide s'écoulent dans ce réseau, des interactions complexes entre les fluides et les particules stationnaires entrainent différentes physionomies d'écoulement, appelées régimes. Ces régimes dépendent essentiellement des caractéristiques géométriques de l'empilement, des vitesses du gaz et du liquide et des propriétés physiques des fluides. Dans les réacteurs à lit fixe, quatre régimes hydrodynamiques ont été identifiés [78] : le régime ruisselant, le régime pulsé, le régime à bulles et le régime brouillard. La figure 1.2 présente un schéma de ces écoulements.

Régime ruisselant

Le régime ruisselant intervient à bas débit liquide et débit de gaz modéré. Il est caractérisé par l'écoulement de la phase liquide sous forme de films le long des particules tandis que le gaz forme une phase continue dans l'espace vide du milieu granulaire (figure 1.2 a)). Les phases s'écoulant séparemment, ce régime est également appelé "régime à faibles interactions". A bas débit liquide, les forces inertielles sont plus faibles que les forces locales de surface et le mouillage du liquide est principalement contrôlé par les forces capillaires. On parle alors de mouillage partiel. Quand

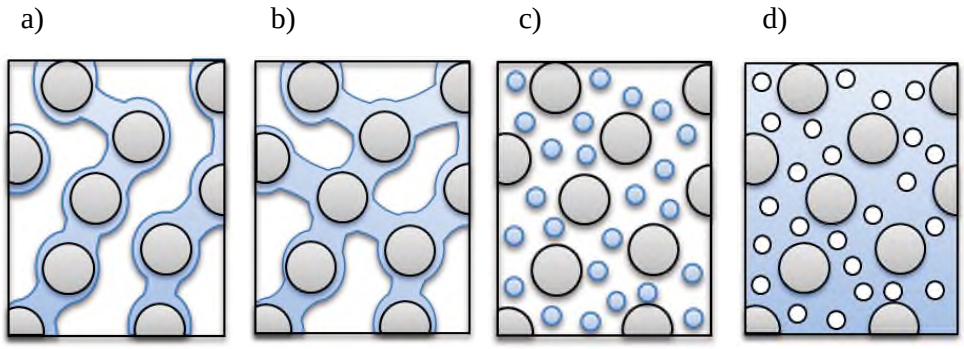

FIGURE 1.2: Représentation schématique des différents régimes hydrodynamiques : a) régime ruisselant ; b) régime pulsé ; c) régime brouillard ; d) régime à bulles (adapté de [84])

le débit est augmenté, les forces inertielles deviennent plus importantes que les forces interfaciales telles que la capillarité. Le film recouvre la totalité des grains, on parle de mouillage complet [10]. Le régime ruisselant présente l'avantage de générer une faible perte de charge, peu d'attrition des catalyseurs, et de nécessiter des débits faibles. Cependant, les transferts de matière et de chaleur sont plutôt mauvais, et le mouillage partiel peut entrainer la formation de points chauds.

Régime pulsé

Le régime pulsé apparait quand les débits liquide et gaz sont augmentés. Le passage de la phase gazeuse est localement bloqué par des poches de liquide. Des ponts liquides se créent alors dans les espaces interstitiels les plus petits. Sous l'action de l'écoulement de gaz ainsi que des forces gravitationnelles et inertielles, ces ponts liquides sont mis en mouvement. On observe alors le passage successif de zones riches en gaz délimités par des filets de liquide (figure 1.2 b)). Ce régime est qualifié de "régime à fortes interactions". Il entraine un mouillage total des particules de catalyseur, et améliore les transfert de matière et de chaleur. Cependant, sa fenêtre de fonctionnement est limitée, et il est difficile de faire fonctionner les gros réacteurs industriels dans ce régime. Il génère de plus une perte de charge importante.

Régime brouillard

Quand le débit de la phase gaz est élevé et celui du liquide faible, le film liquide est soumis à une force de cisaillement importante. Il peut alors dans certaines conditions perdre sa nature semi-continue et se disperser sous forme de gouttes dans la phase gaz (figure 1.2 c)). Ce régime est caractérisé par des saturations liquide faibles et des transferts de matière gaz/liquide élevés. Le mouillage partiel des particules peut cependant entrainer la formation de points chauds, et la phase gazeuse doit nécessairement être recyclée en raison des débits de gaz mis en jeu.

Régime à bulles

Lors que le débit de la phase gaz est faible et celui de la phase liquide élevé, le liquide occupe tout l'espace intergranulaire et devient la phase continue. Le gaz s'écoule alors sous forme de bulles dispersées dans le liquide, il s'agit du régime à bulles (figure 1.2 d)). Les interactions entre les deux phases sont améliorées, au dépend de la perte de charge qui augmente. La saturation liquide élevée entraine une recirculation du liquide qui peut être néfaste selon le type de réaction réalisé. Ce régime à l'avantage d'induire un mouillage complet du lit catalytique, ainsi que de bons transferts de matières et de chaleur. Il est par conséquent recommandé quand la réaction est très exothermique ou quand le réactif limitant se trouve en phase liquide.

L'étude de l'hydrodynamique des écoulements gaz/liquide dans un lit de particules est un sujet complexe. Pour comprendre les phénomènes mis en jeu, il est nécessaire de s'intéresser à la théorie des écoulements diphasiques en milieu poreux. C'est ce à quoi nous nous intéresserons dans une première partie. Ensuite, nous nous focaliserons sur l'étude des transferts et des réactions en milieu poreux catalytique. Pour finir, un état de l'art sur l'étude des lits fixes sera réalisé, permettant par la suite la définition des objectifs de cette thèse.

1.1 Écoulements en milieu poreux

1.1.1 Description générale d'un milieu poreux

Un milieu poreux est une matrice constituée de pores et de canaux dont la taille peut varier dans une large gamme (typiquement de la centaine de nanomètres au centimètre). Ces pores, dans lesquels des fluides s'écoulent, peuvent être interconnectés. Le sable, les roches pétrolifères, ou des lits de particules catalytiques sont des exemples typiques de milieux poreux.

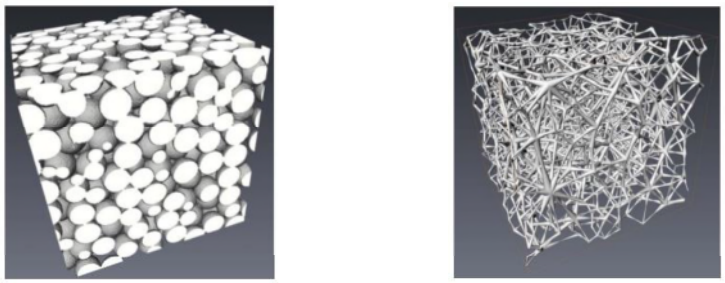

FIGURE 1.3: A gauche : reconstitution 3D d'un lit de particules ; à droite : squelette du réseau de pores associé à l'empilement de gauche [42]

L'étude de tels systèmes est rendue difficile par la grande complexité du réseau poreux. La description complète de l'écoulement dans un milieu poreux nécessite de connaître localement en détail la forme des canaux. Un des paramètres décrivant un milieu poreux est la porosité ϵ qui représente la proportion volumique des pores V_{pores} dans le matériau relativement au volume total du milieu poreux V_{total}. Elle est telle que :

$$\epsilon = \frac{V_{pores}}{V_{total}}. \tag{1.1}$$

A partir d'un échantillon de volume V_0, on peut aussi définir la surface interne des pores S_i. L'aire spécifique d'un milieu poreux est définie comme le rapport $a_s = S_i/V_0$. Les méthodes classiques de mesures d'aires spécifiques sont l'adsorption de gaz où l'analyse des coupes de la roche.

La porosité et l'aire spécifique sont des propriétés macroscopiques du milieu poreux. D'autres paramètres ont leur importance au niveau microscopique, en particulier quand un fluide circule dans les pores. On peut citer la connectivité qui caractérise le

nombre de voisins pour un pore. On peut aussi définir la tortuosité qui représente le caractère non rectiligne des trajectoires du fluide causé par le désordre géométrique qui existe dans le milieu poreux.

1.1.2 Écoulements à l'échelle du pore

Dans le cadre d'un écoulement diphasique en milieux poreux, il est nécessaire de considérer l'écoulement à l'échelle du pore. Il s'agit alors de prendre en compte les effets de mouillage et de capillarité entre les deux fluides.

1.1.2.1 La tension de surface

Les molécules d'une phase condensée (solide ou liquide) sont soumises à des forces cohésives avec leurs voisines. Créer une interface revient à perdre une partie de cette énergie de cohésion. Cette énergie à payer est l'énergie de surface E_s, elle est proportionnelle à l'aire de l'interface A et à un coefficient γ appelé tension de surface :

$$E_s = \gamma A. \tag{1.2}$$

La tension de surface est à l'origine d'effets capillaires qui sont omniprésents à l'échelle submillimétrique : formation de gouttes de pluie, imprégnation des matériaux poreux ou sustentation d'insectes à la surface d'une mare.

Considérons maintenant une goutte d'eau en équilibre avec sa vapeur et négligeons les forces gravitationnelles. La goutte adopte une forme sphérique pour minimiser son énergie de surface. La courbure de la surface traduit une différence de pression entre la phase liquide et la phase gaz. On note γ la tension superficielle de la goutte. L'énergie libre de surface de la goutte est donnée par E_s=4πR$^2\gamma$ où R est le rayon de la goutte. Si le rayon de cette goutte est augmenté d'un incrément dR alors l'énergie de surface augmente de $8\pi R\gamma dR$. Cette énergie est compensée par les forces de pression entre l'eau liquide et la vapeur. L'incrément de pression nécessaire est noté Δp. Le travail nécessaire pour augmenter la taille de la goutte de dR est donné par $\Delta p 4\pi R^2 dR$ = $8\pi R\gamma dR$. Par conséquent, la différence de pression entre la surface de la goutte et la vapeur est telle que :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R}. \tag{1.3}$$

Cette expression est appelée équation de Young-Laplace, elle a été établie en 1805. Dans le cas général elle s'écrit :

$$\Delta P = \gamma C; \tag{1.4}$$

où C est la courbure de l'interface considérée. Cette différence de pression entre deux phases est appelée pression capillaire ou pression de Laplace.

1.1.2.2 Le mouillage

Le mouillage est l'étude de l'étalement d'un liquide sur un substrat solide ou liquide. Pour définir un état de mouillage, il convient de caractériser un système composé de trois phases en équilibre thermodynamique. L'étude du système, à savoir du substrat (noté S), phase liquide (noté L) et une phase vapeur (noté V) aide à comprendre les mécanismes mis en jeu.

Lorsque l'on dépose une goutte de phase L sur le substrat S immergé où coexiste la phase V, deux états de mouillage peuvent exister. Si la goutte ne s'étale pas et forme un angle macroscopique avec la surface S, alors on parle de mouillage partiel. En revanche, si la goutte s'étale pour former un film macroscopique homogène sur la surface le mouillage est alors appelé total.

Pour définir un état de mouillage, on considère un paramètre d'étalement S_e. Pour le calculer, on réalise un bilan des tensions de surfaces intervenant dans l'équilibre de la goutte.

La tension de surface γ_{1-2} d'une interface entre une phase 1 et une phase 2 représente l'énergie libre nécessaire pour augmenter d'une unité d'aire cette interface. On considère ainsi trois tensions de surface :

— la tension de surface solide-vapeur : γ_{SV}

— la tension de surface solide-liquide : γ_{SL}

— la tension de surface liquide-vapeur : γ_{LV}

Le paramètre d'étalement S_e est alors défini comme :

$$S_e = E^{sec}_{substrat} - E^{mouille}_{substrat}, \qquad \text{soit :} \qquad S_e = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} + \gamma_{LV}. \tag{1.5}$$

1.1.2.3 Pression capillaire dans un milieux poreux

Pour un écoulement diphasique en milieux poreux, l'angle de contact intervient dans la définition de la pression capillaire. En considérant un pore de rayon r et une interface faisant un angle de contact θ avec la surface, la pression capillaire dans ce pore est alors :

$$p_c = \frac{2\gamma}{r}\cos\theta. \tag{1.6}$$

1.1.2.4 Paramètres clés

Dans le cas d'un écoulement diphasique en milieux poreux en l'absence de gravité, on considère trois types de forces dans le milieu : les forces visqueuses et les forces inertielles dans les fluides en écoulement et les forces capillaires à l'interface entre les deux fluides.

Plusieurs nombres adimensionnés permettent de quantifier l'impact d'un terme par rapport à un autre : le nombre capillaire, le nombre de Reynolds et le nombre de Weber.

Le nombre capillaire Ca traduit la compétition qui existe entre les forces visqueuses et les forces capillaires. Il est tel que :

$$Ca = \frac{\eta V}{\gamma\cos\theta}, \tag{1.7}$$

où η est la viscosité d'une des deux phases, v est la vitesse de ce fluide et γ est la tension de surface entre les deux phases. Ainsi, lorsque Ca $\ll$1, les forces capillaires dominent dans l'écoulement, on parle de régime capillaire. Au contraire, lorsque Ca>1, les forces visqueuses dominent, on parle de régime visqueux. Les forces capillaires jouent un rôle local alors que les forces visqueuses ont un effet à plus grande échelle.

Le nombre de Reynolds Re traduit la compétition entre les forces inertielles et les forces visqueuses. Il est défini de la manière suivante :

$$Re = \frac{\rho v L}{\mu} \tag{1.8}$$

où v est la vitesse du fluide considéré, ρ sa masse volumique, μ sa viscosité et L la longueur caractéristique associée à l'écoulement. Quand le nombre de Renolds est

supérieur à 1 les forces inertielles pilotent l'écoulement, on parle de régime inertiel.

Enfin, le nombre de Weber We représente le rapport entre les forces inertielles et les forces capillaires. Il est défini de la manière suivante :

$$We = \frac{\rho v^2 L}{\sigma} \qquad \text{et} \qquad We = Re.Ca \tag{1.9}$$

où v est la vitesse du fluide, ρ sa masse volumique, σ sa tension superficielle et L la longueur caractéristique associée à l'écoulement.

Dans un lit fixe de plusieurs mètres de hauteur les forces gravitationnelles ne peuvent être négligées. Trois autres nombres sans dimensions peuvent alors être étudiés : le nombre de Froude Fr, qui représente le rapport entre les effets inertiels et la gravité, le nombre de Bond Bo qui représente le rapport entre les forces gravitationnelles et la tension superficielle, et le nombre de Jeffreys Je qui caractérise le rapport entre la gravité et les forces visqueuses. Ces trois nombres sont définis de la manière suivante :

$$Fr = \frac{v^2}{gL} \ , \ Bo = \frac{\rho g L^2}{\sigma} \ , \ Je = \frac{g \rho L^2}{\mu v} \tag{1.10}$$

où v est la vitesse du fluide, ρ sa masse volumique, σ sa tension superficielle, μ sa viscosité, g l'accélération de la pesanteur et L la longueur caractéristique associée à l'écoulement.

1.1.3 Écoulements à l'échelle de Darcy

1.1.3.1 Équation de Darcy en monophasique

Dans l'industrie chimique, la taille des réacteurs peut atteindre la dizaine de mètres, il est donc impossible de simuler l'écoulement de façon exhaustive dans un tel milieu. De ce fait, ce ne sont pas les phénomènes à l'échelle du pore qui sont considérés mais plutôt ceux à une échelle intermédiaire entre celle du pore et celle du réacteur appelée échelle de Darcy où des grandeurs moyennes peuvent être utilisées.

On considère ici un milieu poreux totalement imbibé, c'est à dire dont le volume des pores est entièrement rempli de fluide. L'étude fondatrice des écoulements dans les milieux poreux a été réalisée par Darcy en 1856 [23]. Il a mis en évidence une relation linéaire entre la vitesse d'un fluide en écoulement à faible vitesse dans un matériau poreux homogène et isotrope et la différence de pression appliquée aux bornes de ce

dernier. Avec ces hypothèses, le débit moyen de l'écoulement Q est donné par :

$$\overrightarrow{Q} = -\frac{k}{\mu}(\overrightarrow{\nabla} P - \rho \overrightarrow{g}), \tag{1.11}$$

avec μ la viscosité dynamique du fluide, $\overrightarrow{\nabla} P$ le gradient de pression appliqué à l'échantillon et k la perméabilité du milieu poreux. Ce paramètre est indépendant de la nature du fluide et ne dépend que de la structure du réseau de pores du matériau. La perméabilité d'un matériau correspond à son aptitude à se laisser traverser par un fluide de référence sous l'effet d'un gradient de pression.

Les modèles de perméabilité visent à exprimer la perméabilité en fonction des paramètres géométriques du réseau de pores. Une modélisation classique consiste à considérer le milieu poreux comme une assemblage de canaux connectés les uns aux autres. Par exemple, la relation semi-empirique de Carman-Kozeny dérivée de la loi de Poiseuille qui exprime la perméabilité du milieu en fonction de la surface spécifique et de la porosité.

La loi de Darcy n'est cependant valable que pour des vitesses faibles, soit à bas nombre de Reynolds. Il a été établit que pour un nombre de Reynolds limite d'une valeur oscillant entre 1 et 10 la loi de Darcy n'est plus vérifiée. L'équation empirique de Forchheimer est alors employée pour expliquer cette déviation [25]. Un terme quadratique est alors ajouté :

$$-\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{K_f} v + \beta \rho v^2, \tag{1.12}$$

où v est la vitesse du fluide, β la coefficient de résistance inertielle et K_f la perméabilité de Forchheimer.

1.1.3.2 Loi de Darcy dans le cas diphasique

Contrairement au cas monophasique, la loi de Darcy en écoulement diphasique est empirique. Il s'agit de prendre en compte les interactions microscopiques entre les deux fluides. La présence d'une interface induit des phénomènes de capillarité dans le milieu poreux, causant localement d'importantes fluctuations de pression. Il faut alors prendre en compte ces effets dans l'équation de Darcy.

Considérons par exemple un milieu poreux saturé d'eau (e) et envahi par de l'air (a). La perméabilité absolue du réservoir est notée K, la viscosité de l'air η_a et celle

de l'eau η_e. Dès lors que l'expérience commence, l'air envahit le milieu poreux et de moins en moins de pores sont disponibles pour l'eau. On note $\overrightarrow{Q}_e$ le débit de l'eau et $\overrightarrow{Q}_a$ le débit de l'air. L'équation de Darcy s'écrit alors sous la forme d'un système de deux équations :

$$\frac{\overrightarrow{Q}_e}{S} = -\frac{Kk_{re}}{\eta_e}.\overrightarrow{\nabla} p_e, \tag{1.13}$$

$$\frac{\overrightarrow{Q}_a}{S} = -\frac{Kk_{ra}}{\eta_a}.\overrightarrow{\nabla} p_a, \tag{1.14}$$

où k_{re} et k_{ra} désignent les perméabilités relatives de l'eau et de l'air, et p_e et p_a les pressions dans l'eau et dans l'air.

Les saturations en eau et en air sont notées s_e et s_a. La saturation d'un fluide dans le milieu poreux désigne le volume occupé par le fluide relativement au volume total des pores. Les saturations des fluides respectifs sont liées par :

$$s_e + s_a = 1. \tag{1.15}$$

Les perméabilités relatives dépendent des saturation de chacun des fluides. Si l'eau occupe l'intégralité du milieu, c'est à dire si s_e=1 alors k_{re}=1 et k_{ra}=0. Ces perméabilités relatives se déterminent expérimentalement par des expériences d'injection. Les variations typiques de perméabilité sont représentées sur la figure 3.6.

k_{re} s'annule pour une valeur non nulle s_e. En effet, au-dessus de cette valeur seuil de saturation l'air ne percole pas le milieu. C'est-à-dire que l'air ne crée pas un chemin continu entre l'entrée et la sortie du milieu. De même pour l'eau, il faut une saturation minimum (1-s_e) pour créer un chemin et mettre l'air en mouvement. La forme de ces courbes dépend fortement du nombre capillaire Ca imposé au système. Plus le nombre capillaire est grand, plus s_e tend vers 0.

Pour tenir compte des changements de saturation en eau et en air, les équations de conservation s'écrivent :

$$\epsilon\frac{\partial s_e}{\partial t} + \overrightarrow{\nabla} v_e = 0, \tag{1.16}$$

$$\epsilon\frac{\partial s_a}{\partial t} + \overrightarrow{\nabla} v_a = 0. \tag{1.17}$$

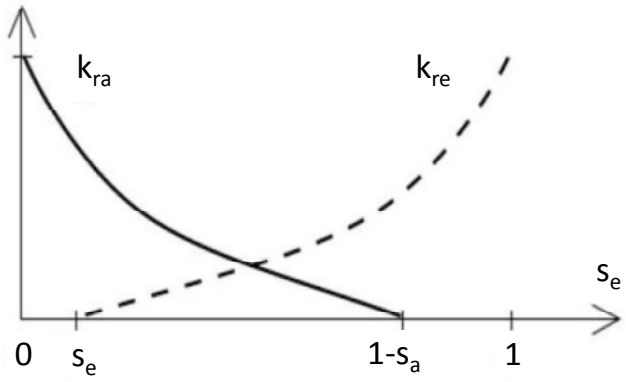

FIGURE 1.4: Variations des perméabilités relatives de l'eau k_{re} et de l'air k_{ra} en fonction de la saturation en eau s_e dans le milieu

Le système d'équation défini par les équations 1.13 et 1.14 compte six inconnues (Q_e, Q_a, s_e, s_a, p_e, p_a). Nous avons défini cinq équations (1.3 à 1.7). Le modèle de Buckley-Leverett permet de fermer le problème. Il consiste à négliger les effets capillaires et la compressibilité et à considérer que la pression dans l'eau et dans l'air sont égales. On peut ainsi considérer que p_e=p_a.

En régime inertiel, un modèle généralisé semblable à celui développé précédemment peut être réalisé en utilisant la loi de Darcy-Forchheimer 1.12.

1.1.4 Écoulements diphasiques et instabilités dans les milieux poreux

Lorsque deux fluides s'écoulent dans un milieu poreux, plusieurs régimes hydrodynamiques peuvent être observés en fonction notamment des gammes de nombre de Reynolds et de nombre capillaire atteintes par l'écoulement. Dans le cas des lits fixes, les plages de conditions expérimentales étant très grandes, le nombre capillaire dans ces réacteurs varient de 10^{-4} à 10^{-1}, le nombre de Reynolds de 0,1 à 300. Il n'est donc pas possible de négliger une force en particulier, et tous les régimes hydrodynamiques doivent être considérés. Nous nous attacherons donc dans cette partie à décrire ces régimes d'écoulements, leur gamme de fonctionnement, ainsi que les instabilités qui peuvent y être associées. On considérera pour cela un milieu poreux rempli d'un fluide

A dans lequel on injecte un fluide B non miscible.

1.1.4.1 Écoulements en régime capillaire

Le régime capillaire intervient quand le nombre capillaire est inférieur à 10^{-5} et que le nombre de Reynolds est inférieur à 1. Dans ce régime, c'est la pression capillaire qui gouverne l'écoulement et les forces visqueuses dans les deux fluides sont négligeables. Lorsqu'un fluide B est injecté dans un milieu poreux contenant un fluide A, une instabilité apparait, qualifiée de digitation capillaire. La figure 1.5 présente un exemple de digitation capillaire dans un micro-modèle.

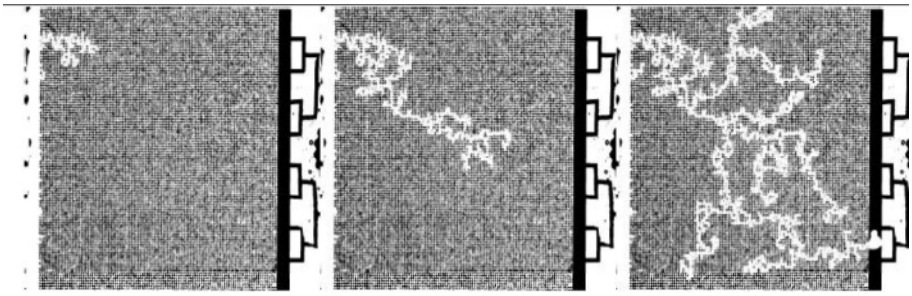

FIGURE 1.5: Digitation capillaire en micro-modèle [11] ; milieu initialement rempli de dodécane, injection de solution de polymère par la gauche

La capillarité étant liée à la taille des pores, c'est l'hétérogénéité de la taille des pores qui est responsable des digitations. Si le milieu est mouillable préférentiellement par le produit A, le fluide B s'écoule par les pores où la pression capillaire est la plus faible, soit les plus gros pores. Le fluide A, quant à lui, reste piégé dans les pores de plus petite taille. On observe également dans ce régime des zones de piégeage. Il s'agit des zones où les pores sont les plus petits et où la pression capillaire est donc la plus forte. Même en augmentant le débit du fluide B, ces zones ne seront jamais parcourues par ce dernier.

1.1.4.2 Écoulements en régime visqueux

Quand le nombre capillaire augmente, mais que le nombre de Reynolds reste inférieur à 1, les forces visqueuses prennent le pas sur les forces capillaires et c'est la

viscosité qui pilote l'écoulement. On parle de régime visqueux. On définit alors le facteur M, qui est le rapport entre la viscosité du fluide B qui envahit le milieu sur celle du fluide A en place, soit :

$$M = \frac{\mu_B}{\mu_A} \tag{1.18}$$

Dans le cas où M est inférieur à 1, et donc où le fluide en place est plus visqueux que le fluide pousseur, on observe l'apparition d'instabilités appelé digitations visqueuses, ou encore instabilités de Saffman-Taylor. La figure 1.6 montre un exemple de ces digitations en micro-modèle.

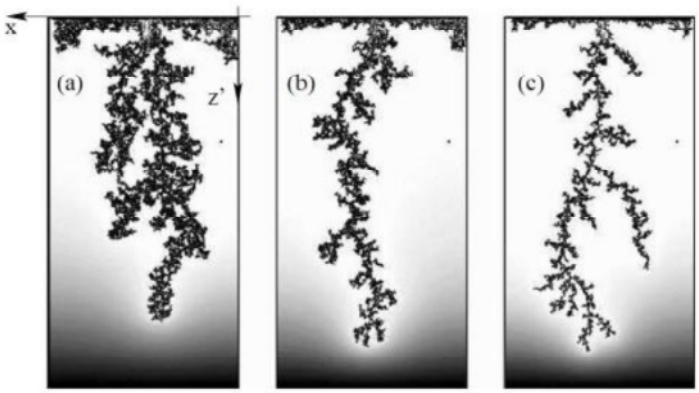

FIGURE 1.6: Digitation visqueuse en micro-modèle [11] pour différents nombres capillaires : (a) Ca=7.10^{-2}, (b) Ca=$5{,}9.10^{-2}$, (c) Ca=0,22

Dans ce cas, le fluide B pousseur moins visqueux envahit les pores de plus grande taille tandis que le fluide A occupe les pores de plus petite taille.

Si M est supérieur à 1, le front de fluide B balaie uniformément le milieu poreux, comme le montre la figure 1.7.

Ces différents régimes ont été qualitativement cartographiés par Lenormand et al. [57] grâce à des expériences de drainage en micromodèles, comme le montre la figure 1.8.

1.1.4.3 Écoulements en régime inertiel

Quand le nombre de Reynolds est supérieur à 1 , le régime inertiel est atteint. Dans ce régime, ce sont les forces inertielles qui gouvernent l'écoulement. Quand le nombre

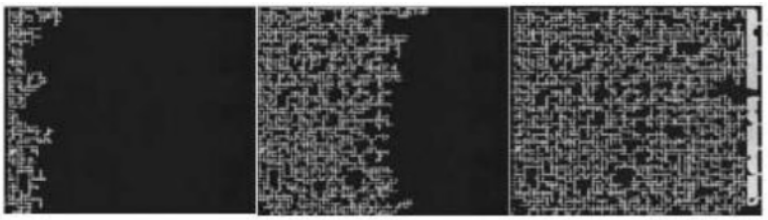

FIGURE 1.7: Invasion homogène d'un fluide pousseur en régime visqueux pour un rapport M > 1 [11] ; milieu initialement rempli de dodécane, injection de solution de polymère par la gauche

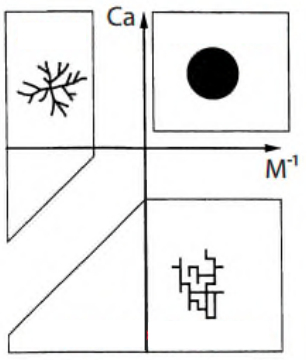

FIGURE 1.8: Cartographie qualitative de Lenormand et al. [57]

de Reynolds est suffisamment élevé, en général autour de 50, les lignes de courant ne sont plus parallèles entre elles et des turbulences apparaissent. Ces turbulences se traduisent par l'apparition de vortex dans les phases fluides, comme l'illustre la figure 1.9.

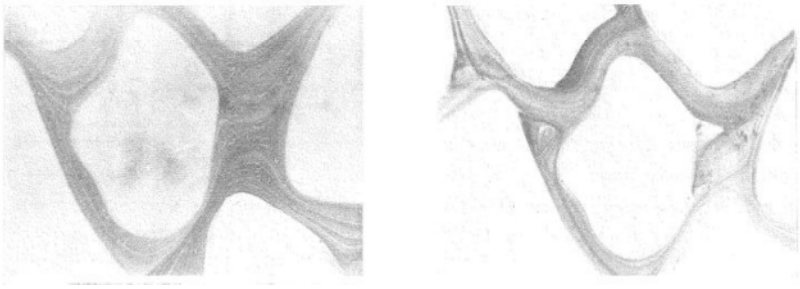

FIGURE 1.9: Apparition de turbulences en milieu poreux : à gauche Re=0,45, à droite Re=80 [19]

1.1.4.4 Description physique de ces régimes

Les régimes hydrodynamiques observés en réacteurs triphasiques ont rarement été décrits à partir des régimes hydrodynamiques usuels, à savoir le régime capillaire, le régime visqueux et le régime inertiel. Il semble pourtant qu'un parallèle puisse être tiré entre ces régimes issus de la mécanique des fluides classique et ceux issus du génie chimique. Les nombres capillaires ne sont pas assez faibles pour que le régime capillaire soit atteint. Le régime ruisselant se trouve dans des gammes de nombres capillaires et de nombres de Reynolds pour lesquelles les forces dominantes sont les forces visqueuses. Quand les débits sont augmentés, et que les régimes dits à hautes interactions sont atteints, soient le régime pulsé, le régime à bulles ou le régime spray, les forces visqueuses perdent en intensité au profit des forces inertielles.

1.2 Milieu poreux comme catalyseur : transferts et réaction

1.2.1 Transfert de chaleur dans les milieux poreux

Lors de l'étude de phénomènes thermiques en milieu poreux, les propriétés structurelles de ce milieu doivent être décrites localement, soit en chaque point de celui-ci. Il peut être alors difficile d'intégrer des propriétés sur l'ensemble du milieu poreux. C'est pourquoi il est nécessaire de définir un volume local de mesure, appelé volume élémentaire représentatif (VER). Cet élément de volume a une dimension supérieure à celle de la microstructure du milieu, et inférieure à l'échelle de longueur du milieu poreux.

1.2.1.1 Transfert de chaleur par conduction

Lorsqu'un gradient de température moyen uniforme est imposé à un milieu poreux dont l'espace est occupé par une seule phase immobile et non réactive, un régime thermique permanent s'établit. On associe à ce régime une densité de flux thermique φ_{cond} et il est possible de définir une conductivité thermique effective λ^* en utilisant une relation semblable à la relation de Fourier, à savoir :

$$\overrightarrow{\varphi}_{cond} = -\lambda^* a_s \nabla T \tag{1.19}$$

où a_s est la surface spécifique du milieu poreux définie comme le rapport entre l'aire de la surface totale des interfaces solide-fluide A_{sf} sur le volume de l'échantillon V :

$$a_s = \frac{A_{sf}}{V} \tag{1.20}$$

La conductivité thermique effective λ^* dépend des conductivités thermiques λ_s et λ_f de la phase solide et de la phase fluide en présence, des fractions volumiques de ces phases et de la structure de la matrice solide. La conductivité thermique équivalente est déterminée expérimentalement ou évaluée à l'aide de modèle empiriques, comme ceux représentés sur la figure 1.10.

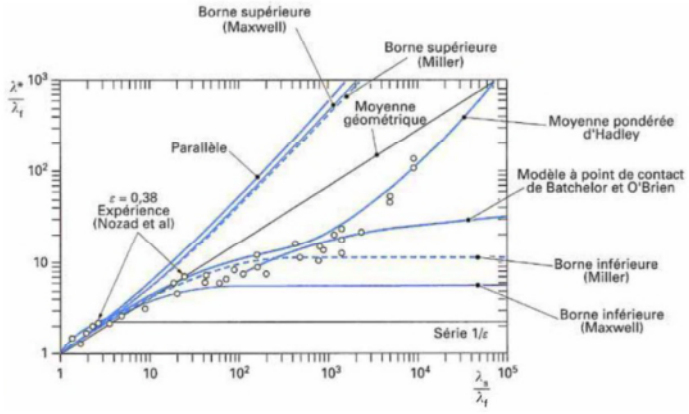

FIGURE 1.10: Exemples de correlations permettant d'estimer la conductivité thermique équivalente λ^* [48]

L'exploitation de ces résultats doit se faire avec précautions. En effet, il est nécessaire de s'assurer des conditions et milieux auxquels ils peuvent être appliqués, d'autant que la conductivité thermique équivalente dépend grandement de la température et de la pression dans le cas où le fluide considéré est un gaz.

1.2.1.2 Transfert de chaleur par convection

Le transfert de chaleur par convection a lieu lorsque le milieu poreux est saturé par un fluide unique non isotherme et en écoulement dans le milieu poreux. Ce mode de transfert de chaleur, appelé convection thermique, résulte de l'association de la conduction thermique et du transport de l'énergie par les particules fluides en

mouvement. On distingue deux types de transfert par convection en milieu poreux : la convection naturelle et la convection forcée. Une troisième situation, caractérisée par des contributions sensiblement équivalentes des effets de convection forcée et de convection naturelle peut également exister, on parle alors de convection mixte. L'étude de la convection en milieu poreux se trouve compliquée par la nature hétérogène de tels milieux, le transfert de chaleur étant affecté par l'existence d'écoulements microscopiques, par l'hydrodynamique et les interactions thermiques entre les phases à l'échelle du pore. Il est possible de définir un flux de transfert par convection φ_{conv}, par une loi de Newton, à savoir :

$$(\varphi_{cond})_s = -(\varphi_{cond})_f = h_{sf} a_s (T_s - T_f) \tag{1.21}$$

où h_{sf} est le coefficient de transfert par convection entre les phases et a_s la surface spécifique du milieu poreux.

Dans le cas d'un écoulement de fluide, un flux de chaleur φ_{mass} est associé au débit massique de ce dernier :

$$\overrightarrow{\varphi}_{mass} = (\rho C_p)_f \overrightarrow{u} \nabla T_f \tag{1.22}$$

où $\overrightarrow{u}$ est la vitesse interstitielle du fluide.

Il est également possible que le fluide et le solide emmagasinent de la chaleur, on parle alors d'inertie. Cette inertie I s'exprime de la manière suivante pour les deux phases :

$$I_s = (1 - \epsilon)(\rho C_p)_s \frac{\partial T_s}{\partial t} \tag{1.23}$$

$$I_f = \epsilon (\rho C_p)_f \frac{\partial T_f}{\partial t} \tag{1.24}$$

Dans le cas d'un écoulement diphasique dans un milieu, le bilan d'énergie peut être écrit pour les trois phases, soit :

$$(\rho C_p)_s \frac{\partial Ts}{\partial t} = \lambda_s a_s \nabla T_s \tag{1.25}$$

$$(\rho C_p)_l (\frac{\partial T_l}{\partial t} + u_l \nabla T_l) = \lambda_l a_s \nabla T_l \tag{1.26}$$

$$(\rho C_p)_g(\frac{\partial T_g}{\partial t} + u_g \nabla T_g) = \lambda_g a_s \nabla T_g \tag{1.27}$$

Pour résoudre ce système d'équations, des conditions aux limites sont nécessaires, ainsi que des équations de fermetures. En régime inertiel, un terme de vitesse quadratique ainsi que des coefficients de trainée dépendant d'un grand nombre de paramètres doivent être ajoutés, rendant la résolution du système encore plus difficile. Il n'existe pas de forme théorique de ces coefficients qui doivent être déterminés expérimentalement ou à l'aide de corrélations semi-empiriques. Nous ne développerons pas plus cette partie dans ce chapitre. Le lecteur souhaitant se renseigner pourra lire le livre de M.Kaviany [50] qui traite exhaustivement ce sujet.

1.2.1.3 Remarque sur le transfert de chaleur en lit fixe

Il est intéressant de noter que la littérature qui traite des transferts de chaleur en lit fixe s'intéresse peu aux transferts locaux. L'objectif est de caractériser les transferts entre un échangeur et le contenu du réacteur, notamment pour refroidir le réacteur en cas de réaction exothermique et ainsi éviter les emballements thermiques ou la détérioration du catalyseur. Le contenu du réacteur est alors considéré comme un ensemble et une conductivité globale est définie, qui détermine les performances thermiques du réacteur. Plusieurs études ont cherché à déterminer l'influence de différents paramètres tels que le débit de gaz, le débit de liquide, les propriétés physico-chimiques des phases ou encore l'influence du régime hydrodynamique sur cette conductivité globale [45, 54, 62, 95].

1.2.1.4 Transfert de chaleur par rayonnement

Tout corps, qu'il soit liquide, gazeux ou solide, émet un rayonnement de nature électromagnétique. On peut écrire le flux associé au transfert par rayonnement φ_{rayon} :

$$\varphi_{rayon} = -\frac{4\sigma}{3\beta_R}\frac{d(n^2T^4)}{dz} \tag{1.28}$$

où σ est la constante de Stefan-Boltzman, n l'indice de réfraction.

De plus, on a :

$$\frac{1}{\beta_R} = \int_{\upsilon=0}^{\infty} \frac{1}{\beta_\upsilon}\frac{dL^0_\upsilon(T)}{dL^0(T)}d\upsilon \tag{1.29}$$

avec

$$L_\upsilon^0(T) = \frac{2h_R\upsilon^3}{c_\upsilon^2[exp(\frac{h_R\upsilon}{kT})-1]} \qquad et \qquad L^0(T) = \frac{n^2\upsilon T}{\pi} \tag{1.30}$$

ou c_υ est la vitesse de phase du rayonnement dans le milieu considéré, υ la fréquence, h_R le coefficient de transfert associé au transfert par rayonnement, $L_\upsilon^0(T)$ la luminance du corps noir et $L^0(T)$ la luminance totale du corps noir.

A faible température, le transfert par rayonnement est souvent négligé devant les autres types de transfert.

1.2.2 Réactions diphasiques en milieu poreux catalytique

1.2.2.1 Description générale

Les réactions de catalyse hétérogène en lits fixes se font par le biais de particules catalytiques. Lorsque ces particules n'ont pas une taille uniforme, un diamètre équivalent dp est défini tel que :

$$dp = \frac{6}{a_S} \tag{1.31}$$

où a_S est l'aire spécifique du grain, soit la surface extérieure total de l'ensemble des grains considérés divisée par le volume total de l'ensemble des grains considérés. On considère généralement que le grain de catalyseur est gorgé de liquide en raison de l'importance des forces capillaires dans ses pores.

Considérons maintenant deux réactifs, un composé gazeux, noté A, et un composé liquide noté B, qui s'écoulent au sein de l'empilement formé par les grains de catalyseur. La réaction considérée est la suivante :

$$\nu_A A_{gaz} + \nu_B B_{liq} \rightarrow \nu_C C + \nu_D D \tag{1.32}$$

Pour que cette réaction puisse avoir lieu, plusieurs étapes sont nécessaires. Dans un premier temps, le réactif A gazeux doit transférer jusqu'à l'interface gaz/liquide, puis transférer dans le liquide. Une fois en phase liquide, le réactif A ainsi que le réactif B doivent transférer jusqu'à la surface du solide catalytique, puis diffuser au sein de la particule jusqu'à un site actif. La réaction peut alors avoir lieu. Le ou les produits formés devront ensuite diffuser jusqu'à la surface du grain, puis transférer dans la phase liquide.

La figure 1.11 représente de manière schématique les gradients de concentration qui peuvent apparaitre lors de ces transferts successifs.

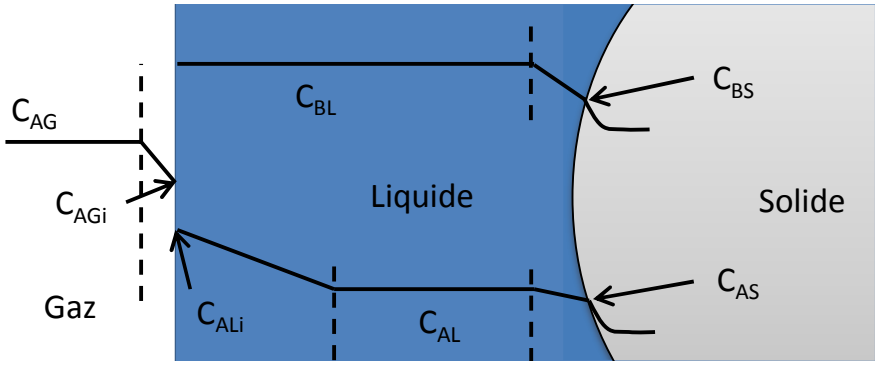

FIGURE 1.11: Schéma des gradients de concentration pouvant apparaitre dans un réacteur triphasique

On peut constater que le gaz passe par trois couches limites différentes, le liquide par une seule. La concentration en réactif gazeux des deux cotés de l'interface liquide/gaz est différente et est régie par un équilibre thermodynamique. Ce dernier est généralement décrit par la loi de Henry :

$$P_{Ai} = C_{AGi}RT = HeC_{ALi} \tag{1.33}$$

où P_{Ai} est la pression partielle du composé A en phase gazeuse à l'interface gaz/liquide, R la constante des gaz parfaits et He la constante d'Henry.

Il est alors possible d'exprimer les flux de matière associés aux transferts de matière des différents composés à travers les couches limites, à savoir $\Phi_{AG/L}$ le flux associé au transfert de A du gaz vers le liquide, $\Phi_{AL/S}$ le flux associé au transfert de A du liquide vers le solide et $\Phi_{BL/S}$ le flux associé au transfert de B du liquide vers le solide grâce à des lois de Newton :

$$\Phi_{AG/L} = k_L a_{LG}(C_{ALi} - C_{AL}) = k_G a_{LG}(C_{AG} - C_{AGi}) \tag{1.34}$$

$$\Phi_{AL/S} = k_{S(A)} a_S (C_{AL} - C_{AS})(1 - \epsilon) \tag{1.35}$$

$$\Phi_{BL/S} = k_{S(B)} a_S (C_{BL} - C_{BS})(1 - \epsilon) \tag{1.36}$$

où k_L et k_G sont les coefficients de transfert de matière gaz/liquide coté liquide et

coté gaz, $k_{S(A)}$ et $k_{S(B)}$ les coefficients de transfert de matière liquide/solide relatifs aux réactifs A et B, a_{LG} la surface spécifique d'échange gaz/liquide et a_S la surface spécifique externe du catalyseur.

Afin de s'affranchir de la connaissance de la concentration du composé gazeux à l'interface et au sein de la phase liquide, il est possible d'exprimer le flux du réactif gazeux par rapport à un coefficient de transfert global coté liquide K_L. On utilise pour cela, la loi de Henry 1.33, le flux associé au transfert gaz/liquide 1.34 et la loi des gaz parfaits :

$$P_A = C_{AG}RT \tag{1.37}$$

On obtient alors :

$$\Phi_{AG/L} = K_L a_{LG}(\frac{P_A}{He} - C_{AL}) \qquad avec \qquad \frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_G}\frac{RT}{He} \tag{1.38}$$

Pour des composants gazeux peu solubles et présents en forte concentration dans la phase gaz, les transferts de matière coté gaz sont souvent négligés, et on peut considérer que $K_L \cong k_L$.

Par une démarche similaire, il est possible d'exprimer le flux de matière du composant A par rapport à un coefficient de transfert global gaz/liquide/solide $(K_A a)_{global}$:

$$\Phi_{Aglobal} = (K_A a)_{global}(\frac{P_A}{He} - C_{AS}) \qquad avec \qquad \frac{1}{(K_A a)_{global}} = \frac{1}{k_L a_{LG}} + \frac{1}{k_{S(A)} a_S (1-\epsilon)} \tag{1.39}$$

Les coefficients de transfert sont difficiles à obtenir séparément, c'est pourquoi ce sont le plus souvent les coefficients globaux qui sont obtenus expérimentalement. Il existe plusieurs corrélations qui proposent de déterminer ces coefficients, mais elles manquent souvent de précision.

Une fois les transferts caractérisés, on peut définir la diffusivité effective D_{eff} des réactifs dans les pores du catalyseur :

$$D_{eff} = \frac{\epsilon_p}{\tau_p} D_L \tag{1.40}$$

où ϵ_p est la porosité interne des grains de catalyseur, τ_p leur tortuosité et D_L le

coefficient de diffusion du composé étudié dans le liquide. On définit le module de Thiele Φ_T à partir de cette diffusivité effective :

$$\Phi_T = \sqrt{\frac{m+1}{2}\frac{kC_S^{m-1}}{a_S^2 D_{eff}}} \tag{1.41}$$

pour une réaction d'ordre m par rapport au réactif limitant, où k est la constante cinétique et C_S la concentration du réactif limitant à la surface du grain. Le module de Thiele permet d'estimer si la vitesse globale de réaction observée est limitée par la cinétique chimique (on parle alors de régime chimique) ou par la diffusion à l'intérieur du grain catalytique (on parle alors de régime diffusionnel). Dans ce dernier cas, on choisit généralement de limiter la présence des sites actifs à la surface du catalyseur, on utilise alors des catalyseurs de type "coquille d'oeuf".

On peut également définir le facteur d'efficacité du grain de catalyseur, défini comme le rapport de la vitesse apparente de la réaction catalytique et la vitesse qui serait observée en l'absence de limitation diffusionnelle. Cette efficacité dépend du module de Thiele, des caractéristiques géométriques du grain et des paramètres cinétiques de la réaction envisagée. Il existe des expressions simples du facteur d'efficacité pour des géométries simples et des réactions d'ordre 1. Pour les cas plus complexes, il existe des abaques donnant l'évolution du facteur d'efficacité en fonction du module de Thiele pour des réactions de différents ordres [103].

1.2.2.2 Influence du régime hydrodynamique

Un certain nombre de réactions industrielles réalisées dans des réacteurs à lit fixe sont réputées être limitées par les transferts de matière, comme l'hydrogénation de l'alpha-méthylstyrène ou encore l'oxydation du dioxide de souffre par exemple. En régime ruisselant notamment, l'absence de mélange mécanique rend les transferts de matière très faibles, limitant grandement les performances du réacteur.

Trois types de transferts peuvent être pris en compte : le transfert gaz/liquide, liquide/solide, et gaz/solide. Dans le cas du transfert gaz/liquide, il est souvent considéré que la limitation au transfert se trouve du coté liquide pour des gaz purs et peu solubles dans le liquide. Si la dimension du réacteur influe peu sur l'efficacité des transferts, la taille des particules de catalyseur joue un grand rôle [31, 96] : plus la taille des particules est faible plus la taille des pores est faible, les vitesses intersti-

tielles des deux phases pour un débit donné seront donc plus élevées. Le mélange et les interactions entre les deux phases augmentent alors, entrainant une augmentation des transferts. De la même manière, une augmentation des débits entraine une amélioration des transferts [87]. Wild et al. [109] ont proposé trois corrélations pour estimer les coefficients de transferts de matière gaz/liquide en fonction du régime, soit une pour le régime ruisselant, une pour la transition et une pour le régime pulsé.

Le transfert liquide/solide en régime ruisselant dépend de la proportion de la surface des grains qui est mouillée par le liquide. Quand le débit augmente, le mouillage des grains au sens pourcentage de surface en contact avec le liquide est augmenté, et par conséquent les transferts. Le passage en régime pulsé, qui implique généralement un mouillage total des grains de catalyseur permet une augmentation des transferts liquide/solide. Ce dernier est donc très sensible au débit liquide, peu au débit gaz. La diminution de la taille des particules favorise également le transfert en augmentant la surface d'échange [21, 31]. Les particules de catalyseur étant poreuses, ils est souvent considéré que le mouillage est total, ce qui peut expliquer pourquoi il n'existe pas de corrélation pour le transfert liquide/solide en fonction du régime.

1.3 Étude des lits fixes : état de l'art

Les différents régimes hydrodynamiques ont des conséquences sur plusieurs paramètres tels que la distribution et la rétention du liquide, la perte de charge ou encore les transferts de matière et de chaleur. Industriellement, les réacteurs fonctionnent souvent au voisinage de la transition entre le régime ruisselant et le régime pulsé [86] de sorte à tirer profit des deux conditions opératoires. Les transitions doivent donc être identifiées le plus précisément possible afin de garantir le régime souhaité dans le réacteur, mais également de manière plus générale pour prédire le fonctionnement d'un réacteur et ainsi améliorer le temps de développement et de scale-up.

1.3.1 Méthodes expérimentales de détermination des transitions

Pour identifier les transitions entre les régimes, plusieurs méthodes expérimentales ont été mises en places. La première méthode utilisée historiquement est l'observation visuelle à la paroi à travers des réacteurs transparents [6, 12, 17, 27, 29]. C'est une méthode simple, mais subjective et imprécise, ce qui peut expliquer en partie la variété

des résultats rencontrés. De plus, l'hydrodynamique proche des parois du réacteur n'est pas forcément représentative du comportement global dans le lit.

D'autres méthodes de détection globale de la transition ont ensuite été mises en place, comme l'observation d'un changement de pente dans l'évolution de la perte de charge [6, 20], ou de la rétention liquide [12, 16] en fonction du débit de gaz ou du liquide, ou de la fluctuation de la pression à la paroi [20, 34, 38, 44, 92, 105].

Les auteurs ont par la suite tenté d'obtenir des informations plus locales sur les écoulements en utilisant des sondes de pression ou de conductivités placées dans le lit [12, 36, 51, 56, 92]. Ils ont ainsi pu caractériser l'évolution de la rétention liquide le long du réacteur par exemple. Mais ces systèmes sont intrusifs puisque placés au sein de l'empilement, ce qui entraine une modification locale de la porosité du lit. De plus, l'utilisation de sondes de conductivité nécessite l'emploi d'électrolyte comme traceur, diminuant l'éventail de fluides utilisables.

Tsochatzidis et Karabelas [104] ont alors développé un système de 2 électrodes en forme d'anneaux de 3 mm de large, placées sur la surface interne de la colonne, permettant de ne pas modifier l'empilement. Ces électrodes permettent d'obtenir la rétention liquide sur une tranche de réacteur. Pour obtenir des valeurs plus locales, ils ont également utilisé 2 électrodes sphériques de même taille que les billes constituants le lit. Les fils reliant ces électrodes étaient alors passés au travers de billes percées afin de ne pas modifier la porosité locale du lit. Dans la même veine, Muzen et Cassanello [73] ont intégré leurs micro-électrodes dans les éléments structurants du lit, comme le montre la figure 1.12.

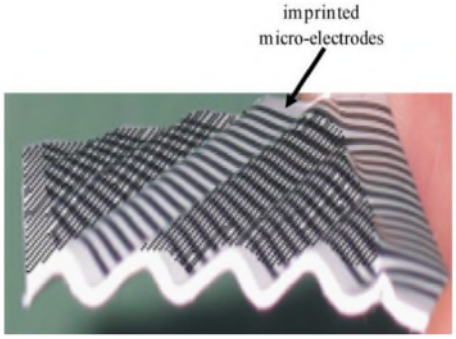

FIGURE 1.12: Micro-électrodes imprimées sur les élèments structurants du lit fixe [73].

