



HAL
open science

Réacteur-échangeur de type monolithe - stratégie de modélisation et description des phénomènes à l'échelle d'un canal catalytique unique

Freddy-Libardo Durán Martínez

► To cite this version:

Freddy-Libardo Durán Martínez. Réacteur-échangeur de type monolithe - stratégie de modélisation et description des phénomènes à l'échelle d'un canal catalytique unique. Génie chimique. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2017. Français. NNT : 2017INPT0033 . tel-04222312

HAL Id: tel-04222312

<https://theses.hal.science/tel-04222312>

Submitted on 29 Sep 2023

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.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

M. FREDDY-LIBARDO DURAN MARTINEZ

le vendredi 28 avril 2017

Titre :

Réacteur-échangeur de type monolithe - stratégie de modélisation et description des phénomènes à l'échelle d'un canal catalytique unique

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeurs de Thèse :

MME ANNE MARIE BILLET

MME CARINE JULCOUR

Rapporteurs :

M. CHRISTOPHE BOYER, IFPEN

M. DAVID FLETCHER, UNIVERSITY OF SYDNEY

Membres du jury :

M. PASCAL FONGARLAND, UNIVERSITE LYON 1, Président

M. FAÏÇAL LARACHI, UNIVERSITE LAVAL, Membre

M. JEAN-PIERRE DATH, TOTAL SA, Membre

Mme ANNE MARIE BILLET, INP TOULOUSE, Membre

Mme CARINE JULCOUR, INP TOULOUSE, Membre

Mme ROSA-MARIA QUINTA-FERREIRA, UNIVERSIDADE DE COIMBRA PORTUGAL, Membre

RÉSUMÉ

Les réacteurs structurés de type monolithe apparaissent comme une alternative intéressante aux réacteurs triphasiques conventionnels (à lit fixe ruisselant ou à suspension), car ils offrent dans leurs canaux millimétriques, dans une large gamme de débits, un écoulement bien défini, consistant en une succession de bulles et bouchons liquides (écoulement dit de Taylor). Celui-ci, proche de l'écoulement idéal « piston », permet également une intensification du transfert gaz-liquide, notamment grâce à l'existence d'un film mince de liquide séparant les bulles de la paroi catalytique. Par ailleurs, les dernières technologies de fabrication additive offrent de nouvelles possibilités de réalisation de ce type de réacteur, sous la forme d'une structure métallique conductrice alternant canaux catalytiques et canaux dédiés au fluide caloporteur. Cette configuration efficace de réacteur-échangeur autorise à considérer le monolithe comme uniforme en température et à réduire sa modélisation à celle d'un canal unique isotherme. C'est la stratégie de modélisation adoptée dans ce travail de thèse, qui cherche à représenter chacun des phénomènes avec seulement le niveau de complexité nécessaire, en progressant de l'échelle locale à l'échelle du réacteur. L'outil choisi ici est le logiciel COMSOL Multiphysics® pour sa capacité à traiter des problèmes multi-physiques et multi-échelles. Une approche classique pour les écoulements de Taylor est appliquée, construite autour d'une « cellule unitaire » qui se déplace à la vitesse diphasique le long du canal. Le champ hydrodynamique calculé sert alors de support au calcul du transfert de masse entre les phases.

Le premier cas d'étude traité - transfert d'oxygène dans l'eau avec réaction de consommation de l'oxygène en paroi - sert à poser les bases du modèle, en examinant le bien-fondé de différentes hypothèses simplificatrices, concernant le nombre de phases modélisées, les conditions aux limites du domaine pour les équations résolues, ou encore la forme de bulle. Ce travail préliminaire a montré que la résolution de la phase liquide uniquement, autour d'une bulle de forme simplifiée, peut assurer une représentation satisfaisante des profils de vitesse dans les bouchons et dans le film de lubrification par rapport à des calculs diphasiques. Il a aussi permis d'évaluer de façon séparée les contributions au transfert gaz-liquide de chacune des zones d'interface (film, nez ou arrière de la bulle) et de quantifier l'influence sur l'efficacité du transfert de la fréquence de bullage, qui modifie à la fois l'aire interfaciale et l'intensité de recirculation dans les bouchons.