Plus récemment, les auteurs ont cherchés à obtenir une caractérisation tri-dimensionnelles

des écoulements en utilisant diverses techniques de tomographie telles que l'imagerie par résonnance magnétique nucléaire (IRM, [2, 30, 58, 89, 90]), la tomographie à capacitance électrique (ECT, [36, 38, 64, 81]), la tomographie à rayon X ([49, 61, 100, 101, 106]), ou encore la tomographie à rayon γ ([15, 88, 111]). La figure 1.13 présente des exemples du type d'image qui peut être obtenu avec ces méthodes.

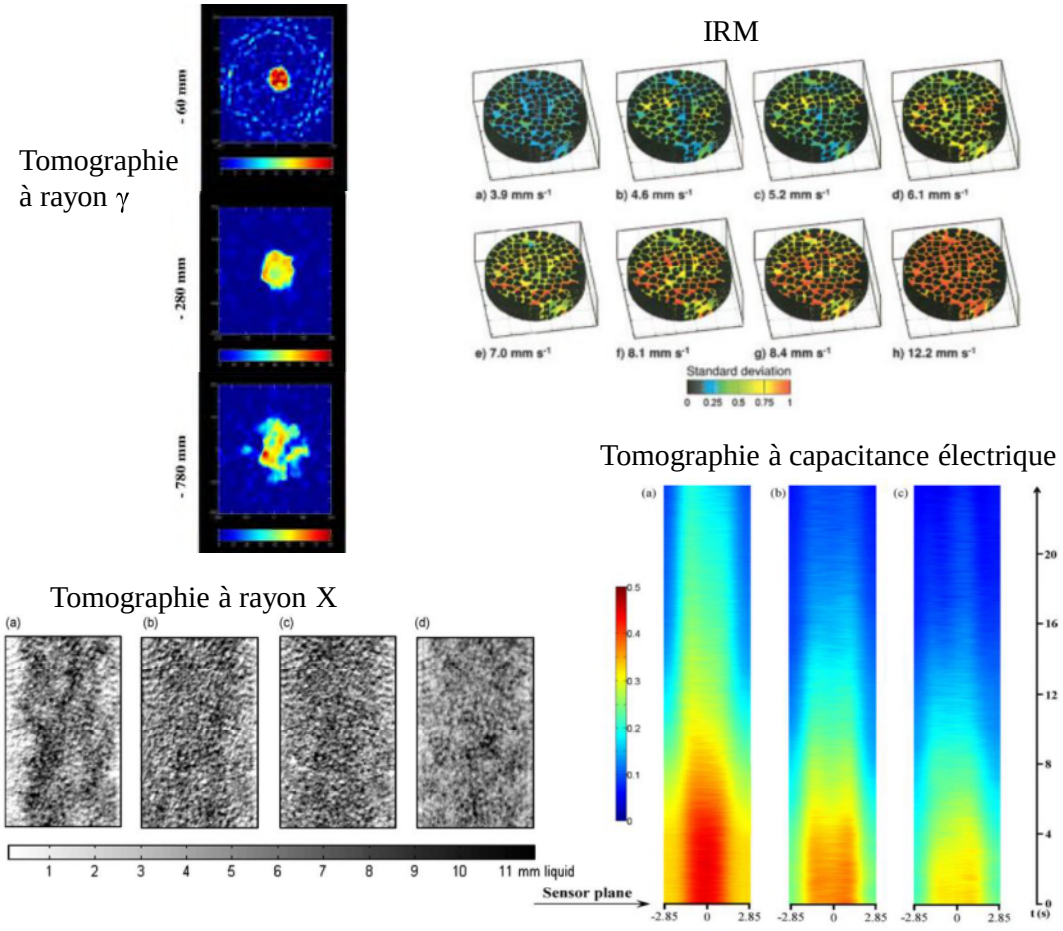

FIGURE 1.13: Exemple d'images obtenues par tomographie : Tomographie à rayon γ [15], saturation liquide en fonction de la hauteur dans la colonne ; IRM [2], écart type 3D sur une tranche de réacteur pour différentes vitesses liquides ; tomographie à rayon X [106], distribution du liquide en fonction du pré-mouillage du lit ; tomographie à capacitance électrique [36], saturation liquide pour différentes vitesses de gaz

Ces méthodes tri-dimensionnelles présentent un très grand intérêt. Il est par exemple possible d'étudier la distribution du liquide dans le lit en fonction du type d'injection réalisé, ce qui permet d'optimiser cette dernière afin d'éviter une maldistribution du

liquide qui peut se révéler néfaste pour les rendements et la durée de vie du réacteur [15]. On peut également constater en regardant les images de saturation liquide en fonction du pré-mouillage du lit obtenues par tomographie à rayon X que l'écoulement de la phase liquide ne se fait pas à l'échelle d'un pore mais plutôt de quelques tailles de billes [106]. Cette constatation est également valable dans le cas de l'étude réalisée par Anadon et al. [2], puisque les zones de pulsations qui apparaissent quand le débit est augmenté mesurent également plusieurs tailles de billes. Il n'aurait pas été possible d'obtenir ces informations locales par simple visualisation à la paroi par exemple.

Ces différentes méthodes de tomographie nécessitent un post-traitement des données acquises qui peut être parfois laborieux. De plus, le matériel nécessaire est souvent couteux et complexe d'utilisation. Le tableau 1.1 présente les résolutions spatiales ainsi que le nombre d'images par seconde (fps) obtenues avec ces méthodes pour plusieurs exemples de la littérature.

TABLE 1.1: Résolution spatiale et fps pour différentes méthodes de tomographie issues de la littérature

Méthode	Référence	résolution (mm)	fps (s^{-1})
rayon X	[49]	0,4×0,4 ×3	2.10^{-3}
rayon X	[100, 101]	0,88×0,88	6.10^{-3}
rayon X	[61]	1×1	50
rayon X	[106]	0,12×0,12	0,5
ECT	[81]	1,2×1,2	100
ECT	[59]	4,5×4,5	100
ECT	[36]	1,8×1,8×5	50
ECT	[64]	2,5×2,5	60
IRM	[89, 90]	0,328×0,328×0,328	$4,6.10^{-5}$
IRM	[30]	1,5×1,5×0,5	0,33
IRM	[58]	1,4×2,8	5
		0,351×0,351	0,15
IRM	[2]	3,75×3,75×3,75	3,5
		0,175×0,175×0,175	$2,4.10^{-5}$
rayon γ	[15]	6,25×6,25	?
rayon γ	[88]	2,6×2,7	0,5

On constate que des résolutions spatiales élevées, soient inférieures au millimètre, nécessitent des temps d'acquisition très élevés, ce qui implique que le nombre d'images acquis par seconde est très faible. A l'inverse, une vitesse d'acquisition élevée entraine une baisse de la résolution spatiale. Les techniques de tomographie par rayon

X et l'IRM sont celles qui permettent les résolutions spatiales les plus élevées, alors que la tomographie par capacitance électrique est la méthode qui permet les vitesses d'acquisition les plus élevées. Toutefois, les fréquences d'acquisition semblent faibles par rapport à la vitesse des phénomènes mis en jeu dans ces réacteurs. Les grandeurs obtenues seront alors nécessairement des grandeurs moyennes.

Ces différentes méthodes expérimentales permettent l'étude de l'écoulement au sein même du réacteur. Les différents régimes peuvent alors être identifiés et les transitions entre les différents régimes détectées. Il est également possible d'étudier l'influence de différents paramètres, comme la pression, la géométrie et la taille des particules et les ratios gaz/liquide sur ces transitions.

1.3.2 Cartes de régime

Une fois les transitions identifiées, l'objectif est d'établir une carte de régime représentant les limites entre les régimes en fonctions de coordonnées spécifiques. Plusieurs coordonnées ont été utilisées pour l'établissement de ces cartes de régimes.

Les premiers auteurs, n'ayant bien souvent étudiés que des écoulements constitués d'eau et d'air, ont utilisé les vitesses massiques ou les débits du gaz et du liquide pour représenter les transitions de régime [26, 63, 85], comme le montre la figure 1.14.

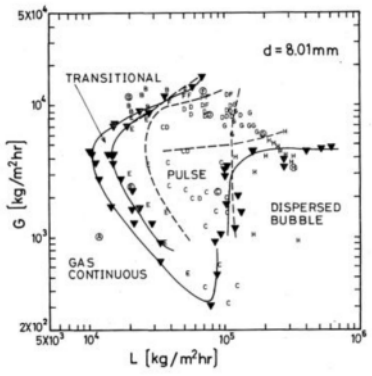

FIGURE 1.14: Cartographie des régimes établie par Sato et al [85]

Par la suite, les liquides organiques et les mélanges aqueux ont été étudiés. Pour pouvoir tenir compte des propriétés physico-chimiques des différentes solutions étudiées, de nouvelles coordonnées ont été proposées, notamment par Charpentier et Fa-

vier [17]. Reprenant les coordonnées de Baker [5], l'ordonnée et l'abscisse proposées sont les suivants :

$$\frac{G_L}{G_G}\lambda\Psi \qquad \text{et} \qquad \frac{G_G}{\lambda} \tag{1.42}$$

où G_L et G_G sont respectivement les vitesses massiques du liquide et du gaz et

$$\lambda = \left(\frac{\rho_G}{\rho_{air}}\frac{\rho_L}{\rho_{eau}}\right)^{0,5} \qquad \text{et} \qquad \Psi = \frac{\sigma_{eau}}{\sigma_L}\left(\frac{\mu_L}{\mu_{eau}}\left(\frac{\rho_{eau}}{\rho_L}\right)^2\right)^{1/3} \tag{1.43}$$

où ρ_L, ρ_G, ρ_{eau}, ρ_{air} sont respectivement la masse volumique du liquide, du gaz, de l'eau, et de l'air, μ_L et μ_{eau} la viscosité du liquide et de l'eau, et σ_L et σ_{eau} les tensions superficielles du liquide et de l'eau avec le gaz considéré. On peut remarquer que l'ordonnée est adimensionnelle mais que l'abscisse ne l'est pas.

Les coordonnées de Baker ont ensuite été reprises et modifiées par plusieurs auteurs. Sicardi et al. [92] ont proposé des coordonnées tenant compte de la géométrie du lit, à savoir :

$$\frac{G_L}{\epsilon}\lambda\Psi \qquad \text{et} \qquad \frac{G_G}{\lambda\epsilon} \tag{1.44}$$

où ϵ est la porosité du lit. La seule propriété du garnissage prise en compte est donc la porosité. Cette dernière apparaissant dans les deux coordonnées, elles ne sont pas indépendantes, ce qui a poussé Gianetto et al. [27] à proposer les coordonnées suivantes :

$$\frac{G_L}{G_G}\lambda\Psi \qquad \text{et} \qquad \frac{G_G}{\lambda\epsilon} \tag{1.45}$$

Enfin, Sai et Varma [83] ont proposés des coordonnées légèrement différentes :

$$\frac{G_L}{G_G}\lambda\Psi^{0,5} \qquad \text{et} \qquad \frac{G_G}{\lambda\epsilon} \tag{1.46}$$

A ce jour, les coordonnées de Charpentier et Favier et de Gianetto et al. sont les plus utilisées. La figure 1.15 présente les cartes de régime de plusieurs études expérimentales en fonction des coordonnées de Gianetto et al.

La zone de transition entre le régime ruisselant et les autres régimes est plutôt étendue. Cette dispersion des résultats expérimentaux peut s'expliquer par le caractère subjectif des observations visuelles réalisées pour détecter la transition, ainsi que

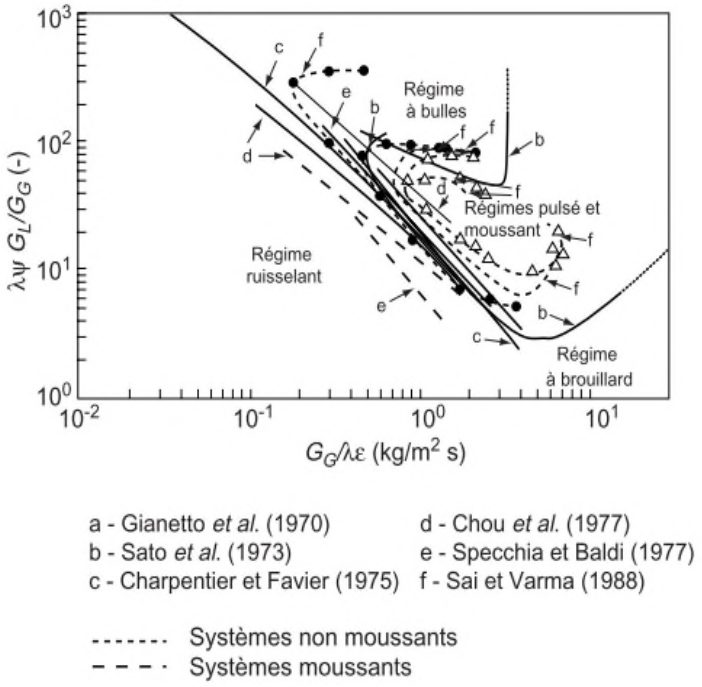

FIGURE 1.15: Cartographie des régimes pour différents auteurs

la diversité des systèmes étudiés. A ce jour, bien que les méthodes de détermination de la transition ne relèvent plus seulement de l'observation visuelle, les cartes de transitions restent imprécises, et ce en partie à cause du fait que les phénomènes de transition ne sont pas des phénomènes brusques mais plutôt graduels. Résumer un phénomène graduel à un seul point sans une définition globale et commune du point de transition entraine invariablement des résultats différents. Il est également important de noter que les mécanismes physiques responsables de la transition de régime dépendent de la transition considéré, il n'est donc pas vraisemblable qu'un seul type de coordonnées permettent l'obtention de zones de transitions étroites, mais plutôt un type de coordonnées adaptée à la transition considérée. Pour finir, ces cartes omettent plusieurs paramètres qui ont leur importance, comme les paramètres géométriques du lit autres que la porosité ou la mouillabilité du garnissage par exemple.

Ces cartes de régime ne sont donc pas universellement applicables et sont difficilement utilisables pour la conception ou l'extrapolation de réacteurs à lit fixe industriels.

1.3.3 Corrélations de transition

Face aux limitations des cartes de régimes expérimentales, de nombreux auteurs ont cherché à mettre en place des modèles théoriques ou des corrélations empiriques qui permettraient de prédire les transitions de régime.

Il existe majoritairement deux approches pour modéliser la transition. La première se base sur une interprétation du phénomène d'occurrence de pulsations à l'échelle du pore. L'apparition des bouchons de liquide est attribuée à une obstruction des zones rétrécies des canaux de passage par le film liquide ([74, 92]).

La deuxième méthode repose sur l'interprétation des phénomènes de pulsation à l'échelle macroscopique du milieu granulaire. La transition de l'écoulement ruisselant vers l'écoulement pulsé est alors attribuée à une instabilité de la surface du film liquide causée par la prédominance des forces d'inertie comparées aux forces de tension de surface stabilisantes à l'interface gaz/liquide ([4, 33, 41]).

Dans le cas de la première méthode, si elle explique l'apparition locale des pulsations, elle n'explique pas pourquoi ni comment ces dernières se synchronisent pour finalement occuper l'ensemble du milieu granulaire. L'hypothèse que la transition soit due à une instabilité macroscopique du film liquide est donc la plus plausible, et c'est d'ailleurs celle qui fait le plus consensus à ce jour.

Sicardi et al. [92] ont été les premiers à avoir attribué l'apparition du régime pulsé au phénomène d'obstruction des canaux. Ils en ont déduit une expression prédisant une valeur critique du taux de rétention liquide conduisant à la transition. Les effets de la géométrie du lit et de la tension interfaciale n'étant pas pris en compte, Sicardi et al. [91] ont par la suite utilisé un modèle de conduite capillaire munie d'un rétrécissement pour prendre ces effets en considération.

Block et al. [12] ont conclu que la transition entre le régime ruisselant et pulsé se produit pour une valeur constante du nombre de Froude défini sur la base de la vitesse intersticielle du liquide. Ce critère cependant ne repose sur aucune base physique mais résulte simplement d'observations phénoménologiques dans des conditions particulières, et ne permet pas de retrouver certaines tendances observées dans plusieurs autres études expérimentales.

Ng [74] propose une prédiction de la transition basée sur une analyse phénoménologique effectuée à l'échelle d'un pore muni d'un rétrécissement. Il suppose que pour une vitesse interstitielle de gaz suffisamment élevée le film de liquide obstrue le

TABLE 1.2: Modèles et corrélations empiriques de prédictions de la transistion entre les régimes ruisselant et pulsé

Référence	Modèles
Sicardi et Hofmann [91, 92]	$\left(\frac{A_m}{e}\right)_{tr} = 16,2\left(\frac{\tau_i \epsilon}{\sigma a_s}\right)^{1/2}$ où A_m est l'amplitude de l'onde de surface et e l'épaisseur moyenne du film
Blok et al. [12]	$Fr_{Ltr} = \frac{u_{Ltr}^2}{g d_p} = 0,09$; $u_{Ltr} = \frac{j_L}{\epsilon \beta_t}$
Ng [74]	$u_{Gtr} = \left(\frac{2}{\rho_G}\left(\frac{4\sigma}{d_p} - \rho_L g \frac{d_p}{2}\right)\right)^{1/2}$; $j_G = \epsilon(1-\alpha)u_{Gtr}$ $\alpha = 4\left(\sqrt{1-\beta_t} - (1-\beta_t)\right)$
Grosser et al. [33]	$\rho_K \epsilon_K \left(\frac{\partial u_K}{\partial t} + u_K \frac{\partial u_K}{\partial z}\right) + \epsilon_K \frac{\partial p_K}{\partial z} = \epsilon_K \rho_K g + F_K$, avec K=L et G $p_G - p_L = \left(\frac{\epsilon}{k}\right)^{1/2} \sigma J(\epsilon_L)$; $J(\epsilon_L) = 0,48 + 0,36 ln\left(\frac{\epsilon - \epsilon_L}{\epsilon_L}\right)$ $F_G = -\left[\frac{180\mu_G(1-\epsilon)^2\epsilon^{1,8}}{d_p^2 \epsilon_G^{2,8}} + \frac{1,8\rho_G(1-\epsilon)\epsilon^{1,8}|u_G|}{d_p \epsilon_G^{1,8}}\right] u_G$ $F_L = -\left(\frac{\epsilon - \epsilon_{L,s}}{\epsilon_L - \epsilon_{L,s}}\right)^{2,9}\left[\frac{180\mu_L(1-\epsilon)^2\epsilon_L^2}{d_p^2\epsilon^3} + \frac{1,8\rho_L(1-\epsilon)\epsilon_L^3|u_L|}{d_p\epsilon^3}\right] u_L$
Holub et al. [41]	$\frac{2,9 Re_{L,tr} E_1^{5/11}}{\Psi_L^{0,17} Ga_L^{0,41} Ka^{1/11}} \leq 1$; $\Psi_L = \frac{1}{\rho_L g}\frac{dp}{dz} + 1$ $2,8 < Ga_L < 6,3.10^5$; $1 < \Psi_L < 55$
Larachi et al. [55]	$\frac{G_{L,tr}\lambda\Psi\Phi}{G_{G,tr}} = \left(\frac{G_{G,tr}}{\lambda}\right)^{-1,25}$; $\lambda = \left(\frac{\rho_G}{\rho_{air}}\frac{\rho_L}{\rho_{eau}}\right)^{1/2}$ $\Psi = \frac{\sigma_{eau}}{\sigma_L}\left(\frac{\mu_L}{\mu_{eau}}\left(\frac{\rho_{eau}}{\rho_L}\right)^2\right)^{1/3}$; $\Phi = \frac{1}{4,76 + 0,5\frac{\rho_G}{\rho_{air}}}$
Attou et Ferschneider [4]	$\rho_K \epsilon_K \left(\frac{\partial u_K}{\partial t} + u_K \frac{\partial u_K}{\partial z}\right) + \epsilon_K \frac{\partial p_K}{\partial z} = \epsilon_K \rho_K g + F_K$, avec K=L et G $p_G - p_L = 2\sigma\left(\frac{1-\epsilon}{1-\epsilon_G}\right)^{1/3}\left(\frac{5,416}{dp} F\left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)\right)$ $F\left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right) = 1 + 88,1\frac{\rho_G}{\rho_L}$ pour $\frac{\rho_G}{\rho_L} < 0,025$ $F_G = \epsilon_G\left[\frac{180\mu_G(1-\epsilon_G)^2}{\epsilon_G^2 dp^2}\left(\frac{\epsilon}{(1-\epsilon_G)}\right)^{2/3} + \frac{1,8\rho_G|u_G|(1-\epsilon_G)}{\epsilon_G dp}\left(\frac{\epsilon}{(1-\epsilon_G)}\right)^{1/3}\right] u_G$ $F_L = \epsilon_L\left[\frac{180\mu_L\epsilon^2}{\epsilon_L^2 dp^2} + \frac{1,8\rho_L|u_L|-\epsilon}{\epsilon_L dp}\right] u_L$

passage au niveau du rétrécissement, entrainant la formation d'instabilités. Seulement, l'accord de ce modèle avec les données de la littérature reste très limité.

Grosser et al. [33] ont considéré un modèle hydrodynamique à l'échelle macroscopique du lit. Leur critère est basée sur l'analyse de stabilité linéaire de la solution des équations de bilan de masse et quantité de mouvement pour le gaz et le liquide. La perte de stabilité de la solution de ces équations est alors interprétée comme étant la transition.

Holub et al. [41] ont supposé que le mécanisme de transition relève d'une perte de stabilité du film liquide laminaire. Ils ont montré que le critère empirique ainsi obtenu prédit la transition de manière plus précise que les modèles de Ng et de Grosser et al.

Larachi et al. [55] ont proposé une relation empirique pour le débit superficiel massique liquide critique à partir duquel la transition à lieu en s'appuyant sur le diagramme de Charpentier-Favier modifié pour les hautes pression par Hasseni et al. [37] et Wammes et al. [107].

Attou et Ferschneider [4] ont proposé un modèle proche de celui de Grosser et al. Le modèle proposé repose sur l'analyse de stabilité linéaire de la solution au système d'équation composé des équations bilan de masse et de quantité de mouvement pour chaque fluide sur une tranche de réacteur, ainsi qu'une équation pour le gradient de pression issue du bilan de quantité de mouvement à l'interface gaz/liquide. Ils ont comparé ce modèle aux autres existants ainsi qu'à une large base de données prenant en compte de nombreux paramètres, montrant ainsi que leur modèle est celui qui prédit le mieux la transition entre le régime ruisselant et le régime pulsé. Cependant, ce modèle ne permet pas de mettre un mécanisme d'apparition des instabilités en avant, et nécessite l'utilisation de grandeurs moyennées sur une tranche de réacteur. Le tableau 1.2 reprend les expressions des différents modèles et corrélations empiriques présentés.

D'une manière plus générale, aucun modèle n'est complètement satisfaisant. Si chaque modèle arrive à prévoir une ou plusieurs tendances, aucun d'entre eux ne peut être utilisé universellement. N'existant pas de consensus global sur le phénomène physique responsable de la transition, il est difficile de construire un modèle parfaitement représentatif. De plus, les résultats expérimentaux étant très variés, comme on l'a vu précédemment, pour comparer un modèle aux données de la littérature il faudrait s'assurer que les points choisis par les auteurs comme étant des points de transitions correspondent à une définition globale et commune de ce terme.

1.3.4 Approche 2D : une passerelle vers la compréhension 3D ?

Depuis quelques années, les systèmes en deux dimensions sont de plus en plus utilisés pour étudier les écoulements diphasiques. L'intérêt des systèmes 2D est de permettre une observation directe de l'écoulement en mettant en place un procédé expérimental adapté. Contrairement aux lits fixes réels, plusieurs caractéristiques comme la phénoménologie de l'écoulement ou encore la répartition des phases dans le milieu sont alors directement accessibles.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à des milieux modèles composés de piliers répartis régulièrement, alignés ou en quinconce, afin de mimer un milieu poreux [43, 52, 70, 110].

Melli et al. (1990) ont étudié des écoulements eau/air dans un milieu poreux bidimensionnel composé de piliers de 9 mm de diamètre et 2,3 mm d'épaisseur ou 7 mm de diamètre et 1,8 mm d'épaisseur, répartis régulièrement en quinconce. Ils ont réalisé une étude à la fois microscopique et macroscopique de leur système en filmant les écoulements à l'aide d'une caméra. Ils concluent que la physionomie des écoulements observés dans ce type de réacteur concorde avec celle des écoulements observés dans les lits fixes conventionnels. De plus, ils décrivent les régimes à l'échelle macroscopique comme une combinaison de quatres régimes microscopiques (ruisselant, à pont, inondé, à bulles) eux-mêmes résultants d'une compétition entre le liquide et le gaz pour la circulation dans l'espace poreux. La figure 1.16 a) et b) montre deux exemples d'écoulements observés dans leur système.

Par la suite, Krishnamurthy et al. (2007) ont également étudié les écoulements dans un milieu poreux modèle composés de piliers, à la différence près que cette fois-ci ces derniers mesuraient 100 μm de diamètre et 100 μm de haut et étaient alignés. Quatres régimes hydrodynamiques ont été identifiés. Leurs descriptions et dénominations changent. Il s'agit des régimes "slug de bulles", "slug de gaz", pont et annulaire. Ils se sont également attachés à définir des cartes de régimes pour les différents régimes observés et à les comparer à des cartes de régimes dans des micro-canaux [22] ou des échangeurs tubulaires [32]. Les cartes de régimes établies divergent de manière significatives des autres cartes disponibles dans la littérature.

Enfin, Horgue et al. (2013) et Yang et al. (2015) ont également étudié des écoulements diphasiques en milieu modèle composé de piliers. Les figures 1.16 c) et 1.16 d) présentent les systèmes utilisés par les deux auteurs. Leurs objectifs étaient de mo-

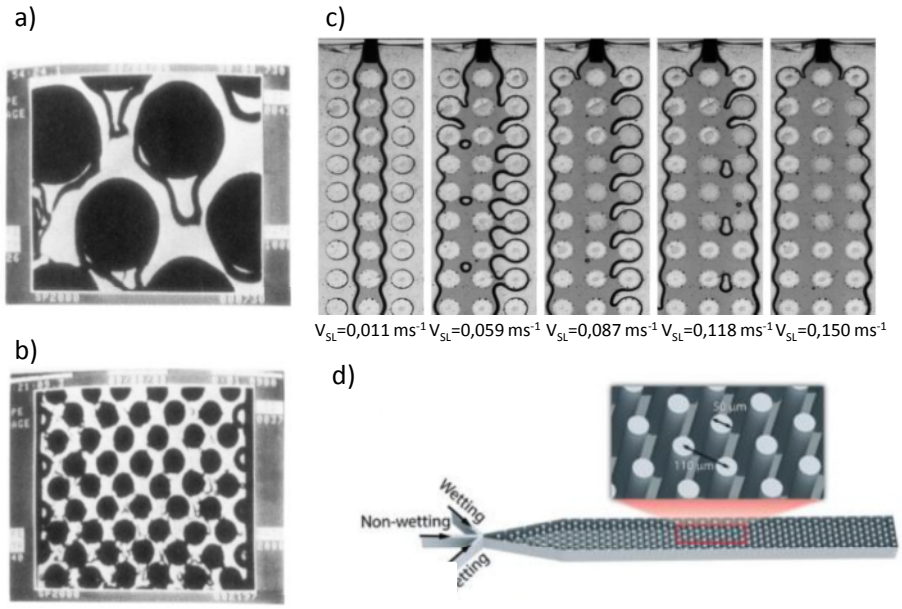

FIGURE 1.16: Exemples de systèmes bidimensionnels utilisés pour étudier l'hydrodynamique d'écoulements gaz/liquide : a) écoulement ruisselant à l'échelle microscopique sur un empilement de cylindre [70] ; b) transition entre un écoulement ruisselant et un écoulement à bulle à l'échelle macroscopique [70] ; c) visualisation des régimes en fonction de la vitesse superficielle V_{SL} [43] ; d) micromodèle à pilliers [110]

déliser ces écoulements par CFD et comparer les simulations à l'expérience. Le fait que le système étudié soit en deux dimensions représente ici un autre intérêt : cela permet de limiter le temps de calcul des simulations. En effet, il est possible effectuer des simulations numériques directes à moindre coût pour des domaines de simulations comprenant un plus grand nombre de grains quand le milieu étudié est en deux dimensions. Il en ressort que la plupart des régimes décrits dans la littérature ont été observés, démontrant ainsi la représentativité du milieu poreux bi-dimensionnel.

Cependant même si ces modèles semblent représentatifs des réacteurs conventionnels, il s'agit tout de même d'empilements organisés de cylindres, ce qui est loin de la composition des milieux réels. Seuls Jiang et al. (1999) ont à notre connaissance étudié un milieu modèle composé de billes de verre de 3 mm de diamètre. Leur objectif était de mettre en place une expérience de référence afin de pouvoir valider les résultats de leur simulation numérique utilisant la méthode *Discrete Cell Model* (DCM) étendue, notamment afin de caractériser l'influence du pré-mouillage du lit sur la répartition des

fluides. La figure 1.17 présente le résultat de leur expérience. Aucune carte de régime n'a été établie pour ce système.

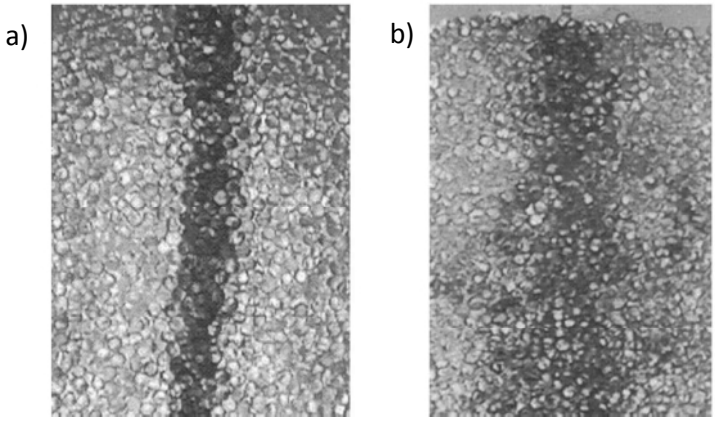

FIGURE 1.17: Images CCD de la distribution d'un liquide dans un lit de billes en 2D [47] : a) lit non-prémouillé ; b) lit prémouillé

Les systèmes en deux dimensions présentent donc plusieurs intérêts. Ils permettent d'avoir directement accès à plusieurs caractéristiques de l'écoulement, les phénoménologie d'écoulement dans ce type de réacteurs semblent représentatives des écoulements tri-dimensionnels et ils sont moins coûteux à modéliser. Il apparait cependant que peu de systèmes composés d'empilements compacts de billes, comme c'est le cas dans les réacteurs industriels, ont été étudiés.

1.4 Objectifs

Bien que plusieurs hypothèses aient été avancées, et que certaines soient globalement admises par la communauté scientifique, il n'existe pas à ce jour de consensus global sur les mécanismes physiques responsables de la transition entre le régime ruisselant et le régime pulsé. Or, si les mécanismes physiques ne sont pas bien compris, il est difficile de développer des modèles efficaces pour prévoir cette transition. Cependant, un grand nombre de réacteurs industriels fonctionnement au voisinage de cette transition afin de tenter de maximiser les rendements par exemple. Il est donc fondamental d'être capable de la prévoir.

Il est toujours possible de s'appuyer sur les cartes de régimes obtenues expérimentalement. Plusieurs problèmes se posent alors. En effet, ces cartes ont été obtenues dans des conditions expérimentales particulières, et l'extrapolation de conditions à une autre est hasardeuse. De plus, il n'existe là encore pas de définition globale de la transition entre ces régimes qui, on le sait, est un phénomène graduel et non pas brusque. Les points de transition considérés peuvent varier d'un auteur à l'autre, voire d'une méthode expérimentale à l'autre, rendant ces cartes difficilement utilisables.

Ces dernières années, de plus en plus de dispositifs bi-dimensionnels ont été utilisés pour étudier les écoulements diphasiques en milieu poreux modèle. Ces dispositifs ont un certains nombre d'avantages : ils sont la plupart du temps transparents, donc permettent l'observation directe de l'écoulement. Ils semblent de plus permettre des écoulements représentatifs des écoulements tri-dimensionnels. Cependant, à notre connaissance, il n'existe pas d'étude utilisant un système bi-dimensionnel ayant des caractéristiques géométriques proche des lits catalytiques de réacteur industriel afin d'étudier des écoulements diphasiques et de caractériser la transition entre le régime ruisselant et le régime pulsé.

C'est pourquoi nous avons souhaité développer un système bi-dimensionnel transparent aux propriétés géométriques proches des réacteurs industriels. Une fois le dispositif crée, nous étudierons des écoulements gaz/liquide au sein du dispositif, en faisant varier plusieurs paramètres comme les propriétés physico-chimiques de la phase liquide ou encore le rapport de débits des phases. L'influence de la pression ne sera pas étudiée. Nous espérons ainsi avoir accès à des informations locales sur les écoulements diphasiques en milieu poreux. Nous espérons également être capables de caractériser la transition entre le régime ruisselant et le régime pulsé, voire mettre en évidence les phénomènes physiques responsables de cette transition.

Enfin, nous nous attacherons à mettre en œuvre une réaction diphasique modèle dans le milieu poreux développé. L'ojectif encore une fois est de permettre l'accès à des propriétés locales de la réaction afin de la caractériser.

CHAPITRE 2

Matériel et méthodes

Dans le cadre de ce travail, nous souhaitons développer un dispositif modèle afin d'étudier des écoulements gaz-liquide dans un milieu poreux le plus représentatif possible des réacteurs industriels. Comme évoqué précédemment, les systèmes en deux dimensions présentent l'avantage de permettre une observation directe du milieu. On accède alors directement aux caractéristiques de l'écoulement comme la répartition des phases par exemple. De plus, en fonction de la caméra utilisée pour filmer ces écoulements, les résolutions spatiale et temporelle des acquisitions peuvent se révéler bien supérieures à celles des méthodes utilisées pour observer les écoulements dans des réacteurs tridimensionnels (tomographie, IRM ...).

2.1 Développement du réacteur modèle

2.1.1 Conception de la cellule

Afin de permettre une observation directe des écoulements, il est indispensable de développer un réacteur transparent. La cellule est donc composée de deux plaques de verre. Dans un premier temps, les billes de catalyseurs seront mimées par des billes de verre transparentes de 1,2 mm de diamètre moyen ou 2,0 mm (Silibeads ,Sigmund Lindnert GMBH). La figure 2.1 présente les deux types de billes utilisés.

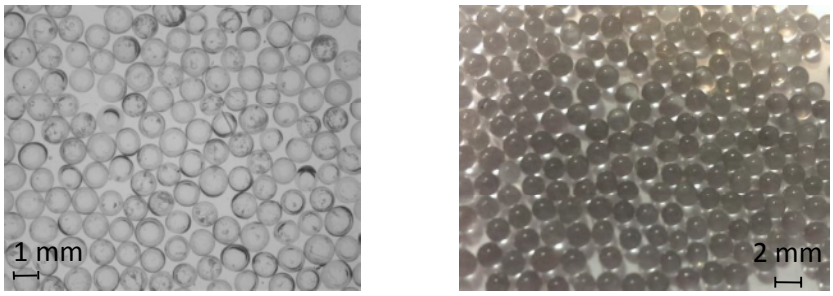

FIGURE 2.1: A gauche, billes de diamètre moyen 1,2 mm ; à droite billes de diamètre moyen 2 mm

Des plaques de verre mesurant 5 cm de large et 30 cm de long sont utilisées. L'épaisseur des plaques est choisie à 2 mm afin d'assurer une bonne résistance mécanique du système.

Pour éviter les effets propres aux assemblages à deux dimensions nous superposons deux couches aléatoires de billes. Ainsi, la structure des pores entre ces deux couches est proche d'un assemblage tri-dimensionnel. Les effets de bord engendrés

par l'écoulement de fluides entre les plaques de verre et les billes ne sont pas représentatifs des écoulements tri-dimensionnels. Pour les limiter, l'espace entre les billes et les plaques de verre est comblé à l'aide d'un film de polymère fluoré de type THV 500G de 200 μm d'épaisseur. Ce film est transparent, chimiquement inerte, et a une température de fusion de l'ordre de 170°C. Il permet également de fixer les billes. Le seul espace disponible pour l'écoulement est alors l'espace inter-granulaire formé par les deux couches de billes. La figure 2.2 présente le milieu poreux obtenu.

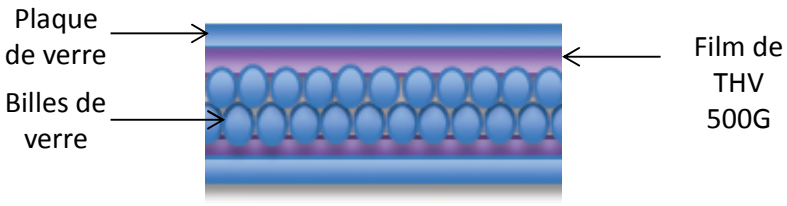

FIGURE 2.2: Schéma de l'empilement des billes

La question de l'injection des fluides est également importante. Nous choisissons une co-injection gaz-liquide par un trou d'entrée situé en bout de plaque. Afin d'assurer une bonne distribution des fluides en entrée de lit, une piscine, c'est à dire un espace sans billes de verre, est créée en entrée et en sortie de réacteur. Elle permet une meilleure répartition des phases dans le lit. De plus, l'injection se fait ainsi de manière plus uniforme sur toute la largeur du lit. Nous donnerons plus de détails sur le choix de l'injection dans le chapitre suivant.

Les billes de verre n'étant pas retenues mécaniquement sur les bords du lit, il peut arriver que certaines se décollent, entrainant une dégradation du milieu poreux. Pour éviter cela, de la mousse polyuréthane est utilisée pour bloquer mécaniquement les billes de verre aux abords des piscines. Cette mousse est chimiquement inerte vis à vis des produits que nous utilisons. De plus, elle permet d'améliorer la répartition des fluides en cassant les bulles qui se forment dans la piscine d'entrée. La figure 2.3 reprend les différents choix géométriques du design de notre milieu poreux modèle.

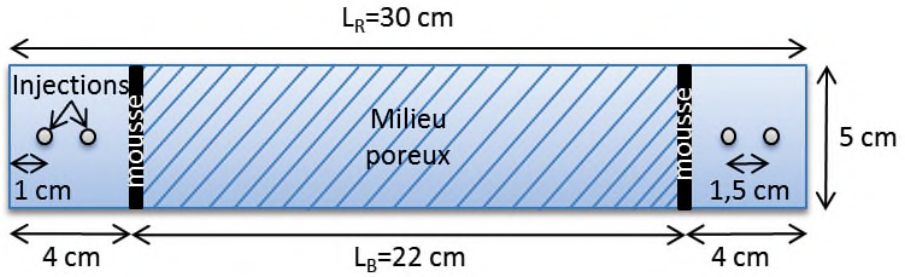

FIGURE 2.3: Dimensions de la cellule, vue de dessus

2.1.2 Protocole de fabrication

Pour fabriquer notre cellule, nous commençons par percer les trous d'injection et de sortie sur la plaque supérieure à l'aide d'une sableuse. Les plaques, ainsi que les films de THV 500G, sont ensuite nettoyés à l'acétone. Deux couches de film sont alors collées par plaque de verre à l'aide de colle optique NOA 61 (Nortland Products), une colle transparente qui réticule sous lumière UV. Les bulles d'air sont chassées avec le plus grand soin.

Les deux couches de billes sont collées aux films de THV 500G en deux fois. Dans un premier temps, on saupoudre grossièrement une épaisseur d'environ 1 cm de billes de verres sur le film de THV 500G. L'ensemble est ensuite placé à l'étuve à 220°C pendant 30 minutes. Les billes de verre s'enfoncent dans le film de polymère sous l'effet de leurs poids. Elles sont alors fixées, et la première couche est obtenue. Pour réaliser la seconde, on dépose une deuxième couche de billes par dessus la première. Il s'agit de l'étape la plus délicate de la fabrication. On s'assure visuellement qu'il n'y ait bien qu'une seule épaisseur de billes supplémentaire et que celles-ci soient réparties uniformément sur la première couche. On dépose ensuite par dessus le capot composé du double film de THV 500G et de la plaque de verre. Après avoir posé des poids sur la plaque supérieure, le tout est replacé à l'étuve pendant 30 minutes à 220°C. Le milieu poreux composé des deux couches de billes est alors obtenu.

Pour éviter que les billes en bordure de piscines ne se décollent, des bandes de mousse polyuréthane de 5 mm d'épaisseur et 5 mm de large environ sont introduites au niveau des piscines. On réalise ensuite un "coffrage" en colle polyuréthane (DP 610, 3M) pour assurer l'étanchéité des bords du système. Pour cela, on découpe des bandes de PDMS de dimension 29x3,5x1 cm. La colle polyuréthane n'adhérant pas sur le

PDMS, ces bandes vont servir à protéger une partie des plaques de verre, formant ainsi une fenêtre d'observation. Une bande de pdms est déposée de chaque coté de la cellule, le tout est placé dans un moule en silicone puis recouvert de colle polyuréthane. Après 4 jours de séchage, on peut démouler la cellule, et retirer les bandes de pdms. Il ne reste plus qu'à coller les injections avec de la colle epoxy bi-composants transparente (Loctite X). Le système modèle obtenu est présenté par la figure 2.4. La figure 2.5 récapitule le mode de fabrication de notre cellule.

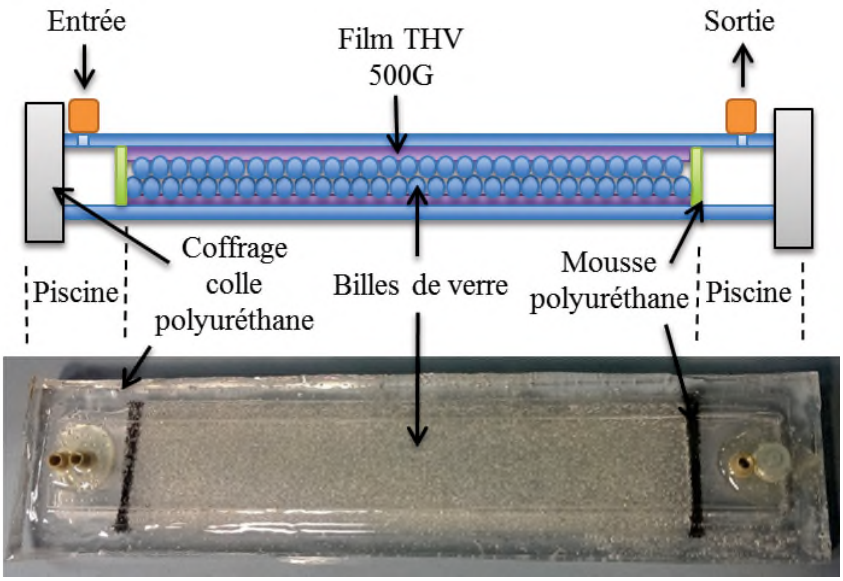

FIGURE 2.4: Schéma et photo de la cellule

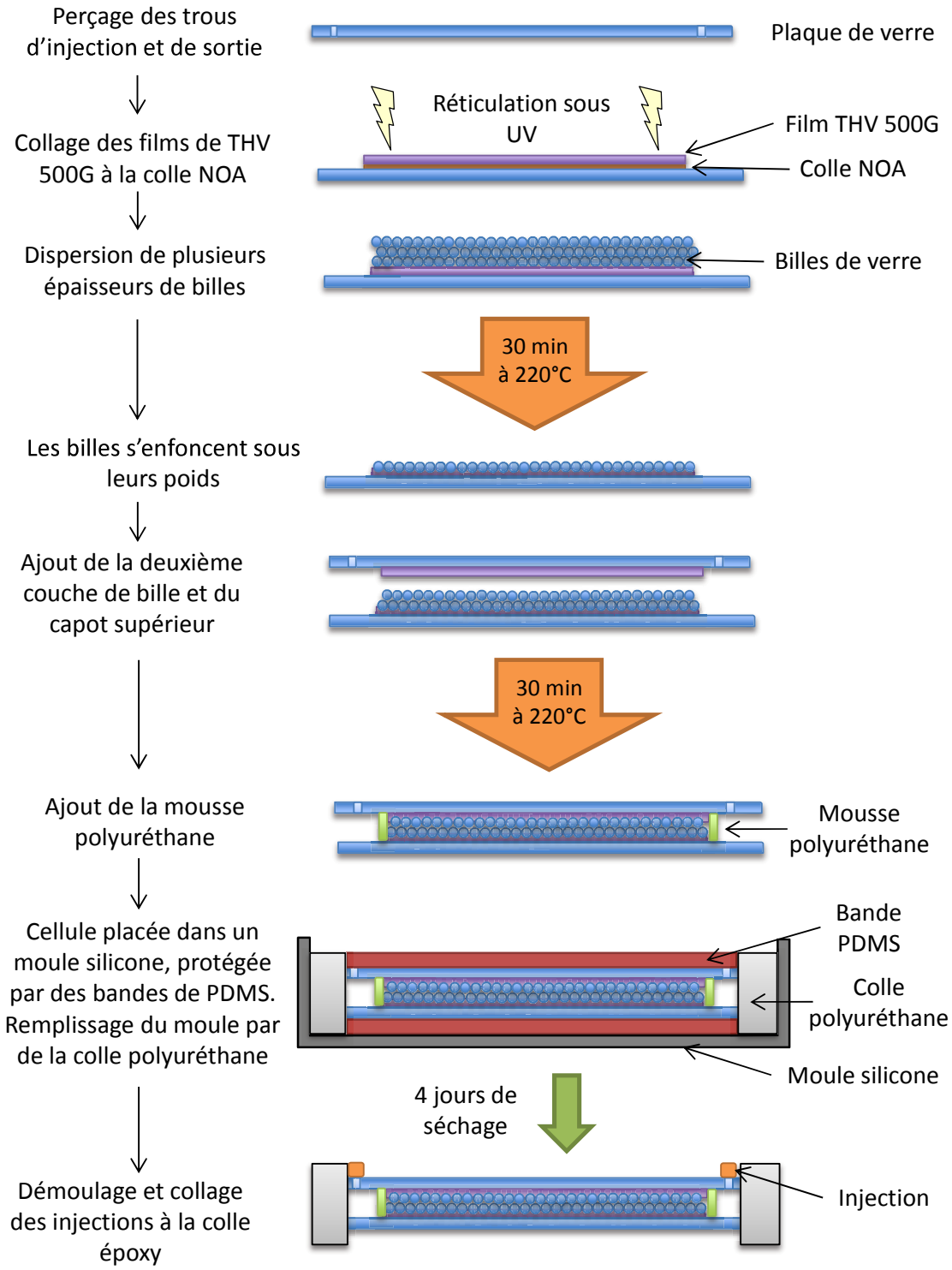

FIGURE 2.5: Schéma du protocole de fabrication de la cellule

2.2 Montage expérimental

Les débits gaz et liquide sont contrôlés à l'aide de deux régulateurs de débit massique à effet Coriolis de type mini CORI-FLOW de la marque Bronkhorst . Les régulateurs type mini CORI-FLOW contiennent un oscillateur composé d'un tube en forme de boucle. Quand un fluide s'écoule dans cette boucle, la force de Coriolis entraine un déplacement périodique du tube qui est mesuré par deux capteurs. Le déphasage mesuré est strictement proportionnel au débit massique dans le tube. Une boucle de rétroaction permet ensuite d'ajuster une vanne afin d'obtenir le débit de consigne. Le régulateur de débit associé au liquide peut couvrir une gamme allant de 1 à 1000 g/h, celui associé au gaz de 0,01 à 10 g/h.

Le liquide est stocké dans une bouteille en verre DURAN pressure plus (résiste à une pression limite de 1,5 bar) qui est mise sous pression grâce à de l'air comprimé. Par différence de pression, le liquide alimente le contrôleur qui régule l'injection dans le système. L'injection du gaz dans le dispositif est assurée par le second régulateur qui est alimenté par du gaz sous pression.

La cellule est éclairée par dessous à l'aide d'une dalle LED, et est filmée par dessus par une caméra rapide de type 1200 hs de la marque pco. Elle a une résolution de 1280x1024 pixels, et une vitesse d'acquisition maximale de 2500 images par seconde. La résolution spatiale obtenue avec cette caméra est de 0,2 mm x 0,2 mm. Le temps d'exposition est fixé à 400 μs, et la fréquence d'acquisition est adaptée en fonction de l'expérience. La figure 2.6 présente un schéma récapitulatif du montage expérimental.

2.3 Caractérisation du dispositif

2.3.1 Caractérisation par pesée

Une fois la cellule fabriquée, il est nécessaire de la caractériser. Dans notre cas les caractéristiques intéressantes sont la hauteur et la porosité ϵ du milieu poreux. La porosité dépend en effet de l'empilement des billes et n'est donc pas connue. De même, l'épaisseur du milieu poreux dépend de l'épaisseur du film de THV 500 G, qui augmente une fois que les billes se sont enfoncées dedans. L'agencement des billes ainsi que l'homogénéité spatiale sont également des données importantes.

Une méthode pour accéder à ces informations consiste à peser la cellule vide

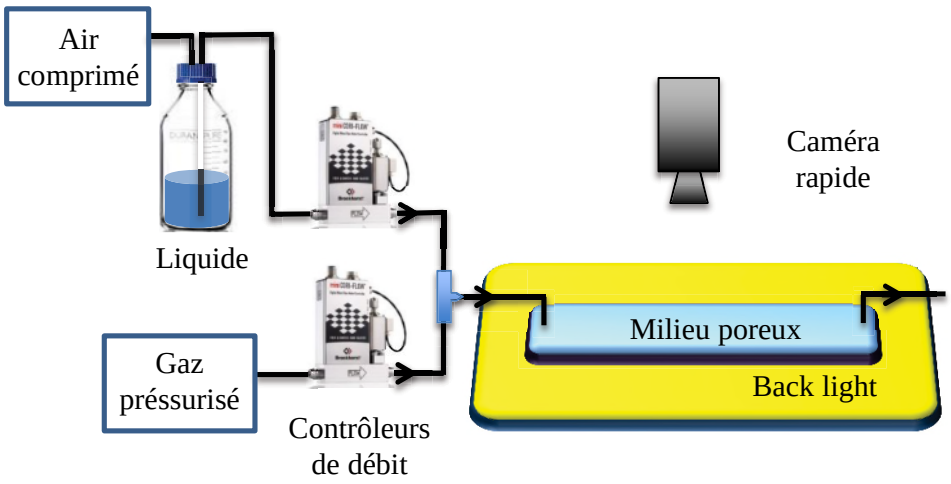

FIGURE 2.6: Schéma du montage expérimental

(m_{vide}), puis remplie d'eau (m_{plein}). Pour assurer un remplissage optimal de la cellule, elle est plongée dans un bac rempli d'eau, et l'ensemble est ensuite mis sous vide. Le volume d'eau dans le système est alors obtenu selon l'équation 2.1.

$$m_{eau} = m_{plein} - m_{vide} \qquad \text{et} \qquad V_{eau} = \frac{m_{eau}}{\rho_{eau}} \tag{2.1}$$

Le volume d'eau V_{eau} ainsi obtenu comprend le volume des piscines et du milieu poreux. La figure 2.7 reprend les dimensions du système.

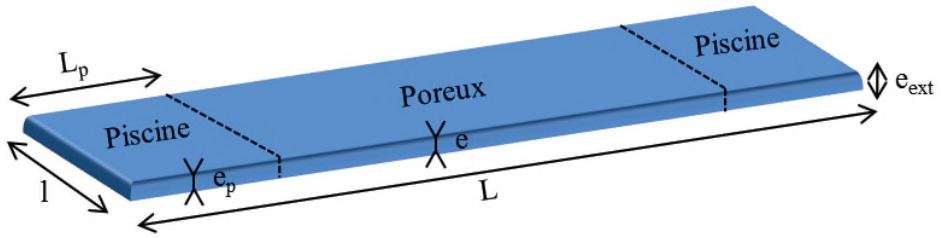

FIGURE 2.7: Dénomination des dimensions du système

L'épaisseur extérieure du système e_{ext} est mesurée avec un pied à coulisse. L'épaisseur dans les piscines e_p est égale à l'épaisseur extérieure moins deux fois l'épaisseur

des plaques de verre, à savoir 2 mm. On a alors :

$$V_{eau} = V_{piscine} + V_{poreux} \tag{2.2}$$

$$V_{eau} = 2e_p l L_p + e\epsilon l(L - L_p) \tag{2.3}$$

$$e\epsilon = \frac{V_{eau} - 2e_p l L_p}{l(L - L_p)} \tag{2.4}$$

Le tableau 2.1 présente les résultats de cette caractérisation pour les trois cellules qui seront utilisés par la suite.

TABLE 2.1: Caractérisation des systèmes utilisés par pesée

Cellule	Diamètre billes (mm)	e_{ext} (mm)	m_{eau} (g)	eϵ (m)
1	1,2	6,3	11,98	$2,5.10^{-4}$
2	1.2	6,1	10,9	$2,3.10^{-4}$
3	2	7,1	18,9	$5,9.10^{-4}$

Les produits $e\epsilon$ des cellules 1 et 2 fabriquées avec la même taille de bille sont proches, avec un écart relatif de 8%, ce qui montre une bonne reproductibilité de la méthode de fabrication. Les photos et exemples qui viendront par la suite dans ce chapitre seront tirés des expériences réalisées sur la cellule 1, sauf mention contraire.

Cependant, cette méthode de caractérisation ne permet pas d'obtenir séparément l'épaisseur et la porosité. Il est possible de connaitre l'épaisseur du film de THV 500G a posteriori en démontant le système et en décollant le film. Cette opération a été réalisée pour un système composé de billes de verre de 1,2 mm défaillant. Le film est décollé avec précaution de la plaque de verre, en prenant soin de ne pas l'étirer ou le percer. L'image 2.8 présente une photo du film.

Les empreintes des billes sont régulièrement réparties et forment un réseau relativement compact, ce qui était attendu. Le film est ensuite observé au microscope à balayage électronique (MEB) pour estimer son épaisseur. Les résultats obtenus sont présentés par la figure 2.9.

La figure 2.9 a) montre la profondeur des empreintes de billes, qui sont de l'ordre de 470 μm. Le diamètre de l'empreinte est de l'ordre de celui des billes, ce qui montre que ces dernières sont enfoncées de moitié dans le film et que le film mouille les billes. La figure 2.9 b) montre une coupe transversale du film. L'épaisseur restante sous les

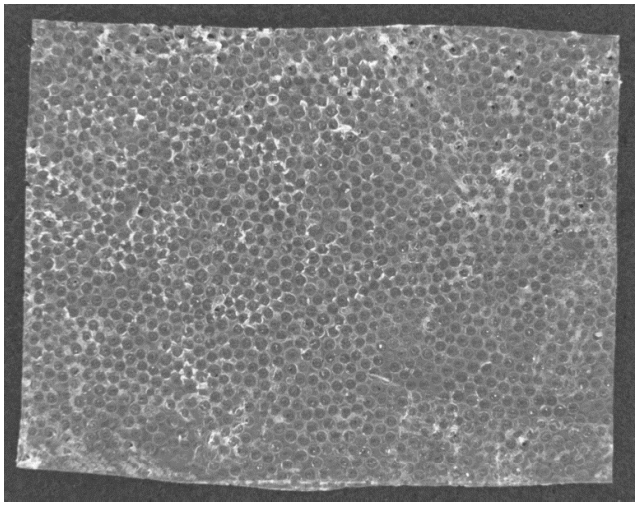

FIGURE 2.8: Photo du film de THV 500G

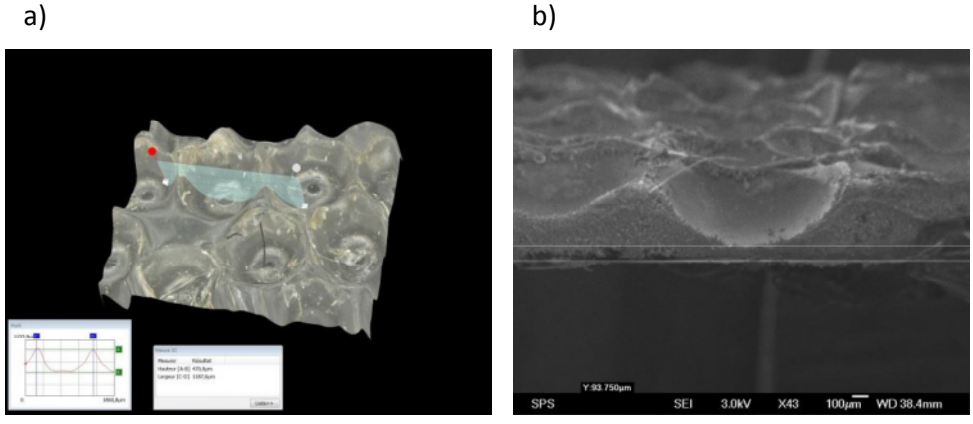

FIGURE 2.9: a) image 3D du film obtenue par microscopie numérique ; b) coupe transversale du film observée au MEB

billes a été mesurée, et sa valeur moyenne est de 120 μm ±30 μm. L'épaisseur totale du film est donc d'environ 600 μm pour les cellules constituées de billes de 1,2 mm de diamètre, ce qui correspond à une porosité de 0,4 et une épaisseur utile dans la cellule de l'ordre de 600 μm.

2.3.2 Caractérisation par injection de traceur coloré

2.3.2.1 Écoulement de traceur dans un milieu poreux

Une autre méthode de caractérisation possible consiste à injecté un traceur coloré de concentration C_0 à un débit fixé. Ce type d'injection correspond à l'injection d'un échelon coloré dans le système. Dans un milieu poreux, la dispersion du traceur est réalisée par des effets conjoints de la diffusion moléculaire, des variations de vitesse d'un pore à l'autre, et des gradients de vitesse au sein de chaque pore. Dans un écoulement libre, la variation de la concentration du traceur C($\vec{x}$,t) vérifie la loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\vec{u}\,\vec{\nabla})C = D_m \Delta C \tag{2.5}$$

où D_m est le coefficient de diffusion moléculaire et u la vitesse. Dans un milieu poreux, la loi de Fick est modifiée de sorte à prendre en compte séparément les directions perpendiculaire et parallèles à l'écoulement. Deux coefficients de diffusion, un longiligne et l'autre transverse, sont alors introduits :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\vec{u}\,\vec{\nabla})C = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_T \Delta_T C \tag{2.6}$$

Un changement de variables d'espaces permet d'obtenir une équation intégrable. Les nouvelles variables sont les suivantes :

$$x_1 = x - ut,$$
$$y_1 = y\sqrt{\frac{D_L}{D_T}},$$
$$z_1 = z\sqrt{\frac{D_L}{D_T}},$$

et l'équation 2.6 devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \Delta_1 C \tag{2.7}$$

En négligeant les gradients de concentration perpendiculaire à l'écoulement, on peut écrire :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{2.8}$$

Pour une injection de type échelon de concentration C_0, une bonne approximation de la solution à cette équation est la suivante :

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2}[1 - erf\left(\frac{x - ut}{2\sqrt{D_L t}}\right)] \tag{2.9}$$

2.3.2.2 Suivi de traceur coloré dans la cellule

Le système est préalablement rempli d'eau non colorée de sorte à ce qu'il n'y ait pas de bulle d'air. Il est donc comme précédemment plongé dans un bac d'eau puis mis sous vide. Un débit fixé de 300 g/h de solution colorée est alors injectée à l'aide du contrôleur de débit liquide. L'écoulement de ce traceur dans le système est filmé par la caméra rapide avec un délai entre deux images de 0,075 s. La zone d'observation fait 17,2 cm de long sur les 22 cm de lit, commence à environ 2 cm de l'entrée du lit et finit à 3 cm de la sortie environ.

Pour plus de clarté, et afin de s'affranchir du contraste des billes, la première image du film qui correspond au lit rempli de liquide non coloré est soustraite aux autres. La figure 2.10 présente des instantanés du film obtenu à différents temps, avec et sans traitement.

Le traceur coloré suit les zones de forte perméabilité, les envahissant dans un premier temps. Une zone de plus faible perméabilité peut être observée dans la partie droite du système, au niveau de l'entrée. Cette zone met par conséquent plus de temps à être parcourue par le traceur.

Pour analyser l'écoulement de ce traceur, des moyennes de section de système perpendiculairement au sens d'écoulement sont réalisées, à une distance donnée de l'entrée, sur les images auxquelles la première image a été préalablement soustraite. Les sections moyennées font la largeur de la cellule, et on une épaisseur de 3 pixels. La figure 2.11 a) illustre cette zone moyennée. Ceci est possible uniquement si on

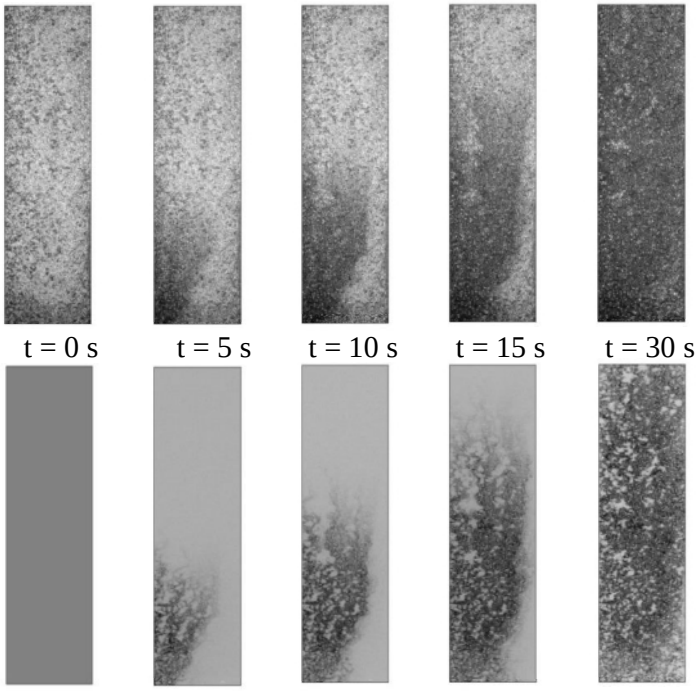

FIGURE 2.10: Injection du traceur coloré : images du dessus sans traitement, images du dessous après soustraction de la première image

travaille dans la zone de linéarité de l'absorbance du traceur, ce qui est notre cas.

Les images sont ensuite normalisées par une image du système pris à un temps long. Cette image correspond au système rempli de traceur, donc toutes les sections ont atteint la concentration C_0. On obtient ainsi des images dont l'intensité varie entre 0 à t=0 et 1 quand la zone a été complement remplie par le traceur. L'équation 2.10 résume le calcul qui est fait pour une tranche située à une distance x à un temps t.

$$\frac{C}{C_0}(x,t) = \frac{\langle Im(t) - Im(t=0)\rangle_x}{\langle Im(t=fin) - Im(t=0)\rangle_x} \tag{2.10}$$

On trace ensuite le rapport C/C_0 en fonction de la distance et du temps. La courbe en trois dimensions obtenue est présentée dans la figure 2.11 b). Pour chaque distance x, le rapport C/C_0 augmente avec le temps jusqu'à atteindre un palier à 1 quand la section est remplie de colorant.

Il est possible de modéliser l'évolution du rapport C/C_0 en fonction du temps par une fonction de type erreur comme celle décrite dans l'équation 2.11, où $T_{1/2}$

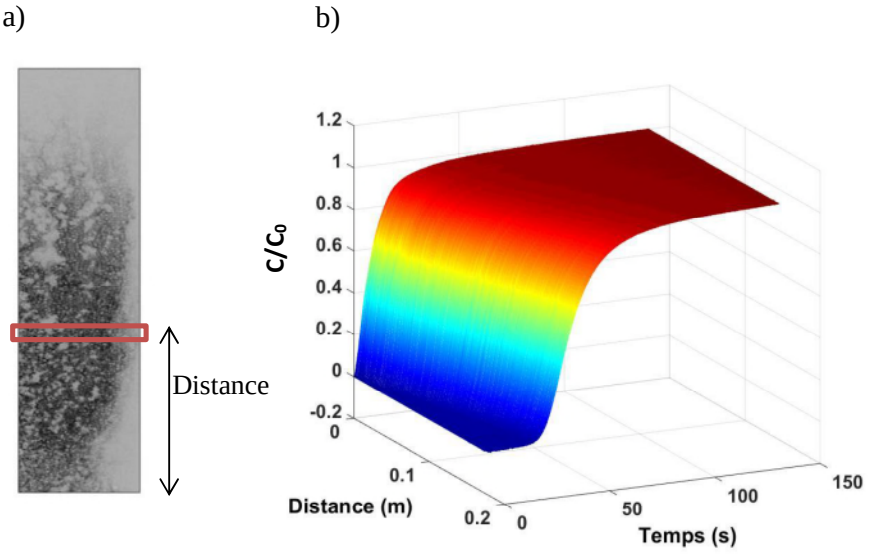

FIGURE 2.11: a) illustration de la distance entre l'entrée et la zone moyennée ; b) évolution du rapport $\frac{C}{C_0}$ en fonction du temps et de la distance

correspond au temps à mi-hauteur et σ à la dispersion de la courbe.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} erf\left(\frac{t - T_{\frac{1}{2}}}{\sigma}\right) \tag{2.11}$$

La figure 2.12 montre un exemple de modélisation de points expérimentaux par cette fonction. Un très bon accord peut-être observé entre le modèle et les points expérimentaux. Cette modélisation peut être effectuée pour chaque section définie précédemment. Il est alors possible de tracer le temps à mi-hauteur $T_{1/2}$ et la dispersion σ du traceur en fonction de la distance des sections, présentés respectivement par la figure2.13 et la figure 2.14.

Deux zones peuvent être observées sur les courbes correspondant aux cellules 1 et 2, soit les cellules faites avec les billes de plus petit diamètre. Dans un premier temps, pour des distances supérieures à 50 mm pour la cellule 1 et 60 mm pour la cellule 2, le temps à mi-hauteur $T_{1/2}$ varie linéairement avec la distance x. La pente de cette droite correspond à l'inverse de la vitesse moyenne de déplacement du front de traceur, soit la vitesse interstitielle v_i. Les points expérimentaux se superposent avec le modèle, le milieu poreux est donc homogène sur cette zone, et la vitesse moyenne

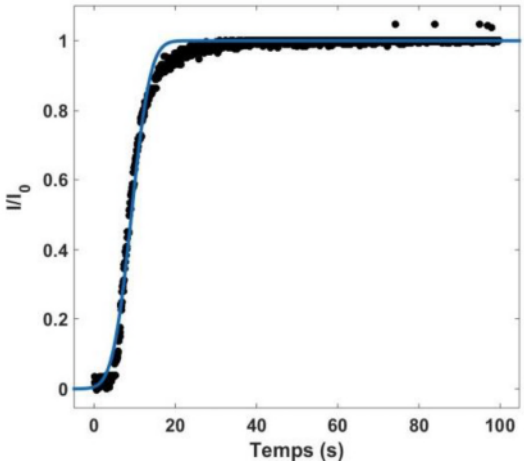

FIGURE 2.12: Exemple de modélisation de I/I_0 par une fonction de la forme de l'équation 2.11 pour une distance x = 0,06 m

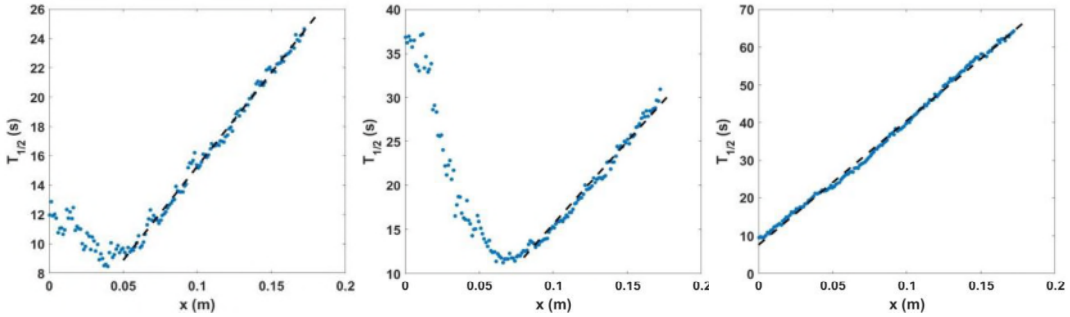

FIGURE 2.13: Temps à mi-hauteur $T_{1/2}$ en fonction de la distance x : à gauche pour la cellule 1, au centre pour la cellule 2, à droite pour la cellule 3

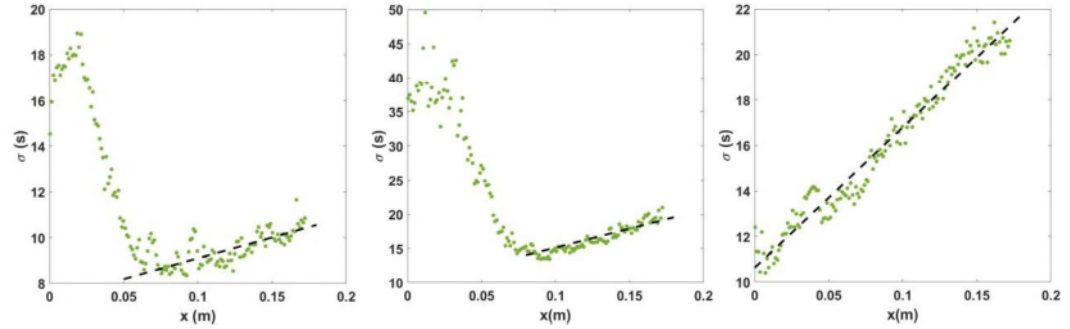

FIGURE 2.14: Dispersion σ en fonction de la distance x : à gauche pour la cellule 1, au centre pour la cellule 2, à droite pour la cellule 3

de déplacement du front est homogène également. La dispersion σ varie linéairement avec la distance x, le milieu n'est donc pas dispersif.

La deuxième zone correspond à celle proche de l'entrée. La dispersion est élevée dans cette zone et les temps à mi-hauteur diminuent en fonction de la distance x. En effet, l'injection du traceur coloré ne se fait pas sur toute la largeur du système, mais plutôt par une zone limitée dont l'emplacement et la largeur dépendent de la cellule considérée. Cette hétérogénéité à l'entrée du milieu poreux peut être due aux films de THV 500G qui viendraient partiellement se coller l'un à l'autre pendant la cuisson, bloquant ainsi une partie de l'entrée, ou à une compacité très importante dans cette zone qui bloque en partie l'écoulement. On observe donc une dispersion du traceur coloré sur la largeur de la cellule, ce qui explique les dispersions élevées qui sont observées. Puis, une fois que le traceur est dispersé sur toute la largeur, il est transporté de manière homogène dans le reste du milieu poreux qui ne présente pas d'hétérogénéités marquées.

La cellule 3, fabriquée à l'aide de billes de 2 mm de diamètre, ne présente pas ce type d'hétérogénéité. Le traceur est injecté sur toute la largeur du système dès l'injection et est transporté de manière homogène dans l'ensemble de la cellule. Le temps à mi-hauteur ainsi que la dispersion varient linéairement avec la distance x.

Ce type d'analyse permet donc d'obtenir la vitesse moyenne de l'écoulement pour des milieux homogènes, mais également d'identifier les zones hétérogènes du système. Pour la cellule 1, le milieu semble homogène à partir du 4ieme centimètre et jusqu'à la fin de la zone d'observation. Il est homogène à partir du 6ieme centimètre pour la cellule 2. A partir de la vitesse interstitielle moyenne v_i obtenue, il est possible de remonter au produit $e\epsilon$. En effet, il existe une relation entre le débit injecté Q, la vitesse et la section S :

$$v_i = \frac{Q}{S\epsilon} \qquad \text{et} \qquad S = el \tag{2.12}$$

Soit

$$e\epsilon = \frac{Q}{v_i l} \tag{2.13}$$

Les produits $e\epsilon$ ont été recalculés de cette manière pour les trois cellules utilisées, et le résultat est présenté dans le tableau 2.2.

L'écart entre les deux méthodes est inférieur à 10% pour les trois systèmes, ce qui est satisfaisant. Pour les cellules 2 et 3 l'écart relatif est même inférieur à 5%. Les

TABLE 2.2: Caractérisation des systèmes utilisés par injection de traceur

cellule	vitesse (m/s)	$e\epsilon_{injection}$ (m)	$e\epsilon_{pese}$ (m)	écart relatif (%)
1	$7,9.10^{-3}$	$2,37.10^{-4}$	$2,5.10^{-4}$	7
2	$8,2.10^{-3}$	$2,26.10^{-4}$	$2,3.10^{-4}$	2
3	$3,2.10^{-3}$	$6,17.10^{-4}$	$5,9.10^{-4}$	4,4

valeurs de $e\epsilon$ obtenues sont donc valides.

2.3.3 Caractérisation locale du système

Pour caractériser plus localement les hétérogénéités du système, le traitement précédent est réalisé non plus par section de cellule, mais par pixel. De la même façon les images sont traitées en soustrayant d'abord l'image du système rempli de liquide incolore, puis normalisées par l'image du système rempli de liquide coloré. L'équation 2.15 résume le traitement fait pour un pixel situé à une distance x de l'entrée et une distance y du bord.

$$\frac{I}{I_0}(x,y,t) = \frac{(Im(t) - Im(t=0))_{x,y}}{(Im(t=fin) - Im(t=0))_{x,y}} \tag{2.14}$$

La modélisation par la fonction 2.11 est réalisée pour chaque pixel. Il est alors possible de réaliser une cartographie du milieu en traçant $T_{1/2}$ pour chaque pixel, comme le montre la figure de gauche de la figure2.15.

Cette carte semble rendre compte des hétérogénéités dans le milieu. Cependant, il est normal que pour le bout de la cellule les temps à mi-hauteur soient plus élevés, puisqu'il faut plus de temps pour les atteindre. Cette représentation permet donc de mettre en avant les hétérogénéités sur une tranche uniquement. Cependant, connaissant la vitesse moyenne dans le système, il est possible de définir un temps moyen T_{moy} tel que :

$$T_{moy} = \frac{x}{v_i} \tag{2.15}$$

Ce temps moyen correspond au temps qu'il faudrait au traceur pour arriver à une distance donnée de l'entrée du système si ce dernier était parfaitement homogène. La figure de droite de la figure 2.15 présente la soustraction ΔT définie de la manière suivante :

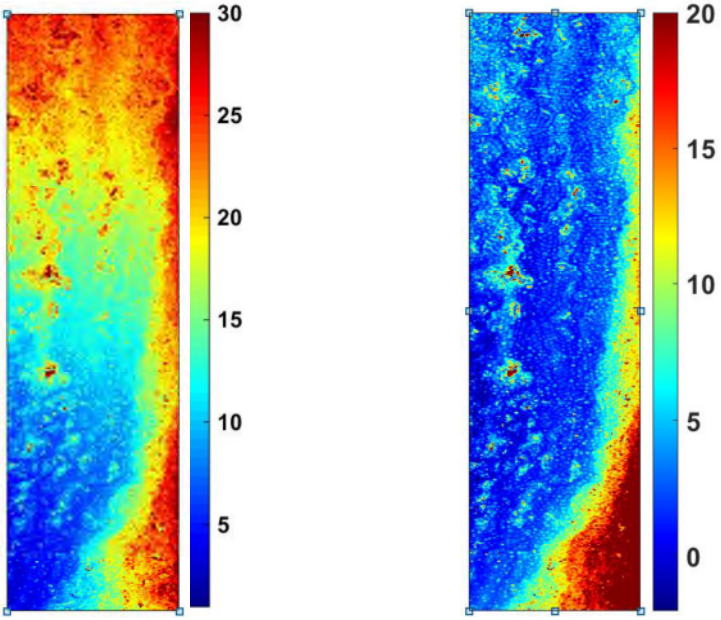

FIGURE 2.15: A gauche : carte des temps à mi-hauteur $T_{1/2}$ en secondes ; à droite : carte de ΔT défini par l'équation 5.5 en secondes

$$\Delta T = T_{1/2} - T_{moy} \tag{2.16}$$

Sur les quatre premiers centimètres du système, ΔT est très supérieur à 0, et la zone d'hétérogénéité du système est clairement mise en évidence. Le temps pour envahir cette zone est très largement supérieur à T_{moy}. En revanche, le reste du système est plutôt homogène, avec des valeurs proches de 0. Cette représentation est donc la plus optimale pour rendre compte des hétérogénéités locales du milieu. On utilise donc cette représentation pour les deux autres cellules, comme présenté par la figure 2.16. La figure de gauche représente la cellule 2, celle de droite la cellule 3 constituée de billes de 2 mm de diamètre.

On constate que la cellule 2 possède également une forte hétérogénéité sur les premiers centimètres. La fin du système est plus homogène, avec tout de même un chemin moins rapide. La cellule 3, quant à elle, parait bien plus homogène tout au long du système. On peut observer tout de même sur le coté droit de la cellule des zones un peu moins homogènes. Les hétérogénéités locales des trois cellules qui nous servirons pour la suite de l'étude ont ainsi été caractérisées.

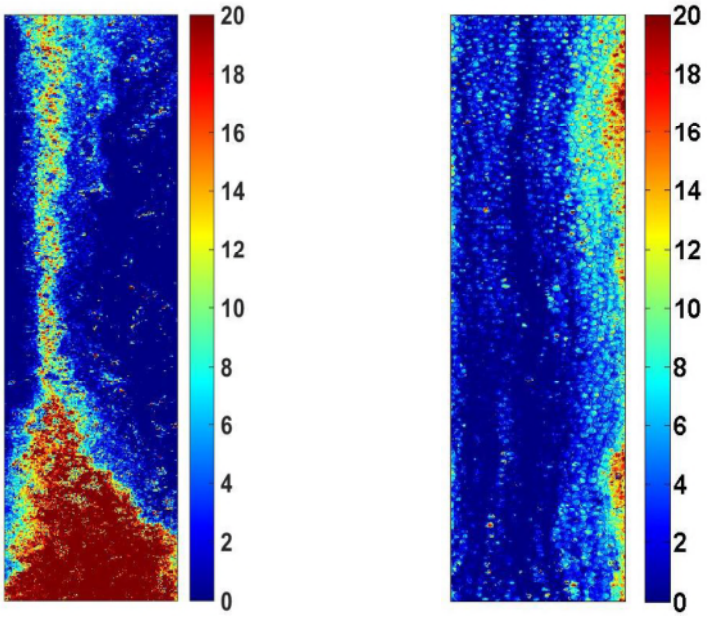

FIGURE 2.16: Cartes de ΔT défini par l'équation 5.5 en secondes : à gauche, cellule 2, à droite cellule 3

2.4 Conclusion

Nous avons pour cette thèse développé un système bidimensionnel transparent mimant une tranche de réacteur à lit fixe. L'avantage d'un tel dispositif est de permettre l'observation directe de l'écoulement, et d'avoir facilement accès à la répartition des phases, entre autres. La porosité des lits étudiés est cohérente avec celle d'un empilement compact.

Après caractérisation, il ressort que les cellules étudiées présentent une importante hétérogénéité à l'entrée dans le cas des cellules fabriquées avec les billes de 1,2 mm. Ces hétérogénéités impactent l'écoulement sur les premiers centimètres du lit seulement. Ensuite, l'écoulement se fait de manière homogène sur le reste du lit.

Une analyse pixel par pixel du suivi de traceur coloré dans le système permet de caractériser les hétérogénéités locales du réacteur.

CHAPITRE 3

Caractérisation de la transition ruisselant/pulsé

Une fois la cellule développée est caractérisée, il est possible d'y mettre en place un co-écoulement gaz/liquide. Pour cela, il faut dans un premier temps choisir le type d'injection qui sera utilisée, en prenant soin à ce qu'elle soit le plus représentative possible de ce qui peut se faire dans un réacteur industriel. Pour faciliter l'analyse des écoulements étudiés, un traitement systématique visant à binariser les films est réalisé. Plusieurs liquides aux caractéristiques physico-chimiques variées ainsi que différents rapports de débits gaz/liquides ont été étudiés afin de s'assurer dans un premier temps que les écoulements obtenus dans notre cellule sont représentatifs de ceux observés en réacteurs tri-dimensionnels. Ensuite, une attention particulière sera portée à l'observation et la caractérisation de la transition entre le régime ruisselant et le régime pulsé. Pour finir, nous proposerons un mécanisme pour expliquer la déstabilisation du film liquide responsable de la transition entre régime ruisselant et régime pulsé.

3.1 Étude d'un écoulement eau-air dans le milieu modèle

3.1.1 Description de l'injection

L'injection est un paramètre important quand il s'agit de réacteurs triphasiques. Elle doit être la plus homogène possible afin d'assurer une distribution homogène des deux fluides dans tout le réacteur, notamment la phase liquide. En effet, une maldistribution du liquide peut entrainer l'apparition de zones non mouillées, ce qui diminue les performances du réacteur et peut également engendrer la formation de points chauds. Industriellement, un grand soin est donc apporté au choix du distributeur. La figure4.11 montre un exemple de distributeur utilisé dans le cas d'un co-écoulement descendant.

Dans notre cas, le mélange gaz/liquide se fait en amont de la cellule. On injecte donc dans la cellule un train de bulles de taille régulière comme le montre la figure 3.2.

Nos premiers tests ont été réalisés avec une cellule totalement remplie de bille. Le co-écoulement gaz/liquide était alors séparé en trois injections de longueur identique qui étaient réparties uniformément sur la largeur du réacteur. La figure 3.3 présente un schéma de cette injection.

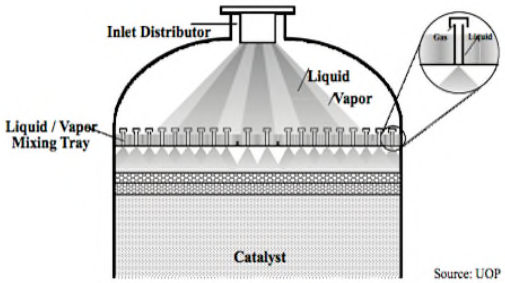

FIGURE 3.1: Exemple de distributeur pour un réacteur à lit fixe [99]

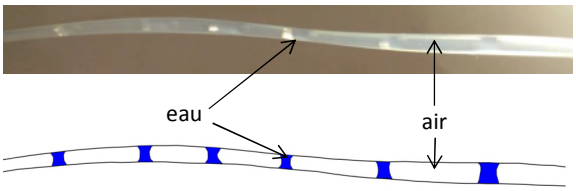

FIGURE 3.2: Co-écoulement d'eau et d'air dans le tubing d'entrée

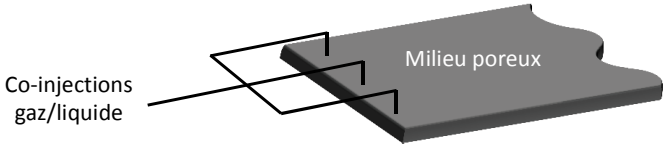

FIGURE 3.3: Première tentative d'injection pour la cellule

Cette injection n'était pas optimale puisque les trois subdivisions ne fonctionnaient pas en même temps. En effet, le milieu poreux pouvant être localement différent sur la largeur de la cellule, l'injection se faisait principalement par l'entrée proche des zones de forte perméabilité. Pour contrer ce phénomène, une piscine a été crée. Les injections n'ont dans un premier temps pas été modifiées. La figure 3.4 présente le type d'injection alors obtenu.

Cette fois encore, les trois injections ne fonctionnaient pas en même temps, s'activant et se désactivant aléatoirement, ce qui n'est pas optimal. On observait également une réorganisation des phases dans les tubings : deux tubings injectaient du gaz, le troisième le liquide. Nous avons donc choisi de garder une seule injection centrale. La figure 3.5 présente l'injection retenue.

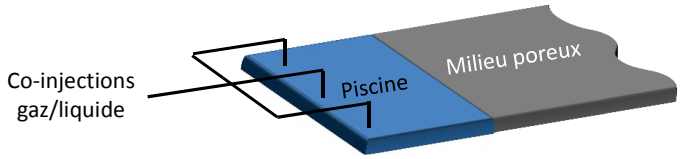

FIGURE 3.4: Injection après l'ajout de la piscine

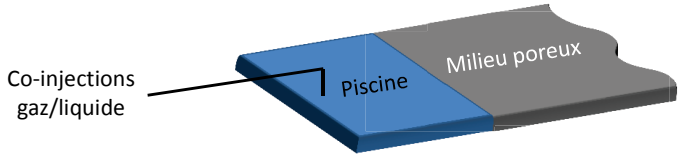

FIGURE 3.5: Injection retenue pour notre étude

Lorsque le gaz et le liquide entrent dans la piscine, ils forment de grosses bulles séparées par de longs filets liquides qui se déplacent le long de la piscine. La figure 3.6 montre un exemple de filet se déplaçant dans la piscine.

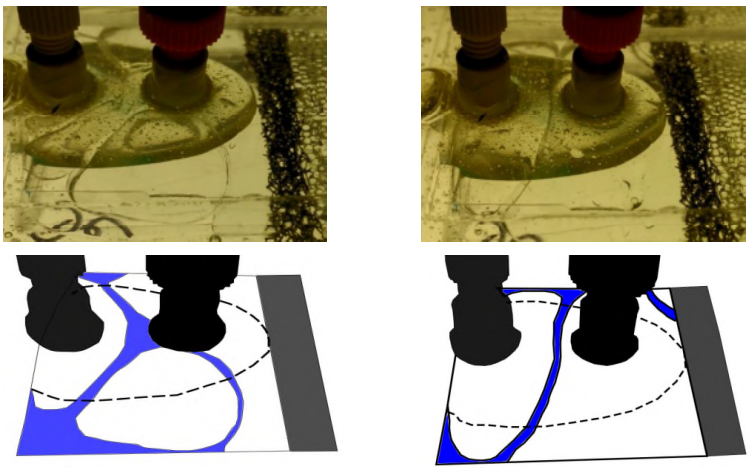

FIGURE 3.6: Exemple de répartition des phases dans la piscine

Les grosses bulles ainsi formées se cassent ensuite en bulles de taille inférieure une fois entrées dans le milieu poreux. C'est cette configuration qui donne les meilleurs

résultats, comme il sera démontré par la suite.

3.1.2 Protocole expérimental

Une fois l'injection choisie, un co-écoulement eau-air est mis en place dans la cellule. Cette dernière est initialement remplie d'eau, et un film est réalisé pour obtenir l'état initial. L'injection du gaz et du liquide se fait à rapport de débits gaz/liquide R, défini par la formule 3.1, fixé et égal à 8,3.

$$R = \frac{Q_{gaz}\rho_{liq}}{Q_{liq}\rho_{gaz}} \tag{3.1}$$

Les débits les plus faibles sont injectés en premier. Le premier film est pris 10 minutes après le début de la co-injection afin de s'assurer que le régime stationnaire est bien atteint. Trois films sont réalisés à la suite afin de caractériser la répétabilité de l'écoulement. La caméra fixe le nombre maximal d'images pour un film à 2700. La fréquence d'acquisition est adaptée en fonction du débit total. En effet, le temps d'acquisition doit être supérieur au temps de passage dans le système, défini par l'équation 3.2, la fréquence d'acquisition ne peut donc pas être trop grande. Mais une fréquence d'acquisition trop faible ne permettrait pas d'observer les phénomènes les plus rapides.

$$t_{passage} = \frac{V}{Q_{tot}} \tag{3.2}$$

où V est le volume du réacteur et Q_{tot} le débit total. On choisit de prendre le temps d'acquisition 1,5 fois supérieur au temps de passage. Le tableau 3.1 présente les différents débits étudiés ainsi que les fréquences d'acquisition qui leurs sont associées.

Il arrive que le dernier débit ne soit pas atteint. En effet, à très haut débit, la perte de charge dans le régulateur de débit liquide et la cellule est élevée. Pour pourvoir injecté le liquide, il faudrait augmenter la pression dans la bouteille qui le contient, ce qui risquerait de la faire éclater.

3.1.3 Analyse d'images

La figure 3.7 a) présente le type d'image qui est obtenu en filmant les écoulements décrits dans le paragraphe précédant. Sur cette image, deux zones semblent se démarquer : une gaz qui apparait en sombre et laisse entrevoir les billes du milieu, et une

TABLE 3.1: Récapitulatif des différents paramètres expérimentaux

Débit$_{eau}$(g/h)	Débit$_{air}$(g/h)	t$_{passage}$(s)	Fréquence d'acquisition (Hz)	t$_{acquisition}$(s)
10	0,1	62,7	27,8	97,2
50	0,5	12,5	139	19,4
100	1	6,3	280	9,7
200	2	3,1	555	4,9
300	3	2,1	830	3,2
400	4	1,6	1110	2,4
500	5	1,3	1400	1,9
600	6	1	1666	1,6
700	7	0,9	1945	1,4
800	8	0,8	2222	1,2
900	9	0,7	2500	1,1

liquide. Il est cependant difficile de clairement séparer les deux fluides.

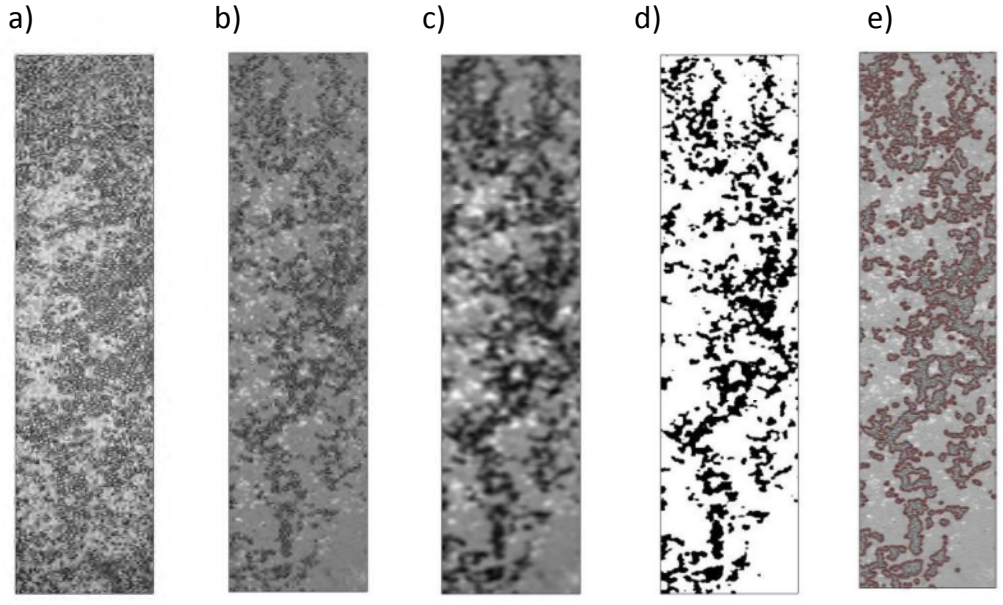

FIGURE 3.7: a) image brute d'un écoulement diphasique ; b) image brute à laquelle l'image du système rempli de liquide a été soustraite ; c) image b) à laquelle a été appliqué un filtre gaussien de déviation standard 3 ; d) image c) binarisée ; e) superposition de l'image b) et du contour de l'image binarisée d). La phase liquide est de couleur claire, celle gaz foncée

.

Pour améliorer la visualisation des deux phases, l'image de la cellule remplie de liquide est soustraite à l'image brute. Le résultat obtenu est présenté par l'image 3.7 b).

Les deux phases apparaissent alors plus clairement. La phase gazeuse laisse apercevoir les billes, celle liquide non.

L'idéal à ce point du traitement d'image serait de pouvoir binariser les images. Il serait alors possible d'obtenir directement la saturation par exemple, et l'analyse des films serait grandement simplifiée. Seulement, le contraste du sommet des billes est le même que celui de la phase liquide, rendant la binarisation difficile. Pour s'affranchir des billes, un filtre gaussien de déviation standard 3 est appliqué aux images. En effet, un pixel ayant une résolution de 0,2 mm, 3 pixels correspondent à un rayon de bille (0,6 mm). Le bord des billes est ainsi gommé, de même que leurs sommets, comme le montre l'image 3.7 c).

Cette dernière image peut alors être binarisée. Pour cela, la fonction "graythresh" de Matlab, qui utilise la méthode Otsu [76], est appliquée. Cette méthode choisit le seuil de sorte à minimiser la variance intra-classe entre les pixels noirs et blancs. Le seuil est donc choisi automatiquement. Le résultat de ce traitement est présenté par la figure 3.7 d).

L'image binarisée ainsi obtenue peut être comparée à celle de la figure 3.7 b). Le traitement prend bien en compte toutes les zones gazeuses, le résultat est à l'œil très satisfaisant. Pour confirmer cette impression, le contour de l'image binarisée est superposé à l'image initiale (figure 3.7 b)). Le résultat est présenté par la figure 3.7 e). Le contour de l'image binarisée correspond bien aux zones gazeuses laissant apparaitre les billes. Ce traitement sera donc par la suite systématiquement appliqué pour toutes les acquisitions.

Une alternative à ce traitement pourrait être d'utiliser un fluide de même indice optique que les billes de verre utilisées. Cette méthode présente plusieurs désavantages. Dans un premier temps, elle diminue la palette des fluides purs utilisables puisqu'il faut se limiter à ceux d'indice optique compatible. Dans le cas du verre, d'indice optique d'environ 1,47, le glycérol pur peut être utilisé. Hors ce fluide est très visqueux, ce qui peut entrainer des problèmes injectivité et d'augmentation de la perte de charge. L'indice optique dépendant également fortement de la température, un ajustement doit être réalisé si la température n'est pas régulée. L'analyse d'image que nous avons mise en place permet de se passer de cette méthode.

3.1.4 Description des écoulements

Une fois la co-injection de gaz et de liquide réalisée, deux régimes d'écoulement semblent se distinguer. A bas débit, il semble ne pas y avoir d'écoulement. Les interfaces gaz/liquide sont fixées et il n'y a pas d'interaction entre les phases. Ce régime ressemble au régime ruisselant décrit dans la littérature. Puis, quand le débit total augmente, des instabilités apparaissent et on peut observer le passage de filets de liquide qui se déplacent le long de la cellule. Ces instabilités sont caractéristiques du régime pulsé.

Pour se rendre compte un peu plus précisément de ces phénomènes, les films sont binarisés. Chaque pixel a alors une valeur de 0 ou 1, selon que le fluide qu'il contient est de l'air ou de l'eau. Il est alors possible de suivre cette valeur, appelée saturation, en fonction du temps. La figure 3.8 a) présente les saturations pour deux pixels dans le cas du régime ruisselant (debit$_{liq}$= 50 g/h).

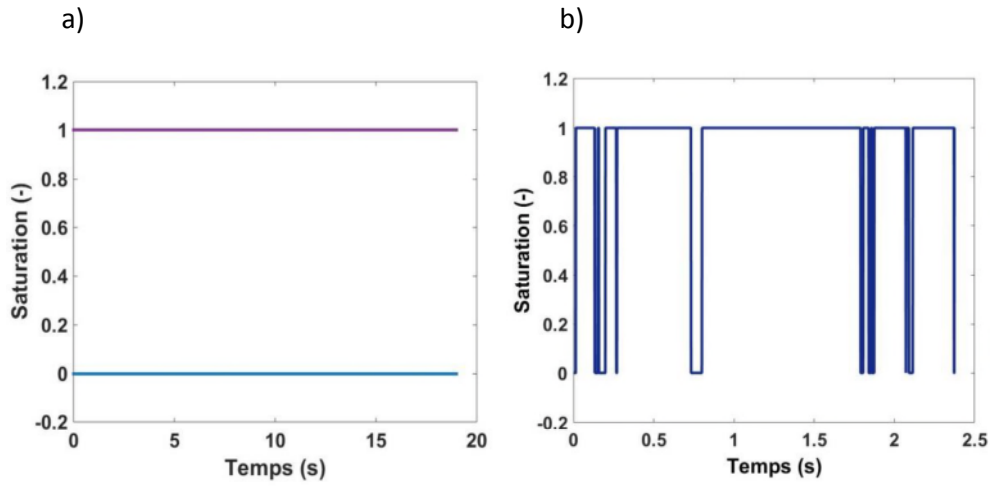

FIGURE 3.8: a) évolution de la saturation de deux pixels dans le cas du régime ruisselant ; b) évolution de la saturation d'un pixel dans le cas du régime pulsé

Le pixel qui a une valeur de saturation de 0, et qui contient par conséquent de l'air, garde cette valeur tout au long de l'expérience. Il en est de même pour le second pixel qui lui reste liquide, avec une valeur de saturation de 1. Par contre, quand le débit augmente, la saturation pour un pixel varie dans le temps, comme le montre la figure 3.8 b) (debit$_{liq}$= 400 g/h). La saturation de ce pixel varie entre 0 et 1, ce qui montre

une alternance entre l'eau et l'air.

3.1.5 Évolution de la variance en fonction du débit

Après avoir observé ces deux comportements différents, on choisit de s'intéresser à la variance de la saturation. La variance pour un pixel est définie de la manière suivante :

$$Var = \frac{1}{ni}\sum_{t=1}^{ni}(s_t - s_{moy})^2 \tag{3.3}$$

où ni est le nombre d'images du film, s_t la saturation au temps t et s_{moy} la moyenne temporelle de la saturation pour le pixel concerné. On s'intéresse ensuite à la moyenne de cette variance sur toute l'image.

La figure 3.9 montre l'évolution de la moyenne de la variance en fonction du débit total.

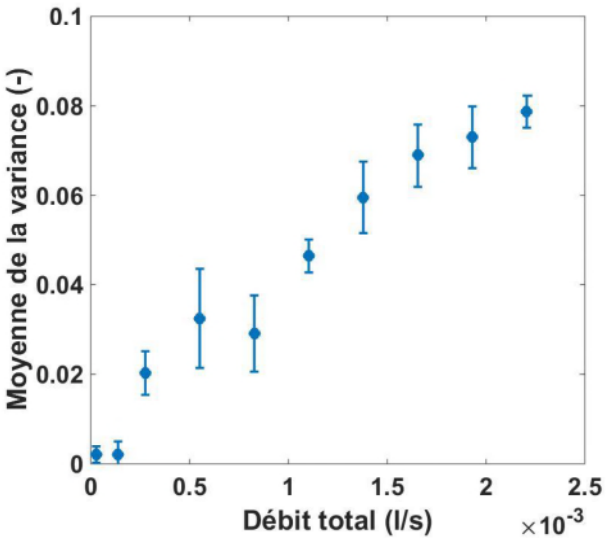

FIGURE 3.9: Évolution de la variance en fonction du débit total

A bas débit, la moyenne de la variance est quasiment nulle. Il n'y a pas d'interaction entre la phase liquide et la phase gazeuse, on peut parler de régime ruisselant ou encore à faibles interactions. Une augmentation du débit total entraine la formation d'instabilités, c'est à dire une alternance locale de gaz et de liquide. La variance

augmente donc et semble se stabiliser sur les plus hauts débits. Des débits plus élevés auraient été nécessaires pour confirmer cette stabilisation de la moyenne de la variance. Cependant, le montage expérimental dans la configuration actuelle ne le permet pas, car il faudrait pressuriser le liquide à une pression supérieure à 1,5 bar dans la bouteille. Ces observations concordent avec celles faites par Anadon et al. [2] dans une colonne remplie de billes de 3 mm de diamètre, à savoir l'apparition progressive d'instabilités locales et leur augmentation quand le débit augmente.

3.1.6 Conclusion

Nous avons réussi à binariser les films des écoulements diphasiques qui ont été mis en place dans la cellule. Ce traitement permet de simplifier grandement le traitement des films, notamment parce qu'il est possible d'accéder directement à la saturation locale : si la valeur du pixel étudié est 1, il contient du liquide, si elle est de 0 il contient du gaz.

En observant un écoulement d'eau et d'air à rapport de débits gaz/liquide R fixé et en augmentant le débit total, il semble que deux régimes se distinguent. A faible débit total, les interfaces gaz/liquide sont fixées, il n'y a pas d'alternance locale de gaz et de liquide. La variance de la saturation est donc nulle. Quand le débit total augmente, des instabilités sous forme de filets apparaissent et s'écoulent le long de la cellule, entrainant une augmentation de la variance locale, et donc de la moyenne de la variance. La cellule permet donc de retrouver au moins deux des physionomies d'écoulement observées en lit fixe en trois dimensions, à savoir le régime ruisselant et le régime pulsé. De plus, la moyenne de la variance semble être un bon critère pour distinguer ces deux régimes.

3.2 Détermination de la saturation liquide

3.2.1 Par analyse d'images

3.2.1.1 Méthode de détermination

L'intérêt d'avoir binarisé les images des films est de connaitre directement la répartition des phases : si la valeur du pixel est 1, il contient du liquide, si c'est 0, du gaz. On s'intéresse ici à la détermination de la saturation moyenne qui est une gran-

deur indispensable pour estimer la vitesse des phases. La saturation moyenne s_i et la vitesse interstitielle v_i de la phase i sont définies par l'équation 3.4

$$s_i = \frac{V_i}{V_r} \qquad \text{et} \qquad v_i = \frac{Q_i}{el\epsilon s_i} \tag{3.4}$$

où V_i et Q_i sont respectivement le volume et le débit de la phase i dans la cellule, l, e, ϵ et V_r la largeur, l'épaisseur, la porosité et le volume total de la cellule.

Si l'épaisseur e est considérée uniforme dans la cellule, il est possible d'écrire :

$$s_i = \frac{V_i}{V_r} = \frac{S_i e}{S_{tot} e} = \frac{S_i}{S_{tot}} \tag{3.5}$$

où S_i et S_{tot} sont respectivement la surface occupée par le fluide i et la surface totale de la cellule.

Pour une image binarisée possédant n pixels, il est possible d'écrire pour la saturation liquide s_l :

$$s_l = \frac{\sum(pixel = 1)}{n} \tag{3.6}$$

ce qui correspond à la moyenne de l'image. Il est alors facile d'accéder à la saturation liquide moyenne dans la cellule. La saturation moyenne de la phase gazeuse s_g est obtenue de la manière suivante :

$$1 = s_l + s_g \qquad \text{donc} \qquad s_g = 1 - s_l \tag{3.7}$$

Pour la suite, on s'intéressera exclusivement à la saturation de la phase liquide, qui sera notée s.

3.2.1.2 Exemple de saturation moyenne

La figure 3.10 présente les moyennes de saturations liquides obtenues par analyse d'image pour les trois cellules.

La saturation moyenne est plus élevée pour les débits les plus faibles, l'inertie du gaz n'étant pas assez élevée pour vaincre la pression capillaire et chasser le liquide. La moyenne de la saturation atteint rapidement un palier, qui diffère légèrement selon la cellule étudiée. En effet, plus le coefficient eϵ est faible plus la pression capillaire est importante et, pour un débit total donné, une plus grande quantité de liquide restera piégée dans la cellule.