La démarche est ensuite appliquée au cas de l'hydrogénation de l'alpha-pinène, et validée par une campagne d'essais réalisés pour un tube catalytique de 2 mm de diamètre et de 40 cm de longueur, fonctionnant sous 21 bar et entre 103°C et 163°C. Le modèle utilise pour la couche catalytique en paroi une loi cinétique intrinsèque, identifiée en réacteur autoclave agité (pour le même catalyseur de Pd/Al₂O₃, mais sous forme de poudre). Il suit par un calcul instationnaire la progression de la cellule unitaire jusqu'à la sortie du réacteur. Outre les effets des paramètres clés mis en évidence précédemment, ceux de la consommation de gaz le long du réacteur et des conditions « initiales » de saturation du liquide sont examinés.

Le fonctionnement du monolithe peut être reproduit dans son intégralité à partir de ce modèle, par association de canaux recevant des débits individuels de gaz et de liquide représentatifs de la distribution des fluides observée expérimentalement, et en lui incorporant un module de mélange des fluides issus de chacun des canaux en sortie de réacteur. Ce modèle sert aussi de référence pour l'évaluation d'un outil de dimensionnement plus direct, basé sur une hydrodynamique simplifiée et des coefficients d'échange globaux évalués à partir de corrélations ou des simulations numériques dédiées.

ABSTRACT

Structured reactors of monolith type arise as an interesting alternative to conventional three-phase reactors (trickle-bed or slurry reactors), because they offer, in a wide range of flow rates, a well-defined flow structure in their millimetric channels, consisting of an intermittent series of gas bubbles and liquid slugs (i.e. Taylor flow). This flow regime, close to the ideal “plug flow” behavior, enables the improvement of gas-liquid mass transfer, thanks to the thin liquid film laying between the bubbles and the catalytic wall. Moreover, recent additive manufacturing technologies offer new possibilities for producing such a reactor, in the form of a metal heat-conducting block alternating catalytic channels and channels dedicated to the coolant. This efficient reactor/heat exchanger configuration allows the monolith to be considered as uniform in temperature and to reduce its modeling to that of a single isothermal channel. This is the modeling strategy adopted in this thesis, which aims to represent each phenomenon with the required level of complexity only, progressing from the bubble/slug scale to the reactor scale. COMSOL Multiphysics® software is selected as the numerical tool for its ability to handle multiphysics and multi-scale problems. The approach classically used for Taylor flows is applied, based upon a "unit cell" (gas bubble associated to a lubricating liquid film and two liquid half-slugs) that travels along the channel at the two-phase velocity. Solved hydrodynamics then serves as a basis for the calculation of gas-liquid mass transfer.

The first study case - oxygen transfer into water with consumption at the channel wall – lays the foundations of the model, by examining the merits of various simplifying hypotheses concerning the number of phases to be considered (gas and liquid, or liquid only), the boundary conditions for the solved equations (periodicity, slip conditions at the gas-liquid interface), or the bubble shape (calculated or "simplified"). This preliminary work has shown that the simplest approach, which consists in solving the liquid phase only, as flowing around a bubble of simplified shape, can ensure a satisfactory representation of the velocity profiles in the liquid slugs and in the lubrication film, compared with two-phase flow (semi-analytical or CFD) calculations. This study also allows to evaluate separate contributions from different parts of the bubble surface (film, and front or back cap) to gas-liquid mass transfer, and to quantify the influence on transfer efficiency of bubble frequency, which affects both the interfacial area and the recirculation intensity in the slugs.

The modelling approach is then applied to the hydrogenation of alpha-pinene and validated by experimental tests carried out in a catalytic tube of 2 mm diameter and 40 cm length, operating at 20 bar and between 103°C and 163°C. The model uses an intrinsic kinetic law for the reaction occurring in the catalytic washcoat, identified in a stirred autoclave reactor (for the same Pd/Al₂O₃ catalyst, but in powdered form). Transient calculation follows the progression of the unit cell until the reactor exit. In addition to the effects of the key parameters previously identified, those of gas consumption along the reactor (hydrogen being here the limiting reactant) and "initial" saturation conditions of the liquid are examined.