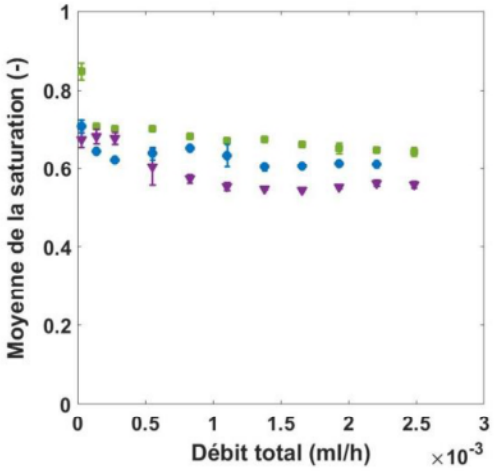

FIGURE 3.10: Moyenne de la saturation liquide en fonction du débit total : (•) cellule 1 ($e\epsilon = 2{,}4.10^{-4}$ m), (■) cellule 2 ($e\epsilon = 2{,}3.10^{-4}$ m), (▼) cellule 3 ($e\epsilon = 6{,}2.10^{-4}$ m)

3.2.2 Par injection de traceur coloré

3.2.2.1 Précautions préliminaires

Afin de garantir la fiabilité des saturations moyennes obtenues précédemment, elles doivent être comparées avec une autre méthode de détermination de la saturation. Pour cela, un traceur est introduit dans le système. Le principe est le même que dans le cas monophasique présenté dans le chapitre précédent. Cependant, dans le cas d'un écoulement diphasique, il faut s'assurer que le colorant ne modifie pas les propriétés physiques du milieu (même densité, même viscosité) ni les conditions hydrodynamiques.

Pour cela, un colorant bleu est ajouté à une concentration de 1 % massique à de l'eau. Il faut s'assurer que le traceur ne modifie pas les propriétés physico-chimique du liquide. Or, l'ajout de colorant rend le liquide moussant comme le montre la figure 3.11 a).

Les propriétés moussantes des fluides changent les physionomies d'écoulement, ce qui n'est pas souhaitable. Pour éviter cela, un anti-moussant industriel est ajouté à la solution à hauteur de 0,5 % volumique. L'effet moussant disparait alors, comme le montre la figure 3.11 b).

Les différents propriétés des trois solutions sont exposées dans le tableau 3.2. La masse volumique ρ a été obtenue à l'aide d'un pycnomètre, la viscosité μ à l'aide d'un

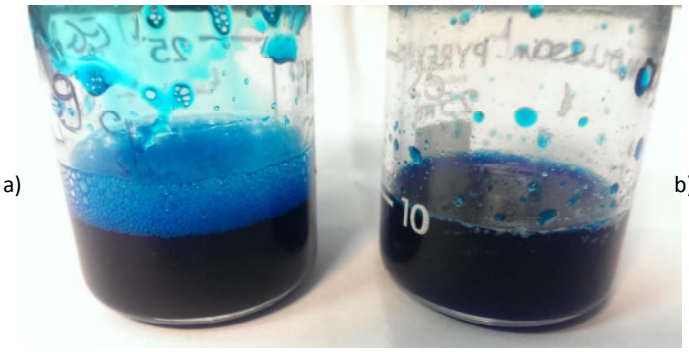

FIGURE 3.11: a) solution eau colorée aprés agitation ; b) solution eau colorée avec antimousse après agitation

rhéomètre low-shear Prorhéo LS300 et la tension superficielle σ par une méthode de goutte pendante.

TABLE 3.2: Propriétés physico-chimiques des trois solutions étudiées à 20°C

Solution	ρ (kg/m^3)	μ (Pa.s)	σ (N.m^{-1})
eau	1000	$0{,}997.10^{-4}$	$72{,}6.10^{-3}$
eau + colorant	1009	$0{,}993.10^{-4}$	$68{,}8.10^{-3}$
eau + colorant + anti-mousse	1012	$0{,}994.10^{-4}$	$71{,}3.10^{-3}$

Les différentes propriétés sont comparables et les écarts entre les différents fluides sont globalement de l'ordre de l'erreur de mesure. L'ajout de colorant et d'anti-mousse ne semble donc pas avoir d'influence.

Pour s'en assurer, la solution d'eau colorée et d'eau colorée avec anti-mousse sont injectées dans la cellule à débit croissant. La solution d'eau colorée moussante entraine la formation de bulles dans la piscine qui se cassent en entrant dans le milieu poreux. La physionomie de l'écoulement semble différente de celle observée en eau seule. La solution d'eau colorée avec anti-mousse semble avoir un comportement plus proche de celui de l'eau.

La moyenne de la variance est calculée pour les deux solutions colorées, puis comparée à celle obtenue en eau seule. La figure 3.12 présente les trois courbes obtenues.

La solution moussante a une moyenne de la variance nettement supérieure à celle obtenue en eau seule. En effet, l'écoulement de gaz se fait maintenant sous forme de

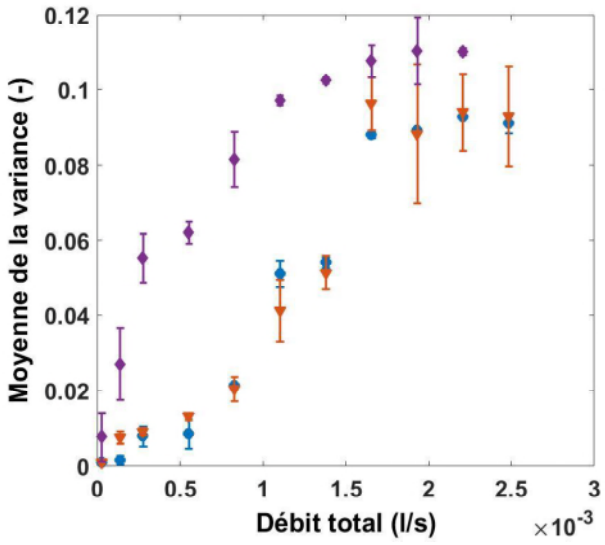

FIGURE 3.12: (•) eau seule ; (♦) eau avec 1 % de colorant ; (▼) eau avec 1 % de colorant et 0,5 % d'antimoussant

petites bulles qui sont plus nombreuses, le nombre d'interface gaz/liquide est donc plus important. Ceci résulte en une augmentation de l'alternance locale gaz/liquide, entrainant une augmentation de la variance. On pourra remarquer également que pour une même cellule, il n'a pas été possible d'obtenir le plus haut débit dans le cas de la solution avec colorant. L'augmentation du nombre d'interfaces entraine une augmentation de la perte de charge que la pression dans la bouteille d'alimentation n'arrive pas à compenser.

Dans le cas de la solution colorée avec anti-mousse, la moyenne de la variance est tout à fait comparable avec celle de l'eau seule. Cela signifie que cette solution pourra être utilisée puisqu'elle ne perturbe pas l'hydrodynamique de l'écoulement.

3.2.2.2 Protocole et résultats

Il est important que le système soit en écoulement permanent avant d'injecter le traceur, c'est pourquoi le montage est légèrement modifié. Dans un premier temps, une co-injection d'eau à un débit Q_e et d'air à un débit Q_a est réalisée de sorte à ce que l'écoulement soit établi. Puis le débit d'eau est divisé par deux, et la solution d'eau colorée avec anti-mousse est injectée à un débit $Q_e/2$ à l'aide d'un pousse-seringue. Les temps de réponse du régulateur de débit liquide et du pousse-seringue rendent ses

deux opérations quasi-immédiates. L'eau et la solution colorée sont mélangées avant d'être co-injectées avec l'air. Pour assurer un mélange optimal, la longueur du tubing a été augmenté. On s'est également assuré au préalable d'être dans la plage linéaire d'absorbance du colorant. L'injection ainsi réalisée est comparable à un échelon de concentration C_0. La figure 3.13 présente le montage expérimental modifié.

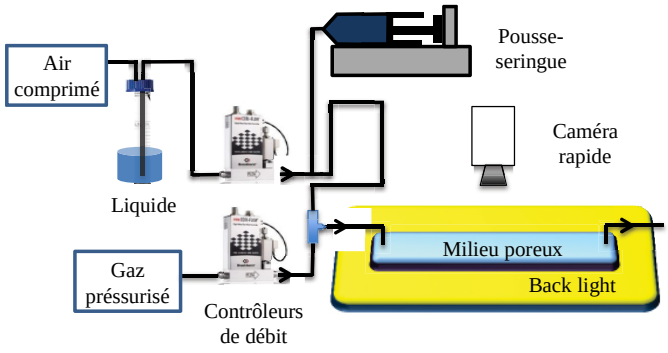

FIGURE 3.13: Montage expérimental modifié pour l'injection de traceur coloré en écoulement diphasique

La concentration C de traceur est suivi à l'entrée et à la sortie du milieu, et normalisée par la concentration initiale C_0. Les injections ont été réalisées sur la cellule 3 faites avec des billes de 2 mm. Trois débits différents ont été étudiés. La figure 3.14 présente l'évolution du rapport C/C_0 obtenue pour ces trois débits.

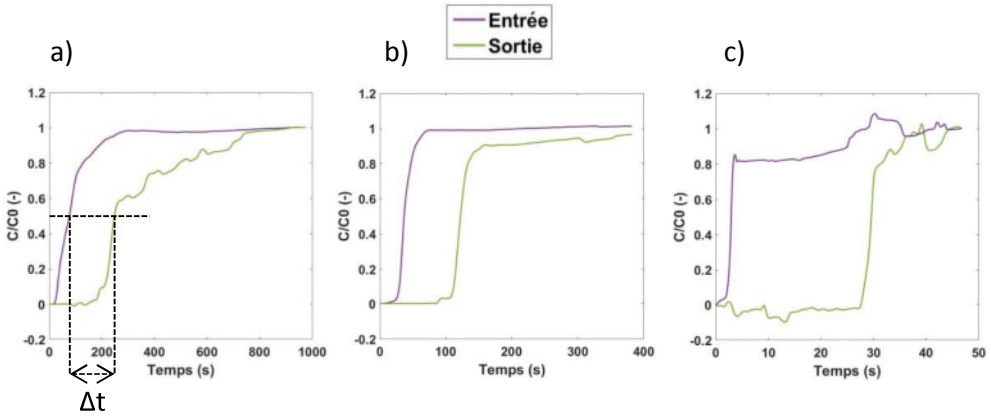

FIGURE 3.14: Evolution de la concentration en colorant en entrée et en sortir en fonction du temps pour différents débits : a) Q_l=50 ml/h b) Q_l=100 ml/h c) Q_l=300 ml/h

On peut remarquer que le signal d'entrée n'est pas parfaitement un échelon. En

effet, la solution colorée se disperse légèrement dans la piscine et le début du lit. Pour les deux débits les plus faibles (figure 3.14 a) et b)), le signal d'entrée est propre. C'est moins le cas pour le débit le plus élevé (figure 3.14 c)) qui se situe au niveau de la transition ruisselant/pulsé, la physionomie de l'écoulement est donc différente. Les oscillations observables sont dues aux passages d'interfaces gaz/liquide. On peut également remarquer que pour le débit liquide intermédiaire le signal de sortie n'atteint pas 1. Ceci peut indiquer la présence d'une zone morte de fluide stagnant.

Pour calculer la saturation moyenne, la différence de temps à mi-hauteur Δt est mesurée pour les différents débits, comme illustré sur la figure 3.14 a). La saturation moyenne déterminée par injection de traceur s_{color} est calculée à partir de l'équation suivante.

$$s_{color} = \frac{\Delta t Q_l}{\epsilon e l} \tag{3.8}$$

où e et l sont respectivement l'épaisseur et la longueur de la cellule. Le tableau 3.3 présente les résultats obtenus pour les trois débits étudiés.

TABLE 3.3: Résultats des injections de traceur

Débit$_{liq}$ (ml/h)	Δt (s)	s$_{color}$ (-)
50	170,4	0,642
100	85,4	0,643
300	26,7	0,603

Les saturations obtenues varient peu en fonction du débit. La saturation diminue légèrement sur le débit le plus élevé, comme cela avait été observé avec la méthode par analyse d'images.

3.2.2.3 Comparaison des deux méthodes

Les résultats de saturation moyenne obtenus par les deux méthodes sont présentés dans le tableau 3.4 ainsi que leur écart type.

Les écarts types sont inférieurs à 6% pour les trois débits, ce qui est très satisfaisant. L'estimation de la saturation par analyse d'images est donc une méthode fiable. Il était important de s'assurer de la valeur de la saturation moyenne car elle est indispensable pour calculer les vitesses interstitielles des deux fluides. Il aurait été préférable de réaliser cette comparaison pour des débits plus importants afin de confirmer cette

TABLE 3.4: Comparaison des saturations moyennes obtenues par les deux méthodes : analyse d'images et injection de traceur coloré

Débit$_{liq}$ (ml/h)	s_{image} (-)	s_{color} (-)	Écart relatif (%)
50	0,68	0,642	5,6
100	0,68	0,643	5,4
300	0,57	0,603	5,8

tendance. Cependant, le pousse-seringue à notre disposition ne nous permettez pas d'atteindre des débits plus élevés, à la fois en raison de sa vitesse maximale de poussée et du volume limité des seringues.

3.3 Validation de l'injection et de l'orientation de la cellule

3.3.1 Influence de l'injection

Pour s'assurer de la qualité de l'injection, nous souhaitons la comparer à d'autres alternatives qui peuvent ressembler un peu plus à ce qui se fait industriellement. La cellule est pourvue de deux trous d'injection. La figure 3.15 schématise l'entrée de la cellule.

FIGURE 3.15: Schéma des deux trous d'injection

Lors d'une injection classique dans notre cas, le trou 2 est bouché et la co-injection de fait par le trou 1. Une alternative consiste à injecter séparément le gaz et le liquide, un par trou. Le mélange des deux phases se fait alors dans la piscine. La figure 3.16 montre comment les deux phases se répartissent dans cette dernière dans le cas où l'eau est injectée en 1 et l'air en 2, et dans le cas où l'eau est injectée en 2 et l'air en 1.

Dans le cas ou l'eau est injectée par le premier trou (1) et l'air par le second (2), les deux phases adoptent une répartition statique : l'eau entre en contact avec le milieu

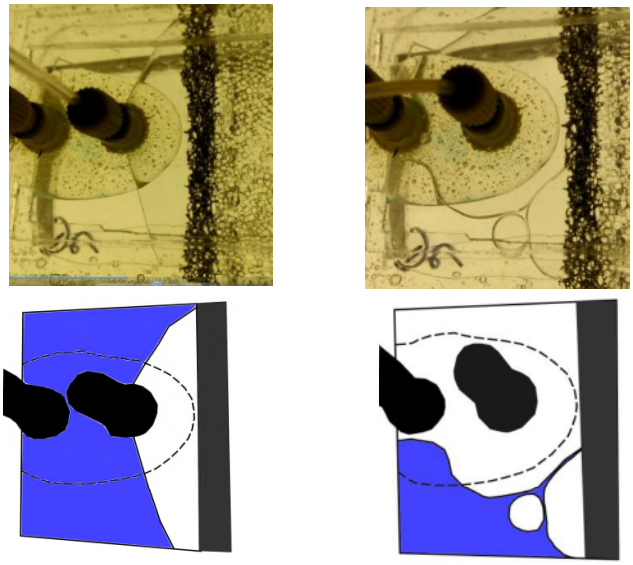

FIGURE 3.16: A gauche : eau en 1, air en 2 ; à droite : eau en 2, air en 1

poreux sur les cotés, l'air au milieu. Cette injection ne permet pas d'obtenir les deux phases de manière homogène sur la largeur de la cellule.

Dans le cas ou l'eau est injectée par le deuxième trou, l'air perturbe l'injection d'eau, créant des filets liquides qui se déplacent. L'allure de cette injection est très proche de ce qui peut être observé quand les deux fluides sont co-injectés par le trou 1 (figure 3.6).

Il est ensuite possible de mesurer la moyenne de la variance et la saturation pour ces deux injections et de les comparer à celles obtenues précédemment. La figure 3.17 présente cette comparaison.

Les points des différents types d'injection se superposent de manière satisfaisante dans le cas de la moyenne de la variance. Les premières instabilités semblent cependant démarrer légèrement plus tôt dans le cas de l'eau en 2 et l'air en 1, bien que la barre d'erreur indique qu'au moins un des films obtenu à ce débit ne montre pas d'instabilité.

Les saturations liquide moyennes sont légèrement plus élevées à bas débits que dans le cas de l'injection classique. L'écart relatif maximal observé est de 13%, ce qui reste acceptable. A haut débit, les valeurs de saturation pour les trois types d'injection se superposent.

L'injection ne semble donc pas vraiment affecter l'écoulement ni le changement

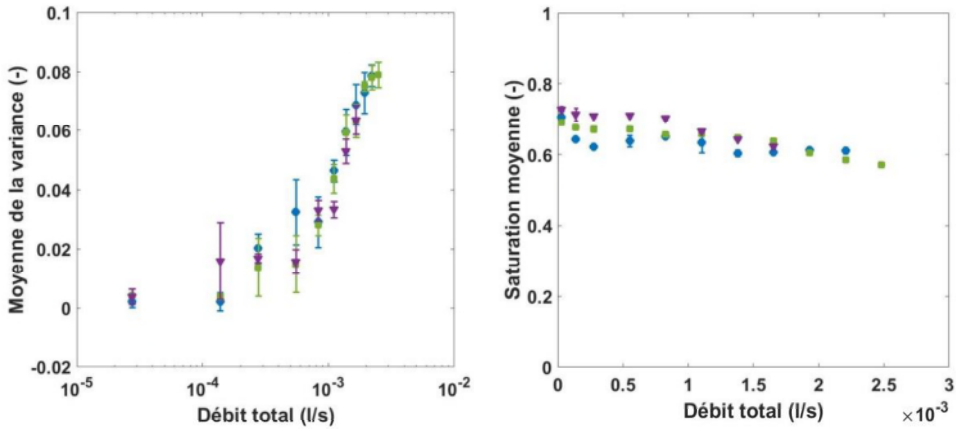

FIGURE 3.17: A gauche : moyenne de la variance en fonction du débit total ; a droite : saturation liquide moyenne en fonction du débit total : (•) injection classique, (■) eau en 1, air en 2, (▼) eau en 2, air en 1

de régime. Dans le cas ou l'eau est injectée en 2 et l'air en 1, la répartition des phases dans la piscine est semblable à celle obtenue avec l'injection classique, ce qui explique la similitude des résultats obtenus. Cependant, dans le cas ou l'eau est injectée en premier et l'air en second, la répartition des phases dans la piscine est très différente, mais les résultats coïncident tout de même. Cette observation montre que les premiers centimètres du milieu poreux permettent une répartition des phases reproductibles en cassant les bulles et les filets, et ce quelque soit le type d'injection. Par conséquent, l'injection choisie initialement sera conservée pour le reste de notre étude.

3.3.2 Influence de l'orientation

L'orientation de la cellule est un autre paramètre important. En effet, industriellement, les lits sont verticaux. Les écoulements sont la plupart du temps verticaux descendant, c'est à dire que les phases sont co-injectées en tête de colonne et s'écoulent de haut en bas. Dans notre cellule, l'écoulement est horizontal. Pour voir si cette orientation a une influence, on réalise une expérience similaire aux précédentes en maintenant la cellule à la verticale. La figure 3.18 schématise l'adaptation du montage qui a été réalisée.

De même que précédemment, on mesure la moyenne de la variance et la moyenne de la saturation liquide pour évaluer l'influence de l'orientation de la cellule. La figure

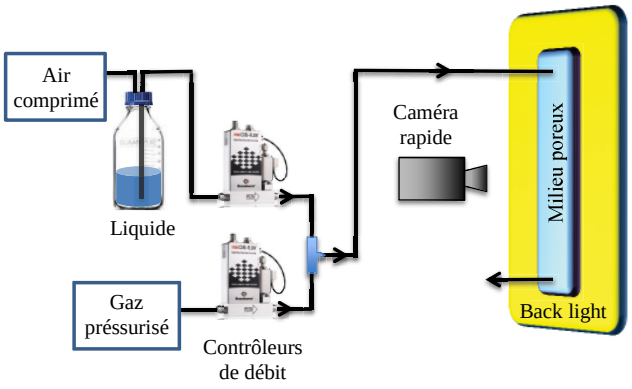

FIGURE 3.18: Moyenne de la variance en fonction du débit total : (•) écoulement horizontal, (♦) écoulement vertical descendant

3.19 présente la moyenne de la variance et la moyenne de la saturation liquide en fonction du débit total pour la cellule placée horizontalement ainsi que pour la cellule placée verticalement.

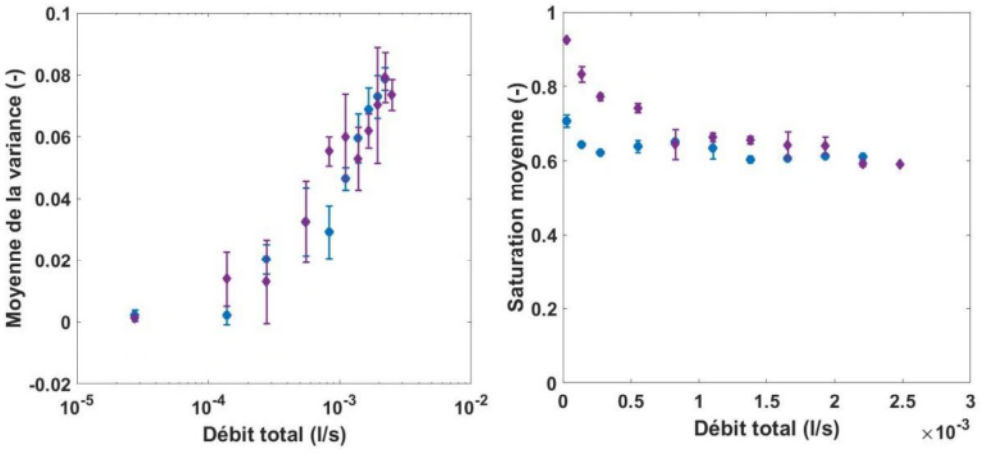

FIGURE 3.19: A gauche : moyenne de la variance en fonction du débit total ; à droite : saturation liquide moyenne en fonction du débit total : (•) écoulement horizontal, (♦) écoulement vertical descendant

Encore une fois, les points pour les différents débits se superposent de manière acceptable dans le cas de la moyenne de la variance, même si l'accord est un peu moins satisfaisant que dans le cas des différentes injections. De plus, on retrouve une apparition des premières instabilités légèrement plus tôt dans le cas de l'écoulement

vertical. Là encore cependant, la barre d'erreur importante indique qu'au moins un des films dans le cas de l'écoulement vertical ne présente pas d'instabilité. La saturation moyenne varie entre les deux orientations pour les débits les plus faibles, puis l'écart diminue jusqu'à ce que les valeurs se superposent. Cela tend à montrer que pour les débits les plus faibles, la répartition des phases est différente entre les deux orientations, et les forces gravitationnelles jouent surement un rôle sur l'écoulement. En revanche quand le débit est augmenté, ces forces semblent devenir négligeables. Les faibles dimensions de notre système sont surement responsables du faible rôle que jouent les forces gravitationnelles quand le débit est augmenté. Sur des colonnes de plusieurs mètres de longueur, comme c'est le cas industriellement, les forces gravitationnelles ne peuvent être négligées. Cependant, dans notre cas, c'est le point de départ des instabilités qui nous intéresse, et ce dernier ne semble pas être affecté par l'orientation du système. Il est donc raisonnable de penser que même si notre cellule est disposée de manière horizontale, les phénomènes de transition observés seront représentatifs de ceux que l'on pourrait observer dans un système vertical.

3.3.3 Conclusions

Après avoir étudié trois injections différentes, il semble que l'injection en elle-même ait peu d'influence sur les écoulements. En effet, les premiers centimètres du milieu poreux assurent une répartition homogène des phases, gommant ainsi les hétérogénéités de l'injection. De plus, l'orientation de la cellule dans notre cas semble également peu influencer l'écoulement. Bien que la cellule soit placée horizontalement, les écoulements observés seront représentatifs des écoulements qui auraient été observés dans une cellule verticale.

3.4 Étude de la transition ruisselant/pulsé pour différents fluides

3.4.1 Présentation des différents fluides utilisés

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'influence des paramètres physico-chimiques du liquide sur la transition ruisselant/pulsé. Il est possible de jouer sur la viscosité, la masse volumique, la tension interfaciale et la mouillabilité du liquide. La

difficulté consiste à faire varier un seul paramètre à la fois et à trouver des liquides chimiquement compatibles avec la cellule afin d'éviter les fuites. De l'eau, du dodécane, une solution de glycérol à 40% massique ainsi qu'une solution d'iodure de potassium à 50% massique ont été utilisés. Les principales propriétés des différents fluides utilisés sont présentées dans le tableau 3.5.

TABLE 3.5: Propriétés physico-chimiques des liquides étudiées à 25°C

Liquide	ρ (kg/m^3)	μ (Pa.s)	σ (N.m^{-1})
Eau	1000	$0{,}89.10^{-3}$	$72{,}8.10^{-3}$
Glycérol à 45 %	1112,8	5.10^{-3}	68.10^{-3}
Dodecane	745,5	$1{,}4.10^{-3}$	$25{,}35.10^{-3}$
Iodure de potassium à 50 %	1711	$0{,}96.10^{-3}$	$77{,}7.10^{-3}$

La solution de glycérol à 40 % a été choisie pour sa viscosité 5 fois supérieure à celle de l'eau. Nous aurions pu le concentrer d'avantage afin d'augmenter encore la viscosité, mais nous aurions alors eu des difficultés à injecter le liquide dans le système à cause de l'importante perte de charge créée. Le dodécane a été choisi pour sa faible tension interfaciale avec l'air, et l'iodure de potassium pour sa relativement importante masse volumique. En effet, il est difficile de trouver un fluide avec une masse volumique élevée qui ne soit pas visqueux.

3.4.2 Évolution de la moyenne de la variance et de la saturation moyenne

Les différents liquides sont injectés dans la cellule. Le rapport de débits gaz/liquide R est maintenu constant et égal à 8,3 et le protocole suivi est le même que celui décrit en début de chapitre. La figure 3.20 présente les moyennes de la variance et de la saturation obtenue pour les différents liquides étudiés.

Pour chacun des fluides étudiés, la moyenne de la variance à faible débit est bien proche de 0, puis augmente. Dans le cas du dodécane, la variance se stabilise bien, comme supposé précédemment. La moyenne de saturation semble tendre vers une valeur finale de l'ordre de 0,64 pour les hauts débits. Il est difficile de trouver une tendance monotone sur ces représentations.

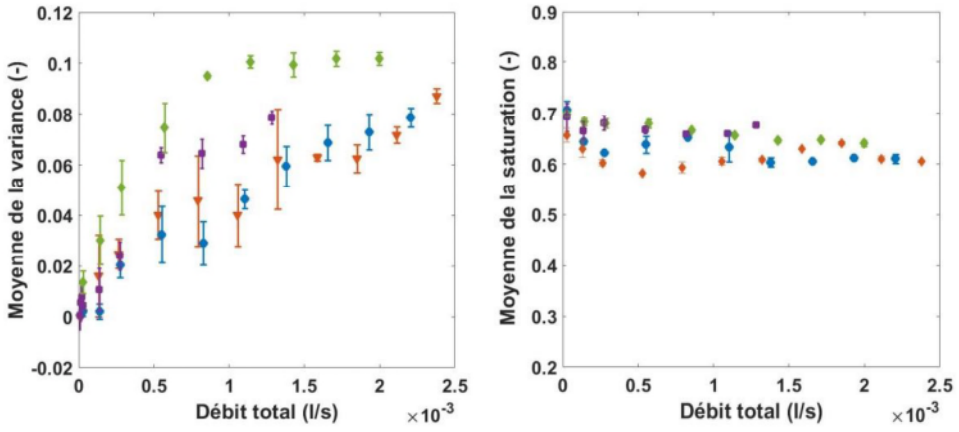

FIGURE 3.20: Moyenne de la variance (à gauche) et de la saturation (à droite) en fonction du débit total : (•) eau, (♦) dodécane, (■) glycérol à 40%, (▼) iodure de potassium à 50%

3.4.3 Représentation en fonction des nombres adimensionnels

Pour comprendre l'influence des différents paramètres physico-chimiques de la phase liquide, il est utile de s'intéresser à un certain nombre de nombres sans dimensions. Dans notre cas, nous nous intéresserons au nombre capillaire Ca, au nombre de Reynolds Re, ainsi qu'au nombre de Weber We. Or, pour définir ces nombres adimensionnels dans le cas d'un écoulement diphasique des choix doivent être fait, notamment dans la définition de la grandeur caractéristique ou de la vitesse caractéristique. S'agissant d'un empilement de particules sphériques, on choisit de prendre comme longueur caractéristique le diamètre d_p des particules constituant le milieu poreux.

Nombre capillaire

Le nombre capillaire Ca représente le rapport entre les forces visqueuses et la tension superficielle. La dissipation visqueuse se fait essentiellement dans le liquide, on choisit donc de prendre en compte la viscosité du liquide et la vitesse interstitielle du liquide. Le nombre capillaire obtenu est alors défini de la façon suivante :

$$Ca = \frac{v_{liq}\mu_{liq}}{\sigma} \tag{3.9}$$

où v_{liq} est la vitesse interstitielle du liquide, μ_{liq} sa viscosité et σ sa tension superficielle avec l'air.

Nombre de Reynolds

Le nombre de Reynolds Re représente le rapport entre les forces inertielles et les forces visqueuses. Il est peut être défini pour les deux phases de la manière suivante :

$$Re = \frac{\rho v d_p}{\mu} \tag{3.10}$$

où v est la vitesse interstitielle du fluide, ρ sa masse volumique, μ sa viscosité et d_p le diamètre des billes de verre.

Nombre de Weber

Le nombre de Weber We représente le rapport entre les forces inertielles et les forces capillaires. Il est défini de la manière suivante :

$$We = \frac{\rho v^2 d_p}{\sigma} \qquad \text{et} \qquad We = Re.Ca \tag{3.11}$$

où v est la vitesse interstitielle du fluide, ρ sa masse volumique, σ sa tension superficielle avec le gaz et d_p le diamètre des billes de verre.

La vitesse interstitielle v est définie de la manière :

$$v_i = \frac{Q_i}{el\epsilon s_i} \tag{3.12}$$

où Q_i est le débit de la phase i dans la cellule, s_i sa saturation, et l, e, et ϵ la largeur, l'épaisseur, et la porosité de la cellule.

La vitesse interstitielle dépend donc de la saturation et de la répartition des phases. En régime ruisselant, la définition donnée par l'équation 3.4 est valable puisque les deux phases s'écoulent côte à côte. En régime pulsé, cette définition est à prendre avec plus de précautions car les interactions entre les deux phases sont plus importantes. Nous conserverons tout de même cette définition afin de pouvoir comparer les différents débits entre eux. Il est suggéré dans la littérature que la phase liquide à une plus grande importance que la phase gazeuse sur la transition ruisselant pulsé [12, 33, 92], on choisit donc de représenter la moyenne de la variance en fonction des nombres sans dimension précédents de la phase liquide. La vitesse interstitielle du liquide est calculée à partir des saturations moyennes présentées dans la figure 3.20, bien qu'à haut débit cette définition soit discutable. La figure 3.21 présente la moyenne de la

variance pour les trois nombres sans dimension décrits précédemment.

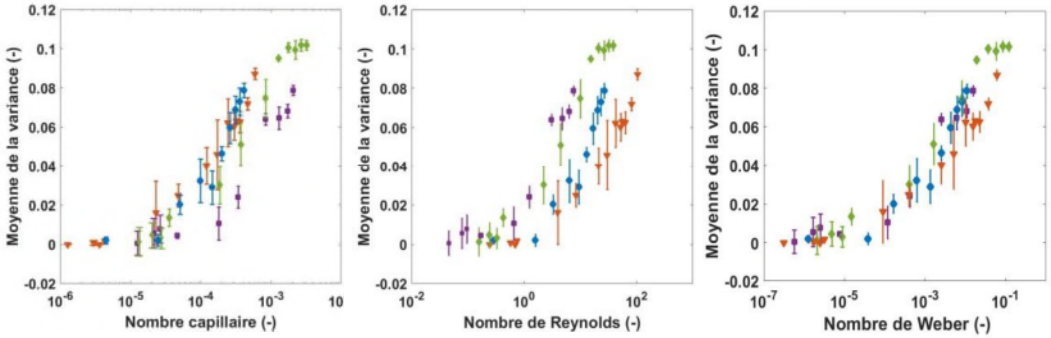

FIGURE 3.21: Moyenne de la variance en fonction du nombre capillaire liquide à gauche, du nombre de Reynolds liquide au centre et du nombre de Weber liquide à droite : (●) eau, (♦) dodécane, (■) glycérol à 40%, (▼) iodure de potassium à 50%

Les courbes pour les différents liquides se superposent quand la moyenne de la variance est tracée en fonction du nombre de Weber, ce qui n'est pas le cas pour le nombre de Reynolds et le nombre capillaire.

Il semble donc exister un nombre de Weber liquide critique de l'ordre de 10^{-4} à partir duquel des instabilités apparaissent. Il a déjà été proposé dans la littérature que la transition pouvait être due à une déstabilisation de la surface du film liquide causée par la prédominance des forces inertielles des phases fluides comparées aux forces de tension de surface stabilisantes localisées à l'interface gaz-liquide([33,41]). Le nombre de Weber représente le rapport entre les forces inertielles et la tension superficielle, ce qui va dans le sens de ce qui a déjà été proposé. A notre connaissance, cette proposition n'a jamais été prouvée expérimentalement de la sorte. De plus, la courbe représentant la moyenne de la variance en fonction du nombre de Reynolds montre bien que la moyenne de la variance augmente pour des nombres de Reynolds supérieur à 1, montrant que la transition peut être due aux forces inertielles.

Pour confirmer cette impression, la moyenne de la variance est à nouveau tracée en fonction des trois nombres sans dimensions cités précédemment pour des écoulements eau/air dans les trois cellules utilisées lors de notre étude, comme le montre la figure 3.22.

On constate que les instabilités apparaissent de nouveau pour un nombre de Reynolds supérieurs à 1, et que l'apparition des instabilités coïncide pour un nombre de

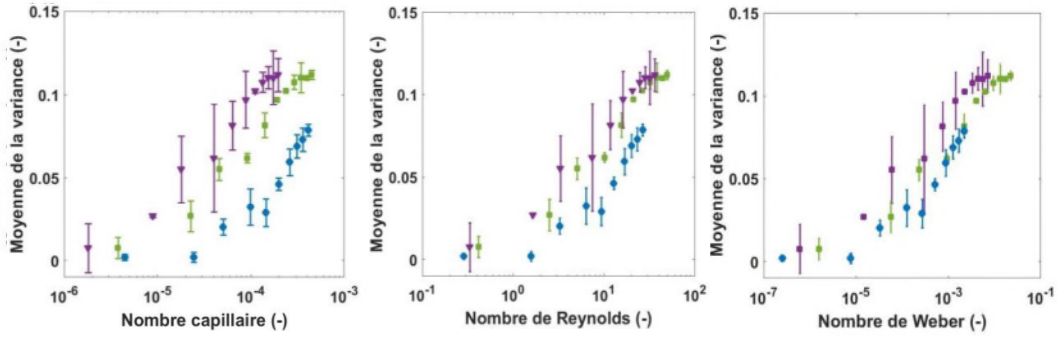

FIGURE 3.22: Moyenne de la variance en fonction du nombre capillaire liquide à gauche, du nombre de Reynolds liquide au centre et du nombre de Weber liquide à droite : (•) cellule 1 (dp = 1,2 mm), (■) cellule 2 (dp = 1,2 mm), (▼) cellule 3 (dp = 2 mm)

Weber liquide de l'ordre de 10^{-4}. Les courbes de variance ne se superposent pas, ce qui est normal puisque les trois cellules sont différentes. Cependant, de part la proximité morphologique des cellules, les courbes sont quand même proches les unes des autres. Ces observations viennent confirmer celles réalisées précédemment, soit que la perte de stabilité du régime ruisselant est due aux forces inertielles.

3.5 Étude de la transition ruisselant/pulsé pour différents rapports de débits gaz/liquide

3.5.1 Présentation des rapports de débits gaz/liquide étudiés

On s'intéresse maintenant à l'influence du rapport de débits gaz/liquide R sur la transition ruisselant/pulsé. Pour cela, des co-écoulements d'eau et d'air sont réalisés à différents rapports de débits R : 2, 8, 16, 20 et 40. Les fréquences d'acquisitions sont adaptées par rapport au débit total comme expliqué en début de chapitre. Pour les rapports de débits les plus élevés, le nombre de débits atteints est limité par la capacité du contrôleur de débit gaz. Le tableau 3.6 présente les différents débits étudiés.

Le protocole est similaire à l'étude précédente. La cellule est remplie d'eau entre chaque expérience, l'écoulement est filmé au bout de 10 minutes afin d'avoir eu le temps de se stabiliser et trois films sont pris. Les débits sont injectés par ordre de débit

TABLE 3.6: Débit massique d'eau Q_e et d'air Q_a (g/h) pour les différents rapports de débits étudiés

R=2		R=8		R=16		R=20		R=40	
Q_e	Q_a	Q_e	Q_a	Q_e	Q_a	Q_e	Q_a	Q_e	Q_a
50	0,12	10	0,1	50	1	10	0,24	25	1,2
100	0,25	50	0,5	100	2	50	1,2	50	2,4
200	0,5	100	1	200	4	100	2,4	100	4,8
300	0,75	200	2	300	6	200	4,8	150	7,2
400	1	300	3	400	8	300	7,2	200	9,6
500	1,25	400	4	500	10	400	9,6		
600	1,5	500	5						
700	1,75	600	6						
800	2	700	7						
		800	8						
		900	9						

croissant.

3.5.2 Évolution de la moyenne de la variance et de la saturation moyenne

Les films de ses écoulements sont traités de la même façon que précédemment. La figure 3.23 présente les saturations moyennes en fonction du débit liquide pour les différents rapports de débits R étudiés.

La saturation moyenne présente la même allure que ce qui a été observé précédemment. Elle est légèrement plus élevée pour les débits les plus faibles, puis tend à se stabiliser pour les débits les plus élevés. De plus, plus le rapport de débits R est élévé, plus la saturation moyenne est faible pour un débit liquide donné. Ce comportement est semblable à ce qui est observé en réacteur industriel. En effet, plus la quantité de gaz dans l'injection est importante, plus la quantité de liquide dans la cellule diminue. Ces saturations moyennes sont ensuite utilisées pour calculer les vitesses interstitielles et les nombres de Weber liquide correspondants. La figure 3.24 présente la moyenne de la variance pour les différents rapports de débits en fonction du nombre de Weber liquide.

Quand le rapport de débits R augmente, les instabilités apparaissent pour des débits liquides plus faibles, ce qui est en accord avec les observations expérimentales de la littérature ([2,17,20,83]) ainsi que les prédictions théoriques ([12,33,74]). En effet,

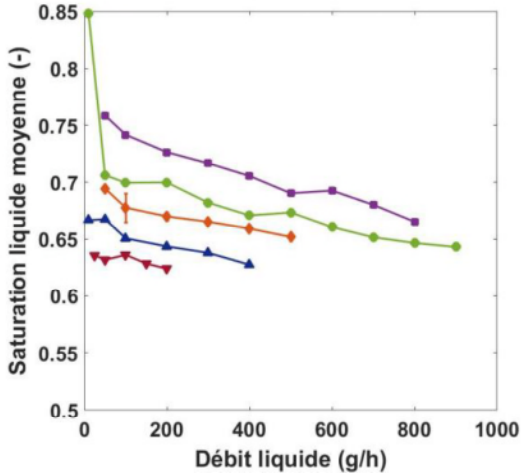

FIGURE 3.23: Moyenne de la saturation liquide en fonction du débit liquide : (■) R=2, (●) R=8, (♦) R=16, (▲) R=20, (▼) R=40

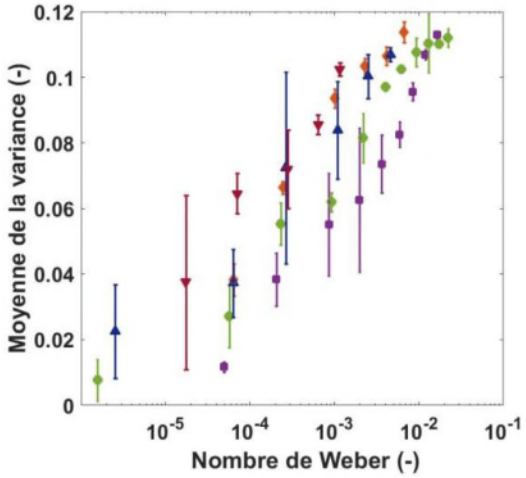

FIGURE 3.24: Moyenne de la variance en fonction du nombre de Weber liquide (■) R=2, (●) R=8, (♦) R=16, (▲) R=20, (▼) R=40

pour un débit liquide fixé, une augmentation du débit de gaz engendre une augmentation du cisaillement de la phase gazeuse sur la phase liquide, entrainant l'excès de liquide le long de la surface du solide. Le liquide s'accumule et bloque le passage du gaz, entrainant la formation d'instabilités [79]. A débit de liquide fixé, il faut donc un débit gazeux plus faible quand le rapport de débits augmente pour que les premières instabilités apparaissent.

On peut constater cependant que les différentes courbes ne se superposent pas quand elles sont tracées en fonction du nombre de Weber liquide. Quand le rapport de débits gaz/liquide est modifié, le nombre de Weber liquide ne suffit plus à décrire la transition entre le régime ruisselant et le régime pulsé. Il existe donc un nombre de Weber de transition We_{trans} pour chacun des rapports de débits étudiés, et on trace ce We_{trans} en fonction du rapport de débits R, tel que présenté par la figure 3.25.

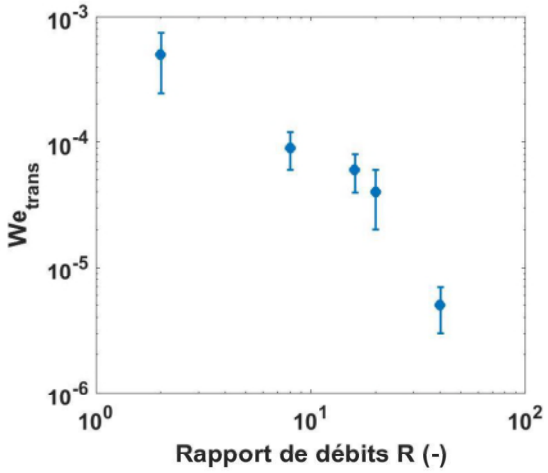

FIGURE 3.25: Evolution du nombre de Weber liquide de transition We_{trans} en fonction du rapport de débits R

Le nombre de Weber liquide de transition semble décroitre linéairement avec le rapport de débits, ce qui est un résultat étonnant.

3.5.3 Comparaison avec la littérature

En ayant plusieurs courbes de transition pour différents rapports de débits gaz/liquide, il est possible de comparer nos points de transitions avec ceux de la littérature. La véritable difficulté consiste à définir le point de transition. En effet il n'y a pas de consensus global sur la définition de cette transition, qui n'est pas un phénomène brusque mais plutôt étendu, et elle varie selon les auteurs.

Une des premières possibilités est de considérer le moment où les premières instabilités apparaissent, soit la perte de stabilité du régime ruisselant, comme le point de transition. Cette méthode est utilisée quand le lit est observé à l'oeil nu. Dans notre cas, cela correspond aux premiers points où la variance n'est plus nulle. La figure

3.26 présente la comparaison du point d'apparition des instabilités pour les différents rapports de débits avec les cartes expérimentales de transition (a)) et les modèles (b)).

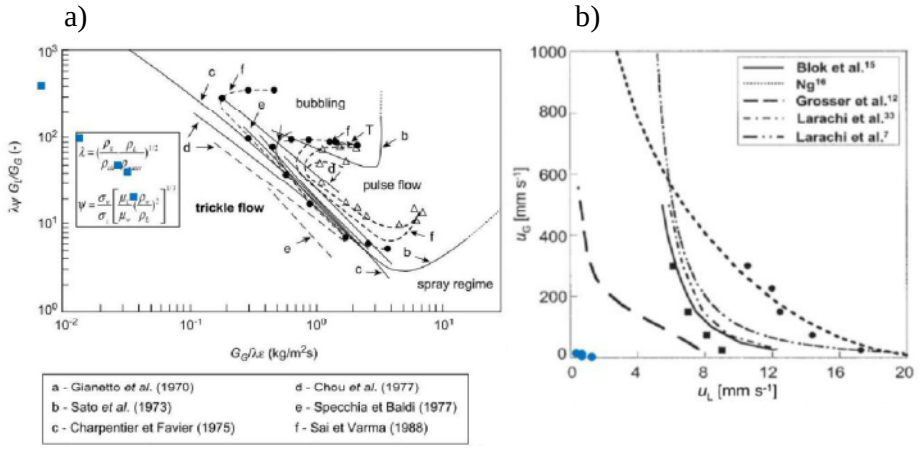

FIGURE 3.26: a) comparaison de l'apparition des instabilités avec des cartes de régimes expérimentales ([84]) ; b) comparaison de l'apparition des instabilités avec plusieurs modèles [2]

On peut constater que nos points expérimentaux sont très éloignés de ceux des cartes ou des modèles. En ce qui concerne les cartes de régimes, ce n'est pas très étonnant. Les transitions ont en effet été détectées à l'oeil à la paroi sur des réacteurs en trois dimensions de diamètres importants. La transition a alors été détectée quand l'ensemble du lit, et notamment les bords, ont manifestés des instabilités, ce qui intervient à un débit bien supérieur à l'apparition des premières instabilités. Pour ce qui est des modèles, on aurait pu s'attendre à ce que nos points expérimentaux collent avec le modèle de Grosser et al., qui prévoit la perte de stabilité du film liquide, et donc du régime ruisselant. Cependant, ce modèle ne prend pas en compte les hétérogénéités de vitesse dans les différents pores. En effet, la vitesse des deux phases varie d'un pore à l'autre, et les pores dans lesquels les instabilités se créent en premier sont ceux où les vitesses sont les plus élevées. L'approche de Grosser et al. [33] étant une approche macroscopique, les premières instabilités qui sont des phénomènes très locaux ne sont pas prédites, et interviennent bien avant la déstabilisation générale du film liquide à l'échelle macroscopique.

Urseanu et al. [105], ont proposé une approche différente. Ils ont suivi la déviation standard d'un signal acoustique dans une colonne remplie de billes de verre de 3 mm de diamètre. Ils tracent ensuite cet écart type en fonction de la vitesse superficielle du

liquide u_l. Cette vitesse est définie de la manière suivante :

$$u_{liq} = \frac{Q_{liq}}{el} = v_{liq}\epsilon \tag{3.13}$$

où Q_{liq} et v_{liq} sont respectivement le débit et la vitesse interstitielle du liquide, e, l et ϵ l'épaisseur, la longueur et la porosité de la cellule. La figure 3.27 b) présente les résultats de Urseanu et al. Tout comme nous, deux zones apparaissent : une zone à faible vitesse liquide où l'écart type est proche de 0, puis quand le débit augmente une zone où l'écart type augmente en raison de l'alternance gaz/liquide créée par les instabilités. L'écart relatif σ dans notre cas est défini comme il suit :

$$\sigma = \sqrt{Var} \tag{3.14}$$

On trace ensuite l'écart type σ en fonction de la vitesse superficielle liquide u_l, ce qui est présenté par la figure 3.27 a).

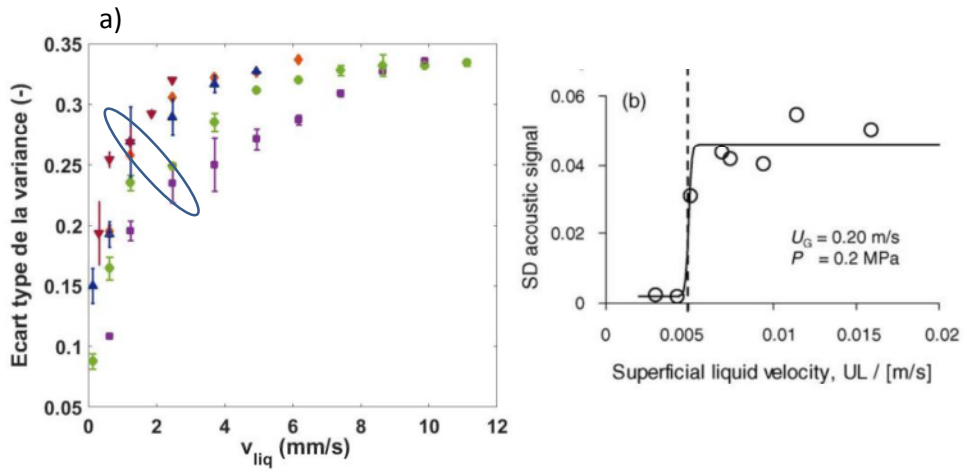

FIGURE 3.27: a) écart type de la variance en fonction de la vitesse superficielle du liquide pour différents rapports de débits R : (■) R=2, (●) R=8, (♦) R=16, (▲) R=20, (▼) R=40 ; b) écart type d'un signal acoustique en fonction de la vitesse superficielle liquide (Urseanu2005)

Nous avons essayé de définir une zone correspondant à celle que Urseanu et al. définissent comme le point de transition, à savoir le point correspondant à la fin de la partie transitoire et donc au début de la stabilisation. Cependant, n'ayant pas des profils aussi abrupts que ceux de Urseanu et al., cette définition est à considérer avec précautions. La zone entourée en bleu sur la figure 3.27 a) correspond aux points qui

ont été choisis. La figure 3.28 présente la comparaison de ces points avec les cartes de régimes et les modèles.

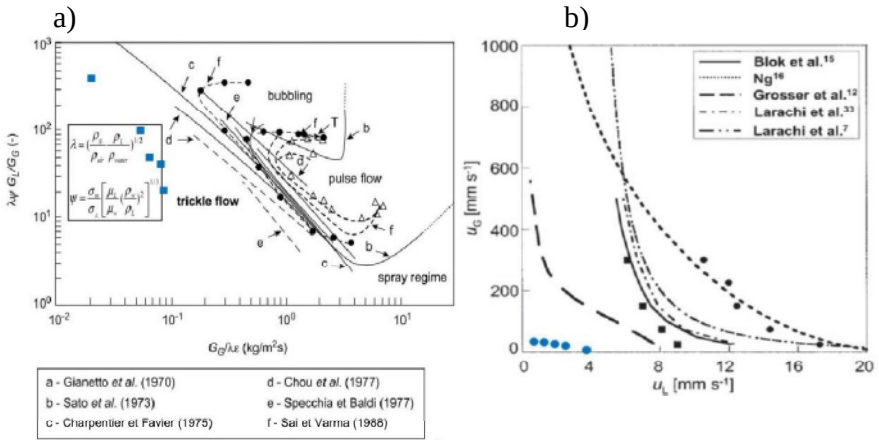

FIGURE 3.28: a) comparaison des points de transition sélectionnés avec la méthode d'Urseanu et al. avec des cartes de régimes expérimentales ([84]) ; b) comparaison des points de transition sélectionnés avec la méthode d'Urseanu et al. [105] avec plusieurs modèles [2]

Une fois de plus, les points expérimentaux sont éloignés des cartes de régimes et des modèles, bien qu'ils s'en soient rapprochés. Cependant la sélection des points par cette méthode, dans notre cas, est un peu hasardeuse.