The behavior of the entire monolith can be mimicked from this model by combining, in a mixing module, the outflows of channels whose individual gas and liquid flow rates match a measured fluid distribution. This model also serves as a reference for evaluating a more direct reactor sizing tool, based on simplified hydrodynamics and overall exchange coefficients evaluated from correlations or dedicated numerical simulations.

SOMMAIRE

NOMENCLATURE	7
CHAPITRE I. INTRODUCTION	11
CHAPITRE II. ETAT DE L'ART SUR LES REACTEURS MONOLITHES	13
II.1. LE REACTEUR MONOLITHE EN TANT QUE CONTACTEUR POLYPHASIQUE	14
II.1.1. Description d'un catalyseur monolithe.....	14
II.1.2. Historique du développement des réacteurs monolithes	15
II.1.3. Application des réacteurs monolithes triphasiques dans l'industrie.....	16
II.1.4. Comparaison entre le réacteur monolithe et les réacteurs triphasiques conventionnels ...	21
II.2 OUTILS DE DIMENSIONNEMENT D'UN REACTEUR MONOLITHE TRIPHASIQUE (RMT)	29
II.2.1 Hydrodynamique.....	30
II.2.1.1. Forces en jeu pour les écoulements gaz-liquide en capillaire.....	30
II.2.1.2. Plages de débits permettant l'obtention du régime de Taylor en capillaire	32
II.2.1.3. Caractérisation de la distribution des fluides en réacteur monolithe	35
II.2.1.4. Estimation de la perte de charge en réacteur monolithe	36
II.2.1.5. Description de l'écoulement de Taylor à l'échelle des interfaces	38
II.2.2 Transfert de matière	40
II.2.2.1 Evaluations des contributions individuelles au transfert externe.....	42
II.2.2.1.1 Transfert de matière « gaz-liquide ».....	42
II.2.2.1.2 Transfert de matière « liquide-solide ».....	46
II.2.2.1.3 Transfert de matière entre la bulle et la paroi, ou « transfert gaz-solide ».....	47
II.2.2.2 Etudes avec réaction catalytique en paroi.....	49
II.2.2.3. Synthèse.....	52
II.2.3 Approche numérique.....	52
II.2.3.1. Modèles semi-analytiques pour l'hydrodynamique de l'écoulement de Taylor.....	53
II.2.3.2. Simulation numérique de l'hydrodynamique.....	56
II.2.3.2.1. Stratégie du repère mobile (ou lié à la bulle)	57
II.2.3.2.2. Stratégie du repère fixe (ou lié au laboratoire)	61
II.2.3.2.3. Conclusions.....	62
II.2.3.3. Modélisation numérique du transfert de matière en écoulement de Taylor.....	62
II.2.3.4. Intégration des approches locales, modèle global pour un réacteur monolithe triphasique (RMT).....	65
II.3. SYNTHESE	67
CHAPITRE III. MODÉLISATION DES PHÉNOMÈNES COUPLÉS AU SEIN D'UN ÉCOULEMENT DE TAYLOR DANS UN CANAL MILLIMÉTRIQUE	69
III. 1. OBJECTIFS DU CHAPITRE ET CAS D'ETUDE	71
III.2. DEMARCHE GENERALE DE RESOLUTION ADOPTEE DANS L'ETUDE	72
III.2.1. Environnement général de calcul, plateforme logicielle.....	72
III.2.2. Approche numérique utilisée pour cette étude.	73
III.2.2.1 Approche générale.....	73
III.2.2.2 Ecoulement diphasique confiné en milli-canal.....	74
III.2.3. Choix pour la modélisation de l'écoulement de Taylor	75

III.2.3.1. Bulle de forme simplifiée	76
III.2.3.2. Bulle déformable	76
III.3. SIMULATION NUMERIQUE DE L'HYDRODYNAMIQUE POUR LE CAS D'ETUDE	78
<i>III.3.1. Modèle mathématique utilisé.....</i>	<i>78</i>
III.3.1.1. Cas monophasique : bulle de forme simplifiée	78
<i>III.3.1.1.1. Equations résolues</i>	<i>78</i>
<i>III. 3.1.1.2. Conditions aux limites</i>	<i>78</i>
III.3.1.2. Cas diphasique : bulle déformable	79
<i>III. 3.2. Géométrie, maillage et sensibilité au maillage</i>	<i>80</i>
III.3.2.1. Cas monophasique et bulle de forme simple	80
III.3.2.2. Cas diphasique : bulle déformable	83
III.3.2.3. Cas monophasique avec bulle de forme réaliste.....	85
<i>III.3.3. Résultats obtenus pour la description de l'écoulement</i>	<i>86</i>
III.3.3.1. Hydrodynamique de la phase liquide pour la bulle de forme simple	87
III.3.3.2. Influence de la forme de bulle sur l'hydrodynamique dans la cellule unitaire	91
III. 4. SIMULATION NUMERIQUE DU TRANSFERT D'OXYGENE DANS L'EAU (AVEC CONSOMMATION DU GAZ DISSOUS EN PAROI)	96
<i>III. 4.1. Modèle mathématique utilisé.....</i>	<i>96</i>
III. 4.1.1. Equations résolues.....	96
III. 4.1.2. Conditions aux limites.....	97
III. 4.1.3. Choix de calcul pour le coefficient volumétrique de transfert de matière.....	97
<i>III. 4.2. Géométrie, maillage et sensibilité au maillage</i>	<i>99</i>
III.4.2.1. Cas de la bulle de forme simplifiée	99
III.4.2.2. Cas de la bulle de forme réaliste et importée dans le domaine de calcul	100
<i>III.4.3. Résultats concernant le transfert de masse (avec réaction en paroi).....</i>	<i>101</i>
III.4.3.1. Champs de concentration en oxygène dissous	102
III.4.3.2. Caractéristiques du transfert de masse dans le cas de référence considéré	104
III.4.3.3. Influence de la valeur de différence de pression imposée sur le domaine de calcul	104
III.4.3.4. Contributions au transfert de masse des différentes zones de l'interface.....	104
III.4.3.6. Influence de la vitesse de réaction en paroi.....	106
III.4.3.7. Influence de la forme de la bulle sur le transfert de masse.....	107
III.4.3.8. Confrontation avec les corrélations disponibles dans la littérature	110
III.5. CONCLUSION	114
CHAPITRE IV : MATÉRIEL ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	117
IV.1 SYSTEME REACTIONNEL ETUDIE	118
<i>IV.1.1 Alpha-pinène.....</i>	<i>118</i>
IV.1.1.1 Origine et applications	118
IV.1.1.2 Hydrogénation de l'alpha-pinène	119
IV.1.1.3 Prétraitement et stockage des charges	119
IV.1.1.4 Propriétés physico-chimiques	120
<i>IV.1.2 Hydrogène</i>	<i>121</i>
IV.1.2.1 Pureté.....	121
IV.1.2.2 Propriétés physico-chimiques	121
<i>IV.1.3 Catalyseur.....</i>	<i>122</i>
IV.1.3.1 Nature du catalyseur.....	122
IV.1.3.2 Préparation des tubes catalytiques.....	123
IV.1.3.3 Propriétés des catalyseurs.....	124
IV.2 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	124
<i>IV.2.1 Pilote continu d'hydrogénation en monocanal.....</i>	<i>124</i>
IV.2.1.1 Circuit principal des réactifs	125