Une dernière possibilité consiste à employer la méthode proposée par Anadon et al. [2]. Ils ont observés par une méthode d'IRM un écoulement diphasique d'eau et d'air dans une colonne de 5 cm de diamètre remplie de cylindres de 3 mm de diamètre et 3 mm de long. Comme nous, ils ont observés l'apparition d'instabilités locales, dont le nombre croit quand le débit augmente jusqu'à atteindre un nombre maximal N_{max}. La vitesse liquide superficielle à laquelle ce nombre N_{max} d'instabilités apparait est définie comme la transition. Dans notre cas, avec cette définition, la vitesse superficielle de transition correspond à celle pour laquelle le palier de la moyenne de la variance est atteint : toutes les zones qui peuvent se mettre en mouvement l'ont fait, et la moyenne de la variance n'augmente plus. En prenant cette définition de la transition, le rapport de débits de 40 ne peut être traité puisque le plateau n'a pas été atteint dans la gamme de débits qui nous est accessible. La figure 3.29 présente les points choisis pour les quatres rapports de débits restants et la figure 3.30 la comparaison de ces points avec les cartes de régimes et les modèles de la littérature.

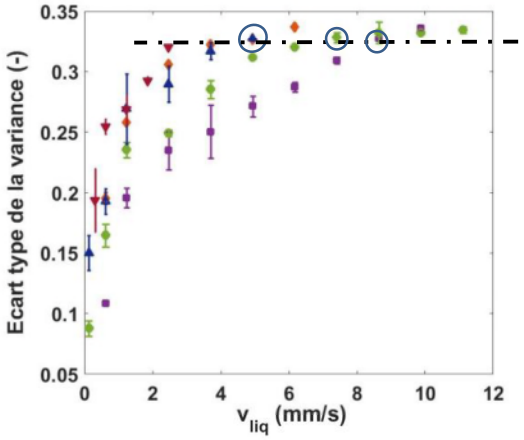

FIGURE 3.29: Points choisis pour la comparaison avec la méthode d'Anadon et al [2].

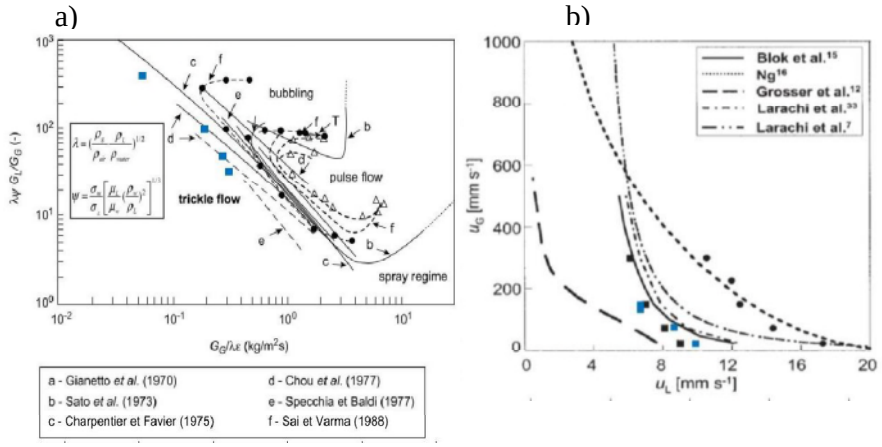

FIGURE 3.30: a) comparaison des points de transition sélectionnés avec la méthode d'Anadon et al. avec des cartes de régimes expérimentales ([84]) ; b) comparaison des points de transition sélectionnés avec la méthode d'Anadon et al. avec plusieurs modèles [2]

Les points expérimentaux se superposent avec les premières courbes expérimentales et également avec les modèles de Blok et al. [12] et Larachi et al. [55], mais également avec les points expérimentaux de Anadon et al. [2]. Ceci montre deux choses.

Dans un premier temps, ce qui est considéré par les modèles et cartes expérimentales de la littérature comme étant la transition entre le régime ruisselant et le régime pulsé correspond à une déstabilisation totale dans tout le lit, alors que les premières instabilités apparaissent localement bien plus tôt. De plus, en prenant comme défini-

tion de la transition celle de Anadon et al., les points de transition obtenus avec notre système modèle en deux dimensions sont les mêmes que ceux obtenus en réacteur réel. Notre système est donc représentatif des écoulements et des changements de régime observés en réacteurs industriels, en ayant l'avantage d'être transparent et de permettre une observation directe des écoulements.

3.5.4 Instabilités de Kelvin-Helmholtz

En régime inertiel, les instabilités de Kelvin-Helmholtz peuvent apparaitre à l'interface entre deux fluides séparés en strates se déplaçant à des vitesses différentes l'un par rapport à l'autre. A basse vitesse, l'interface entre les deux fluides est stabilisée par la gravité et la tension superficielle. A partir d'une différence de vitesse critique, l'interface entre les deux fluides se déstabilise et des ondes apparaissent, comme l'illustre la figure 3.31.

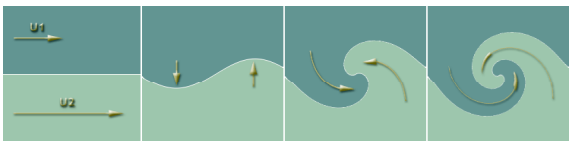

FIGURE 3.31: Mécanisme de déstabilisation de l'interface entre deux fluides dans le cas d'instabilités de Kelvin-Helmholtz

H. Bau a développé en 1982 la théorie des instabilités de Kelvin-Helmholtz en milieu poreux à partir de la loi de Darcy diphasique. Il a alors réalisé une analyse de stabilité linéaire de l'équation de conservation de la quantité de mouvement. Le critère de stabilité obtenu entre les fluides 1 et 2, de masses volumiques respectives $\rho 1$ et $\rho 2$, de viscosités $\mu 1$ et $\mu 2$, et de vitesses de Darcy U_1 et U_2 est le suivant :

$$\underbrace{\sigma k}_{\text{forces capillaires}} + \underbrace{\frac{g(\rho_1-\rho_2)cos\alpha}{k}}_{\text{forces gravitationnelles}} \geq \frac{\rho_1+\rho_2}{\epsilon^2}\frac{\mu_1 U_1+\mu_2 U_2}{\mu_1+\mu_2}\times\left(\underbrace{\frac{\mu_1 U_1+\mu_2 U_2}{\mu_1+\mu_2}}_{\text{forces visqueuses}} - \underbrace{\frac{\rho_1 U_1+\rho_2 U_2}{\rho_1+\rho_2}}_{\text{forces inertielles}}\right) \tag{3.15}$$

où σ est la tension superficielle entre les fluides, k le facteur d'onde, ϵ la porosité du milieu, g l'accélération de la pesanteur, α l'angle que forme l'interface entre les deux fluides avec l'horizontale.

Il apparait que la tension de surface et la gravité stabilisent l'interface. Pour qu'une onde instable se développe, il faut que le critère suivant soit validé :

$$\rho < \mu < 1 \tag{3.16}$$

avec

$$\rho = \frac{\rho_1}{\rho_2} \qquad et \qquad \mu = \frac{\mu_1}{\mu_2} \tag{3.17}$$

Cependant, ce critère de stabilité n'est valable que pour les écoulements de type Darcy. Or, quand le nombre de Reynolds est élevé, on observe une déviation de la loi de Darcy. Une étude similaire a été réalisée avec l'équation diphasique de Darcy-Forchheimer. Le critère de stabilité alors obtenu s'écrit :

$$\sigma k + \frac{g(\rho_1 - \rho_2)cos\alpha}{k} \geq A \times \frac{\mu_1 U_1 + \mu_2 U_2 + b(\rho_1 U_1^2 + \rho_2 U_2^2)}{\mu_1 + \mu_2 + b(\rho_1 U_1 + \rho_2 U_2)} - \frac{\rho_1 U_1 + \rho_2 U_2}{\rho_1 + \rho_2} \tag{3.18}$$

avec

$$A = \frac{\rho_1 + \rho_2}{\epsilon^2} \frac{\mu_1 U_1 + \mu_2 U_2 + b(\rho_1 U_1^2 + \rho_2 U_2^2)}{\mu_1 + \mu_2 + b(\rho_1 U_1 + \rho_2 U_2)} \tag{3.19}$$

et où b le paramètre de Forchheimer, tel que :

$$b = \frac{0,012 d_p}{1 - \epsilon} \tag{3.20}$$

avec d_p est le diamètre des particules.

Pour des nombres de Reynolds élevés, l'impact des forces visqueuses peut être négligé. On obtient alors une forme simplifié du critère de stabilité :

$$\sigma k + \frac{g(\rho_1 - \rho_2)cos\alpha}{k} \geq \frac{\rho_1 \rho_2 (\rho_1 U_1^2 + \rho_2 U_2^2)(U_1 - U_2)^2}{\epsilon^2 (\rho_1 U_1 + \rho_2 U_2)^2} \tag{3.21}$$

Les instabilités de Kelvin-Helmholtz pourraient expliquer la déstabilisation du régime ruisselant dans notre cellule. En effet, en régime ruisselant, tout se passe comme si le gaz et le liquide s'écoulaient l'un à coté de l'autre, avec des vitesses différentes, conditions nécessaires à l'apparition des instabilités de Kelvin-Helmholtz. De plus, ce type d'instabilité est d'origine inertielle, et il a été montré dans les paragraphes précédant que les premières instabilités interviennent pour des nombres de Reynolds supérieurs à 1.

Pour comprendre la description des phénomènes mis en jeu par le modèle, on s'intéresse à l'évolution de la vitesse de gaz de transition pour une vitesse liquide fixée. Cette étude est réalisée pour trois viscosités du liquide différentes, à savoir une viscosité de 1.10^{-3} Pa.s, une de 5.10^{-3} Pa.s, et une de 1.10^{-2} Pa.s. On trace ensuite le nombre de Weber gazeux associé à cette vitesse de gaz de transition We_g en fonction du nombre de Weber liquide We_{liq} pour les trois viscosités étudiées μ.

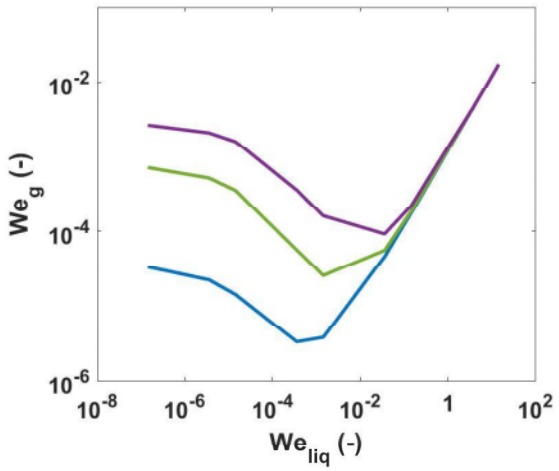

FIGURE 3.32: Nombre de Weber gazeux associé à la vitesse de gaz de transition We_g en fonction du nombre de Weber liquide We_liq pour les trois viscosités : (_) μ=1.10^{-3} Pa.s, (_) : μ=5.10^{-3} Pa.s, (_) μ=1.10^{-2} Pa.s

On observe deux branches sur ces courbes. Une branche inertielle qui ne dépend pas de la viscosité et pour laquelle l'expression 3.21 peut être utilisée. On trouve alors des vitesses de liquide et de gaz du même ordre de grandeur. La seconde branche correspond à des nombres de Weber liquide pour lesquels la viscosité ne peut être négligée.

Pour mieux visualiser nos points de transition dans ce diagramme, la figure 3.32 est modifiée. On trace alors le nombre de Weber du liquide à la transition We_{trans} en fonction du rapport des débits R, comme ce qui a été fait à la figure 3.25. Les points de transitions identifiés sur cette figure sont superposés aux courbes issues de l'expression de H.Bau, comme le montre la figure 3.33.

Nos points de transitions conïncident avec la courbe de la viscosité à 1.10^{-3} Pa.s, ce qui était attendu puisque le liquide étudié était de l'eau. On remarque également qu'ils sont situés dans une gamme de nombre de Weber liquide pour lesquels la vis-

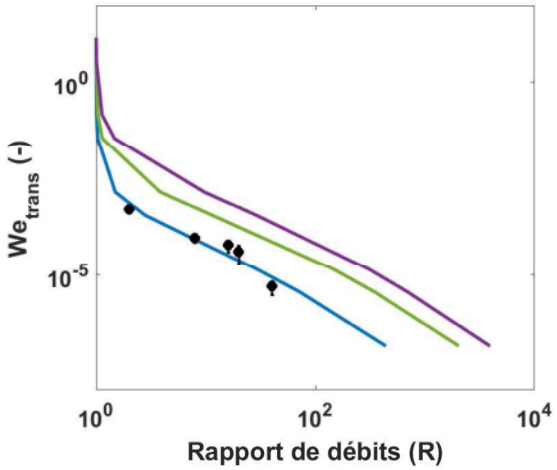

FIGURE 3.33: Nombre de Weber liquide à la transition We_{trans} en fonction du rapport de débits R pour trois viscosités : (•) points expérimentaux, (_) μ=1.10^{-3} Pa.s, (_) : μ=5.10^{-3} Pa.s, (_) μ=1.10^{-2} Pa.s

cosité n'est pas négligeable. Cette constatation illustre la complexité des phénomènes mis en jeu, puisque les instabilités auraient une origine inertielle en régime visqueux. Pour approfondir cette analyse, il faut donc chercher du coté des instabilités de Kelvin-Helmholtz visqueuses [1, 3, 7, 8, 65, 77, 112].

On reprend alors l'équation du critère de stabilité 3.18 dans le cas d'un écoulement de type Darcy-Fochheimer en prenant en compte la viscosité.

Le critère d'apparition des ondes instables 3.16 est satisfait, puisqu'on a :

$$\rho = 1,2.10^{-3} \qquad et \qquad \mu = 1,8.10^{-2} \tag{3.22}$$

Dans notre cas, la gravité peut être négligée, on a donc :

$$\frac{g(\rho_1 - \rho_2)cos\alpha}{k} = 0 \tag{3.23}$$

En divisant alors les termes visquo-inertiels restant par le terme de forces capillaires σk, on crée un pseudo nombre de Weber, appelé We_{KHi} tel que :

$$We_{KHi} = \frac{A \times \left(\frac{\mu_1 U_1 + \mu_2 U_2 + b(\rho_1 U_1^2 + \rho_2 U_2^2)}{\mu_1 + \mu_2 + b(\rho_1 U_1 + \rho_2 U_2)} - \frac{\rho_1 U_1 + \rho_2 U_2}{\rho_1 + \rho_2}\right)}{\sigma k} \tag{3.24}$$

Les instabilités de Kelvin-Helmholtz devraient apparaitre pour des We_{KHi} su-

périeurs à 1. La moyenne de la variance est tracée en fonction de We_{KHi} pour les différents fluides étudiés précédemment, comme présenté dans la figure de gauche de la figure 3.34.

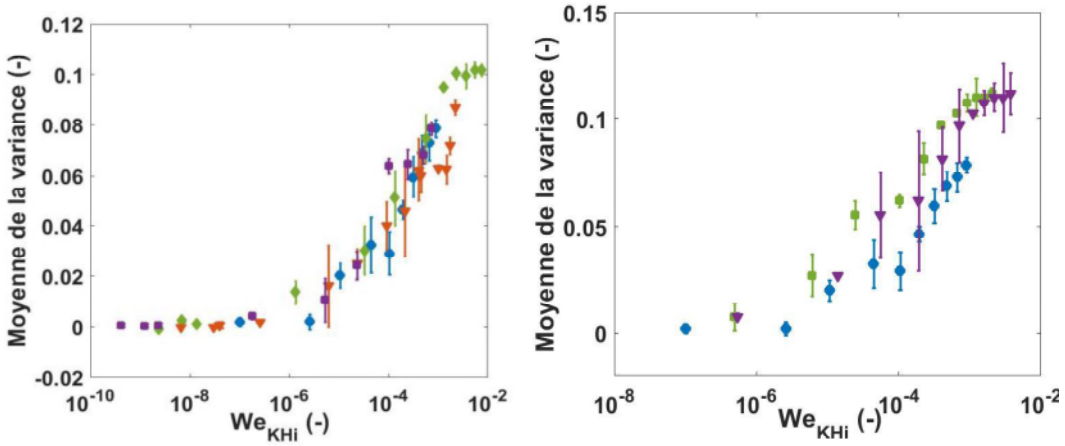

FIGURE 3.34: A gauche : moyenne de la variance en fonction du nombre de Weber modifié pour différents liquides : (●) eau, (♦) dodécane, (■) glycérol à 40%, (▼) iodure de potassium à 50% ; à droite : moyenne de la variance en fonction du nombre de Weber modifié pour les trois cellules : (●) cellule 1, (■) cellule 2, (▼) cellule 3

On constate alors que les points des différentes courbes se superposent, et qu'il existe un We_{KHi} critique à partir duquel les instabilités apparaissent. Cependant, la valeur de ce pseudo Weber de transition ne vaut pas 1 mais plutôt 10^{-5}. On trace également la moyenne de la variance en fonction de We_{KHi} pour un écoulement eau/air réalisé cette fois-ci dans les trois cellules étudiées, comme la montre la figure de droite de la figure 3.34. Une fois de plus, la moyenne de la variance n'est plus nulle pour des valeurs de We_{KHi} proche de 10^{-5}. Les courbes des différentes cellules ne se superposent pas, ce qui n'est pas étonnant. L'évolution de la moyenne de la variance dépend de la géométrie du milieu considéré, il n'est donc pas possible de comparer les moyennes de la variance de différents dispositifs entre eux. La géométrie des cellules étant tout de même proche, on peut constater que les évolutions de la moyenne de la variance pour les différentes cellules ne sont pas très éloignées. Le même travail est réalisé pour les différents rapports de débits gaz/liquide étudiés précédemment, comme le montre la figure 3.35.

Les courbes des différents rapports de débits se superposent, ce qui n'est pas le cas

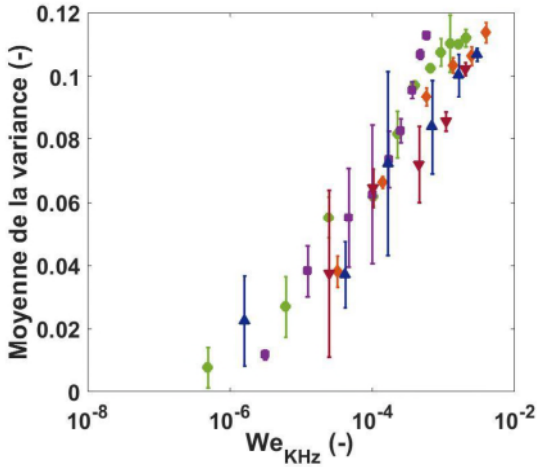

FIGURE 3.35: Moyenne de la variance en fonction du nombre de Weber liquide (■) R=2, (●) R=8, (♦) R=16, (▲) R=20, (▼) R=40

quand elles sont tracées en fonction du nombre de Weber de la phase liquide. L'apparition des instabilités se fait une fois de plus pour un We_{KHi} autour de 10^{-5}. Les réserves sur cette valeur sont les mêmes que précédemment. Cependant, que ce nombre de Weber modifié permette de rassembler toutes nos données, que ce soit pour différentes tailles de billes, différents liquides ou différents rapports de débits est intrigant. La piste des instabilités de Kelvin-Helmholtz comme mécanisme de déstabilisation du régime ruisselant mérite d'être creusée afin d'être totalement validée.

Plusieurs explications peuvent être avancées pour expliquer le décalage observé. Dans un premier temps, le critère de stabilité trouvé par H.Bau est valable pour un milieu poreux modèle et donc parfaitement homogène, ce qui n'est pas le cas ici. Il est difficile de prédire le sens d'évolution de ce critère dans le cas d'un milieu poreux réel. Ensuite, nous avons constaté que We_{KHi} est très sensible à la vitesse, et qu'une augmentation de cette dernière d'un facteur 5 augmente We_{KHi} d'un facteur 200. Or, dans ce cas, c'est la vitesse réelle dans les zones où se forment les instabilités, soient les pores ou les constrictions de plus petite taille qui compte, et cette vitesse est invariablement supérieure à la vitesse moyenne que nous avons utilisé pour notre calcul. On pourrait par exemple utiliser une méthode de PIV (Particle Image Velocimetry) pour mesurer les vitesses locales dans les zones d'intérêt, ou alors réaliser une tomographie du milieu poreux pour connaitre la taille des plus petits orifices et recalculer la vitesse des fluides. De plus, le facteur d'onde k est mal défini et a un impact direct

sur la valeur de We_{KHi}. Pour mieux le définir, il faudrait observer la déformation du film liquide, ce qui n'est pas possible avec notre montage à l'heure actuelle.

3.6 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que lorsqu'un écoulement gaz/liquide était mis en place dans la cellule, deux régimes pouvaient être observé. A faible débit, vu du dessus, il se semble pas y avoir d'écoulement, les interfaces gaz/liquides sont fixes. Quand le débit augmente, des instabilités apparaissent, entrainant une alternance locale de gaz et de liquide. En suivant la moyenne de la variance de la saturation, il est possible de distinguer les deux régimes entre eux : quand la moyenne de la variance est proche de 0, il n'y a pas d'instabilité, le régime peut être qualifié de ruisselant. A l'inverse quand la moyenne de la variance est supérieure à 0, des instabilités sont apparues. Le régime obtenu est un régime pulsé.

Grâce au traitement d'images mis en place, et notamment la binarisation, il est possible d'estimer la saturation moyenne dans la cellule. Les valeurs de saturation moyennes obtenues ont été comparées à celles obtenues par une autre méthode, à savoir l'injection d'un traceur coloré. Les résultats sont comparables. Cependant, en raison de limitations techniques, seulement trois débits ont pu être étudiés, rendant les résultats un peu moins solides que ce qui aurait pu être espéré.

Plusieurs liquides aux propriétés physico-chimiques différentes ont ensuite été étudiés. Les courbes de la moyenne de la variance ont été tracées en fonction de trois nombres sans dimensions, à savoir le nombre capillaire, le nombre de Reynolds et le nombre de Weber. Il en ressort que les moyennes de la variance des différents liquide se superposent quand elles sont tracées en fonction du nombre de Weber de la phase liquide. Le nombre de Weber critique à partir duquel la transition se fait est de l'ordre de 10^{-4}. Ceci tend à confirmer une proposition faite dans la littérature, à savoir que la perte de stabilité du régime ruisselant serait due à la prédominance des forces inertielles comparées aux forces de tension de surface stabilisantes localisées à l'interface gaz-liquide. Cette hypothèse n'avait, à notre connaissance, jamais été confirmée expérimentalement. De plus, toujours en s'intéressant à l'évolution la moyenne de la variance en fonction du nombre de Weber liquide, mais cette fois-ci pour différentes cellules avec deux tailles de billes différentes, l'apparition des instabilités se fait pour un nombre Weber critique du même ordre de grandeur, ce qui renforce la conclusion

précédente.

Plusieurs rapports de débits gaz/liquide ont ensuite été étudiés. Les moyennes de la variance des différents rapports de débits tracées en fonction du nombre de Werber liquide ne se superposent plus, ce qui montre que le nombre de Weber liquide ne suffit pas à caractériser la transition quand le rapport de débits varie. Lorsque le nombre de Weber liquide de transition est tracé en fonction du rapport de débit, une dépendance linéaire semble apparaitre, ce qui est étonnant.

De plus, ces différentes études nous ont permis de comparer nos points de transition avec ceux de la littérature. La véritable difficulté consiste à définir cette transition car il n'existe pas de consensus global sur sa définition, d'autant qu'il ne s'agit pas d'un phénomène soudain mais plutôt progressif. C'est en prenant la définition proposée par Anadon et al. que nos résultats expérimentaux correspondent le mieux avec ceux des cartes de régimes et modèles disponibles dans la littérature. On en déduit que ce qui doit être considéré comme le point de transition est le moment où l'ensemble du lit est le théâtre d'instabilités. De plus, nos points expérimentaux coïncident avec ceux obtenus en réacteurs réels, donc en trois dimensions. Cela montre que les écoulements observés dans notre cellule sont représentatifs de ceux observés dans un réacteur triphasique industriel. L'avantage de notre cellule est d'être transparente, rendant ainsi l'étude des phénomènes hydrodynamiques plus aisée.

La déstabilisation du régime ruisselant pourrait être due aux instabilités de Kelvin-Helmholtz. De plus, il est généralement admis dans la littérature que la déstabilisation du régime ruisselant est du aux forces inertielles, ce qui est le cas pour les instabilité de Kelvin-Helmholtz. Cependant, cela reste à ce jour une hypothèse et plusieurs points doivent être vérifiés avant de la valider ou de l'écarter définitivement, comme la définition du facteur d'onde k ou la mesure des vitesses réelles localement. Il semble également que, pour les nombres de Weber liquide pour lesquels les premières instabilités apparaissent, la rôle de la viscosité ne soit pas négligeable. Une étude plus approfondie, avec des systèmes balayant une plage de viscosité plus importante, devrait permettre une description physique de la transition plus précise.

CHAPITRE 4

Etude locale d'un écoulement gaz/liquide

Il existe une transition de régime entre le régime ruisselant stationnaire et le régime pulsé instationnaire. Cette transition a été identifiée par l'analyse des fluctuations globales dans le lit à l'aide d'un critère qui est la moyenne de la variance. L'apparition des instabilités se produit pour un nombre de Weber qui dépend du rapport de débit. On observe alors une augmentation progressive de la variance qui s'étale sur une décade avant d'atteindre un plateau. On souhaite dans cette partie décrire plus localement ce changement de régime. Nous nous attacherons notamment à décrire pourquoi c'est un phénomène étendu ainsi que caractériser les fréquences, les échelles de tailles ou encore les hétérogénéités des différents phénomènes mis en jeu.

4.1 Caractérisation des instabilités

4.1.1 Étude de la variance

On sait que l'apparition du régime pulsé est du à l'apparition d'instabilités dans le milieu. Afin de caractériser localement ces instabilités, on s'intéresse non plus à la moyenne de la variance sur la cellule mais à la variance locale, c'est à dire pixel par pixel. Afin de déterminer cette variance, nous avons effectué un traitement d'image (voir chapitre 2) qui permet de déterminer à une échelle dont la taille caractéristique est celle de quelques pores si la zone est remplie d'eau ou d'air. La variance locale correspond à la variance temporelle de la saturation locale, déterminée sur les images binarisées. Cette dernière fluctue entre 1 et 0, selon que le pixel concerné contient du liquide ou du gaz. Il est alors possible de cartographier la variance de la zone étudiée. La figure 4.1 présente plusieurs cartes de variance pour des débits totaux croissants.

On peut constater qu'à bas débit, l'ensemble de la cellule possède une variance nulle. Ensuite, quand le débit total augmente légèrement, des zones de variance non nulles apparaissent. Ces zones correspondent à l'apparition des premières instabilités. Plus le débit est alors augmenté, plus le nombre de zones instables augmente, jusqu'à être réparties dans l'ensemble de la cellule.

Ces informations permettent d'interpréter ce qui a été observé dans le chapitre précédent, à savoir qu'à bas débit la moyenne de la variance est nulle et quand le débit augmente la moyenne de la variance augmente. La figure 4.1 montre en effet que la variance n'augmente pas uniformément. Au contraire, dès l'apparition des premiers signaux instationnaires, elle est déjà à sa valeur maximale dans quelques zones du

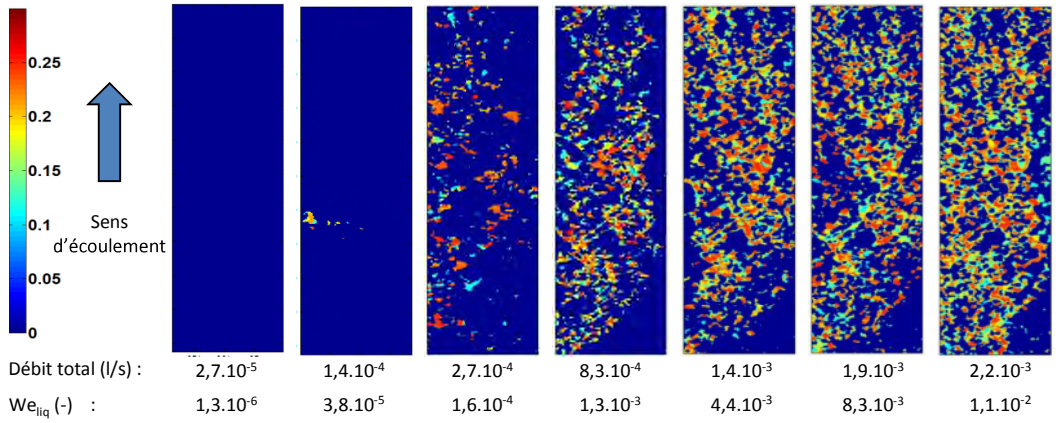

FIGURE 4.1: Cartes de variance pour différents débits totaux pour un écoulement d'eau et d'air pour un rapport de débits de 8 dans la cellule 1

lit. Ainsi l'augmentation progressive de la moyenne de la variance discutée au chapitre précédent correspond à une augmentation progressive de la fraction du lit qui présente un écoulement instable. Comme on peut le voir sur la figure 4.1, les zones instables sont distribuées de façon hétérogène dans la cellule. Cette hétérogénéité spatiale est probablement due à l'hétérogénéité du milieu poreux constituant la cellule. On constate également que les zones instables ne percolent pas nécessairement, surtout pour les débits intermédiaires. Ce résultat à première vue surprenant indique que les phénomènes instationnaires observés ne sont pas toujours convectés par l'écoulement. Nous reviendrons par la suite sur cette observation.

Il est possible à partir de ces cartes de variance de calculer la fraction du lit qui présente une saturation instationnaire S_{instab}/S_{tot} qui correspond au rapport entre la surface des zones occupées par les instabilités S_{instab} et la surface totale étudiée S_{tot}. Les zones occupées par les instabilités sont définies comme les zones pour lesquelles la variance est strictement supérieure à 0. On peut alors tracer l'évolution du rapport S_{instab}/S_{tot} en fonction du débit total, comme le présente la figure 4.2.

Les barres d'erreur correspondent à une étude de répétabilité réalisée sur 3 expériences. A bas débit le rapport S_{instab}/S_{tot} est quasiment nul, puis il augmente avec le débit total jusqu'à sembler tendre vers une stabilisation. A haut débit, seulement 45% de la surface est le lieu d'instabilités.

Ce comportement rappelle celui observé pour la moyenne de la variance. Pour s'en convaincre, la moyenne de la variance et le rapport S_{instab}/S_{tot} issus de la même

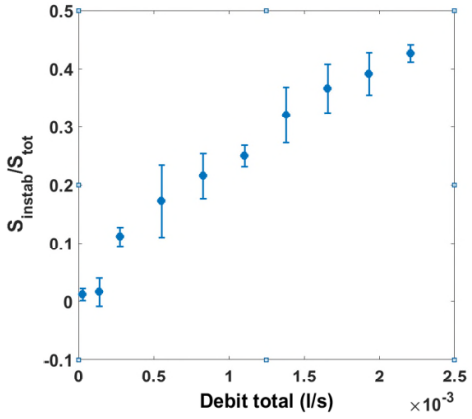

FIGURE 4.2: Évolution de la surface occupée par les instabilités en fonction du débit total pour un écoulement d'eau et d'air pour un rapport de débits de 8 dans la cellule 1

expérience sont tracés sur le même graphique, comme le montre la figure de gauche de la figure 4.3.

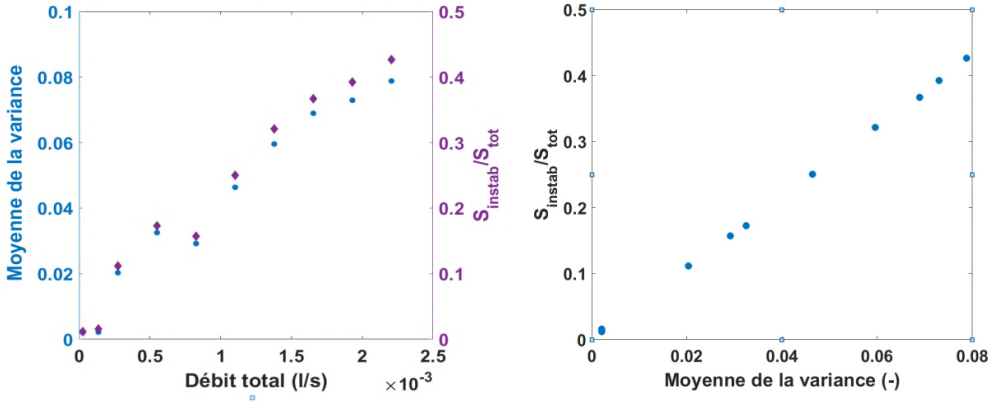

FIGURE 4.3: A gauche : moyenne de la variance et rapport S_{instab}/S_{tot} en fonction du débit total ; à droite ; rapport S_{instab}/S_{tot} en fonction de la moyenne de la variance pour un écoulement d'eau et d'air avec un rapport de débits gaz/liquide de 8 dans la cellule 1

La correspondance entre les deux mesures est flagrante. Pour aller plus loin, on trace l'évolution de S_{instab}/S_{tot} en fonction de la moyenne de la variance associée, comme présenté par la figure de droite de la figure 4.3.

Le rapport S_{instab}/S_{tot} varie linéairement avec la moyenne de la variance. Ceci signifie que l'augmentation de la moyenne de la variance n'est pas due à une augmentation locale de la variance, mais uniquement à l'augmentation du nombre de zones de

variance non nulle.

Le fraction du lit qui présente une saturation instationnaire S_{instab}/S_{tot} peut également être tracée pour les différents rapport de débits air/eau R qui ont été étudiés dans le chapitre précédent, comme le montre la figure 4.4 :

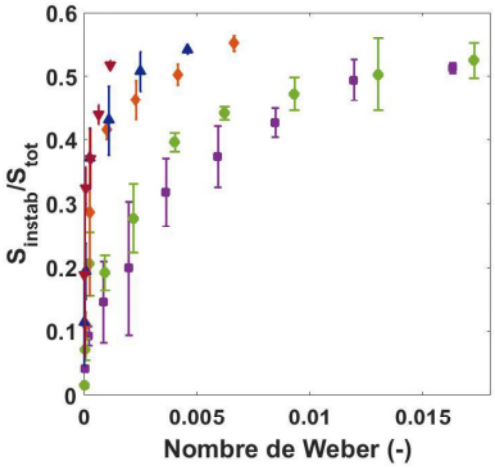

FIGURE 4.4: Évolution de la surface occupée par les instabilités en fonction du débit total pour un écoulement d'eau et d'air avec différents rapports de débits dans la cellule 2 : (■) R=2, (●) R=8, (♦) R=16, (▲) R=20, (▼) R=40

Ces écoulements ont été étudiés dans une cellule différente. La surface maximale occupée par les instabilités pour le rapport de débit de 8 est de l'ordre de 0,53 pour l'écoulement dans la cellule 2 quand il est de 0,45 dans la cellule 1. Cela signifie que la surface maximale utilisée par les instabilités dépend du milieu considéré. De plus, on constate que pour une même cellule, la surface maximale occupée par les instabilités augmente quand le rapport de débit augmente, passant à 0,56 pour un rapport de débits de 16 par exemple.

Anadon et al [2] ont établi que le début de la transition entre le régime ruisselant et le régime pulsé est dû à l'apparition d'instabilités locales dans le lit. Ces instabilités locales apparaissent et disparaissent dans le lit en fonction du temps. Certaines zones du lit ont une haute probabilité de devenir des zones d'instabilités alors que d'autres régions restent stables au cours du temps. Ceci suggère que la structure du lit détermine la localisation des zones d'instabilités. Quand le débit augmente, le nombre d'instabilités augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale, qui dépend du lit considéré.

Ces observations correspondent à ce que nous observons. Nous observons bien

l'apparition d'instabilités locales, représentées par les zones de variance non nulle sur les cartes de variance. Les zones à haute probabilité d'instabilités peuvent être ainsi identifiées, de même que les zones qui restent systématiquement stables. A la différence que, dans notre cas, le système étudié est quasiment bi-dimensionnel. L'apparition et la répartition des instabilités mises en évidence par Anadon et al. correspondent bien à ce que nous observons, prouvant ainsi que les écoulements observés dans notre cellule sont bien représentatifs de ce qui est observé en 3D.

4.1.2 Étude de la saturation moyenne

Pour approfondir la caractérisation des écoulements, on s'intéresse à la saturation moyenne locale. Pour cela, la moyenne temporelle de la saturation locale est calculée pour chaque pixel. Il est ensuite possible de tracer des cartes de saturations moyennes pour des débits croissants, comme le montre la figure 4.5

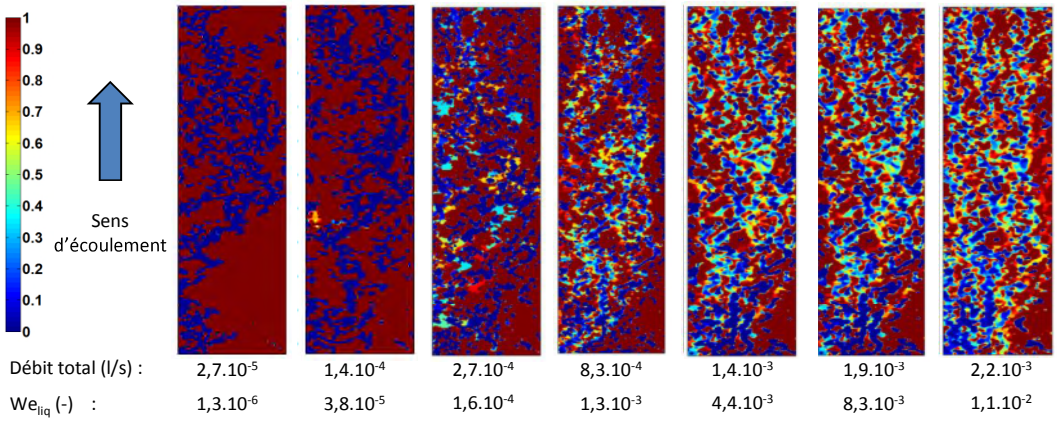

FIGURE 4.5: Carte de la saturation moyenne pour différents débits totaux pour un écoulement d'eau et d'air pour un rapport de débits de 8 dans la cellule 1

Pour les débits les plus faibles, la moyenne temporelle de la saturation vaut soit 1 si le pixel contient du liquide, soit 0 si le pixel contient du gaz. On peut constater qu'il existe un chemin continu de gaz entre l'entrée et la sortie, le gaz percole bien le milieu. La répartition des phases ressemble aux figures d'invasion observées dans des régimes de digitation capillaire (voir chap 1) [11, 57]. La nombre capillaire est ici de l'ordre de 10^{-5}, ce qui est cohérent avec ce phénomène [11, 57]. Le milieu étant préférentiellement mouillable à l'eau, on en déduit que le gaz occupe vraisemblablement les pores de plus grande taille, le liquide ceux de plus petite taille.

Par construction, les zones pour lesquelles la moyenne de la saturation est différente de 0 et 1 correspondent aux zones d'alternance de gaz et de liquide, donc aux zones instables, c'est à dire aux zones pour lesquelles la variance est supérieure à 0. On peut alors remarquer que les zones instables pour les débits les plus faibles semblent apparaitre au bord des zones de fortes porosité dans lesquelles circule le gaz.

L'autre information apportée par ces cartes de saturation moyenne est la composition des zones stables. Nous avons pour cela déterminé les surfaces stables occupées respectivement par le gaz et le liquide, notées respectivement S^{air}_{stable} et S^{eau}_{stable} On s'intéresse à l'évolution du rapport de ces surfaces stables $S^{air}_{stable}/S^{eau}_{stable}$, défini de la manière suivante :

$$\frac{S^{air}_{stable}}{S^{eau}_{stable}} = \frac{S(s=0)}{S(s=1)} \tag{4.1}$$

On trace le rapport $S^{air}_{stable}/S^{eau}_{stable}$ en fonction du débit total, comme le présente la figure de gauche de la figure 4.6.

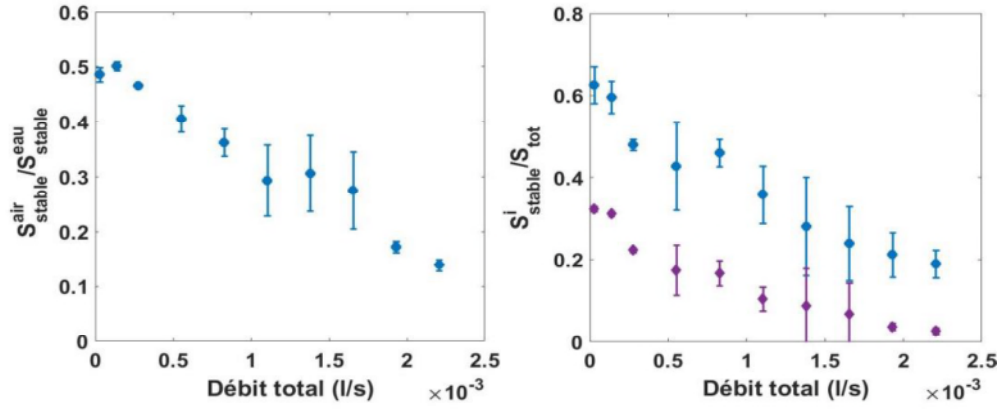

FIGURE 4.6: A gauche : évolution du rapport $S^{air}_{stable}/S^{eau}_{stable}$ en fonction du débit total ; à droite : évolution du rapport S^{i}_{stable}/S_{tot} en fonction du débit total, (•) i=eau, (⧫) i=air pour un écoulement d'eau et d'air pour un rapport de débits de 8 dans la cellule 1

On constate alors qu'à bas débit, les zones stables liquide sont environ deux fois plus étendues que les zones stables gaz. Quand le débit augmente, le rapport $S^{air}_{stable}/S^{eau}_{stable}$ diminue. A haut débit, les zones stables sont majoritairement des zones liquides. Pour affiner cette analyse, on s'intéresse aux rapports de la surface stable occupée par la phase i sur la surface totale S^{i}_{stable}/S_{tot} définis de la manière suivante :

$$\frac{S^{air}_{stable}}{S_{tot}} = \frac{S(s=0)}{S_{tot}}, \frac{S^{eau}_{stable}}{S_{tot}} = \frac{S(s=1)}{S_{tot}} \tag{4.2}$$

La figure de droite de la figure 4.6 présente l'évolution du rapport défini précédemment pour l'eau et l'air en fonction du débit total. On constate que si ce rapport diminue en fonction du débit pour chacune des phases, il tend vers zéro pour la phase gazeuse puisqu'il reste seulement 2 à 3 % de zones gaz stables à haut débit. A haut débit, l'ensemble du gaz contenu dans la cellule est dans une zone instationnaire, ce qui sous-entend que le transport du gaz ne s'effectue plus par des chemins continus mais est associé à des mouvements d'interface gaz/liquide.

4.1.3 Conclusion

L'apparition des instabilités est un phénomène distribué de manière hétérogène dans le milieu. Quand le débit total est augmenté, le nombre de zones instables augmentent, se répartissant dans l'ensemble de la cellule. L'augmentation de la moyenne de la variance de la saturation avec le débit total observée dans le chapitre précédent n'est pas du à une augmentation locale de la variance mais à une augmentation du nombre de zones instables. A haut débit, les instabilités occupent entre 45% et 55% de la cellule, selon la cellule considérée. Les zones qui restent stables peuvent être des zones gaz ou des zones liquide. Cependant, plus le débit total est augmenté plus le nombre de zones stables contenant du gaz diminue. Les zones stables sont alors très majoritairement des zones liquides et les zones stables gaz correspondent à seulement 2% de la cellule. Cela signifie que le gaz est totalement dispersé alors qu'il existe un chemin continu de liquide. On peut donc penser que le gaz se déplace exclusivement sous forme de bulles.

4.2 Morphologie des phases

Le gaz étant totalement dispersé dans la phase liquide, on va chercher dans cette partie à décrire la morphologie des phases, et plus particulièrement de la phase gazeuse. L'avantage de la binarisation est qu'elle permet d'avoir facilement accès au périmètre des bulles, à leur aire ou encore à leur nombre. La figure 4.7 montre un exemple de la forme des bulles présentent dans le réacteur.

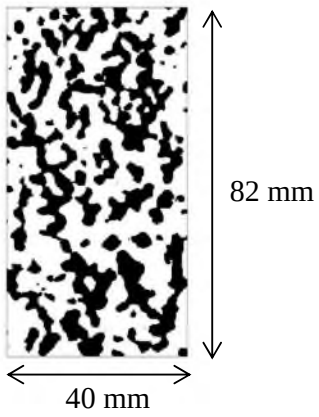

FIGURE 4.7: Exemple de morphologie des bulles pour un écoulement d'eau et d'air pour un rapport de débits de 8 dans la cellule 1 à un débit total de 6,2.10^{-3} l/s

4.2.1 Surface d'échange

Le périmètre des bulles correspond à la longueur de l'interface entre le gaz et le liquide sur une image, le périmètre moyen à la moyenne temporelle de ce dernier. Pour pouvoir comparer les différentes expériences entres elle, il a été vu dans le chapitre précédent qu'il faut s'intéresser au nombre de Weber du liquide. La définition de ce nombre adimensionné est rappelée par l'équation 4.5.

$$We = \frac{\rho_{liq} v_{liq}^2 d_p}{\sigma_{liq}} \tag{4.3}$$

où v_{liq} est la vitesse interstitielle du liquide, ρ_{liq} sa masse volumique, σ_{liq} sa tension superficielle et d_p le diamètre des billes de verre.

La vitesse interstitielle du liquide v_{liq} est définie de la manière :

$$v_{liq} = \frac{Q_{liq}}{el\epsilon s} \tag{4.4}$$

où Q_{liq} est le débit de la phase liquide dans la cellule, s sa saturation, et l, e, et ϵ la largeur, l'épaisseur, et la porosité de la cellule.

On trace donc le périmètre moyen en fonction du nombre Weber liquide défini par l'équation 4.5 pour les deux expériences étudiées dans le chapitre précédent, à savoir pour des écoulements d'air et différents liquides à rapport de débits gaz/liquide R fixé, et pour des écoulements d'eau et d'air à différents rapports de débits R.

On peut constater que le périmètre moyen augmente quand le nombre de Weber

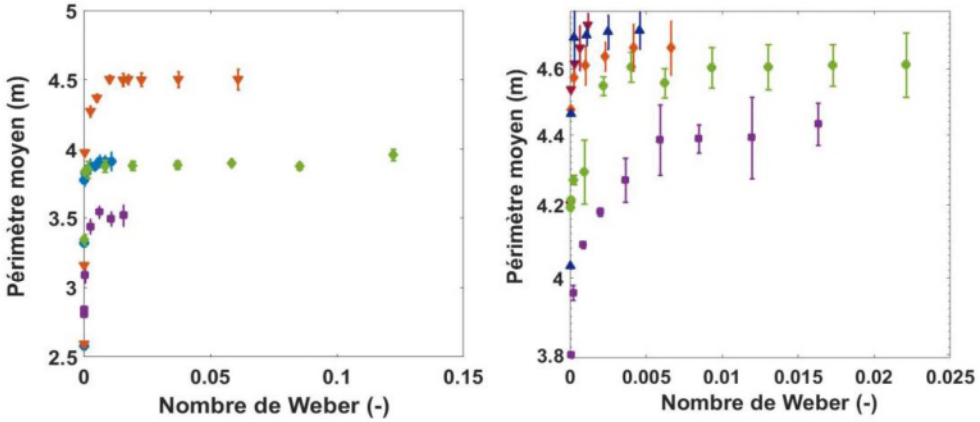

FIGURE 4.8: Évolution du périmètre moyen en fonction du nombre de Weber liquide ; à droite : pour différents liquides à rapport de débits fixé à 8 dans la cellule 1, (●) eau, (◆) dodécane, (■) glycérol à 40%, (▼) iodure de potassium à 50% ; à gauche : pour un écoulement d'eau et d'air à plusieurs rapports de débits R dans la cellule 2 : (■) R=2, (●) R=8, (◆) R=16, (▲) R=20, (▼) R=40

liquide augmente, jusqu'à atteindre rapidement un plateau. Il est intéressant de noter que le plateau du périmètre est atteint pour des nombres de Weber inférieurs à ceux pour lesquels le plateau de variance est atteint.

Le périmètre est une information importante dans le cas d'un écoulement diphasique puisqu'il correspond à l'aire interfaciale entre le gaz et le liquide. Cette donnée est nécessaire lorsqu'on souhaite s'intéresser aux transferts entre les phases, mais est souvent difficile à déterminer expérimentalement. La binarisation et le fait que le système soit quasi-2D permettent d'accéder facilement à sa valeur, ce qui est un avantage non négligeable. De plus, travailler à des nombres de Weber liquide élevés, soient des débits élevés, permet de maximiser l'aire interfaciale. Cette dernière dépend des propriétés du liquide considéré et du rapport de débits gaz/liquide. L'iodure de potassium à 50% a un périmètre moyen maximal légèrement plus élevé que celui de l'eau et du dodécane, qui affichent un comportement similaire. Le glycérol à 50% en revanche présente un périmètre moyen maximal plus faible. Pour comprendre ces évolutions, il faut s'intéresser à la taille des bulles, ainsi qu'à leur nombre. De même, plus le rapport de débits gaz/liquide augmente, plus le périmètre moyen maximal est grand, ce qui peut signifier que les bulles ont des tailles plus grandes à haut rapport de débits ou alors qu'elle sont plus nombreuses.

En prenant un périmètre moyen de 4 m, on peut remonter à une surface spécifique d'échange a_s en divisant ce périmètre moyen par la surface observée. On trouve alors

une surface spécifique d'échange de l'ordre de 455 m^{-1}. Il est également possible de déterminer la surface spécifique théorique à partir du diamètre des billes d_p :

$$a_s = \frac{6}{d_p} \tag{4.5}$$

On obtient alors une surface spécifique de l'ordre de 6000 m^{-1}. La surface spécifique obtenue à partir de l'étude du périmètre est inférieure à 6000 m^{-1}, ce qui était attendu. Elle est reste tout de même significative, ce qui implique que de nombreuses interfaces existent dans notre cellule.

4.2.2 Tailles et nombre de bulles

On cherche dans cette partie à décrire la taille ainsi que le nombre de bulles. Pour cela, deux critères sont étudiés : le nombre moyen de bulles et la moyenne pondérée de l'aire des bulles. Le nombre moyen de bulles correspond à la moyenne temporelle du nombre de bulles par image. La moyenne de la taille des bulles est caractérisée par la moyenne pondérée A_{pond} de l'aire occupée par ces dernières définie de la manière suivante :

$$\overline{A_{pond}} = \frac{\sum A_{bulle}^2}{\sum A_{bulle}} \tag{4.6}$$

où A_{bulle} est l'aire occupée par une bulle.

On trace l'évolution des deux critères ainsi définis en fonction du nombre de Weber de la phase liquide pour les écoulements d'air et de différents liquides à rapport de débits fixé dans un premier temps, comme le montre la figure 4.9.

Le nombre moyen de bulles dépend du fluide considéré, ce qui est cohérent avec ce qui a été observé pour le périmètre dans la partie précédente, et augmente quand le nombre de Weber augmente jusqu'à atteindre un plateau. L'iodure de potassium à 50 % a bien un nombre moyen de bulles quasiment deux fois plus élevé que celui des autres fluides étudiés, ce qui peut en partie expliquer pourquoi le périmètre observé est plus grand pour ce fluide. En effet, les solutions électrolytiques telles que l'iodure de potassium ont tendance à inhiber la coalescence, ce qui permet le maintient d'un nombre de bulles plus important [24]. Par contre, le glycérol n'a pas un nombre de bulles moyen différent de l'eau et du glycérol à 40%. Pour comprendre pourquoi son périmètre est inférieur aux autres, il faut s'intéresser à la taille des bulles.