IV.2.1.2 Circuit de contrôle de la température (« circuit chaudière CC »).....	125
IV.2.1.3 Système de mesures et d'acquisition des données	126
IV.2.1.4 Sécurités sur l'installation	126
IV.2.2 Réacteur autoclave d'hydrogénation batch.....	129
IV.3 PROTOCOLE OPERATOIRE DU PILOTE CONTINU D'HYDROGENATION EN MONOCANAL ...	130
IV.3.1 Montage des tubes catalytiques et tests préliminaires.....	130
IV.3.2 Activation du catalyseur	130
IV.3.3 Démarrage de la réaction.....	131
IV.3.4 Procédure d'arrêt.....	131
IV.4 OUTILS ANALYTIQUES	131
IV.4.1 Chromatographie en phase gaz.....	131
IV.4.2 Spectroscopie en proche infrarouge (mesure en ligne).....	133
IV.4.2.1 Appareillage de mesure et intégration au pilote sous pression.....	133
IV.4.2.2 Etalonnage de la sonde et modèle de prédiction développé (chimométrie).....	134
IV.5 CONDITIONS OPERATOIRES DES TESTS D'HYDROGENATION	135
IV.6 SYNTHESE.....	136
CHAPITRE V : APPLICATION DU MODÈLE DE RÉACTEUR À UNE RÉACTION	
D'HYDROGÉNATION ET VALIDATION EXPÉRIMENTALE.....	137
V.1 MODELISATION DU REACTEUR-ECHANGEUR DE TYPE MONOLITHE : JUSTIFICATION D'UN	
MODELE A « CANAUX SEPARES » EN REGIME DE TAYLOR	139
V.1.1 Simulation du champ de température dans une section de monolithe refroidi.....	139
V.1.2 Prise en compte de la maldistribution des fluides et régime d'écoulement dans les canaux	
.....	141
V.2 RESULTATS DES ESSAIS D'HYDROGENATION EN MONOTUBE REFROIDI.....	142
V.3 MODELE DE REACTEUR CAPILLAIRE (BASE SUR UNE CELLULE UNITAIRE DE TAYLOR) ...	145
V.3.1 Hypothèses du modèle.....	145
V.3.2 Equations résolues et conditions aux limites	147
V.3.3 Calculs préliminaires.....	149
V.3.4 Paramètres du modèle	150
V.3.4.1 Propriétés physico-chimiques.....	150
V.3.4.2 Loi cinétique intrinsèque	150
V.3.5 Géométries et maillages utilisés pour les expériences de référence.....	152
V.3.5.1 Cas du calcul correspondant à l'expérience E1	152
V.3.5.2 Cas de calcul correspondant à l'expérience E2	153
V.4 RESULTATS DU MODELE DE CELLULE UNITAIRE.....	154
V.4.1 Champs de concentration pour le cas de calcul E2 ($T = 163^{\circ}\text{C}$, $P = 21 \text{ bar}$, $u_{TP} = 0,132$	
m/s) avec tube de préchauffage.....	155
V.4.2 Influence de la température : cas de calcul E1 ($T = 103^{\circ}\text{C}$, $P = 21 \text{ bar}$, $u_{TP} = 0,112 \text{ m/s}$),	
avec tube de préchauffage.....	157
V.4.3 Influence des conditions de saturation du liquide en entrée.....	159
V.4.4 Influence de la consommation de l'hydrogène le long du réacteur	160
V.5 EVALUATION D'UN MODELE SIMPLIFIE DE TYPE « PISTON »	161
V.5.1 Hypothèses et équations résolues	161
V.5.2 Paramètres du modèle	163
V.5.2.1 Corrélations de la littérature	164
V.5.2.2 Détermination des coefficients volumétriques de transfert à partir de la simulation en	
cellule unitaire	165
V.5.3 Comparaison des prédictions des modèles piston et de cellule unitaire.....	168
V.5.3.1 Prédictions du modèle « piston » pour le cas où seul le transfert de H_2 est limitant ..	168

V.5.3.2 Prédications du modèle « piston » considérant les résistances au transfert externe des deux réactifs	169
V.5.4 Effet de la consommation de gaz.....	171
V.5.5 Effet de la désactivation du catalyseur	173
V.6 APPLICATION DU MODELE SIMPLIFIE DE TYPE « PISTON » A LA MODELISATION DE L'HYDROGENATION EN REACTEUR MONOLITHE	175
V.7 SYNTHÈSE	177
CONCLUSION.....	179
ANNEXES.....	183
RÉFÉRENCES	205

NOMENCLATURE

A : aire de la section transversale, m^2
 a_{ij} : aire interfaciale entre les phases i et j , m^2/m^3
 c : concentration, mol/m^3
 c^* : concentration de gaz dissous à saturation, mol/m^3
 $c_{S,i}$: concentration du réactif i en surface du catalyseur, mol/m^3
 $D_{(m)}$: diffusivité (moléculaire), m^2/s
 d : diamètre, m
 E_a : énergie d'activation, J/mol
 e_{tube} : épaisseur de la paroi interne du monotube, m
 F_i : débit molaire du composé i , mol/s
 f_F : facteur de friction de Fanning, adim
 f_{st} : force de tension interfaciale par unité de surface, N/m^2
 g : constante gravitationnelle, m/s^2
 H_{H_2} : constante de Henry de l'hydrogène, $bar \cdot m^3/mol$
 K : tenseur visqueux, N/m^2
 K_C : constante cinétique du 1^e ordre pour une vitesse de réaction par unité de surface de paroi, m/s
 K_i : constante d'adsorption du réactif i dans le modèle de Langmuir-Hinshelwood (éq. V.19), m^3/mol
 K_{i0} : facteur pré-exponentiel de la constante d'adsorption du réactif i (éq. V.21), m^3/mol
 K_{H_2-C} : constante d'adsorption de l'hydrogène (éq. V.19), m^3/mol
 k : constante de vitesse de réaction dans le modèle de Langmuir-Hinshelwood (éq. V.19), $mol/s/kg_{cata}$
 k_0 : facteur pré-exponentiel de la constante de vitesse (éq. V.20), $mol/s/kg_{cata}$
 k_{GL} : coefficient de transfert de matière du soluté (réactif) gazeux vers les bouchons de liquide (à travers les calottes de bulles), m/s
 k_{GS} : coefficient de transfert de matière gaz-solide, c'est-à-dire transfert direct (au travers du film de lubrification) du réactif gazeux des bulles vers la paroi catalytique où il est consommé, m/s
 k_{La} : coefficient volumétrique de transfert gaz-liquide, s^{-1}
 k_{LS} : coefficient de transfert de matière liquide-solide, m/s
 L : longueur caractéristique, m
 M_f : densité de flux de masse à travers l'interface, $kg/m^2/s$
 M_G : masse molaire du gaz, kg/mol
 N : flux molaire, mol/s
 p : pression, Pa
 p_v : pression de vapeur saturante, bar
 Q : débit volumique, m^3/s
 q_s : flux de chaleur dégagé par la réaction par unité de surface de canal, W/m^2
 q_v : flux de chaleur échangé à la paroi par unité de volume de réacteur (éq. V.1), W/m^3
 R : rayon, m
 R_{app} : vitesse apparente de réaction, $mol/s/kg_{cata}$
 R_{m,H_2} : vitesse de réaction par unité de masse de catalyseur, $mol/s/kg_{cata}$
 R_{s,H_2} : vitesse de réaction par unité de surface de dépôt catalytique, $mol/s/m^2$
 r : coordonnée radiale, m
 S_{cisp-p} : sélectivité en *cis*-pinane, adim
 S : surface, m^2
 T : température, $^{\circ}C$ ou K
 t : temps, s
 t_{cf} : temps de contact entre le film et la bulle, s
 u : vitesse, m/s

U : coefficient global d'échange thermique en paroi, W/m²/K
 U_B : vitesse de la bulle, m/s
 u_{GS} : vitesse superficielle du gaz, m/s
 u_{LS} : vitesse superficielle du liquide, m/s
 u_{TP} : vitesse diphasique ($u_{TP} = u_{GS} + u_{LS}$), m/s
 V : volume, m³
 \tilde{V}_i : volume molaire de i à son point normal d'ébullition, cm³/mol
 W : écart relatif entre la vitesse de la bulle et la vitesse diphasique ($W = (U_B - u_{TP})/U_B$), adim
 x ou z : coordonnée axiale, m
 x_i : fraction molaire, adim
 X : taux de conversion, adim
 $\Delta H_{ad,i}$: chaleur d'adsorption du réactif i , J/mol
 ΔH_R : enthalpie de réaction, J/mol
 Δp : différence de pression, Pa