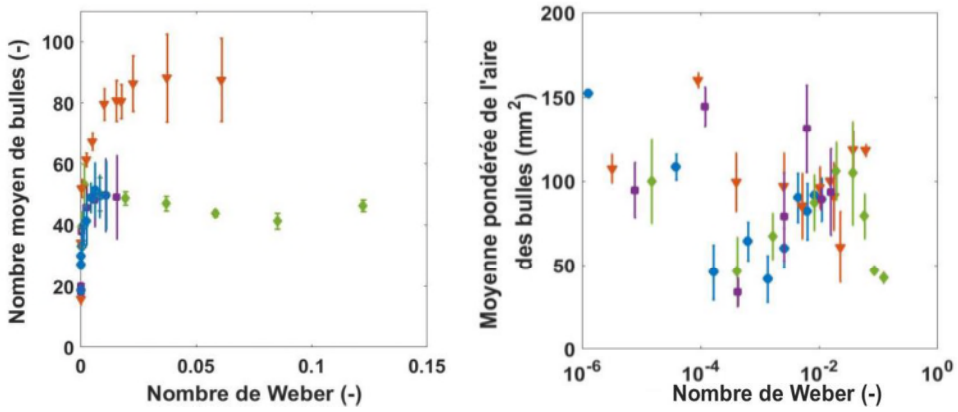

FIGURE 4.9: Écoulements d'air et de différents liquides à rapport de débits fixé dans la cellule 1 ; à gauche : nombre moyen de bulles en fonction du nombre de Weber liquide ; à droite : moyenne pondérée de l'aire des bulles en fonction du nombre de Weber liquide :(●) eau, (♦) dodécane, (■) glycérol à 40%, (▼) iodure de potassium à 50%

Comme on peut le voir sur la figure de droite de la figure 4.9, la mesure de la moyenne pondérée de l'aire des bulles est une mesure bruitée, et il est difficile de dire si les propriétés du fluide ont une influence sur ce critère. Cependant, deux tendances peuvent être observées. Pour les bas nombres de Weber, la moyenne pondérée de l'aire des bulles est élevée et quasiment constante. Cette moyenne élevée correspond au long chemin de gaz qui peut être observé à bas débit, comme on peut l'observer sur la première image de la figure 4.5. Ensuite, pour un nombre de Weber de l'ordre de 10^{-4}, soit le nombre de Weber pour lequel on observe les premières instabilités (voir chapitre 3), la moyenne pondérée de l'aire chute. Les premières instabilités provoquent la rupture du grand chemin de gaz initial, entrainant une diminution de la taille des bulles observées. La moyenne pondérée de l'aire des bulles semble ensuite augmenter quand le nombre de Weber augmente.

La même analyse a été réalisée pour les écoulements d'eau et d'air pour différents rapports de débits R, comme présenté par la figure 4.10.

L'allure du nombre moyen de bulles est comparable à ce qui a été vu précédemment. On retrouve bien que le nombre de bulles augmente quand le nombre de Weber liquide augmente juqu'à atteindre un plateau, bien que le plateau ne soit pas atteint pour tous les rapports de débits étudiés. De plus, pour un nombre de Weber liquide fixé, plus le rapport de débit est élevé plus le nombre moyen de bulles est élevé.

En ce qui concerne la moyenne pondérée de l'aire des bulles, elle croit également

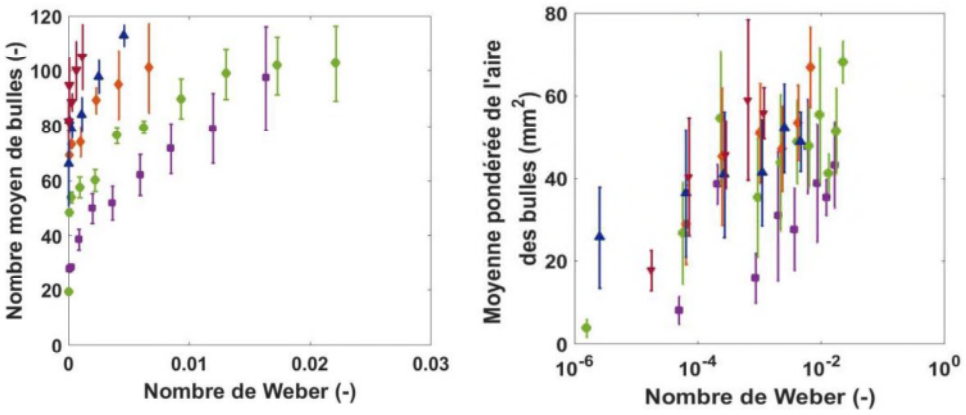

FIGURE 4.10: Écoulements d'air et d'eau pour différents rapport de débits gaz/liquide R dans la cellule 2 ; à gauche : nombre moyen de bulles en fonction du nombre de Weber liquide ; à droite : moyenne pondérée de l'aire des bulles en fonction du nombre de Weber liquide :(■) R=2, (●) R=8, (♦) R=16, (▲) R=20, (▼) R=40

quand le nombre de Weber augmente, comme précédemment. Le nombre de Weber critique à partir duquel les instabilités apparaissent dépendant du rapport de débits, la tendance observée précédemment pour les bas nombres de Weber n'est pas claire ici. Cependant, le rapport de débits semble influer sur la taille des bulles à nombre de Weber liquide fixé : plus le rapport de débits est élevé, plus la moyenne pondérée de l'aire des bulles est élevée.

Pour caractériser un peu plus précisément la taille des bulles, on s'est également intéressé à leur distribution de taille en fonction du nombre de Weber liquide pour un exemple, à savoir celui d'un écoulement d'eau et d'air à rapport de débits fixé à 8 dans la cellule 1. Pour cela, les bulles pour chaque débit sont réparties en 7 catégories en fonction de leur aire : de 0 à 1 mm^2, de 1 à 4 mm^2, de 4 à 8 mm^2, de 8 à 12 mm^2, de 12 à 20 mm^2, de 20 à 40 mm^2, et enfin celles avec une taille supérieure à 200 mm^2. Le nombre de bulles de chaque catégorie est ensuite comptabilisé, puis divisé par le nombre total de bulles. La figure 4.11 représente ce nombre de bulles normalisé obtenu pour différents nombres de Weber de la phase liquide.

La majorité des bulles présentes dans l'écoulement font entre 1 et 12 mm^2, puisque ces dernières représentent entre 60 et 70% des bulles présentes. Il est cependant difficile de déterminer l'influence du régime sur la distribution. De plus, les bulles ont un rapport d'aspect assez grand, comme le montre la figure 4.7.

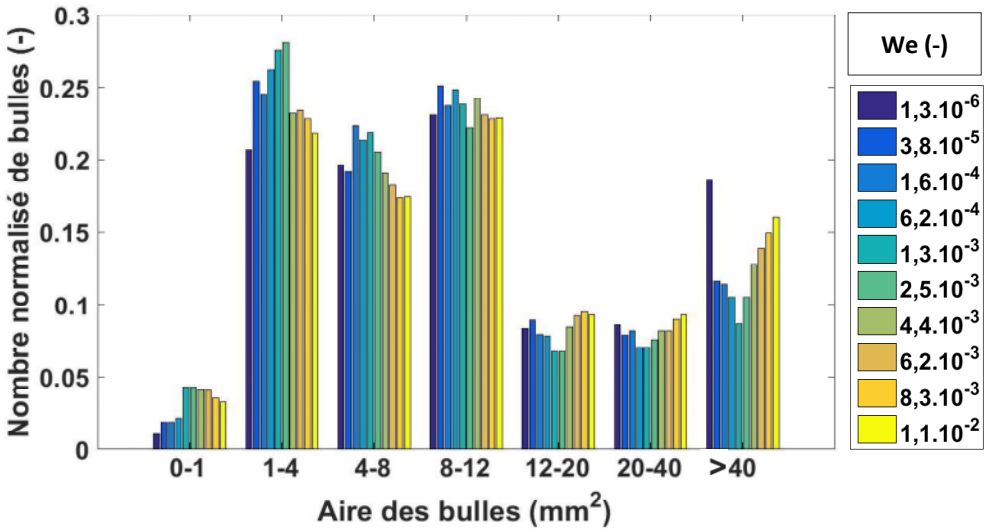

FIGURE 4.11: Distribution de la taille des bulles pour un écoulement d'eau et d'air pour un rapport de débits de 8 dans la cellule 1

4.3 Transport des phases

4.3.1 Fréquences caractéristiques

Dans cette partie, c'est à la dynamique des régimes intermittents que nous allons nous intéresser. Pour cela, nous réalisons des autocorrélations temporelles sur les films obtenus. L'objectif est alors de déterminer la durée des intermittences gaz-liquide pour un point du lit. On construit alors la fonction d'autocorrélation $g(\overrightarrow{r},\tau)$ de l'écart δs à la la saturation moyenne telle que :

$$g(\overrightarrow{r},\tau) = \frac{\int \delta s(\overrightarrow{r},t).\delta s(\overrightarrow{r},t+\tau)}{\int \delta s^2(\overrightarrow{r},t)} \tag{4.7}$$

où $\delta s = s - < s >_t$. Cette fonction d'autocorrélation vaut donc par construction 1 pour $\tau = 0$ et s'annule pour les grandes valeurs de τ, pour un signal intermittent apériodique. Cette fonction est calculée pour chaque pixel, sur des films de 2000 images. Afin de garantir une prise de moyenne correcte, l'intervalle de temps τ est limité à 100 images. La figure 4.12 présente 4 exemples de fonctions g obtenues pour 4 pixels différents.

On constate que les fonctions d'autocorrélation sont des fonctions décroissantes

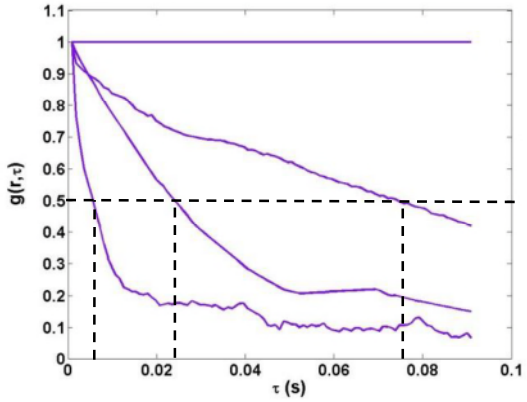

FIGURE 4.12: Allure de la fonction en fonction de τ pour 4 pixels

comprises entre 1 et 0. Si l'allure générale de ces fonctions correspond en grossière approximation à des exponentielles décroissantes, nous n'avons pas cherché à les décrire aussi finement, compte tenu de la variabilité des résultats.

L'allure de ces fonctions d'autocorrélation indique que la variation temporelle de la saturation est apériodique, mais présente un temps caractéristique que nous allons déterminer. On cherche alors un temps de décorrélation caractéristique τ_0 qui correspond au temps pour lequel la valeur de $g(\overrightarrow{r}, \tau)$ a été divisée par 2, soit :

$$g(\overrightarrow{r}, \tau_0) = 0,5 \tag{4.8}$$

La figure 4.12 illustre cette recherche du temps de décorrélation caractéristique. Ce dernier peut alors être associé à une fréquence caractéristique f grâce à la relation suivante :

$$f = \frac{1}{\tau_0} \tag{4.9}$$

Cette fréquence caractéristique f correspond à la fréquence de décorrélation du pixel considéré. Plus cette fréquence est élevée, plus les phénomènes observés sont des phénomènes rapides. A l'inverse, si la fréquence de décorrélation est nulle, c'est que le pixel ne varie pas et par conséquent qu'il reste stable.

Il est donc possible de réaliser ce traitement sur l'ensemble de la cellule et d'en tirer des cartes de fréquences caractéristiques, dont quelques exemples sont présentés par la figure 4.13.

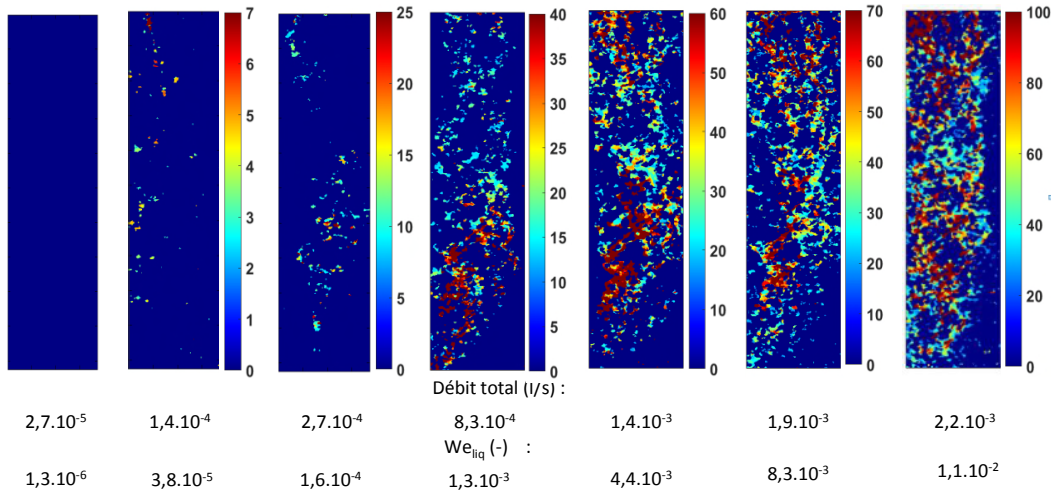

FIGURE 4.13: Cartographie des fréquences caractéristiques en Hz pour différents débits pour un écoulement d'eau et d'air pour un rapport de débits 8 dans la cellule 1

On constate qu'à bas débit total, l'ensemble du système possède une fréquence caractéristique nulle. En effet, les pixels ne se décorrèlent pas puisqu'il n'y a pas d'instabilités. Ensuite, quand le débit total augmente, les zones de fréquence caractéristiques non nulles apparaissent et prennent de plus en plus de place dans la cellule. On peut constater que ces zones de fréquences non nulles sont un peu moins étendues que celles de variance non nulles. En effet, les fonctions de décorrélation sont calculés pour des τ compris entre 0 et 100 images. Cela signifie que si le temps de décorrélation est supérieur à 100 images, le point est alors considéré comme stable, soit ayant une fréquence caractéristique nulle. Les zones de fréquence caractéristiques les plus faibles, c'est à dire celle pour lesquels les phénomènes de déstabilisation sont les plus lents ne sont donc pas prises en compte. Ces cartes permettent donc de rendre compte de l'hétérogénéité spatiale de la répartition des instabilités, au même titre que les cartes de variance. Cependant, elles apportent une information supplémentaire, qui est l'hétérogénéité temporelle de ces instabilités. On peut en effet constater que les fréquences caractéristiques obtenues ne sont pas uniformes sur l'ensemble de la cellule. On remarque en particulier que deux zones plus rapides semblent se dégager. Elles sont représentées par les rectangles rouges sur la figure 4.14.

Il est également possible d'effectuer la moyenne de la fréquence sur les zones actives pour les différentes expériences réalisées, et de tracer cette moyenne en fonction du nombre de Weber de la phase liquide comme le montre la figure 4.15.

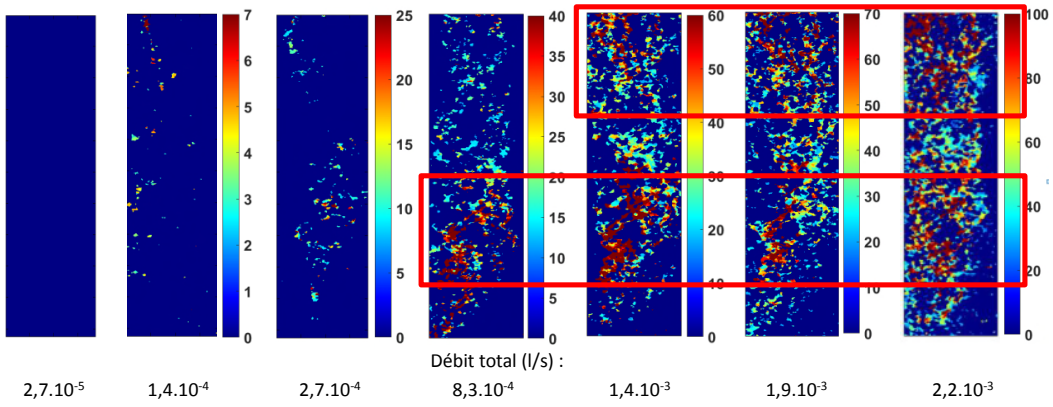

FIGURE 4.14: Cartes de fréquences caractéristiques et zones de fréquences élevées

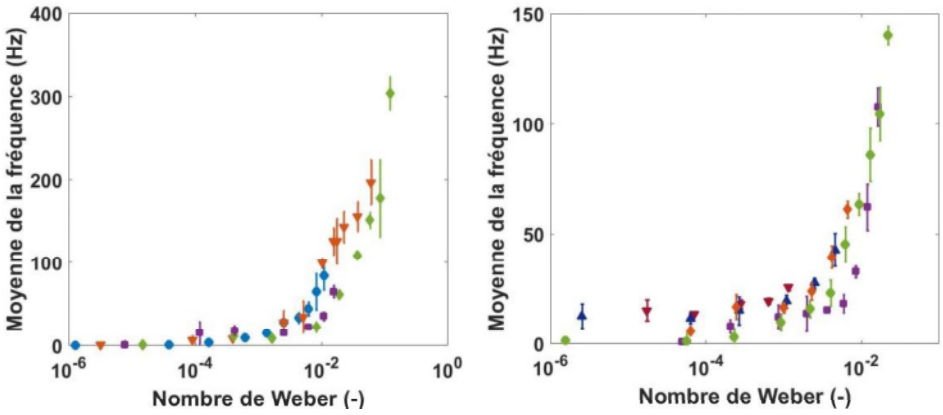

FIGURE 4.15: Moyenne de la fréquence caractéristique des zones actives en fonction du nombre de Weber ; à droite : pour différents liquides à rapport de débits fixé à 8 dans la cellule 1, (•) eau, (♦) dodécane, (■) glycérol à 40%, (▼) iodure de potassium à 50% ; à gauche : pour un écoulement d'eau et d'air à plusieurs rapports de débits R dans la cellule 2 : (■) R=2, (•) R=8, (♦) R=16, (▲) R=20, (▼) R=40

A bas nombre de Weber, la moyenne de la fréquence est nulle puisqu'il n'y a pas d'instabilités. Ensuite, quand le nombre de Weber de la phase liquide augmente, la moyenne de la fréquence des instabilités augmente. On constate que cette augmentation semble légèrement plus rapide qu'une augmentation linéaire. Ceci indique que l'intermittence s'accentue lorsque le nombre de Weber augmente. Cette représentation permet de caractériser l'apparition des instabilités, et le débit pour lequel elles apparaissent est le même que celui obtenu en traçant la moyenne de la variance comme dans le chapitre précédent, à savoir de l'ordre de 10^{-4}. Étudier l'évolution de la fré-

quence moyenne des instabilités est une autre méthode permettant de détecter leur apparition. De plus, on peut constater qu'à nombre de Weber fixé, quand le rapport de débit augmente, la moyenne de fréquence augmente également.

On s'intéresse à l'ordre de grandeur de cette fréquence. Pour la gamme de débits étudiée, on mesure des fréquences de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de Hertz. Une représentation possible d'un écoulement instationnaire gas/liquide pourrait être celui de poches. La fréquence f_{poche} associée à la vitesse interstitielle de déplacement de ces poches v_{poche} peut être calculée de la manière suivante :

$$f_{poche} = \frac{v_{poche}}{l_{poche}} \qquad et \qquad v_{poche} = \frac{Q_{tot}}{el\epsilon} \tag{4.10}$$

où l_{poche} est la dimension caractéristique d'une poche de gaz, e et l l'épaisseur et la largeur de la cellule, ϵ sa porosité et Q_{tot} le débit total.

En prenant pour dimension caractéristique 1 cm, la fréquence de passage des poches f_{poche} devrait être de l'ordre de grandeur du kHz. L'écoulement ne peut donc pas simplement être décrit comme le transport de poches de gaz.

4.3.2 Illustrations du transport des phases

On sait maintenant que l'écoulement ne peut pas être décrit comme le transport de poches de gaz dans la cellule. En régime ruisselant, le gaz et le liquide se déplacent sans que les interfaces ne soient modifiées. Vu du dessus, l'écoulement semble inexistant puisqu'il n'est trahi par aucun mouvement. Quand le débit total est augmenté, les phases commencent à se disperser l'une dans l'autre.

Pour illustrer les différents mécanismes de déplacement des deux phases, nous utiliserons plusieurs séries d'instantanés, provenant tous de l'écoulement d'eau et d'air à rapport de débits fixé à 8 dans la cellule 1. La figure 4.16 présente une première série d'instantanés, obtenus à partir d'une expérience à faible débit, soit un débit total de $2{,}7.10^{-4}$ l/s.

Sur cette figure, les zones noires correspondent à de l'air, les zones blanches à de l'eau. On peut voir une bulle d'air se déformer progressivement jusqu'à entrer en contact avec une bulle voisine. Ensuite, les deux poches coalescent pour ne former qu'une seule poche. Enfin, les deux bulles se séparent, et la première poche semble retrouver sa forme initiale. Dans ce cas, il n'y a pas à proprement parler de déplacement des bulles d'air, le transport du gaz se fait par mécanisme de coalescence/rupture. Le

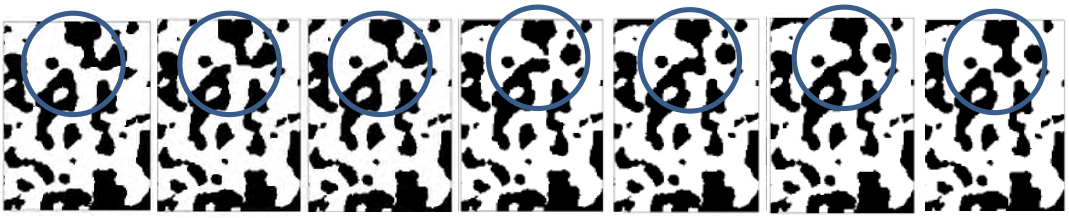

FIGURE 4.16: Déplacement du gaz par coalescence/rupture, l'eau est en blanc et l'air est en noir, 5 images d'écart entre chaque image, soit 0,018 s, pour un débit total de de $2{,}7.10^{-4}$ l/s. Échelle : 20 mm ×25 mm

liquide quant à lui se déplace de la même manière qu'en régime ruisselant. Quand le débit total est augmenté, les phénomènes de coalescence/rupture s'accentuent et se généralisent, comme le montre la figure 4.17.

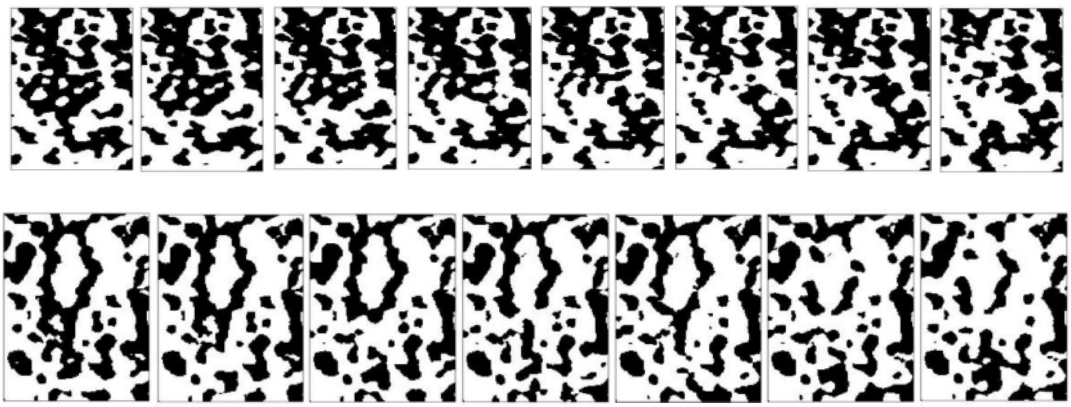

FIGURE 4.17: Exemples d'écoulements, l'eau est en blanc et l'air est en noir, 5 images d'écart entre chaque images, soit 0,0026 s, obtenus pour un débit total de $5{,}4.10^{-4}$ l/s. Échelle de la série supérieure : 20 mm ×25 mm ; Échelle de la série inférieure : 35 mm ×50 mm

Le gaz se déplace donc majoritairement de proche en proche, par un mécanisme de coalescence/rupture. Les fréquences observées précedemment ne correspondent donc pas à des fréquences de passage de bulles mais plutôt à des fréquences de coalescence et rupture. Ceci peut également expliquer en partie l'hétérogénéité des cartes de variances. En effet, les instabilités correspondent au passage d'une interface dû au mécanisme de coalescence/rupture, les zones de variances non nulles sont alors localisées dans les zones qui se connectent puis se déconnectent.

Un autre phénomène peut également être observé, comme le montre la figure 4.18.

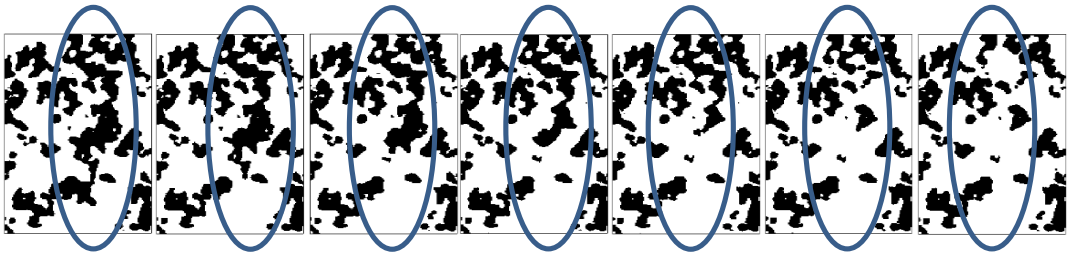

FIGURE 4.18: Augmentation locale de la saturation liquide, le liquide est en blanc et le gaz est en noir, 10 images d'écart entre chaque images, soit 0,036 s, pour un débit total de de $2{,}7.10^{-4}$ l/s. Échelle : 35 mm ×50 mm

Il correspond à une augmentation locale de la saturation liquide. Dans la partie suivante, nous nous attacherons à caractériser ce phénomène plus en détail.

4.3.3 Vitesse et fréquence des filets liquides

Pour suivre les zones de forte saturation liquide, on s'intéresse à l'évolution de la saturation sur une tranche perpendiculaire au sens d'écoulement. Comme dans le chapitre 2, on réalise des moyennes de saturations sur une tranche de cellule épaisse de 3 pixel. La valeur obtenue est ensuite normalisée par la moyenne temporelle de la saturation sur cette tranche, soit :

$$s_{tranche}(x,t) = \frac{s(x,t)}{\langle s(x,t)\rangle_t} \tag{4.11}$$

Le passage de filet liquide se traduira par une valeur de $s_{tranche}$ supérieure à 1. Il sera ainsi possible de détecter les filets de liquide et de suivre leur progression dans la cellule. La figure 4.19 présente la valeur de $s_{tranche}$ en fonction du temps et de la distance x pour différents débits de l'écoulement d'eau et d'air dans la cellule 1.

On peut remarquer que pour le premier débit, $s_{tranche}$ vaut 1 pour l'ensemble des temps et des distances x. Ce débit correspond au régime ruisselant, il n'y a pas de filet liquide qui se déplace dans le système. Quand le débit total est augmenté, on observe l'apparition de zones pour lesquelles $s_{tranche}$ est supérieur à 1. Il existe donc de fortes corrélations spatio-temporelles de la saturation dans la direction transverse à l'écoulement, que l'on désigne par "filets de liquide". On constate que ces filets progressent le long de la cellule. Plus le débit est augmenté, plus le nombre de filets augmente. A haut débit, certains filets ne démarrent pas forcément au début de la zone

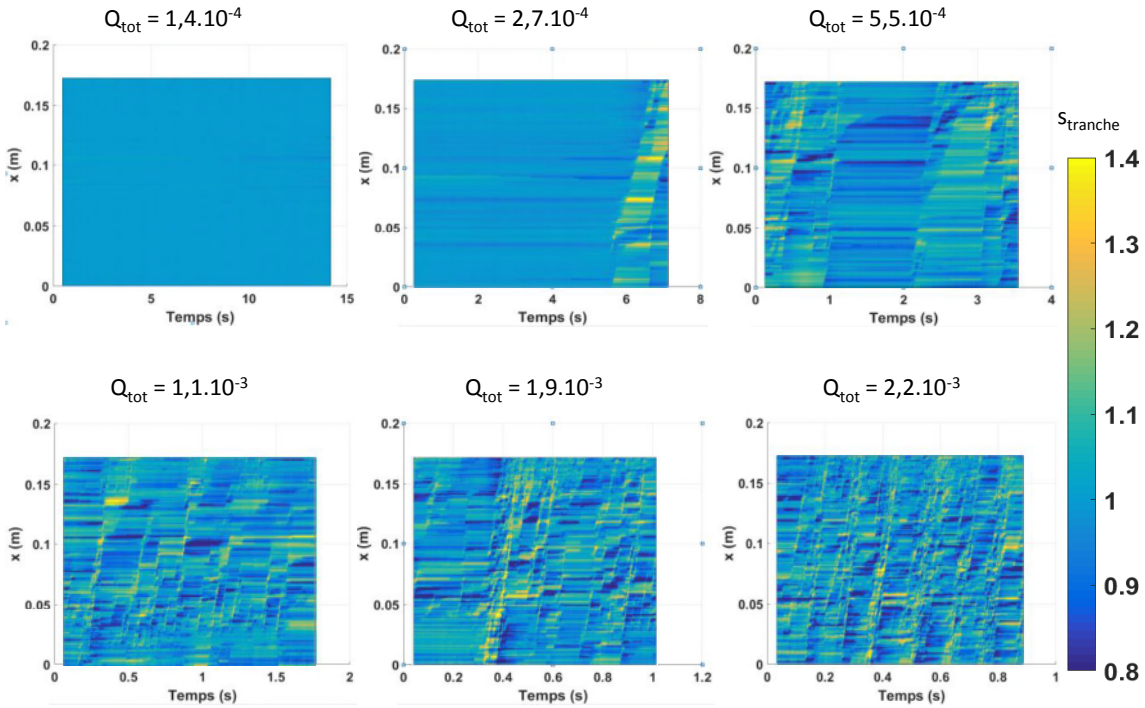

FIGURE 4.19: Cellule 1 : $s_{tranche}$ en fonction du temps et de la distance x pour différents débits

d'observation (qui se trouve 4 centimètres après le début du lit et 1 centimètre avant la fin). De même, tous les filets ne parcourent pas forcément l'ensemble du système. Ces observations concordent avec la description du régime pulsé qui est faite dans la littérature.

Il est possible de calculer la vitesse des filets directement grâce à ces représentations. On trace ensuite la vitesse des filets en fonction de la vitesse moyenne de l'écoulement v_{moy} définie comme le débit total sur la surface disponible à l'écoulement, soit :

$$v_{moy} = \frac{Q_{tot}}{le\epsilon} \tag{4.12}$$

ou l est la largeur de la cellule, e sa hauteur et ϵ sa porosité. La figure 4.20 présente la vitesse des filets en fonction de la vitesse moyenne.

La vitesse des filets augmente linéairement avec le débit total. Par contre, on peut constater que la vitesse des filets est environ 8 fois supérieure à la vitesse moyenne de l'écoulement pour chaque débit total considéré. Ce résultat est très surprenant. Il

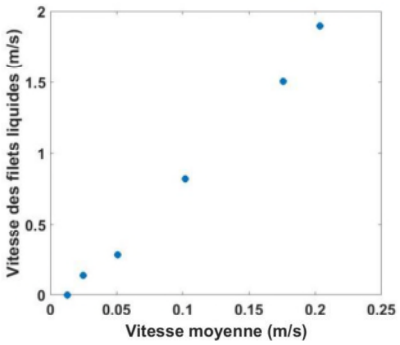

FIGURE 4.20: Vitesse des filets en fonction de la vitesse moyenne v_{moy}

montre que le transport des phases dans ces régimes est très différent d'une représentation de type "piston" où les fluctuations de saturation seraient transportées avec une vitesse calculée sur le débit total. La vitesse des filets de liquide ne correspond donc pas à la vitesse de liquide à proprement parler, mais à celle du gaz qui se déplacent à une vitesse supérieure à la vitesse moyenne de l'écoulement. Le liquide, lui, se déplace majoritairement en utilisant les chemins continus de liquide.

Cette représentation met également en avant qu'il existe une seconde échelle de fréquences, avec des fréquences inférieures à celles obtenues par analyse des fréquences caractéristiques. Le passage de ces filets liquides ressemble aux pulsations observées en régime pulsé dans les réacteurs tri-dimensionnels. En effet, les mesures de conductivité effectuées sur des tranches de réacteurs montrent des fluctuations de saturation plus ou moins périodiques à relativement basse fréquence [13, 64, 85, 113]. A haut débit, la fréquence des oscillations, et donc des pulsations dans la cellule, est de l'ordre de 5-6 Hz. C'est l'ordre de grandeur des pulsations prédites par Lui et al [60] qui, en prenant nos paramètres mais pour un réacteur tri-dimensionnel, prédisent une fréquence de pulsation de 5 Hz. Cette constatation confirme une fois de plus que notre réacteur, bien que quasi bi-dimensionnel, est représentatif des réacteurs tri-dimensionnels.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous somme intéressés dans un premier temps aux instabilités responsables de la déstabilisation du régime ruisselant. Ces instabilités sont

réparties de manière hétérogène dans le milieu, et leur distribution semble contrôlée par la géométrie du milieu poreux. Quand le débit est augmenté, le nombre de zones instables augmente, et à haut débit ces zones sont réparties dans l'ensemble du système. La grande largeur de la transition ruisselant pulsé, qui s'étend comme vu dans le chapitre précédent sur plus d'une décade en nombre de Weber, vient donc du fait que de plus en plus de sites sont instables. A haut débit entre 45% et 55% seulement de la surface de la cellule est instable, selon la cellule considérée. Les zones stables restantes peuvent être des zones liquides ou gazeuses, bien qu'à haut débit la surface occupée par les zones gazeuses est quasiment nulle. Le gaz est donc totalement dispersé, alors qu'il existe un ou des chemins de liquide continus.

La binarisation a l'avantage de permettre l'accès facile à un certain nombre de paramètres pour caractériser l'écoulement. Il est par exemple possible de s'intéresser au périmètre des bulles, qui correspond à l'aire interfaciale entre les deux phases. C'est un paramètre indispensable quand on souhaite caractériser un coefficient de transfert par exemple, mais qui est difficilement accessible expérimentalement. Grâce au fait que la cellule soit quasi-2D et au traitement d'image mis en place, le périmètre peut être facilement évalué. Nous avons ainsi pu voir qu'il augmentait légèrement avec le rapport de débits gaz/liquide. Le nombre de bulles et la taille de ces dernières peuvent également être caractérisés.

Une caractérisation temporelle a pu également être réalisée grâce à notre système. Nous avons notamment mis en évidence grâce à une étude de fonction de décorrélation et aux tailles des bulles que l'écoulement de gaz ne peut pas être décrit comme le passage périodique de poches. Le gaz se déplace en réalité par un mécanisme de coalescence/rupture, connectant et déconnectant les poches entres elles au fur et à mesure.

De plus, la caractérisation de la vitesse de déplacement et de la fréquence des filets de liquide montrent que deux échelles de temps co-existent dans l'écoulement.Leur vitesse varie linéairement avec le débit total, et est environ 8 fois supérieure à la vitesse moyenne de l'écoulement. Ceci montre que le gaz se déplace à une vitesse supérieure à la vitesse moyenne de l'écoulement. Le liquide lui se déplace majoritairement en utilisant les chemins continus de liquide. Les filets de liquide observés dans la cellule correspondent a priori aux pulsations décrites dans la littérature. Leur fréquence est de l'ordre de 6 Hz pour les nombres de Weber les plus élevés, ce qui correspond aux fréquences de pulsations observées dans la littérature. En parallèle, la fréquence associée

aux intermittences locales de gaz et de liquides est de l'ordre de la centaine de Hz, ce qui peut être associé à des vitesses plus faibles que la vitesse moyenne de l'écoulement. Ceci montre que l'écoulement n'est pas un mélange de phases dispersées mais que la distribution des deux fluides est bien plus complexe.

CHAPITRE 5

Suivi thermique d'une réaction catalytique modèle

L'objectif de cette partie est de mettre en œuvre une réaction catalytique modèle dans la cellule que nous avons développée. La réaction choisie est l'hydrogénation de l'alpha-méthylstyrène. Cette réaction se fait à température ambiante et pression atmosphérique, en présence de palladium, et entraine la formation de cumène. La cinétique de cette réaction est connue [67, 68] et elle présente l'avantage d'être une réaction très rapide, même à température ambiante. Ce sont donc généralement les transferts qui sont limitants, c'est pourquoi elle est parfois utilisée pour remonter aux coefficients de transferts globaux [18, 35, 39, 69]. La figure 5.1 schématise la réaction réalisée.

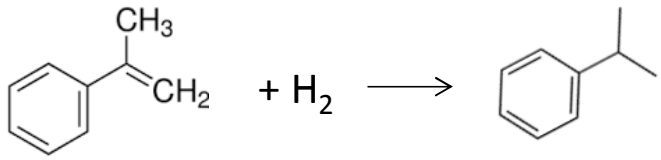

FIGURE 5.1: Réaction d'hydrogénation de l'alpha-méthylstyrène en cumène

Cette réaction est exothermique, avec une enthalpie de réaction ΔH de -109 kJ/mol, elle produit donc de la chaleur. Il est alors possible de suivre la réaction en utilisant une caméra thermique pour mesurer l'évolution de la température dans le système. Les effluents seront également analysés par chromatographie gazeuse. La réaction étant limitée par les transferts, nous pourrons, en suivant la conversion en sortie ou l'élévation de température dans le système, caractériser les transferts dans la cellule.

5.1 Matériel et méthodes

5.1.1 Dispositif expérimental et protocole

5.1.1.1 Dispositif expérimental

Pour pouvoir suivre par caméra thermique l'hydrogénation de l'alpha-méthylstyrène, la cellule ainsi que le montage doivent être modifiés.

Dans le cas de la cellule, il s'agit de rajouter des billes de catalyseur à l'empilement de billes de verre. Les billes de catalyseur sont diluées dans le lit de billes de verre. Nous espérons en les espaçant ainsi être capables de les étudier une par une et d'observer des zones chaudes et d'autres froides dans le réacteur. Les billes de catalyseur

que nous utilisons sont des billes d'alumine imprégnées à 5% massique de palladium de 2 mm de diamètre environ (American element), comme le montre la figure 5.2. Ces billes sont poreuses, et ont une surface spécifique de l'ordre de 160 m^2/g.

FIGURE 5.2: Photo des billes de catalyseur utilisées

Une nouvelle cellule est donc fabriquée. Le protocole de fabrication est le même que celui décrit dans le chapitre 2. La cellule est fabriquée avec des billes de verre de 2 mm, soit la même taille que les billes de catalyseur. Lors de la pose de la seconde couche, des billes de catalyseurs sont réparties sur l'ensemble du lit de sorte à ce qu'il y ait entre 4 et 5 billes de catalyseur sur une tranche de réacteur, que deux rangées de billes soient espacées d'environ 1 cm, et que les billes de deux rangées successives soient en quinconces. Les billes de catalyseur représentent alors environ 1% de l'ensemble des billes composant le lit. De plus, la plaque de verre supérieure est remplacée par une plaque de quartz de longueur et de largeur identiques, mais d'épaisseur réduite à 1 mm. La quartz étant plus transparent que le verre aux infrarouges, on espère ainsi optimiser l'observation des phénomènes thermiques. La figure 5.3 présente la cellule obtenue.

Une fois la cellule réalisée, le catalyseur est activé pendant 3 heures sous flux d'hydrogène alors que la cellule est chauffée à 90 °C, la température maximale que peut supporter la colle qui assure l'étanchéité du système. On s'assure ainsi de réduire le palladium jusqu'à un nombre d'oxydation de 0 [98].

La caméra thermique que nous utilisons est une FLIR SC7200, de gamme spectrale 1,5-5,1 µm, et est placée au dessus du système à la place de la caméra rapide. La fréquence d'acquisition est fixée à 5 Hz. L'optique de la caméra permet de filmer les 22 cm du lit catalytique. La résolution spatiale associée est de 0,688 mm x 0,688 mm.

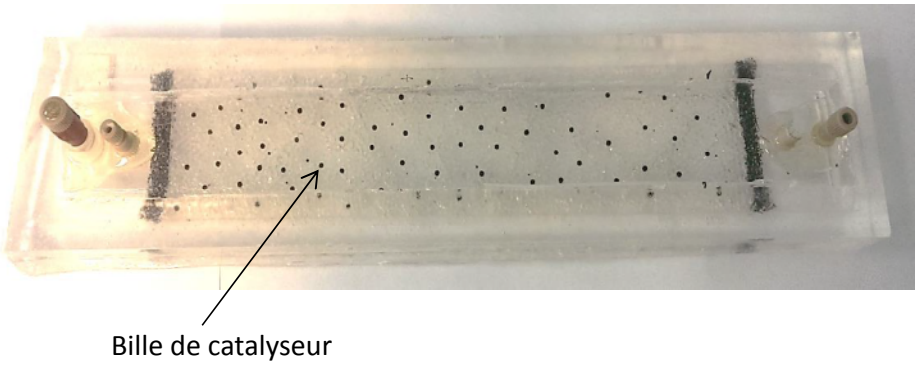

FIGURE 5.3: Cellule réalisée pour l'hydrogénation de l'alpha-methylstyrène, longueur de la cellule : 30 cm, largeur : 5 cm

5.1.1.2 Protocole expérimental

La réaction a lieu à température ambiante et pression atmosphérique. L'hydrogène est produit grâce à un hydrogénateur WH-H2 de la marque F.DGSi. Son débit maximal est de 800 ml/min d'hydrogène. L'hydrogène alimente ensuite le régulateur massique pour le gaz qui régule le débit injecté dans la cellule. Le solvant utilisé est le méthylcyclohexane (Sigma-Aldrich, reagent grade 99%). La solution réactionnelle contient 10% massique d'alpha-méthylstyrène (Sigma-Aldrich, 99%, contient 15 ppm de p-tert-butylcatechol comme inhibiteur) dans le methylcyclohexane. 1 % volumique de dodecane est ajouté comme étalon interne. On ajoute ensuite à la solution du tamis moléculaire afin d'éliminer toute trace d'eau, la réaction d'hydrogénation de l'alpha-methylstyrène étant très sensible à la présence d'eau [67]. La solution de réactifs est injectée à l'aide du régulateur de débit liquide de la même façon que dans le chapitre 2.

La cellule est initialement remplie de solution réactionnelle. La solubilité de l'hydrogène dans le solvant étant faible (6,8 g/m^3 à 25 °C et 1 bar), on choisit un rapport de débit gaz/liquide élevé pour maximiser les transferts gaz/liquide. Le rapport de débits retenu est de 40, s'agissant de celui le plus élevé qui ait été étudié précédemment. L'acquisition est lancée dès que la co-injection commence afin de filmer le régime transitoire également. Le temps d'acquisition est adapté selon le débit total. Six échantillons de solution sont récupérés en sortie à différents temps afin d'évaluer la conversion par chromatographie gazeuse. Le tableau 5.1 récapitule les différents

débits étudiés, le nombre de Weber liquide ainsi que les temps d'échantillonnage associés.

TABLE 5.1: Récapitulatif des différents paramètres expérimentaux

$Débit_{liq}$(l/s)	$Débit_{gaz}$(l/s)	We_{liq}	Temps d'échantillonnage(min)
$1{,}8.10^{-5}$	$7{,}1.10^{-4}$	$8{,}0.10^{-5}$	2, 4, 6, 10, 12, 15
$7{,}5.10^{-5}$	$2{,}8.10^{-3}$	$1{,}2.10^{-3}$	1, 2, 4, 6, 8, 10
$1{,}5.10^{-4}$	$5{,}6.10^{-3}$	$4{,}9.10^{-3}$	0,5, 1, 2, 3, 5, 7
$2{,}2.10^{-4}$	$8{,}3.10^{-3}$	$1{,}1.10^{-2}$	0,5, 1, 2, 3, 5, 7
$2{,}7.10^{-4}$	$1{,}0.10^{-2}$	$1{,}6.10^{-2}$	0,5, 1, 1,5, 2, 4, 6

Tous les débits étudiés se trouvent dans une gamme de nombres de Weber pour laquelle le nombre d'instabilités est en train d'augmenter dans la cellule.

5.1.2 Chromatographie en phase gazeuse

Pour quantifier l'avancement de la réaction en sortie de réacteur, des échantillons de liquide sont prélevés puis analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Pour pouvoir être analysés par CPG, les échantillons doivent être gazeux ou volatiles. Les produits que nous utilisons ayant des températures d'évaporation relativement élevées (entre 100 et 165°C), la température du four devra être adaptée afin de permettre leur évaporation totale. Une fois évaporés, les produits sont entrainés dans la colonne par un gaz porteur. En fonction de leur affinité avec la phase stationnaire présente dans la colonne, les différentes molécules présentes dans l'échantillon vont se séparer et mettre plus ou moins de temps pour être éluées. Les molécules sont alors détectées une par une en sortie par un détecteur approprié.

Le protocole choisi pour nos échantillons est le suivant : un volume de 5 µL est injecté avec un split de 5 :1. L'échantillon est alors introduit dans la colonne qui est à 50°C et le reste pendant 2 minutes. La colonne est ensuite chauffée à 5°C/s jusqu'à atteindre 250°C, et reste à cette température pendant 5 minutes. Le gaz porteur est de l'hélium, injecté à un débit de 20 ml/min. La colonne utilisée est une colonne capillaire DB-WAX 123-7032 de la marque Agilent Technologies de 30 mètres de longueur et 0,25 µm de diamètre interne. Elle contient du polyethylène glycol et est par conséquent très polaire. Le détecteur en sortie de colonne est un détecteur à ionisation de flamme (FID).

Pour connaitre les quantités de matières en sortie de cellule, un étalonnage est nécessaire. On utilise pour cela la méthode de l'étalon interne. Le principe de la méthode consiste à comparer les aires des pics de produits avec celle de l'étalon. Ce dernier doit être choisi avec soin : il ne doit pas réagir avec les produits présents dans l'échantillon, ne pas être déja présent dans l'échantillon, avoir des propriétés proches de celles des autres constituants du mélange tout en étant bien séparé des autres en sortie de colonne. Dans notre cas, l'étalon externe choisi est le dodécane. On a alors :

$$m_{dod} = k_{dod}.A_{dod} \tag{5.1}$$

où m_{dod} est la masse de dodécane dans l'échantillon, k_{dod} son coefficient de réponse et A_{dod} l'aire de son pic d'élution. On peut écrire la même chose pour le produit que l'on souhaite doser, à savoir le cumène, soit :

$$m_{cum} = k_{cum}.A_{cum} \tag{5.2}$$

où m_{cum} est la masse de cumène dans l'échantillon, k_{cum} son coefficient de réponse et A_{cum} l'aire de son pic d'élution.

En divisant l'équation 5.3 par l'équation 5.1, on obtient :

$$\frac{m_{cum}}{m_{dod}} = \frac{k_{cum}}{k_{dod}}.\frac{A_{cum}}{A_{dod}} \qquad \text{et} \qquad \frac{k_{cum}}{k_{dod}} = K_{cum/dod} \tag{5.3}$$

où $K_{cum/dod}$ est le coefficient de proportionnalité relatif au cumène par rapport au dodécane. C'est ce coefficient que l'étalonnage permet de déterminer. Pour cela, plusieurs solutions de différentes concentrations en cumène sont réalisées. Elles contiennent toutes 10% massique d'alpha-methylstyrène, 1% volumique de dodécane, et du methylcyclohexane comme solvant. Ces solutions sont injectés dans la colonne en suivant le programme décrit précédemment. La figure 5.4 présente un exemple de chromatogramme obtenu.

Le pic d'élution du cumène se trouve entre 4,07 et 4,2 minutes, celui du dodécane entre 5,06 et 5,6 minutes. Huit solutions sont réalisées. Elles sont chacune passées 3 fois dans le chromatographe afin de caractériser l'incertitude sur le rapport d'aire. Cette dernière de dépend pas de la quantité injectée et fluctue entre 0,0012 et 0,0018. Le tableau 5.2 présente les masses pesées pour les différents échantillons, le rapport d'aire associé, ainsi que l'écart relatif entre le rapport d'aire calculé et l'incertitude de

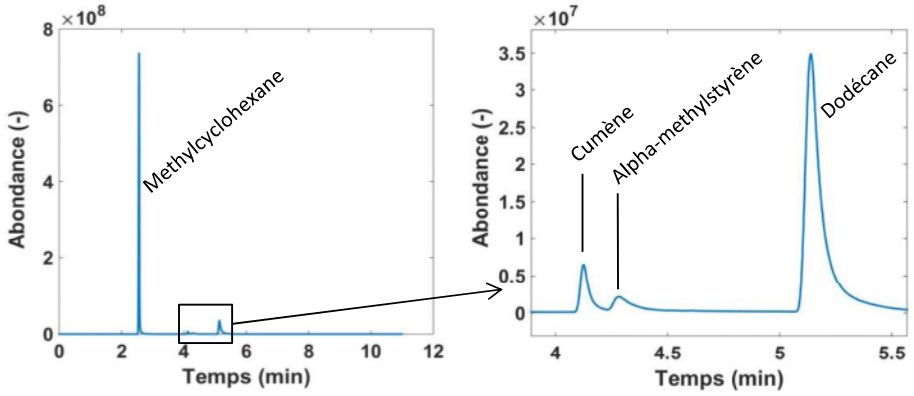

FIGURE 5.4: Chromatogramme et attribution des pics

ce rapport.

TABLE 5.2: Masses de dodécane et de cumène utilisées dans le cas de l'étalonnage par étalon interne, rapport d'aire et incertitude associés

m_{cum}(mg)	m_{dod}(mg)	A_{cum}/A_{dod} (-)	écart relatif (%)
0	11,59	0	-
3,72	9,90	0,0381	4
5,28	10,27	0,0506	3
8,07	14,05	0,0763	2,5
11,58	11,00	0,0945	1,9
15,54	8,98	0,1373	1,5
18,43	7,38	0,1524	1
44,45	8,40	0,4094	0,4

On constate que plus la quantité de cumène augmente, plus l'écart relatif devient faible, ce qui est logique étant donné que l'erreur commise est fixe. En dehors du premier point qui correspond au point sans cumène, l'erreur sur le rapport d'aire est inférieur à 4%. La technique de chromatographie gazeuse est en effet une technique très répétable.

On trace ensuite le rapport de masse m_{cum}/m_{dod} en fonction du rapport d'aire A_{cum}/A_{dod}, comme le présente la figure 5.5. La pente vaut alors $K_{cum/dod}$.

Deux points ne sont pas parfaitement alignés avec les autres. Cela peut être dû à des imprécisions de pesée, le rapport d'aire étant lui une valeur très reproductible. En effet, les quantités pesées sont faibles, il est donc difficile d'être très précis. On obtient

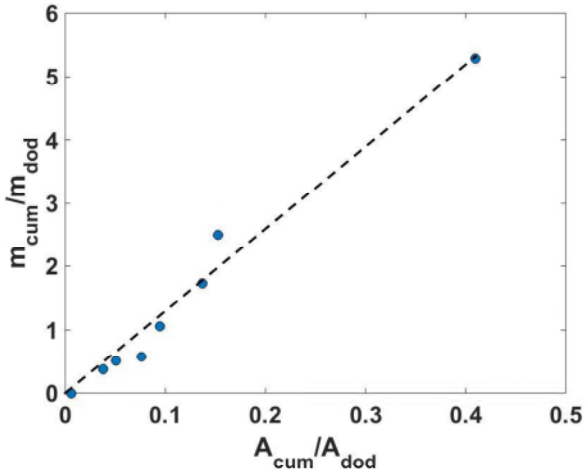

FIGURE 5.5: Courbe d'étalonnage obtenue par la méthode de l'étalon interne

une pente $K_{cum/dod}$ qui vaut 12,99.