Nombres adimensionnels caractéristiques

Bo : nombre de Bond ($= \rho \cdot g \cdot d_c^2 / \sigma$)
 Ca : nombre capillaire ($= \mu \cdot u / \sigma$)
 Fo : nombre de Fourier ($= D \cdot t_{cf} / \delta_f^2$)
 Fr : nombre de Froude ($= u^2 / (g \cdot d_c)$)
 Re : nombre de Reynolds ($= \rho \cdot u \cdot d_c / \mu$)
 Sc : nombre de Schmidt ($= \mu / (\rho \cdot D)$)
 Sh : nombre de Sherwood ($= k_L \cdot d / D$)
 We : nombre de Weber ($= \rho \cdot u^2 \cdot d_c / \sigma$)

Lettres grecques

β_G : rapport de la vitesse superficielle de gaz sur la vitesse diphasique ($\beta_G = u_{GS} / (u_{GS} + u_{LS})$), adim
 γ : coefficient multiplicatif d'ajustement par référence à $(k_{LSaLS})_P$ (tableau V.10), adim
 δ_f : épaisseur du film de lubrification, m
 δ_{wc} : épaisseur du *washcoat*, m
 ε_j : rétention de la phase j , adim
 η_s : facteur d'efficacité, adim
 θ : coordonnée angulaire, radian
 λ : conductivité thermique de l'aluminium, W/m/K
 μ : viscosité dynamique, Pa.s
 ρ : masse volumique, kg/m³
 σ : tension de surface, N/m
 τ : contrainte de cisaillement, N/m²
 τ_P : temps de séjour, s
 φ_i : densité de flux molaire du composé i , mol/m²/s
 ϕ'_s : module de Weisz

Indices

abs : absorption (indice associé à k_{La} par référence au transfert du gaz vers les zones de liquide (film/bouchon))

B : bulle

c : capillaire/canal (section ronde)

caps : référence aux calottes de la bulle

cis-p : *cis*-pinane

f : film

fr : friction par référence à la perte de charge (éq. II.6)

G : gaz

GL : gaz-liquide

GS : gaz-solide

h : hydraulique

inf : inférieur(e)

init : initial(e)

H₂ : hydrogène

L : liquide

LS : liquide-solide

moy : moyenne

ov : « overall » (indice associé à k_{La} par référence au coefficient de transfert externe global du réactif gazeux, éq. II.12)

P : pinène

S : référence aux bouchons de liquide

sup : supérieur(e)

TP : « two-phase » ou diphasique

trans-p : *trans*-pinane

UC : « unit cell » ou cellule unitaire

wc : « washcoat »

Chapitre I.

INTRODUCTION

Dans une époque perturbée par le réchauffement climatique et la raréfaction de l'énergie d'origine fossile, les acteurs de l'industrie chimique et, plus généralement, du génie des procédés, sont désormais confrontés à des enjeux cruciaux. Pour les appareils existants ou en développement, les technologies et les modes de fonctionnement sont revus dans l'optique d'un respect optimal de l'environnement. Les règles du développement durable guident désormais les ingénieurs vers l'économie d'atomes, l'optimisation des cycles de vie, l'utilisation de solvants verts et/ou d'énergie renouvelable, et l'intensification des procédés.

Par « intensification », il est souvent entendu « couplage d'opérations » (par exemple réaction et séparation), ou encore « miniaturisation ». Cependant la réduction du coût énergétique, ou l'amélioration durable (au sens du respect de l'environnement) de la performance, constituent d'ores et déjà des aspects majeurs de l'intensification d'un procédé. Ainsi, la catalyse, apparue dans le domaine de la chimie au XVIII^{ème} siècle, mais bien plus ancienne encore dans le domaine du génie alimentaire, est une forme bien connue d'intensification. Grâce à la catalyse, de nombreuses réactions peuvent être accélérées – voire simplement rendues possibles : oxydations, hydrogénations, déshydrogénations, craquages d'oléfines, ... Le génie des réacteurs catalytiques s'est ainsi développé rapidement, et pour la catalyse hétérogène – la plus rencontrée – des technologies de réacteurs ont fait leurs preuves et se sont répandues, en particulier dans l'industrie du traitement du pétrole et dans l'industrie alimentaire : réacteurs à particules catalytiques en suspension ou en lit fixe. Aujourd'hui cependant, l'objectif d'intensification est couplé à celui de l'économie d'énergie. Ces réacteurs catalytiques doivent alors être revisités.