5.1.3 Analyse thermique de la thermalisation d'un fluide

Pour caractériser thermiquement la cellule, des expériences sans réaction sont réalisées dans un premier temps. On utilise pour cela du cyclohexane en lieu et place du méthylcyclohexane en raison de soucis d'approvisionnement. Les propriétés thermiques des deux liquides étant très proches, les expériences réalisées avec le cyclohexane seront représentatives de celles qui auraient pu être faites avec du methylcyclohexane. Le tableau 5.3 compare les propriétés des deux liquides.

TABLE 5.3: Comparaison des propriétés thermiques du methylcyclohexane et du cyclohexane

Propriété (à 25 °C)	Methylcyclohaxane	Cyclohexane	écart relatif (%)
Masse volumique (g/cm^3)	0,776	0.778	0,2
Capacité thermique (kJ/kg.K)	1,88	1,86	1,2
Conductivité thermique (W/m.K)	0,120	0,111	8

L'écart le plus significatif entre les deux fluides concerne la conductivité thermique, et est de 8%, ce qui est raisonnable compte tenu de la précision ultérieure de la mesure. Les autres paramètres, à savoir la masse volumique et la capacité thermique massique sont quasiment identiques avec écarts relatifs inférieurs à 2%. On supposera donc par la suite que ces deux fluides sont équivalents.

On réalise donc plusieurs co-injections de cyclohexane et de dihydrogène dans la cellule. Les débits injectés sont ceux présentés dans le tableau 5.1. L'acquisition par caméra thermique donne des images où le niveau de gris est proportionnel à l'intensité du rayonnement infrarouge de l'objet considéré. Cette intensité est convertie en température en supposant une émissivité de 1. Cette hypothèse n'est pas valide car bien que le système soit transparent, les différents constituants qui le compose ont des émissivités différentes de 1 et différentes entre elles. De plus, la présence de nombreuses interfaces complique encore la visualisation, il n'est donc pas raisonnable de penser pouvoir mesurer une température précise. Cependant, la calibration a été réalisée pour une température proche de l'ambiante et les faibles différences de température observées par la suite laissent penser que l'écart mesuré peut en première approximation être considéré comme proportionnel à l'écart de température réel. C'est pourquoi on s'intéresse à la différence de température ΔT telle que :

$$\Delta T(t) = T(t) - T(t_0) \tag{5.4}$$

où $T(t_0)$ correspond à l'état initial au temps t_0, soit la première image. La figure 5.6 présente des instantanés de la différence de température ΔT dans la cellule à plusieurs temps pour un débit de cyclohexane de $2{,}2.10^{-4}$ l/s et de $8{,}3.10^{-3}$ l/s de dihydrogène. L'injection se fait en haut de l'image, la sortie en bas.

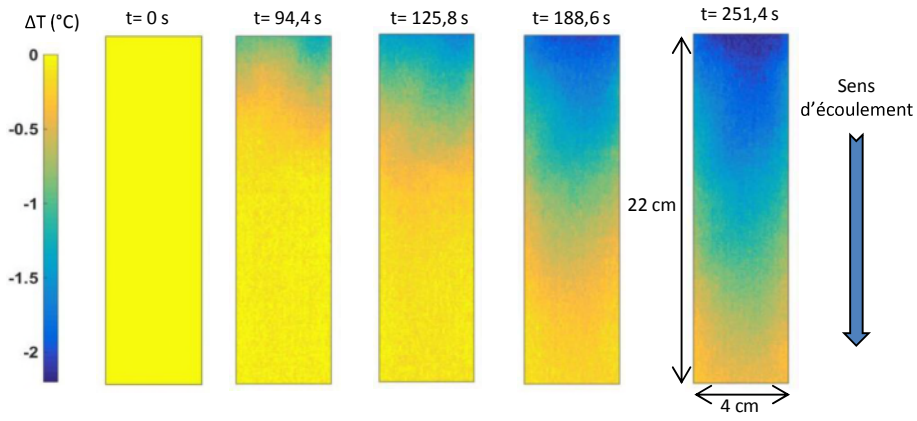

FIGURE 5.6: Instantanés de la différence de température ΔT dans la cellule à plusieurs temps pour un débit de cyclohexane de $2{,}2.10^{-4}$ l/s et de $8{,}3.10^{-3}$ l/s de dihydrogène

On constate que la température en entrée baisse, et que cette baisse s'étend progressivement dans la cellule. Le cyclohexane étant un liquide volatile, il s'évapore en

partie quand il est poussé par l'air comprimé dans la bouteille d'alimentation. L'évaporation du cyclohexane est un phénomène endothermique (ΔH_{vap}=360 kJ/kg), résultant en un refroidissement des fluides injectés dans la cellule. Les fluides se réchauffent ensuite progressivement grâce aux échanges avec la cellule. L'élévation de température des fluides est due à l'inertie thermique de la cellule et aux pertes thermiques. Le temps de transport dans le tubing étant de l'ordre de la seconde et le temps d'évaporation étant inférieur à la seconde, il n'y a pas d'évaporation dans la cellule étant donné que le gaz injecté est saturé.

Pour caractériser les phénomènes thermiques dans la cellule, on réalise des moyennes sur des tranches de 3 pixels perpendiculairement au sens de l'écoulement comme ce qui a été fait dans les chapitres 2 et 4. La différence de température ΔT en fonction de la distance x et du temps t est alors défini de la manière suivante :

$$\Delta T(x,t) = \langle T(x,t) - T(x,t_0) \rangle_x \tag{5.5}$$

La figure 5.7 montre un exemple d'évolution de la différence de température ΔT en fonction de la distance x et du temps obtenu avec le cyclohexane.

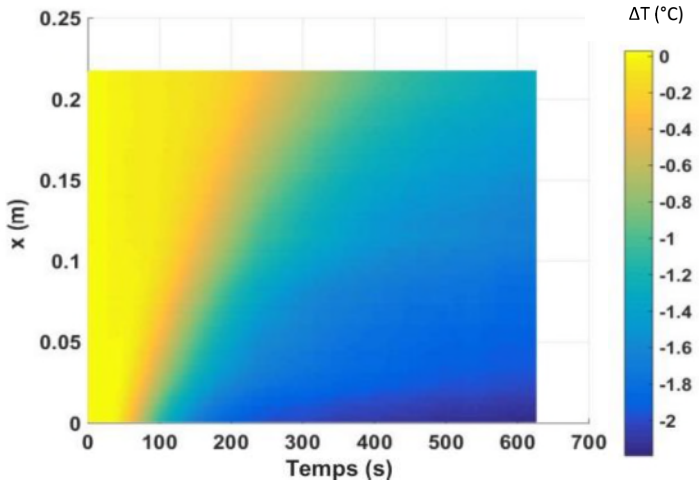

FIGURE 5.7: ΔT en fonction de la distance x et du temps pour un débit de cyclohexane de 2,2.10^{-4} l/s et de 8,3.10^{-3} l/s de dihydrogène

Nous souhaitons mettre en place un modèle qui permette d'expliquer l'évolution de la température dans le temps et en fonction de x dans la cellule. Pour cela, un bilan thermique local est réalisé sur l'épaisseur de la cellule. La figure 5.8 schématise les

différents flux mis en jeu. Aux débits considérés, le nombre de Péclet thermique de liquide Pe_{liq} varie entre 6 et 60, avec le nombre de Péclet défini par :

$$Pe_{liq} = \frac{d_p v_{liq} C_{pliq} \rho_{liq}}{\lambda_{liq}} \tag{5.6}$$

où d_p est le diamètre des particules, v_{liq}, C_{pliq}, ρ_{liq} et λ_{liq} la vitesse, la capacité thermique, la masse volumique et la conductivité thermique du liquide. Il semble donc que dans la phase liquide le flux conductif puisse être négligé devant le flux convectif.

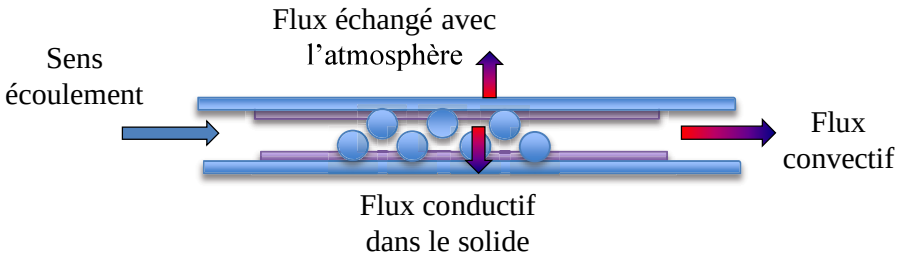

FIGURE 5.8: Schéma des différents flux thermiques

Deux bilans devraient être réalisés, un sur la phase liquide et un sur la phase solide. Or expérimentalement, on accède à une température moyenne mal définie qui n'est ni exactement celle du liquide ni celle du solide. Il est alors utile d'avoir des ordres de grandeurs des rapports entre les différents flux pour identifier ceux qui contrôlent les transferts thermiques dans la cellule.

Pour savoir si la température à l'intérieur des billes est uniforme, on s'intéresse à leur nombre de Biot, défini de la manière suivante :

$$Bi = \frac{h d_p}{\lambda_{verre}} \tag{5.7}$$

où h est le coefficient d'échange, d_p le diamètre des billes et λ_{verre} la conductivité thermique du verre. Dans ce cas, le coefficient d'échange h est gouverné par la phase liquide, on prend donc un h d'ordre de grandeur 10^3 W/m^{2}s. Le diamètre des billes valant 2 mm et la conductivité du verre 1,2 W/m.K, on trouve un nombre de Biot qui est de l'ordre de l'unité. On considèrera alors pour simplifier le modèle que la température dans les billes est uniforme et que c'est le transfert externe qui est limitant. Cette analyse peut également être réalisée sur les plaques de quartz et le film de THV 500G. Le quartz ayant une conductivité supérieure à celle du verre, de l'ordre de 10

W/m.K, le nombre de Biot obtenu pour ce dernier sera bien inférieur à 1. C'est moins vrai pour le film de THV 500G qui a une conductivité de l'ordre de 0,25 W/m.K. Le nombre de Biot obtenu dans ce cas sera légèrement supérieur à 1.

Ensuite, on estime le rapport entre le coefficient d'échange entre le liquide et les billes de verre h et le flux convectif lié à la phase liquide $\rho_{liq} v_{liq} C_{pliq}$. En conservant l'ordre de grandeur de h, en prenant une vitesse liquide de l'ordre de 1 mm/s, et sachant que $\rho_{liq} C_{pliq}$ vaut 1,5.10^3 kJ/m^{3}K, le rapport $h/\rho_{liq} v_{liq} C_{pliq}$ est également de l'ordre de 1. On considérera alors que la température des billes est équivalente à celle du liquide. En conclusion, le gradient de température dans la direction verticale est considéré faible, et par conséquent négligeable. La limitation aux transferts dans la direction verticale se fait donc entre l'atmosphère et les plaques. Il est évident que ce modèle est très simplifié et ne pourra pas être quantitatif. Cependant, compte tenu de la complexité des transferts thermiques dans ce type d'objet qui demanderait une étude bien plus conséquente, nous nous intéressons en premier lieu aux variations qualitatives. C'est pourquoi on s'autorise à construire un modèle qui travaille avec une température effective moyenne et pour lequel on réalise seulement un bilan sur la phase liquide.

Les différentes contributions thermiques retenues sont donc :

— flux échangé avec l'atmosphère : $h(T - T_\infty)$, où h est le coefficient de transfert et T_∞ la température loin de la cellule, soit la température ambiante.

— le flux convectif dans la cellule : $v_{liq} \rho_{liq} e C_{pliq} d_x T$, où v_{liq} est la vitesse du liquide, ρ_{liq} sa masse volumique, e l'épaisseur dans la cellule et C_{pliq} la chaleur spécifique du liquide. La contribution du gaz est négligée car le produit ρCp du dihydrogène est environ 1500 fois moins important que celui du cyclohexane.

— un terme de production de chaleur : qe, où q est la densité volumique d'énergie générée, et e l'épaisseur de la cellule.

— l'inertie thermique du système : $(\rho_{cel} e_{cel} Cp_{cel} + \rho_{liq} e \epsilon s C_{pliq}) d_t T$, où ρ_{cel} est la masse volumique de la cellule, e_{cel} et C_{pcel} son épaisseur et sa chaleur spécifique, ρ_{liq}, s et C_{pliq}, la masse volumique la saturation et la chaleur spécifique du liquide, e et ϵ l'épaisseur et la porosité de la cellule. La contribution du gaz est négligée pour la même raison que précédemment.

— pour tenir compte des hétérogénéités de vitesse et du milieu poreux, on ajoute un terme dispersif : $D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$, où D est le coefficient de dispersion.

On obtient donc :

$$D\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + h(T - T_\infty) + v_{liq}\rho_{liq}eC_{pliq}\partial_x T + qe + (\rho_{cel}e_{cel}C_{pcel} + \rho_{liq}e\epsilon sC_{pliq})\partial_t T = 0 \quad (5.8)$$

La capacité de la cellule peut être évaluée en sommant ces constituants, soit :

$$\rho_{cel}e_{cel}C_{pcel} = \rho_q e_q C_{pq}.2 + \rho_{thv}e_{thv}C_{pthv}.2 + \rho_{bille}d_p C_{pbille} + \rho_{liq}e\phi SatCp_{liq} \quad (5.9)$$

où ρ_q, e_q, C_{pq} sont respectivement la masse volumique, l'épaisseur, et la chaleur spécifique des plaques de quartz constituants la cellule, ρ_{thv},e_{thv},C_{pthv} la masse volumique, l'épaisseur, et la chaleur spécifique des films de THV 500G, et ρ_{bille}, d_p et C_{pbille} la masse volumique, le diamètre, et la chaleur spécifique des billes utilisées pour constituer le milieu. On approximera l'ensemble du lit à un lit de billes en verre, sans tenir compte des quelques billes de catalyseur présentes dans le milieu. En utilisant les différentes valeurs du tableau 5.4, on obtient une valeur de l'ordre de 8,9.10^3 J/Km^2 pour $\rho_{cel}e_{cel}C_{pcel}$.

TABLE 5.4: Propriétés des différents matériaux utilisés

Matériau	ρ (kg/m^3)	e (mm)	Cp (J/kg.K)
Quartz	2650	1	790
THV 500G	2160	0,6	1000
billes (verre)	2500	2	720

On pose par la suite :

$$\theta = T - T_\infty \qquad \text{et} \qquad \rho_{cel}e_{cel}C_{pcel} + \rho_{liq}e\epsilon sC_{pliq} = a \quad (5.10)$$

on obtient alors l'équation différentielle à résoudre :

$$\partial_t\theta = -\frac{D}{a}\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2} - \frac{h}{a}\theta - \frac{v_{liq}\rho_{liq}eC_{pliq}}{a}\partial_x\theta - \frac{qe}{a} \quad (5.11)$$

On pose :

$$-\frac{D}{a} = D_{app}, \frac{h}{a} = h_{app}, \frac{v_{liq}\rho_{liq}eC_{pliq}}{a} = v_{app}, \frac{qe}{a} = \chi_{app} \quad (5.12)$$

L'équation 5.11 devient alors :

$$\partial_t \theta = -D_{app} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - h_{app}\theta - v_{app}\partial_x \theta - \chi_{app} \tag{5.13}$$

Dans le cas présent, il n'y a pas de réaction, le terme de production de chaleur est donc nul. L'équation 5.13 s'écrit alors :

$$\partial_t \theta = -D_{app} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - h_{app}\theta - v_{app}\partial_x \theta \tag{5.14}$$

L'équation différentielle ainsi obtenue est résolue à l'aide du logiciel Matlab, et les paramètres D_{app}, h_{app} et v_{app} sont obtenus après optimisation par la méthode des moindres carrés. Pour la condition initiale, on prend l'évolution expérimentale de température en fonction du temps en x=0, telle que représentée par la figure 5.9.

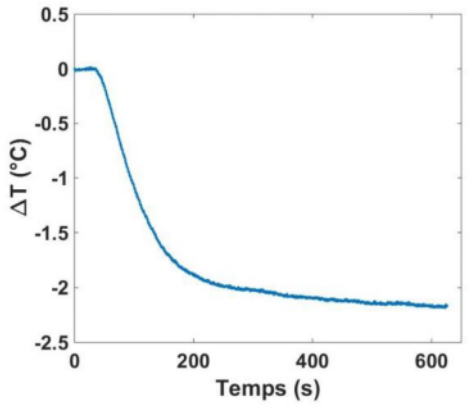

FIGURE 5.9: Évolution de la température en fonction du temps pour x=0 utilisée comme condition initiale pour la résolution de l'équation différentielle pour un débit de cyclohexane de 2,2.10^{-4} l/s et de 8,3.10^{-3} l/s d'hydrogène

L'autre condition aux limites est définie de sorte à ce que le flux dispersif soit nul, soit :

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}(x = l) = 0 \tag{5.15}$$

L'équation est ensuite résolue sur un domaine 3 fois plus grand que le domaine d'étude, on vérifie ainsi que cette condition aux limites n'a pas d'influence sur la résolution.

La figure 5.10 présente l'évolution de ΔT en fonction de la distance x et du temps pour un débit de cyclohexane de 2,2.10^{-4} l/s et de 8,3.10^{-3} l/s de dihydrogène, et la

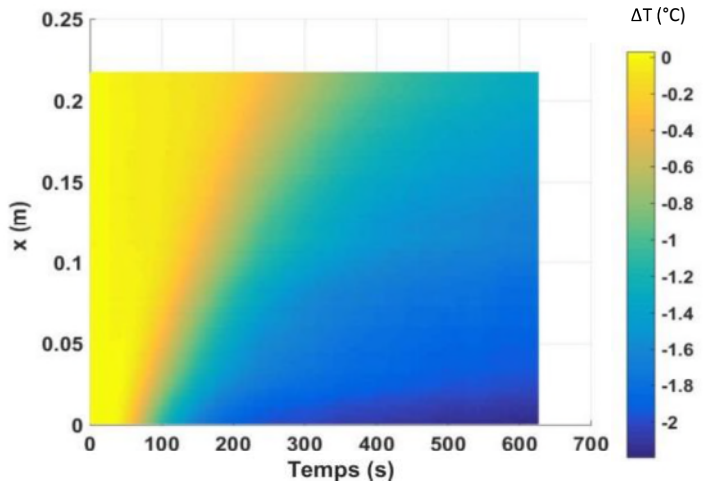

FIGURE 5.10: ΔT expérimentale en fonction de la distance x et du temps pour un débit de cyclohexane de 2,2.10^{-4} l/s et de 8,3.10^{-3} l/s de dihydrogène

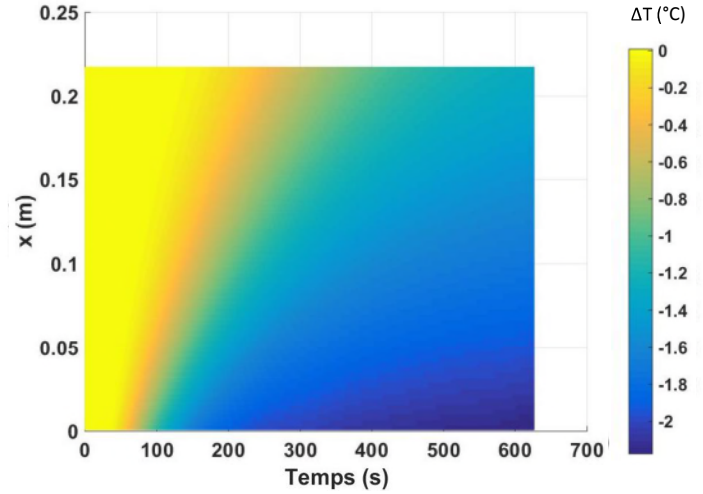

FIGURE 5.11: Modèle de ΔT en fonction de la distance x et du temps pour un débit de cyclohexane de 2,2.10^{-4} l/s et de 8,3.10^{-3} l/s de dihydrogène obtenu après optimisation

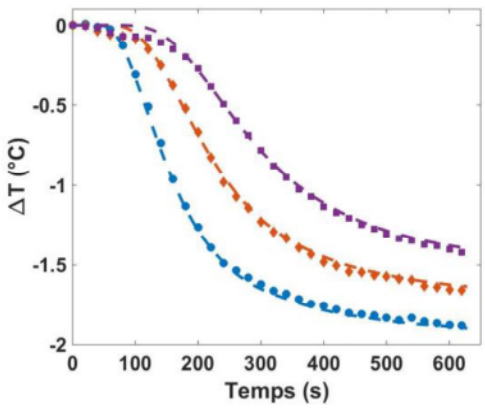

FIGURE 5.12: (•) ΔT expérimentale et (-) issue du modèle pour x=6,3 cm ; (♦) ΔT expérimentale et (-) issue du modèle pour x=12,5 cm ;(■) ΔT expérimentale et (-) issue du modèle pour x=18,9 cm ; débit de cyclohexane de 2,2.10^{-4} l/s et de 8,3.10^{-3} l/s d'hydrogène

figure 5.11 l'évolution de ΔT en fonction de la distance x et du temps obtenue avec le modèle. La figure 5.12 présente l'évolution expérimentale de ΔT en fonction du temps ainsi que le modèle associé pour 3 distances choisies.

On peut remarquer la très bonne correspondance entre l'expérience et le modèle. Il est particulièrement clair sur la figure 5.12 que le modèle fonctionne bien, même si un léger décalage peut être observé pour la distance x=18,9 cm pour les 200 premières secondes. L'écart relatif moyen entre les différences de température expérimentales et celles issues du modèle est de 3 %. Les comparaisons des ΔT expérimentales et celles obtenues avec le modèle pour les autres débits étudiés sont disponibles en annexe. Grâce à l'optimisation des paramètres, D_{app}, h_{app} et v_{app} ont été obtenus pour les différents débits étudiés. Ils sont regroupés dans le tableau 5.5, ainsi que les écarts relatifs entre les différences de température expérimentales et celles issues du modèle.

TABLE 5.5: Résultats de l'optimisation pour les différents débits étudiés

Débit$_{liq}$(l/s)	v_{app} (m.s^{-1})	h_{app} (s^{-1})	D_{app} (m^{2}s^{-1})	écart relatif (%)
1,8.10^{-5}	7,62.10^{-5}	0,0020	2,54.10^{-6}	3,7
7,5.10^{-5}	2,68.10^{-4}	0,0021	6,23.10^{-6}	1,9
1,5.10^{-4}	5,5.10^{-4}	0,0022	7,73.10^{-6}	2,5
2,2.10^{-4}	7,92.10^{-4}	0,0018	3,36.10^{-5}	3
2,7.10^{-4}	8,72.10^{-4}	0,0019	3,12.10^{-5}	2,2

On peut constater que les écarts relatifs sont tous inférieurs à 4%, ce qui montre que le modèle utilisé est fiable. Le paramètre h_{app} reste constant avec le débit, avec une moyenne de 0,0020 s^{-1} et un écart relatif de 8%. Il est ensuite possible d'évaluer le coefficient de transfert par convection h réel. En effet, on a :

$$h = h_{app}.a \qquad \text{et} \qquad a = \rho_{cel} e_{cel} C_{pcel} + \rho_{liq} e \epsilon s C_{pliq} \tag{5.16}$$

On obtient un coefficient a de l'ordre de 9,5.10^3 J/Km^2. Le coefficient de transfert par convection h vaut alors 21,8 W/m^{2}K, et est bien de l'ordre de grandeur de ce qui était attendu, à savoir compris entre 5 et 25 J/Km^2 puisqu'il s'agit de convection libre dans l'air [50].

On s'intéresse ensuite à v_{app}, et notamment à l'évolution de v_{app} en fonction de la vitesse interstitielle liquide v_{liq}, comme présenté par la figure 5.13.

La vitesse interstitielle du liquide est définie comme il suit :

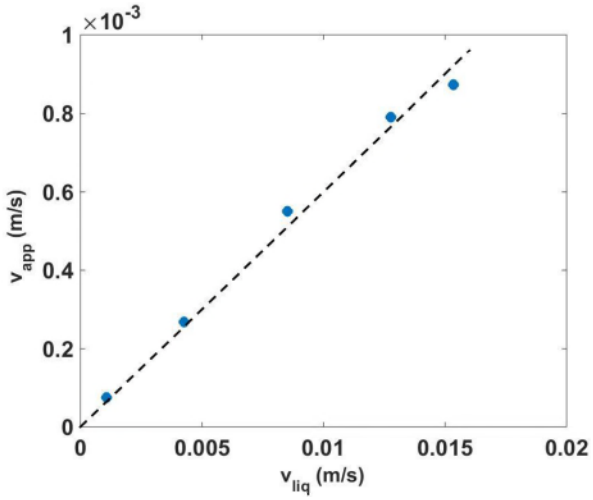

FIGURE 5.13: Évolution de v_{app} en fonction de la vitesse interstitielle liquide v_{liq}

$$v_{liq} = \frac{Q_{liq}}{el\epsilon s} \tag{5.17}$$

avec e, ϵ et l l'épaisseur, la porosité et la longueur de la cellule, Q_{liq} et s le débit et la saturation du liquide. La vitesse v_{app} varie linéairement avec la vitesse du liquide. Elle est également plus faible que la vitesse du liquide ce qui est cohérent puisque ces deux vitesses sont liées par la relation suivante :

$$v_{liq} = \frac{v_{app}.a}{\rho_{liq} e C_{pliq}} \tag{5.18}$$

soit

$$v_{liq} = v_{app}(1 + \frac{\rho_{cel} e_{cel} C_{pcel}}{\rho_{liq} e C_{pliq}}) \tag{5.19}$$

Il est possible d'estimer la vitesse liquide issue du modèle v_{liq}^{modele} à partir de v_{app} :

$$v_{liq}^{modele} = v_{app}(1 + \frac{\rho_{cel} e_{cel} C_{pcel}}{\rho_{liq} e C_{pliq}}) \tag{5.20}$$

Les vitesses de la phase liquide issues du modèle v_{liq}^{modele} ont été calculées pour les différents débits étudiés. Elles ont ensuite été comparées aux vitesses liquide, comme le montre la figure 5.14. Pour facilité la comparaison, la première bissectrice à également été tracée.

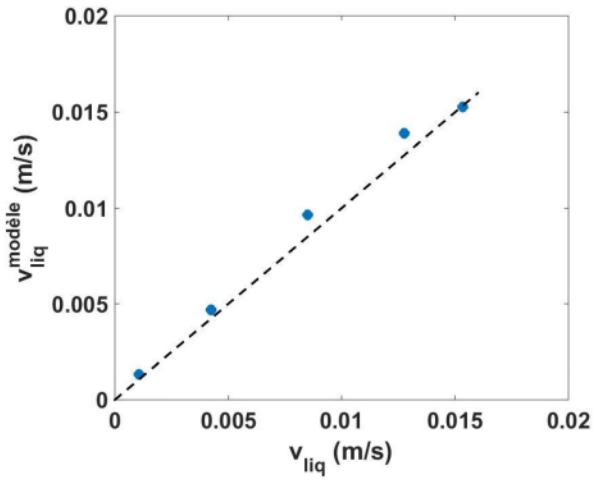

FIGURE 5.14: Évolution de v_{app} en fonction de la vitesse interstitielle liquide v_{liq}

Les différents points sont quasiment tous positionnés sur la première bissectrice. Il y a un très bon accord entre les vitesses liquide issues du modèle et les vitesses réelles. La définition de la vitesse interstitielle utilisée pour calculer la vitesse interstitielle du liquide est donc bien valable. Cela indique que les hypothèses faites pour construire ce modèle sont valables, et que le modèle représente bien les différents phénomènes thermiques mis en jeu dans le système dans le cas où il n'y a pas de production de chaleur.

Pour finir, on s'intéresse au paramètre D_{app}. Une étude de sensibilité à été réalisée sur ce paramètre afin d'en estimer les barres d'erreur. On trace D_{app} en fonction du débit total, comme présenté sur la figure 5.15.

La dispersion apparente semble évoluer linéairement en fonction du débit total. C'est ce qui est attendu avec un mécanisme dispersif. En effet, quand on regarde l'allure de distribution de la température de la figure 5.6, on peut constater que la température n'est pas homogène sur une tranche, et la dispersion observée vient du fait que l'on moyenne la température sur une tranche.

5.1.4 Conclusion

Nous avons modifié notre dispositif de sorte à pouvoir mesurer des échanges thermiques. Pour caractériser la cellule, un fluide non thermalisé est injecté dans cette dernière, et l'évolution de la température de la cellule est suivie. Les transferts ther-

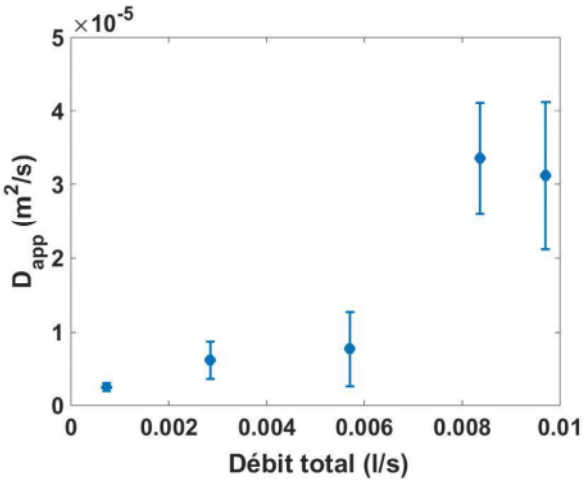

FIGURE 5.15: Évolution de D_{app} en fonction du débit total

miques sont pilotés par la convection et les échanges avec l'atmosphère. Nous avons développé un modèle simple, mais qui représente bien les phénomènes mis en jeu. Ce modèle sera donc par la suite utilisé pour caractériser une production de chaleur.

5.2 Hydrogénation de l'alpha-méthylstyrène

5.2.1 Résultats de chromatographie

Une fois le système caractérisé, il est possible de mettre en place la réaction d'hydrogénation dans la cellule. On souhaite que la solution réactionnelle soit thermalisée quand elle est injectée dans la cellule. Ainsi, si une augmentation de température est observée, elle ne proviendra pas de la thermalisation des fluides mais bien de la production de chaleur due à la réaction. Pour cela, le montage est légèrement adapté de sorte à ce que le tube se trouvant entre le T de co-injection et l'entrée de la cellule soit agrandi, permettant aux fluides de revenir à température ambiante avant d'entrer dans la cellule. Sa taille passe alors de 20 à 60 cm. L'hydrogène est également mis à buller dans le solvant avant d'être co-injecté avec la solution réactionnelle. On s'assure ainsi que le gaz est bien saturé de solvant. En revanche, ceci aura également pour conséquence de limiter l'influence des transferts gaz-liquide sur la cinétique apparente de réaction. La figure 5.16 présente le montage modifié.

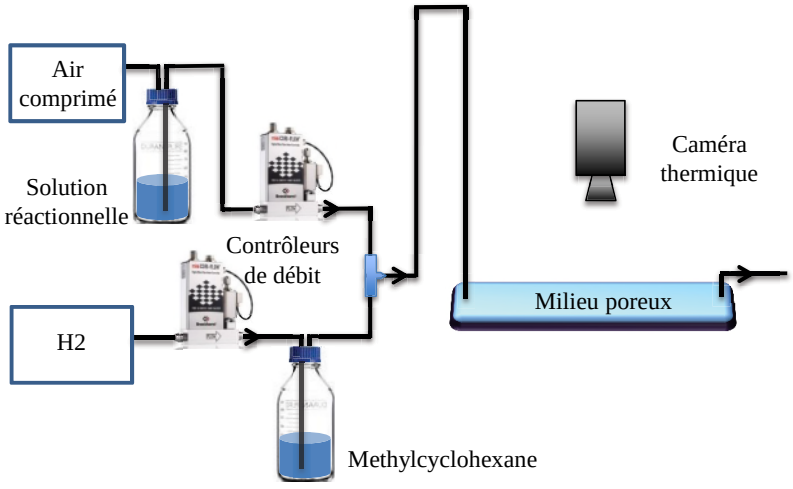

FIGURE 5.16: Montage adapté de sorte à minimiser la vaporisation de la solution réactionnelle

Les débits présentés dans le tableau 5.1 sont alors injectés dans la cellule. Les différents échantillons récupérés en sortie sont ensuite analysés par chromatographie gazeuse selon le protocole qui a été décrit précédemment. La figure 5.17 présente l'évolution de la concentration massique de cumène C_{cum} en sortie de réacteur en fonction du temps pour un débit de solution réactionnelle de 7,5.10^{-5} l/s et de 2,8.10^{-3} l/s d'hydrogène.

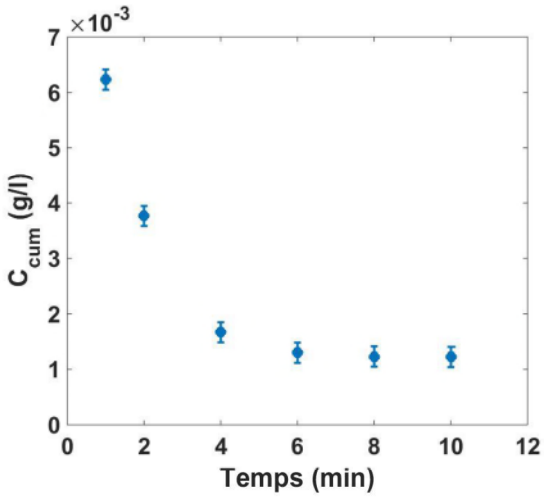

FIGURE 5.17: Évolution de la concentration massique de cumène C_{cum} en sortie de réacteur en fonction du temps pour un débit de solution réactionnelle de 7,5.10^{-5} l/s et de 2,8.10^{-3} l/s d'hydrogène

La concentration en cumène diminue avec le temps jusqu'à atteindre une valeur stable quand le régime permanent est atteint. On n'observe pas de désactivation du catalyseur. Cette évolution correspond au temps d'établissement de l'hydrodynamique. Dans ce cas, ce dernier est atteint au bout de 4 minutes. La valeur de la concentration conservée est celle du régime permanent. On peut alors définir la conversion X, soit le rapport entre la concentration de cumène créée C_{cum} sur la concentration initiale d'alpha-méthylstyrène C_{alpha}, soit :

$$X = \frac{C_{cum}}{C_{alpha}} \tag{5.21}$$

Le tableau 5.6 présente les masses de cumène obtenues par chromatographie pour les différents débits et les conversions qui y sont associés.

TABLE 5.6: Masses de cumène obtenues par chromatographie en phase gazeuse pour les différents débits étudiés et conversions associées

Débit$_{liq}$(l/s)	C_{cum} (g/l)	X (%)
1,8.10^{-5}	2,4.10^{-3}	3
7,5.10^{-5}	1,2.10^{-3}	1,5
1,5.10^{-4}	1,3.10^{-3}	1,6
2,2.10^{-4}	9,0.10^{-4}	1,1
2,7.10^{-4}	8,7.10^{-4}	1,1

L'évolution de la concentration de cumène formé est tracée en fonction du débit, comme présenté par la figure 5.18

La concentration de cumène formé décroit avec le débit total. De plus, on peut constater que les conversions sont très faibles. Ce n'est pas très étonnant étant donné le faible nombre de catalyseurs disponibles. Cependant, les concentration mesurées en sortie sonts supérieure à l'incertitude de mesure, ce qui montre que la réaction a bien lieu.

Pour comparer les différents débits, on s'intéresse à la vitesse apparente normalisée de réaction Ω, qui correspond à la conversion divisée par le temps de passage dans le réacteur.

$$\Omega = \frac{X}{t_{passage}} \tag{5.22}$$

En effet, plus le temps de passage est long, plus la réaction à le temps de se faire, plus la conversion de cumène sera élevée. Le temps de passage est défini par rapport

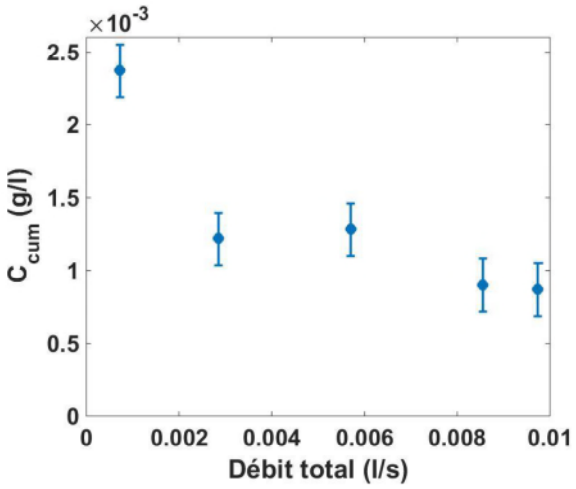

FIGURE 5.18: Evolution de la concentration de cuméne en sortie en fonction du débit total

à la vitesse interstitielle du liquide v_{liq}, tel que :

$$v_{liq} = \frac{Q_{liq}}{el\epsilon s} \qquad et \qquad t_{passage} = \frac{l}{v_{liq}} \tag{5.23}$$

où e, ϵ et l sont l'épaisseur, la porosité et la longueur de la cellule, Q_{liq} et s le débit et la saturation du liquide. La figure 5.19 présente la vitesse apparente normalisée de réaction Ω en fonction du débit total et du nombre de Weber liquide.

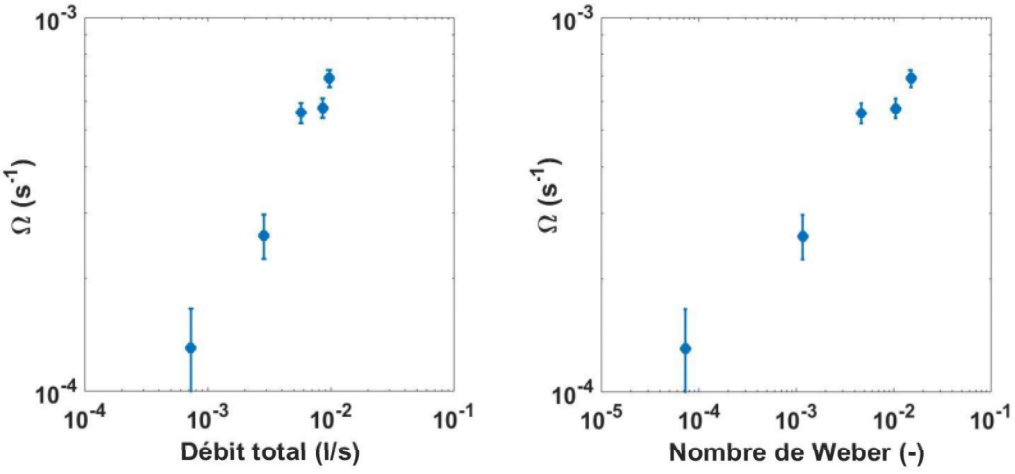

FIGURE 5.19: à droite : vitesse apparente normalisée de réaction Ω en fonction du débit total ; à gauche : vitesse apparente normalisée de réaction Ω en fonction du nombre de Weber liquide

La vitesse apparente normalisée de réaction Ω augmente linéairement quand le débit total augmente. En effet, quand le débit augmente, les transferts augmentent, favorisant la réaction. L'allure est identique pour la variation en fonction du nombre de Weber.

Une des corrélations usuelles qui relie la vitesse de la phase liquide et le coefficient de transfert est de la forme suivante [46, 79, 87] :

$$\frac{Sh_l}{Sc_l^{1/3}} = aRe_l^{\alpha} \tag{5.24}$$

où a est un coefficient de proportionnalité et Sh_l et Sc_l sont respectivement le nombre de Sherwood et le nombre de Schimdt de la phase liquide tels que :

$$Sh_l = \frac{k_{L/S}d_p}{D} \qquad et \qquad Sc_l = \frac{\mu_l}{\rho_l D} \tag{5.25}$$

où $k_{L/S}$ est le coefficient de transfert liquide/solide, d_p le diamètre des particules, D le coefficient de diffusion dans le liquide du soluté et μ_l et ρ_l la viscosité et la masse volumique du liquide. Le nombre de Schimdt vaut ici 1250.

Le coefficient α dépend du régime considéré. En régime ruisselant, un coefficient α de 1/2 est attendu, alors qu'en régime pulsé il sera de l'ordre de 0,8 [31, 46, 53, 87].

Si on suppose que la réaction est limitée par les transferts, la vitesse apparente normalisée de réaction Ω est proportionnelle au coefficient de transfert $k_{L/S}$. On a alors :

$$\Omega \sim \frac{k_{L/S}d_p}{D} \qquad soit \qquad \Omega \sim \frac{Sh_l}{Sc_l^{1/3}} \tag{5.26}$$

On trace la vitesse apparente normalisée en fonction du nombre de Reynolds de la phase liquide, comme présenté par la figure 5.20. Les points expérimentaux sont modélisés par une courbe de type y=a.Re$^{\alpha}$.

α est supérieur à 0,5 et vaut 0,65. Ceci confirme que le régime dans le système n'est pas un régime ruisselant et que l'augmentation du Reynolds entraine une augmentation de la vitesse apparente normalisée de réaction. La réaction étant connue pour être limitée par les transferts, l'augmentation de Ω peut-être considérée comme proportionnelle aux coefficients de transfert. L'apparition des instabilités dans le système semble donc se traduire par une augmentation des transferts de matière.

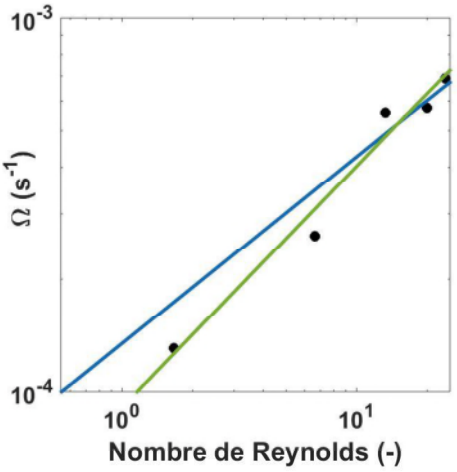

FIGURE 5.20: Évolution de Ω en fonction du nombre de Reynolds de la phase liquide et modélisation Ω=a.Re$^{\alpha}$: (_) α=0,5, (_) α=0,65

5.2.2 Suivi par caméra thermique

Après s'être assuré que la réaction avait bien lieu, il est possible de s'intéresser à l'analyse thermique des films réalisés. Comme précédemment, des moyennes par tranches sont réalisées, et la différence de température ΔT est décrite par l'équation5.5. Dans le cas de la réaction d'hydrogénation, le terme de production de chaleur n'est plus nul puisque la réaction est exothermique et qu'elle crée de la chaleur. L'équation différentielle à résoudre est donc :

$$\partial_t \theta = -D_{app} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - h_{app}\theta - v_{app}\partial_x \theta - \chi_{app} \tag{5.27}$$

Les débits étudiés précédemment sans réaction étant les mêmes qu'avec réaction, les paramètres D_{app}, h_{app} et v_{app} sont pris identiques entre les deux expériences. En effet, la solution réactionnelle est très majoritairement du methylcyclohexane qui a des propriétés très proches du cyclohexane, comme cela a été montré précédemment, et la différence de vitesse entre les deux fluides pour un même débit est de 1,6 %, elle est donc négligeable. Il ne reste ensuite qu'à optimiser le paramètre χ_{app}. La figure 5.21 présente à gauche l'évolution de ΔT en fonction de la distance x et du temps obtenue expérimentalement, et à droite le modèle obtenu après optimisation de χ_{app} pour un débit de solution réactionnelle de 7,5.10^{-5} l/s et de 2,8.10^{-3} l/s de dihydrogène.

On peut remarquer dans le cas expérimental que la solution réactionnelle n'a pas

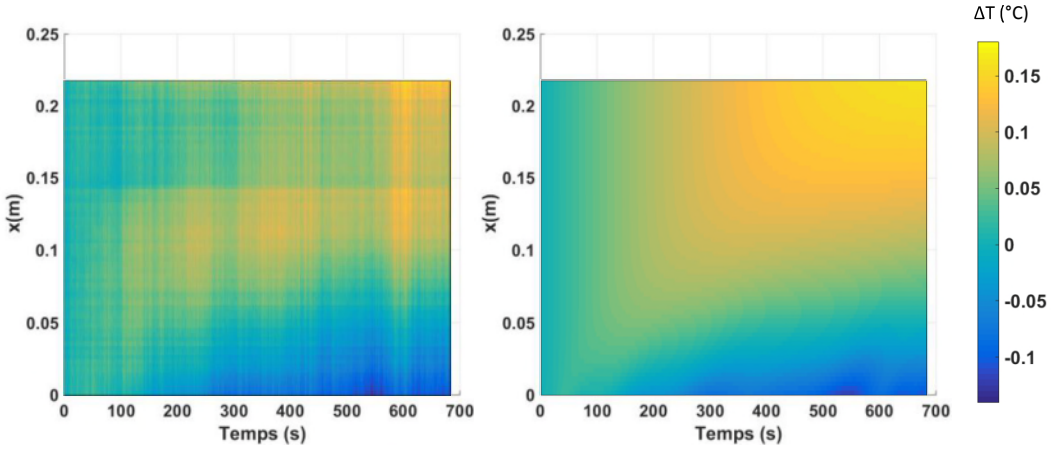

FIGURE 5.21: A gauche : évolution de ΔT en fonction de la distance x et du temps obtenue expérimentalement pour un débit de solution réactionnelle de 7,5.10^{-5} l/s et de 2,8.10^{-3} l/s de dihydrogène ; à droite : modèle de ΔT en fonction de la distance x et du temps pour un débit de solution réactionnelle de 7,5.10^{-5} l/s et de 2,8.10^{-3} l/s de dihydrogène obtenu après optimisation

eu le temps de se thermaliser totalement puisqu'il existe encore des zones où la différence de température ΔT est inférieure à 0. La diminution de la température à l'entrée du système a tout de même été limitée, puisque la différence de température la plus faible est de l'ordre de quelques dixièmes de degré contre plusieurs degrés précédemment. On remarque également qu'en sortie de cellule la différence de température est positive, ce qui implique une création de chaleur. Le bruit de caméra étant de l'ordre de 0,01 °C, l'élévation de température observée est environ 15 fois supérieure au bruit. On peut également constater que le modèle décrit bien l'évolution expérimentale de ΔT. Cette optimisation est réalisée pour les 5 débits étudiés. Le tableau 5.22 présente les χ_{app} obtenus après optimisation pour les différents débits étudiés et écarts relatifs entre les différences de température ΔT expérimentales et issues du modèle associées.

TABLE 5.7: χ_{app} obtenus après optimisation pour les différents débits étudiés et écarts relatifs entre les différences de température ΔT expérimentales et issues du modèle associés

Débit$_{liq}$(l/s)	χ_{app} (K/s)	écart relatif (%)
1,8.10^{-5}	4,31.10^{-4}	4,2
7,5.10^{-5}	3,29.10^{-4}	1,9
1,5.10^{-4}	4,19.10^{-4}	2
2,2.10^{-4}	1,02.10^{-4}	2,4
2,7.10^{-4}	1,02.10^{-4}	3,7

Les écarts relatifs entre l'expérience et le modèle sont de nouveau inférieurs à 5%. Une étude de sensibilité est réalisée sur χ_{app}. Pour cela, on fait varier χ_{app} de 1.10^{-4} à 1.10^{-3}, les autres paramètres étant toujours pris égaux à ceux du tableau 5.5. On regarde ensuite l'allure de ΔT en fonction de la distance x pour ces différents χ_{app} aux temps longs, car ce sont les temps long qui sont plus sensibles à la variation de χ_{app}. Cette analyse a été réalisée pour deux débits, un débit faible et un débit élevé, comme le montre la figure 5.22.

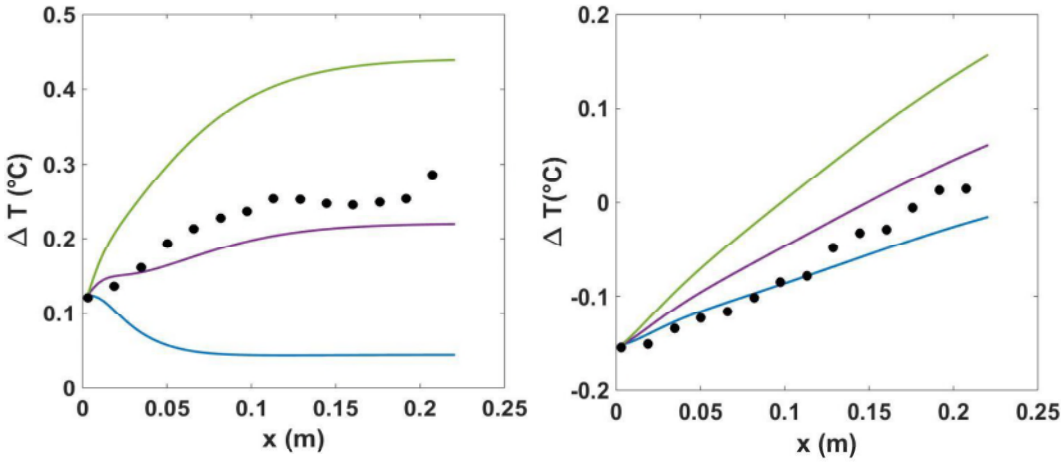

FIGURE 5.22: Évolution de ΔT en fonction la distance x : • expérimentale, (_) issue du modèle avec χ_{app}=1.10^{-4} K/s, (_) issue du modèle avec χ_{app}=5.10^{-4} K/s , (_) issue du modèle avec χ_{app}=1.10^{-3} K/s. A gauche : débit de solution réactionnelle de $1{,}8.10^{-5}$ l/s et de $7{,}1.10^{-4}$ l/s d'hydrogène (We_{liq} = 8.10^{-5}), t=1066 s ; à droite : débit de solution réactionnelle de $2{,}2.10^{-4}$ l/s et de $8{,}3.10^{-3}$ l/s d'hydrogène (We_{liq} = $1{,}1.10^{-2}$), t=487,2 s

Pour le faible débit, la valeur de χ_{app} a une réelle influence sur la valeur et la forme de la différence de température. La valeur de χ_{app} est fiable. A haut débit par contre, l'incertitude sur χ_{app} est élevée, il faut donc être vigilant sur la valeur donnée par le modèle. On peut toutefois donner une borne supérieure, qui vaut 1.10^{-3} K/s.

On peut alors estimer q, la densité volumique d'énergie formée, puisqu'on a :

$$\chi_{app} = \frac{qe}{a} \tag{5.28}$$

soit

$$q = \frac{\chi_{app}\, a}{e} \tag{5.29}$$

On calcule ainsi q pour les différents débits étudiés, et on le trace en fonction du débit total, comme le montre la figure 5.8.

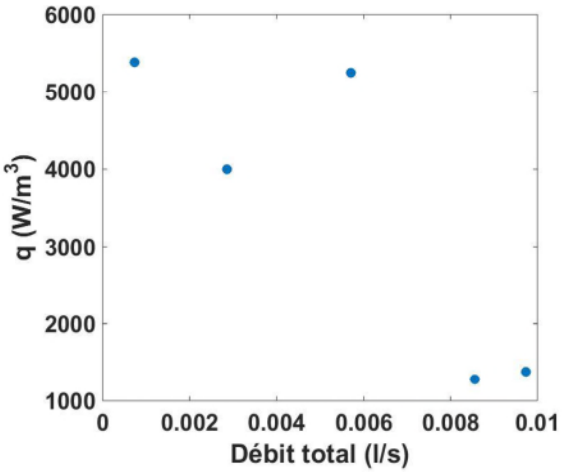

FIGURE 5.23: Evolution de q en fonction du débit total

q est directement proportionnel à la vitesse apparente normalisée de réaction Ω. Seulement, la densité volumique d'énergie formée q ne varie pas dans le même sens que Ω puisqu'elle semble diminuer avec le débit. A partir de la vitesse apparente normalisée de réaction Ω, on peut remonter à une densité d'énergie volumique formée théorique q_{theo}, telle que :

$$q_{theo} = C_0 \Omega \Delta H \tag{5.30}$$

où C_0 est la concentration initiale en alpha-methylstyrène et ΔH l'enthalpie de réaction. Le tableau 5.8 donne les résultats de ce calcul pour les différents débits étudiés.

TABLE 5.8: q_{theo} obtenus pour les différents débits étudiés

Débit$_{liq}$(l/s)	q_{theo} (kW/m^3)	q (kW/m^3)
1,8.10^{-5}	9,4	5,4
7,5.10^{-5}	18,8	4,0
1,5.10^{-4}	40,1	5,3
2,2.10^{-4}	41,3	1,3
2,7.10^{-4}	49,6	1,4

Pour le plus bas débit, q et q_{theo} sont du même ordre de grandeur, ce qui est en-

courageant quand on tient compte du fait que ce n'est pas une vrai température que l'on mesure. Par contre, pour les hauts débits notamment, la densité d'énergie volumique formée théorique q_{theo} est bien supérieure à celle calculée à l'aide du modèle q. Les valeurs de conversion issues de la méthode de chromatographie étant fiables, cela signifie que le modèle n'est pas applicable. En effet, du fait de la dilution des grains de catalyseurs dans le lit, la production de chaleur n'est pas uniforme dans le cellule, et le modèle ne tient pas compte de cette hétérogénéité. La figure 5.24 illustre l'hétérogénéité de la température dans la cellule dans des conditions de régime spray, soit pour un débit de solution réactionnelle de $1{,}8.10^{-5}$ l/s et d'hydrogène de $1{,}0.10^{-2}$ l/s.

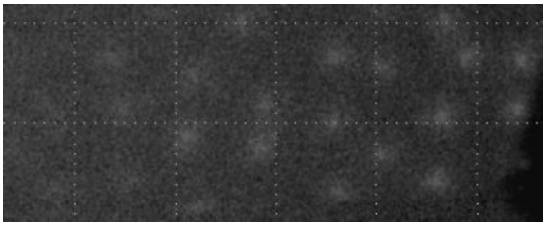

FIGURE 5.24: Exemple d'hétérogénéités de la température en régime spray pour un débit de solution réactionnelle de $1{,}8.10^{-5}$ l/s et d'hydrogène de $1{,}0.10^{-2}$ l/s

Les points lumineux correspondent à la création de chaleur par la réaction sur les grains catalytiques. Il est donc clair que la production de chaleur n'est pas homogène.

Pour pouvoir utiliser le modèle, il faudrait donc utiliser un système constitué uniquement de grains de catalyseur. Ainsi, la production de chaleur serait plus uniforme et l'élévation de température générée par la réaction plus grande, ce qui aurait pour conséquence de diminuer l'incertitude sur le terme de production de chaleur.

5.3 Conclusion

Notre cellule peut être adaptée afin de pouvoir réaliser une réaction gaz/liquide en présence de catalyseur. Pour ce faire, la paroi de verre supérieure de la cellule a été remplacée par une paroi en quartz, plus transparente aux infrarouges. De plus, des billes de catalyseurs ont été réparties dans le lit. Nous avons choisi de les isolées les unes des autres.

Pour caractériser dans un premier temps la cellule, des fluides non thermalisés sont injectés. Un modèle basé sur la réalisation d'un bilan thermique sur une tranche de réacteur est développé. En étudiant les différents ordre de grandeur, il apparait que les transferts thermiques dans la cellule sont pilotés par les échanges avec l'atmosphère et la convection. Le modèle décrit de manière très satisfaisante les phénomènes thermiques mis en jeu dans la cellule, avec des écarts relatifs inférieurs à 5%. On arrive notamment à retrouver les vitesses de liquide dans la cellule à partir du modèle. Ce résultat valide l'hypothèse qui a été faite sur la définition de la vitesse interstitielle du liquide.

Une réaction d'hydrogénation de l'alpha-methylstyrène a ensuite été réalisée dans la cellule. Les rendements ont été évalués par chromatographie en phase gazeuse qui est une méthode fiable. Bien que faible, les rendements montrent que la réaction a bien lieu. La dispersion et le faible nombre des billes de catalyseur sont responsables de la faible conversion obtenue. Le modèle thermique développé a également été appliqué dans le cas où il y a production de chaleur par une réaction exothermique. Le modèle fonctionne bien pour les bas débits, mais ne décrit plus correctement les hauts débits. En effet les grains de catalyseurs sont dispersés dans un lit de billes en verre, la production de chaleur due à la réaction exothermique n'est donc pas homogène dans le milieu, et le modèle ne tient pas compte de cette hétérogénéité.

En l'état actuel, il n'est donc pas possible de remonter à une conversion quantitative à partir de l'analyse thermique. Premièrement, la caméra doit être étalonnée de sorte à pouvoir mesurer une température. La surface du réacteur pourrait être peinte en noir par exemple, afin de pouvoir être assimilée à un corps noir. Ensuite, le lit doit être modifié pour être constitué exclusivement de grains de catalyseur. Ainsi, la production de chaleur se fera sur l'ensemble de la cellule et l'augmentation de température générée par la réaction sera plus élevée, ce qui contribuera à diminuer l'incertitude sur la quantité de chaleur générée. Une fois ces étalonnages et caractérisations faits, il sera possible d'évaluer localement la variation de température. La réaction étant limitée par les transferts, cette augmentation de température sera directement proportionnelle aux coefficients de transfert. Il sera alors possible d'étudier par exemple l'influence du régime ou encore des propriétés physico-chimiques du liquide sur les coefficients de transferts, et ce sans avoir à supposer un modèle de réacteur. Cet outil pourrait également devenir un moyen de déterminer des cinétiques catalytiques ou encore de réaliser un screening de catalyseurs.

Conclusion

Les réacteurs triphasiques présentent un grand intérêt industriel et sont souvent utilisés dans le domaine du raffinage pétrolier ou de la pétrochimie. Ces réacteurs mettent en œuvre des particules catalytiques aux formes et tailles variées. Dans les réacteurs à lits fixes, l'empilement de ces particules constitue un milieu poreux dans lequel une phase liquide et une phase gazeuse s'écoulent. Les interactions entre ces deux phases donnent lieu à des écoulements complexes à décrire et à appréhender. Pour comprendre les phénomènes hydrodynamiques mises en jeu dans ces réacteurs, un approche locale est nécessaire, d'autant que l'hydrodynamique influe sur les transferts thermiques et de matière.

C'est pourquoi nous avons développé une cellule bidimensionnelle transparente représentant une tranche de réacteur. Cette cellule nous permet d'avoir directement accès à l'écoulement, ce qui n'est possible en lit tri-dimensionnel que moyennant des équipements couteux et complexes d'utilisation. Nous avons utilisé pour fabriquer cette cellule des particules de taille équivalente à celles utilisées dans les réacteurs industriels. Les contrôleurs de débits à notre disposition permettent d'atteindre des vitesses dans la cellule équivalentes à celles mesurées dans les réacteurs triphasiques.

Après nous être assurés de la validité de notre système d'injection et de l'orientation choisie pour la cellule, nous avons constaté qu'elle permettait de reproduire au moins deux des régimes décrits dans les réacteurs réels, à savoir le régime ruisselant et le régime pulsé, soient les deux régimes d'intérêt pour notre étude. Le régime à bulles et le régime spray pourraient être observés pour des gammes de débits différentes de celles accessibles avec nos contrôleurs.

Dans le cas du régime ruisselant, les interfaces gaz/liquide sont fixées, il n'y a pas d'alternance locale entre les deux phases. Quand le débit est augmenté, des instabilités apparaissent. Grâce à la binarisation des films réalisés, il est facile de suivre la

saturation locale. Ainsi, la variance de la saturation locale semble un critère de choix pour déterminer l'apparition d'instabilités : quand la variance est nulle, il n'y a pas d'instabilité. Dès qu'elle n'est plus nulle, des instabilités apparaissent.

En réalisant cette étude pour différents fluides aux propriétés physico-chimiques différentes et à rapport de débits gaz/liquide constant, il apparaît que l'étendue du phénomène de transition, qui se produit sur plusieurs décades de nombre de Weber liquide, correspond à une augmentation de la moyenne de la variance. En traçant la moyenne de la variance en fonction du nombre de Weber de la phase liquide, les courbes se superposent. Ceci signifie que la déstabilisation du régime ruisselant serait due à la déstabilisation de l'interface gaz/liquide par les forces inertielles qui prennent le pas sur les forces capillaires stabilisantes.

Une étude similaire a été réalisée, cette fois-ci avec un seul système gaz/liquide et différents rapports de débits gaz/liquide. Les moyennes des variances pour les différents ratios tracées en fonction du nombre de Weber de la phase liquide ne se superposent plus. Le nombre de Weber liquide ne permet donc pas à lui seul d'expliquer toutes les tendances de cette transition.

L'étude de différent rapports de débits nous a également permis de comparer nos points de transition avec ceux de la littérature. Il en ressort que ce qui doit être considéré comme le point de transition est celui pour lequel l'ensemble du lit est le théâtre d'instabilités. Nos points de transition choisis avec ce critère concordent avec ceux de la littérature, montrant que les écoulements ainsi que les changements de régime dans notre cellule sont représentatifs de ceux en réacteur tridimensionnel.

L'étude des différents rapports de débits ne permet pas de donner une explication physique de la transition entre le régime ruisselant et le régime pulsé, c'est pourquoi on s'intéresse aux instabilités de Kelvin-Helmholtz. Grâce à la théorie développée par H. Bau sur ces instabilités en milieu poreux, nous avons pu définir un nombre de Weber modifié issu du critère d'apparition de ces instabilités. Il se trouve qu'en traçant la moyenne de la variance pour tous nos systèmes, à savoir pour différentes tailles de billes, différents liquides et différents rapports de débits, en fonction de ce nombre de Weber modifié, l'apparition des instabilités pour toutes les courbes coïncide. Cependant, on s'attendrait à ce que ces instabilités apparaissent pour une valeur de Weber modifié proche de 1, ce qui n'est pas le cas. L'expression du Weber modifié issu de la théorie de H. Bau met également en évidence que les premières instabilités apparaissent dans une gamme de nombres de Reynolds faible, et pour lesquels la viscosité

ne peut être négligée. Pour poursuivre cette piste, il faudrait s'intéresser à des liquides dans une gamme de viscosité plus importante.

Grâce aux caractéristiques de notre cellule ainsi qu'à la binarisation mise en place, il est possible d'étudier les écoulements de manière locale. On constate alors l'apparition d'instabilités, qui correpondent à une alternance locale de gaz et de liquide. Quand le débit augmente, ces zones instables occupent de plus en plus de place dans la cellule. C'est cette augmentation progressive de la surface occupée par les instabilités qui explique l'augmentation de la moyenne de la variance, et donc l'étendue de la transition. Quelque soit le débit considéré, pour la gamme étudiée du moins, il existe un chemin continu de liquide. A bas débit, il existe un chemin continu de gaz, qui se casse quand les premières instabilités apparaissent. Le gaz est alors de plus en plus dispersé dans la phase liquide. Les zones stables représentent à haut débit entre 45 % et 55 % de la cellule, selon la cellule considérée.

Deux échelles de temps cohabitent dans ces écoulements. Il existe dans un premier temps des alternances locales de gaz et de liquide, qui ont des fréquences caractéristiques de l'ordre de la centaine de hertz. Nous avons également observé un phénomène d'augmentation locale de la saturation liquide. Ces zones riches en liquide, appelées "filets de liquide" apparaissent périodiquement avec une fréquence de l'ordre de 6 Hz. Ces filets de liquide correspondent aux pulsations décrites dans la littérature, et leur fréquence est comparable avec celle prédite pour des paramètres équivalents. Ces filets se déplacent à une vitesse environ 8 fois supérieure à la vitesse moyenne de l'écoulement, qui correspond à la vitesse du gaz dispersé. L'écoulement ne correspond pas au transport d'une phase dispersé, mais à un mécanisme plus complexe de coalescence/rupture.

Nous avons également pu mettre en place une réaction catalytique modèle dans la cellule, à savoir l'hydrogénation de l'alpha-methylstyrène en présence de palladium sur alumine. Pour cela, la cellule a été adaptée en introduisant des grains de catalyseur dans le lit de billes de verre. Nous avons choisi d'espacer les grains dans le réacteur. La réaction étudiée étant limitée par les transferts, le suivi de la conversion de l'alpha-methylstyrène en sortie permet de manière indirecte de caractériser l'influence des instabilités sur les coefficients de transferts. La vitesse apparente normalisée de réaction augmente avec un nombre de Reynolds à la puissance 0,65, confirmant que l'écoule-

ment se situe dans la gamme de transition entre le régime ruisselant et le régime pulsé. Dans notre cas, les instabilités semblent améliorer les transferts, même si un nombre plus important de conditions opératoires mériteraient d'être explorées pour approfondir ce résultat. Les temps de passage devraient également être caractérisés avec plus de précision.

Les transferts thermiques dans un cas simple de thermalisation de fluide ont été caractérisés. Ces derniers sont pilotés par les échanges avec l'atmosphère et la convection. En utilisant un modèle basé sur un bilan thermique dans le réacteur, nous sommes capables d'évaluer les paramètres thermiques du système avec une précision très satisfaisante. Nous avons également tenté d'appliquer le modèle développé afin de caractériser thermiquement la réaction. Nous n'avons pas pu voir d'influence du régime sur les transferts par cette méthode.

Notre cellule constitue donc un outil original, facile de fabrication et d'utilisation, capable de répondre à des questions fondamentales sur l'écoulement de deux phases en milieu poreux, ou encore sur les transferts thermiques et de matière dans ce milieu. Elle permet également l'étude de réactions catalytiques, ce qui pourrait être utilisé pour caractériser des cinétiques de réaction ou encore l'efficacité de catalyseurs les uns par rapport aux autres.

Pespectives

Transition entre régime ruisselant et régime pulsé

La description physique de la transition reste ouverte. L'étude de l'apparition des instabilités de Kelvin-Helmholtz en milieu poreux grâce à la théorie développée par H.Bau semble indiquer que la viscosité joue un rôle dans les phénomènes observés. Cette constatation est en désaccord avec la représentation faite en fonction du nombre de Weber de la phase liquide, qui semble montrer qu'à rapport de débits gaz/liquide fixe la transition est pilotée par les forces inertielles. Une étude plus approfondie, impliquant une variation de la viscosité du liquide dans une gamme plus importante, devrait permettre de confirmer ces tendances. Une autre méthode pourrait consister à s'intéresser à l'aspect théorique ou numérique de la description de la transition.

Notre cellule pourrait être utilisée pour étudier un nombre de conditions plus important encore, en utilisant des particules de formes différentes par exemple, car la forme pourrait avoir une influence sur la transition.

De même, la densité de la phase gazeuse pourrait être étudiée, et il faudrait pour cela pouvoir augmenter la pression dans la cellule. En l'état, cette dernière supporte une pression maximale de 2 bars. Il serait possible d'augmenter la pression supportée par la cellule en utilisant des plaques plus épaisses, ou dans un autre matériau plus résistant que le verre.

Suivi de réaction et transferts

En suivant la concentration de produits issus d'une réaction de catalyse hétérogène en sortie de réacteur, il est possible de remonter à un coefficient de transfert si la réaction est limitée par les transferts. C'est le cas de l'hydrogénation de alpha-methylstyrène réalisée dans notre cellule. Pour confirmer l'influence du régime qui semble apparaitre dans notre étude, il serait souhaitable de répéter l'expérience réalisée pour des débits plus faibles et des débits plus élevé. Il faudrait également mesurer

les temps de passage plus précisément. Il serait alors possible de caractériser l'impact d'autres paramètres, tels que la taille et la forme des particules par exemple.

Nous avons mis en œuvre une première expérience visant à caractériser les transferts par voie thermique. La réaction étudiée, à savoir l'hydrogénation de alpha-methylstyrène, étant exothermique, elle peut être suivie à l'aide d'une caméra thermique. Le modèle développé pour le cas sans réaction peut alors être appliqué, moyennant l'ajout d'un terme de production de chaleur. La conversion étant faible dans notre système, et ce en raison du faible nombre de particules de catalyseur présentes, l'élévation de température est insuffisante pour pouvoir être caractérisée avec une précision satisfaisante. De plus, la dilution du catalyseur entraine une hétérogénéité de la production de chaleur dans la cellule, ce que le modèle ne peut pas prendre en compte à l'heure actuelle.

En remplissant la cellule de catalyseur, la production de chaleur serait homogène et l'augmentation de température suffisante pour permettre une mesure plus précise. La caméra devrait être étalonnée de sorte à vérifier que la température que l'on mesure est la bonne. La cellule pourrait alors être utilisée afin de caractériser en profondeur les transferts de matière et de chaleur dans un milieu poreux modèle. L'influence des régimes sur ces transferts pourrait par exemple être caractérisée. De plus, l'étude locale de la température pour une réaction limitée par les transferts pourrait permettre de remonter à des coefficients de transferts sans avoir à présupposer un modèle de réacteur. D'un point de vue plus industriel, elle pourrait être utilisée pour faire du screening de catalyseur.

Les concentrations locales en réactifs et produits pourraient également être suivies localement à l'aide de méthodes spectroscopiques. Des cartes de concentrations pourraient ainsi être dressées, venant compléter les données issues de l'analyse thermique.

Annexes

Comparaisons des ΔT expérimentales et celles obtenues avec le modèle développé pour les différents débits étudiés :

Débit de cyclohexane de 1,8.10^{-5} l/s et de 7,1.10^{-4} l/s de dihydrogène

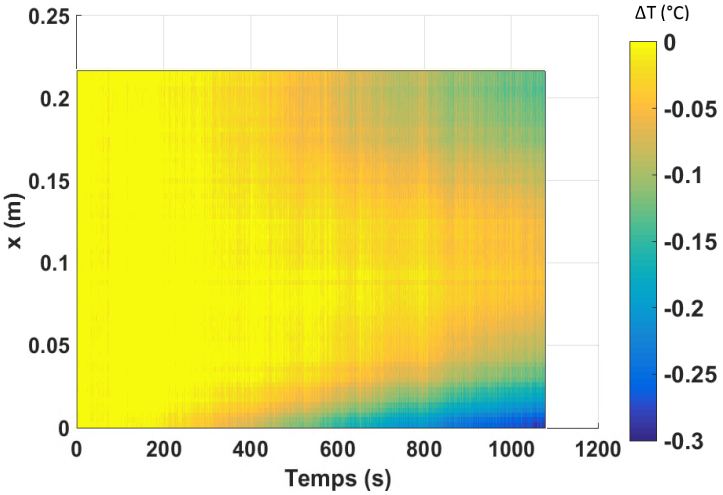

FIGURE 5.25: ΔT en fonction de la distance x et du temps pour un débit de cyclohexane de 1,8.10^{-5} l/s et de 7,1.10^{-4} l/s de dihydrogène

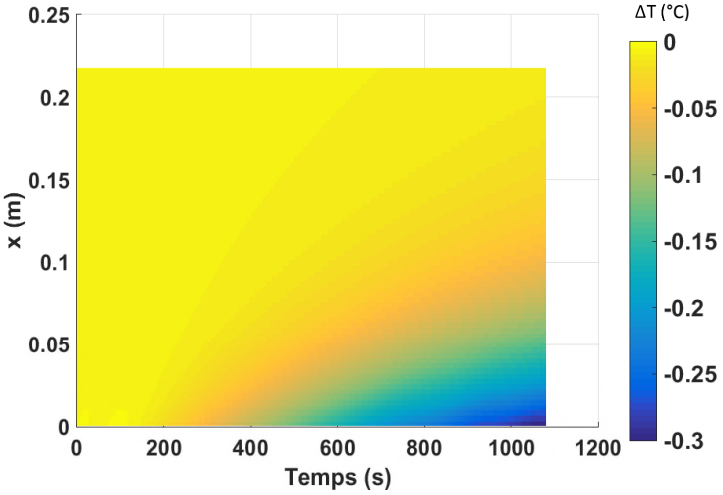

FIGURE 5.26: Modèle de ΔT en fonction de la distance x et du temps pour un débit de cyclohexane de 1,8.10^{-5} l/s et de 7,1.10^{-4} l/s de dihydrogène obtenu après optimisation

Débit de cyclohexane de 7,5.10^{-5} l/s et de 2,8.10^{-3} l/s de dihydrogène

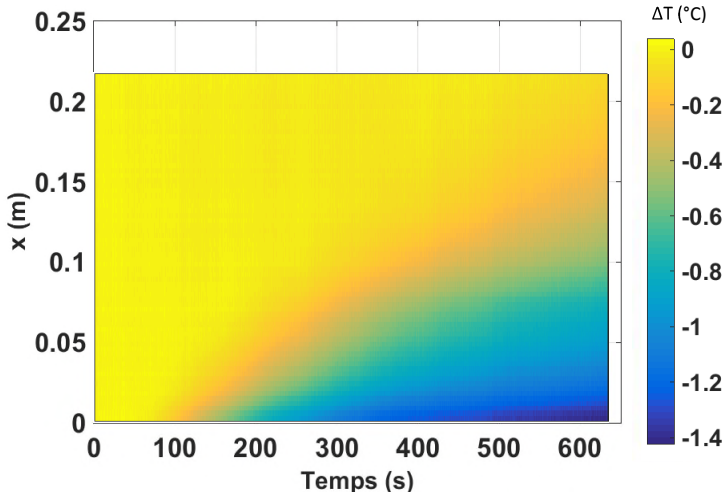

FIGURE 5.27: ΔT expérimentale en fonction de la distance x et du temps pour un débit de cyclohexane de 7,5.10^{-5} l/s et de 2,8.10^{-3} l/s de dihydrogène

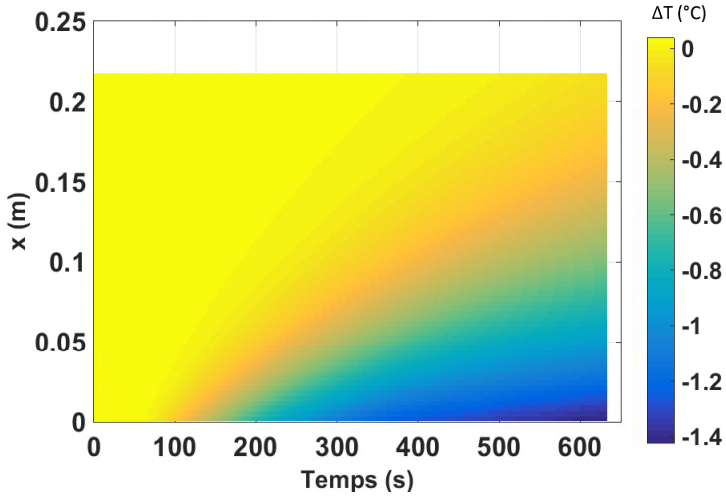

FIGURE 5.28: Modèle de ΔT en fonction de la distance x et du temps pour un débit de cyclohexane de 7,5.10^{-5} l/s et de 2,8.10^{-3} l/s de dihydrogène obtenu après optimisation

Débit de cyclohexane de 1,5.10^{-4} l/s et de 5,6.10^{-3} l/s de dihydrogène

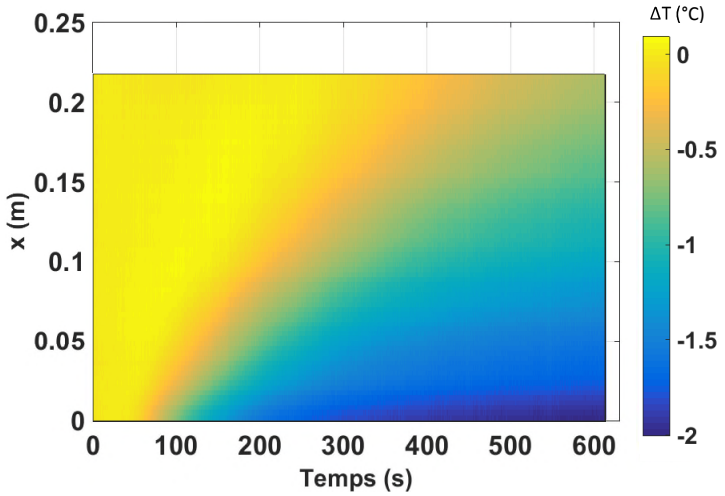

FIGURE 5.29: ΔT expérimentale en fonction de la distance x et du temps pour un débit de cyclohexane de 1,5.10^{-4} l/s et de 5,6.10^{-3} l/s de dihydrogène

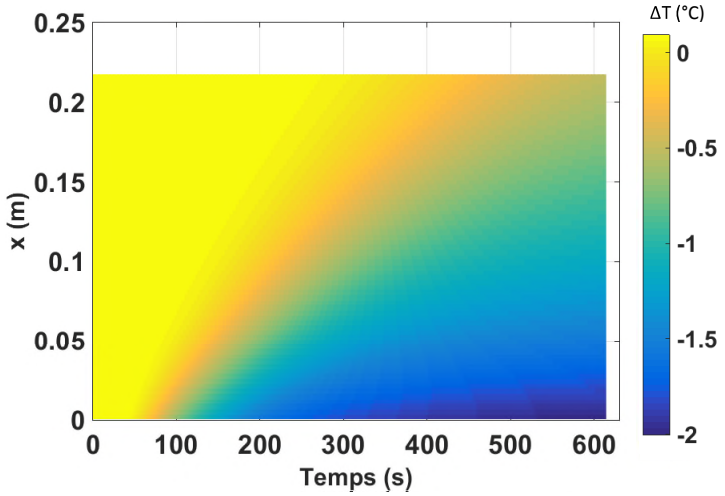

FIGURE 5.30: Modèle de ΔT en fonction de la distance x et du temps pour un débit de cyclohexane de 1,5.10^{-4} l/s et de 5,6.10^{-3} l/s de dihydrogène obtenu après optimisation

Débit de cyclohexane de 2,7.10^{-4} l/s et de 1,0.10^{-2} l/s de dihydrogène

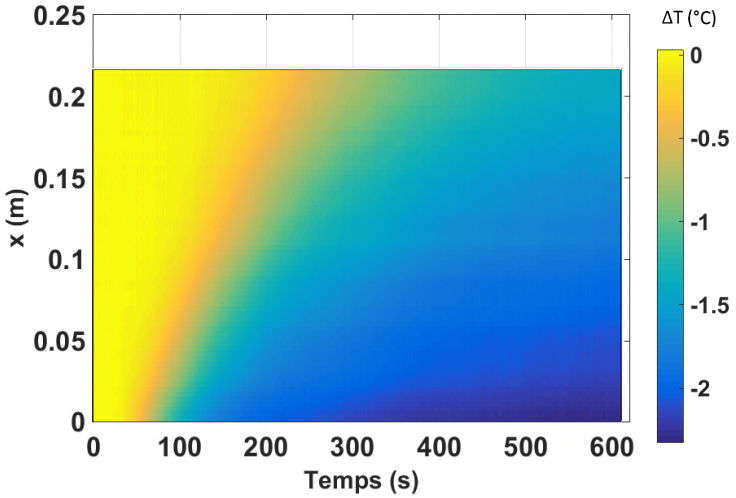

FIGURE 5.31: ΔT expérimentale en fonction de la distance x et du temps pour un débit de cyclohexane de 2,7.10^{-4} l/s et de 1,0.10^{-2} l/s de dihydrogène

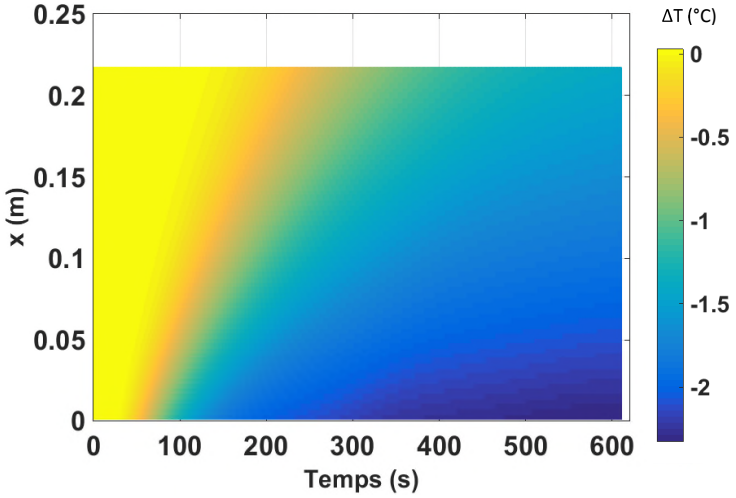

FIGURE 5.32: Modèle de ΔT en fonction de la distance x et du temps pour un débit de cyclohexane de 2,7.10^{-4} l/s et de 1,0.10^{-2} l/s de dihydrogène obtenu après optimisation

Bibliographie

[1] K. Adham-Khodaparast, M. Kawaji, and B. Antar. The Rayleigh-Taylor and Kelvin-Helmholtz stability of a viscous liquid-vapor interface with heat and mass transfer. *Physics Of Fluids*, 359, 1995.

[2] L. D. Anadon, A. J. Sederman, and L. F. Gladden. Mechanism of the Trickle-to-Pulse Flow Transition in Fixed-Bed Reactors. *AIChE Journal*, 52(4), 2006.

[3] R. Asthana and G. S. Agrawal. Viscous potential flow analysis of Kelvin Helmholtz instability with mass transfer and vaporization. *Physica A*, 382 :389–404, 2007.

[4] A. Attou and G. Ferschneider. A two-fluid hydrodynamic model for the transition between trickle and pulse flow in a cocurrent gas-liquid packed-bed reactor. *Chemical Engineering Science*, 55(3) :491–511, 2000.

[5] O. Baker. Simultaneous flow of oil and gas. *Oil and Gas Journal*, 53 :185–195, 1954.

[6] A. Bansal, R. K. Wanchoo, and S. K. Sharma. Flow Regime Transition in a Trickle Bed Reactor. *Chemical Engineering Communications*, 192 :1046–1066, 2005.

[7] D. Barnea and Y. Taitel. Kelvin-Helmholtz Stability Criteria for Stratified Flow : Viscous Versus Non-Viscous (Inviscid) Approaches. *Int. J. Multiphase Flow*, 19(4) :639–649, 1993.

[8] D. Barnea and Y. Taitel. Non-Linear Interfacial Instabilities of Separated Flow. *Chemical Engineering Science*, 49(14) :2341–2349, 1994.

[9] L. Baussaron. *Etude du Mouillage Partiel et du Transfert de Matière Liquide-Solide en Reacteur à Lit Fixe Arrosé*. PhD thesis, 2005.

[10] L. Baussaron, C. Julcour-Lebigue, A.-M. Wilhelm, C. Boyer, and H. Delmas. Partial wetting in trickle bed reactors : measurement techniques and

global wetting efficiency. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(25) :8397–8405, 2007.

[11] J. Beaumont, H. Bodiguel, and A. Colin. Drainage in two-dimensional porous media with polymer solutions. *Soft Matter*, 9(42) :10174–10185, 2013.

[12] J. Blok, J. Varkevisser, and A. Drinkenburg. Transition to pulsing flow, holdup and pressure drop in packed columns with cocurrent gas-liquid downflow. *Chemical Engineering Science*, 38(5) :687–699, 1983.

[13] J. R. Blok, J. Varkevisser, and A. Drinkenburg. Transition to Pulsing Flow , Holdup and Pressure Drop in Packed Columns with Cocurrent Gas-Liquid Downflow. *Chemical Engineering Science*, 38(5) :687–699, 1982.

[14] C. Boyer and A. Attou. Revue des aspects hydrodynamiques des réacteurs catalytiques gaz-liquide-solide à lit fixe arrosé. *Oil & Gas Science and Technology Revue d'IFP Energies nouvelles*, 54(1) :29–66, 1999.

[15] C. Boyer, A. Koudil, P. Chen, and M. P. Dudukovic. Study of liquid spreading from a point source in a trickle bed via gamma-ray tomography and CFD simulation. *Chemical Engineering Science*, 60 :6279–6288, 2005.

[16] A. Burghardt, G. Bartelmus, M. Jaroszyński, and A. Kołodziej. Hydrodynamics and mass transfer in a three-phase fixed-bed reactor with cocurrent gasliquid downflow. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 58(2) :83–99, 1995.

[17] J.-C. Charpentier and M. Favier. Some Liquid Holdup Experimental Data in Trickle-Bed Reactors for Foaming and Nonfoaming Hydrocarbons. *AIChE Journal*, 21(6) :1213–1218, 1975.

[18] R. V. Chaudhari, R. V. Gholap, G. Emig, and H. Hofmann. Gas-Liquid Mass Transfer in "Dead-End" Autoclave Reactors. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 65(October), 1987.

[19] G. Chauveteau and C. Thirriot. Régimes d'Ecoulement en Milieu Poreux et Limite de la Loi de Darcy. *La Houille Blanche*, 2 :141–148, 1967.

[20] T. Chou, F. Worley, and D. Luss. Transition to pulsed flow in mixed-phase cocurrent downflow through a fixed bed. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 16(3) :424–427, 1977.

[21] T. S. Chou, F. L. Worley Jr, and D. Luss. Local particle-liquid mass transfer fluctuations in mixed-phase cocurrent downflow through a fixed bed in the pulsing regime. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 18(3) :279–283, 1979.

[22] P. M.-Y. Chung, M. Kawaji, A. Kawahara, and Y. Shibata. Two-Phase Flow Through Square and Circular Microchannels-Effects of Channel Geometry. *Journal of Fluids Engineering*, 126, 2044.

[23] H. Darcy. *Les fontaines publiques de la ville de Dijon : exposition et application...* Victor Dalmont, 1856.

[24] L. A. Deschenes, J. Barrett, L. J. Muller, J. T. Fourkas, and U. Mohanty. Inhibition of bubble coalescence in aqueous solutions. 1. electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(26) :5115–5119, 1998.

[25] P. Forchheimer. Wasserbewegung durch boden. *Z. Ver. Deutsch. Ing*, 45(1782) :1788, 1901.

[26] S. Fukushima and K. Kusaka. Interfacial area and boundary of hydrodynamic flow region in packed column with cocurrent downward flow. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 10(6) :461–467, 1977.

[27] A. Gianetto, G. Baldi, V. Specchia, and S. Sicardi. Hydrodynamics and solid-liquid contacting effectiveness in trickle-bed reactors. *AIChE Journal*, 24(6) :1087–1104, 1978.

[28] A. Gianetto and V. Specchia. Trickle-bed reactors : state of art and perspectives. *Chemical Engineering Science*, 47(13-14) :3197–3213, 1992.

[29] A. Gianetto, V. Specchia, et al. Absorption in packed towers with concurrent downward high-velocity flows : I-interfacial areas. *Quaderni Dell'Ingegnere Chimico Italiano*, 6 :125–133, 1970.

[30] L. Gladden, M. Lim, M. Mantle, A. Sederman, and E. Stitt. Mri visualisation of two-phase flow in structured supports and trickle-bed reactors. *Catalysis Today*, 79 :203–210, 2003.

[31] S. Goto and J. M. Smith. Trickle-Bed Reactor Performance, part I. Holdup and Mass Transfer Effects. *AIChE Journal*, 21(4), 1975.

[32] I. D. R. Grant and D. Chisholm. Two-Phase Flow on the Shell-Side of a Segmentally Baffled Shell-and-Tube Heat Exchanger. *Journal of Heat Transfet*, 101, 1979.

[33] K. Grosser, R. Carbonell, and S. Sundaresan. Onset of pulsing in two-phase co-current through packed bed. *AIChE Journal*, 34(11) :1850–1960, 1988.

[34] P. R. Gunjal, M. N. Kashid, V. V. Ranade, and R. V. Chaudhari. Hydrodynamics of trickle-bed reactors : experiments and cfd modeling. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(16) :6278–6294, 2005.

[35] S. Haase and T. Bauer. New method for simultaneous measurement of hydrodynamics and reaction rates in a mini-channel with Taylor flow. *Chemical Engineering Journal*, 176-177 :65–74, 2011.

[36] M. Hamidipour and F. Larachi. Characterizing the liquid dynamics in cocurrent gas liquid flows in porous media using twin-plane electrical capacitance tomography. *Chemical Engineering Journal*, 165(1) :310–323, 2010.

[37] W. Hasseni, A. Laurent, N. Midoux, and C. J-C. Régimes d'écoulement dans un réacteur catalytique à lit fixe arrosé fonctionnant aous pression (o, 1-10 mpa) à co-courant de gaz et de liquide vers le bas. *Entropie*, 23(137-138) :127–133, 1987.

[38] J. Helwick, P. Dillon, and M. McCready. Time varying behavior of cocurrent gas-liquid flows in packed beds. *Chemical engineering science*, 47(13) :3249–3256, 1992.

[39] A. I. F. Hipolito. *Étude Des Phenomenes De Transport Dans Un Réacteur Catalytique Pilote De Type " Filaire "*. PhD thesis, 2010.

[40] R. Holub, M. Duduković, and P. Ramachandran. A phenomenological model for pressure drop, liquid holdup, and flow regime transition in gas-liquid trickle flow. *Chemical Engineering Science*, 47(9-11) :2343–2348, 1992.

[41] R. Holub, M. Duduković, and P. Ramachandran. Pressure drop, liquid holdup, and flow regime transition in trickle flow. *AIChE journal*, 39(2) :302–321, 1993.

[42] P. Horgue. *Modélisation multi-échelle d'un écoulement gaz-liquide dans un lit fixe de particules*. PhD thesis, 2012.

[43] P. Horgue, F. Augier, P. Duru, M. Prat, and M. Quintard. Experimental and numerical study of two-phase flows in arrays of cylinders. *Chemical Engineering Science*, 102 :335–345, 2013.

[44] G. I. Horowitz, A. L. Cukierman, and M. C. Cassanello. Flow regime transition in trickle beds packed with particles of different wetting characteristics-check-up on new tools. *Chemical Engineering Science*, 52(97), 1997.

[45] X. Huang, A. Varma, and M. J. Mccready. Heat transfer characterization of gas liquid in a trickle-bed. *Chemical Engineering Science*, 59 :3767–3776, 2004.

[46] I. Iliuta, F. Larachi, B. P. Grandjean, and G. Wild. Gasliquid interfacial mass transfer in trickle-bed reactors : state-of-the-art correlations. *Chemical Engineering Science*, 54 :5633–5645, 1999.

[47] Y. Jiang, M. R. Khadilkar, M. H. Al-Dahhan, and M. P. Dudukovic. Two-phase flow distribution in 2D trickle-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, 54 :2409–2419, 1999.

[48] T. Jøssang. Statistical physics and fractal displacement patterns in porous media. the mathematics of oil recovery. P.R. King Ed., Clarendon Press, Oxford.

[49] A. Kantzas. Computation of holdups in fluidized and trickle beds by computer-assisted tomography. *AIChE journal*, 40(7) :1254–1261, 1994.

[50] M. Kaviany. *Principles of Heat Transfer in Porous Media*. Springer s edition, 2012.

[51] D. Krieg, J. Helwick, P. Dillon, and M. McCready. Origin of disturbances in cocurrent gas-liquid packed bed flows. *AIChE Journal*, 41(7) :1653–1666, 1995.

[52] S. Krishnamurthy and Y. Peles. Gas-liquid two-phase flow across a bank of micropillars. *Physics Of Fluids*, 19, 2007.

[53] A. Lakota and J. Levec. Solid-Liquid Mass Transfer in Packed Beds with Co-current Downward Two-Phase Flow. *AIChE Journal*, 36(9), 1990.

[54] A. S. Lamine, L. Gerth, H. L. E. Gall, G. Wild, C.-e.-i. Nancy, and F.-N. Cedex. Heat Transfer in a Packed Bed Reactor with Cocurrent Downflow of a Gas and a Liquid. *Chemical Engineering Science*, 51(15) :3813–3827, 1996.

[55] F. Larachi, A. Laurent, G. Wild, and N. Midoux. Effet de la pression sur la transition ruisselant-pulsé dans les réacteurs catalytiques à lit fixe arrosé. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 71 :319–321, 1993.

[56] M. A. Latifi, S. Rode, N. Midoux, and A. Storck. The Use of Microelectrodes for the Determination of Flow Regimes in a Trickle-Bed Reactor. *Chemical engineering journal*, 47(8) :1955–1961, 1992.

[57] R. Lenormand, E. Touboul, and C. Zarcone. Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media. *Journal of fluid mechanics*, 189 :165–187, 1988.

[58] M. H. M. Lim, A. J. Sederman, L. F. Gladden, and E. H. Stitt. New insights to trickle and pulse flow hydrodynamics in trickle-bed reactors using MRI. *Chemical Engineering Science*, 59 :5403–5410, 2004.

[59] G. Liu, J.-a. Lan, Y. Cao, Z. Huang, Z. Cheng, and Z. Mi. New insights into transient behaviors of local liquid-holdup in periodically operated trickle-bed reactors using electrical capacitance tomography (ECT). *Chemical Engineering Science*, 64 :3329–3343, 2009.

[60] G. Liu and Z. Mi. Prediction of pulsation frequency of pulsing flow in trickle-bed reactors using artificial neural network. *Chemical Engineering Science*, 59 :5787–5794, 2004.

[61] P. Marchot, D. Toye, A.-m. Pelsser, M. Crine, and G. L. Homme. Liquid Distribution Images on Structured Packing by X-Ray Computed Tomography. *AIChE Journal*, 47(6) :1471–1476, 2001.

[62] N. J. Mariani, O. M. Martã, and G. F. Barreto. Evaluation of heat transfer parameters in packed beds with cocurrent down ow of liquid and gas. *Chemical Engineering Journal*, 56 :5995–6001, 2001.

[63] A. Matsuura, T. Akehata, and T. Shirai. Flow pattern of cocurrent gas-liquid downflow in packed beds. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 5(2) :167, 1979.

[64] B. Matusiak, M. Jose, U. Hampel, and A. Romanowski. Measurement of Dynamic Liquid Distributions in a Fixed Bed Using Electrical Capacitance Tomography and Capacitance Wire-Mesh Sensor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 :2070–2077, 2010.

[65] C. P. Mcnally, W. Lyra, and J.-c. Passy. A Well-Posed Kelvin Helmoholtz Instability Test and Ccomparison. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 18, 2012.

[66] F. S. Mederos, J. Ancheyta, and J. Chen. Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors. *Applied Catalysis A : General*, 355(1-2) :1–19, 2009.

[67] V. Meille and C. de Bellefon. Effect of water on alpha-methylstyrene hydrogenation on Pd/Al2O3. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 82(1) :190–193, 2004.

[68] V. Meille, C. de Bellefon, and D. Schweich. Kinetics of α-Methylstyrene Hydrogenation on Pd/Al 2 O 3. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(7) :1711–1715, 2002.

[69] V. Meille, N. Pestre, P. Fongarland, and C. de Bellefon. Gas / Liquid Mass Transfer in Small Laboratory Batch Reactors : Comparision of Methods. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 :924–927, 2004.

[70] T. R. Melli, J. M. D. Santos, W. B. Kolb, and L. E. Scriven. Cocurrent Downflow in Networks of Passages . Microscale Roots of Macroscale Flow Regimes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29(12) :2367–2379, 1990.

[71] N. Midoux, M. Favier, and J.-C. Charpentier. Flow pattern, pressure loss and liquid holdup data in gas-liquid downflow packed beds with foaming and nonfoaming hydrocarbons. *Journal of chemical Engineering of Japan*, 9(5) :350–356, 1976.

[72] B. Morsi, N. Midoux, A. Laurent, and J. Charpentier. Hydrodynamics and interfacial areas in downward cocurrent gas–liquid flow through fixed beds. influence of the nature of the liquid. *Int. Chem. Eng*, 22 :142, 1982.

[73] A. Muzen and M. C. Cassanello. Flow regime transition in a trickle bed with structured packing examined with conductimetric probes. *Chemical Engineering Science*, 62 :1494–1503, 2007.

[74] K. M. Ng. A Model for Flow Regime Transitions in Cocurrent Down-flow Trickle-bed Reactors. *AIChE Journal*, 32(1), 1986.

[75] K. D. Nigam, I. Iliuta, and F. Larachi. Liquid back-mixing and mass transfer effects in trickle-bed reactors filled with porous catalyst particles. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 41(4) :365–371, 2002.

[76] N. Otsu. A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics*, 9(1) :62–66, 1979.

[77] F. Plouraboué and E. J. Hinch. Kelvin–helmholtz instability in a hele-shaw cell. *Physics of Fluids (1994-present)*, 14(3) :922–929, 2002.

[78] P. Ramachandran and R. Chaudhari. *Three-phase catalytic reactors*, volume 2. Gordon & Breach Science Pub, 1983.

[79] V. V. Ranade, R. Chaudhari, and P. R. Gunjal. *Trickle Bed Reactors : Reactor Engineering & Applications*. 2011.

[80] P. V. Ravindra, D. P. Rao, and M. S. Rao. Liquid Flow Texture in Trickle-Bed Reactors : An Experimental Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(12) :5133–5145, 1997.

[81] N. Reinecke and D. Mewes. Tomographic imaging of trickle-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, 51(10) :2131–2138, 1996.

[82] P. Sai and Y. Varma. Pressure drop in gas-liquid downflow through packed beds. *AIChE journal*, 33(12) :2027–2036, 1987.

[83] P. Sai and Y. Varma. Flow pattern of the phases and liquid saturation in gas-liquid concurrent downflow through packed beds. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66(3) :353–360, 1988.

[84] A. K. Saroha and K. D. P. Nigam. Trickle bed reactors. *Reviews in Chemical Engineering*, 12(3-4) :207–347, 1996.

[85] Y. Sato, T. Hirose, F. Takahashi, M. Toda, and Y. Hashiguchi. Flow Pattern and Pulsation Properties of Cocurrent Gas-Liquid Downflow in Packed Beds. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 6(4), 1973.

[86] C. N. Satterfield. Trickle-Bed Reactors. *AIChE Journal*, 21(2) :209–228, 1975.

[87] C. N. Satterfield, M. W. Van Eek, and G. S. Bliss. Liquid-Solid Mass Transfer in Packed Beds with Downward Concurrent Gas-Liquid Flow. *AIChE Journal*, 24(4) :81–89, 1978.

[88] M. Schubert and C. Zippe. Liquid flow texture analysis in trickle bed reactors using high-resolution gamma ray tomography. *Chemical Engineering Journal*, 140 :332–340, 2008.

[89] A. Sederman and L. Gladden. Magnetic resonance imaging as a quantitative probe of gas–liquid distribution and wetting efficiency in trickle-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, 56(8) :2615–2628, 2001.

[90] A. Sederman and L. Gladden. Transition to pulsing flow in trickle-bed reactors studied using mri. *AIChE journal*, 51(2) :615–621, 2005.

[91] S. Sicardi, G. Baldi, and V. Specchia. Hydrodynamic models for the interpretation of the liquid flow in trickle-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, 35(8) :1775–1782, 1980.

[92] S. Sicardi, H. Gerhard, and H. Hoffmann. Flow Regime Transition in Trickle-Bed Reactors. *The Chemical Engineering Journal*, 18 :173–182, 1979.

[93] S. T. Sie and R. Krishna. Process Development and Scale Up : III . Scale-up and scale-down of trickle bed processes. *Reviews in Chemical Engineering*, 14(3) :203–252, 1998.

[94] V. Specchia and G. Baldi. Pressure drop and liquid holdup for two phase concurrent flow in packed beds. *Chemical Engineering Science*, 32(5) :515–523, 1977.

[95] V. Specchia and G. Baldi. Heat Transfer in Trickle-Bed Reactors . *Chemical Engineering Communications*, 3 :483–499, 1979.

[96] V. Specchia, G. Baldi, and A. Gianetto. Solid-Liquid Mass Transfer in Concurrent Two-Phase Flow through Packed Beds. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17(3) :362–367, 1978.

[97] G. Tosun. A Study of Cocurrent Downflow of Nonfoaming Gas-Liquid Systems in a Packed Bed . 1 . Flow Regimes : Search for a Generalized Flow Map. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 23(1) :29–35, 1984.

[98] J.-N. Tourvieille. *Innovating microstructured gas-liquid-solid reactors : a contribution to the understanding of hydrodynamics and mass transfers*. PhD thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2014.

[99] G. Towler and R. K. Sinnott. *Chemical engineering design : principles, practice and economics of plant and process design*. Elsevier, 2012.

[100] D. Toye, P. Marchot, M. Crine, and G. L'HOMME. Analysis of liquid flow distribution in trickling flow reactor using computer assisted x-ray tomography. *Chemical engineering research & design*, 73(A3) :258–262, 1995.

[101] D. Toye, P. Marchot, M. Crine, and G. L'Homme. Modelling of multiphase flow in packed beds by computer-assisted x-ray tomography. *Measurement Science and Technology*, 7(3) :436, 1996.

[102] P. Trambouze. Multiphase catalytic reactors in the oil industry : an introduction. *Revue de l'Institut français du pétrole*, 46(4) :433–437, 1991.

[103] P. Trambouze and J.-P. Euzen. *Réacteurs chimiques (Les)*. Editions OPHRYS, 2002.

[104] N. A. Tsochatzidis and A. J. Karabelas. Experiments in trickle beds at the micro-and macroscale. flow characterization and onset of pulsing. *Industrial & engineering chemistry research*, 33(5) :1299–1309, 1994.

[105] M. I. Urseanu, J. G. Boelhouwer, H. J. M. Bosman, J. C. Schroijen, and G. Kwant. Estimation of trickle-to-pulse flow regime transition and pressure drop in high-pressure trickle bed reactors with organic liquids. *Chemical Engineering Journal*, 111 :5–11, 2005.

[106] W. van der Merwe, W. Nicol, and F. D. Beer. Trickle flow distribution and stability by X-ray radiography. *Chemical Engineering Communications*, 132 :47–59, 2007.

[107] W. Wammes, S. Mechielsen, and K. Westerterp. The transition between trickle flow and pulse flow in a cocurrent gasliquid trickle-bed reactor at elevated pressures. *Chemical Engineering Science*, 45(10) :3149–3158, 1990.

[108] W. Wammes, J. Middelkamp, W. Huisman, C. DeBass, and K. Westerterp. Hydrodynamics in a cocurrent gas-liquid trickle bed at elevated pressures. *AIChE Journal*, 37(12) :1849–1862, 1991.

[109] G. Wild, F. Larachi, and J. Charpentier. *Heat and mass transfer in gas-liquid-solid fixed bed reactors*. Elsevier : Amsterdam, The Netherlands, 1992.

[110] L. Yang, Y. Shi, M. Abolhasani, and K. F. Jensen. Characterization and modeling of multiphase flow in structured microreactors : a post microreactor case study. *Lab on a Chip*, 15 :3232–3241, 2015.

[111] F. Yin, A. Afacan, K. Nandakumar, and K. T. Chuang. Liquid holdup distribution in packed columns : gamma ray tomography and CFD simulation. *Chemical Engineering and Processing*, 41 :473–483, 2002.

[112] R. Zhang, X. He, G. Doolen, and S. Chen. Surface tension effects on two-dimensional two-phase Kelvin-Helmholtz instabilities. *Advances in Water Resources*, 24 :461–478, 2001.

[113] T. Zhao, T. Eda, S. Achyut, J. Haruta, and M. Nishio. Investigation of pulsing flow regime transition and pulse characteristics in trickle-bed reactor by electrical resistance tomography. *Chemical Engineering Science*, 130 :8–17, 2015.