Leur étude et leur optimisation sont rendues délicates par la complexité des phénomènes couplés qu'ils abritent. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des réactions mettant en jeu un réactif gazeux et un réactif liquide, tout en nécessitant la présence d'un catalyseur solide. Dans ce cas, la structure de l'écoulement de chaque phase, la dissolution du réactif gazeux dans la phase liquide, et la migration des molécules au sein du matériau catalytique, prennent place simultanément dans l'appareil, à l'échelle des éléments de catalyseur. Pour les réactions dégageant ou consommant une importante quantité de chaleur, l'échange thermique entre les fluides et la phase solide est un phénomène couplé supplémentaire. Tous ces phénomènes sont liés, les uns alimentant les autres, mais selon des dynamiques pouvant être très différentes. Si la vitesse de réaction est rapide, on parle alors de limitations pour la réaction chimique. Restreindre ces limitations tout en contrôlant les besoins énergétiques du réacteur est un enjeu industriel crucial.

Au début des années 70, la gravité du problème de pollution engendré par l'utilisation des moteurs thermiques fit apparaître le pot catalytique. Cette technologie s'est répandue dans l'industrie automobile, et a fait naître un nouveau type de réacteur pour l'industrie chimique : le réacteur monolithe. Celui-ci, constitué d'une matrice poreuse et présentant de nombreux canaux de diamètre millimétrique, peut être totalement imprégné de matériau catalytique ou peut recevoir, en paroi de ses canaux, un fin dépôt catalytique, souvent appelé *washcoat*. Son utilisation dans le cas de réactions catalytiques gaz-solide est naturelle et s'est développée rapidement : même si la quantité de catalyseur par volume de réacteur est *a priori* moindre que dans un réacteur à lit fixe, le réacteur monolithe permet une circulation structurée des réactifs, et engendre très peu de dissipation d'énergie. Son application aux réactions catalytiques triphasiques est tout aussi attractive, car l'écoulement aisé des fluides dans le monolithe doit limiter fortement la probabilité d'apparition de points chauds dans l'appareil, mais elle est bien moins évidente à mettre en œuvre. En particulier, la question de

l'étanchéité de la matrice poreuse se pose, ainsi que celles de l'accès des deux phases au matériau catalytique et de l'échange thermique au sein de l'appareil. Dès le début des années 90, de nombreuses études sont consacrées à cette problématique. Les verrous technologiques conditionnant une opération maîtrisée et efficace d'un réacteur monolithe utilisé pour une réaction catalytique triphasique sont immédiatement identifiés : les canaux du réacteur doivent être alimentés en fluides de manière uniforme, la chaleur de réaction doit être évacuée (ou apportée) de façon analogue pour tous les canaux, le contact entre les phases d'une part, et entre le catalyseur et la phase liquide d'autre part, doit être optimal. De même, l'établissement d'une méthode de dimensionnement pour ces réacteurs est difficile, car les phénomènes intimement couplés au sein des canaux s'articulent de manière différente à celle qui est observée au sein des technologies traditionnelles de réacteurs triphasiques. Ces difficultés ralentissent, aujourd'hui encore, le développement de ces réacteurs dans l'industrie chimique et agro-alimentaire.

Dans ce travail de thèse, l'application d'un réacteur de type monolithe à une réaction d'hydrogénation (donc fortement exothermique) est envisagée, selon une technologie spécifique et originale de type réacteur-échangeur : certains canaux du monolithe sont dédiés à la circulation d'un fluide réfrigérant. L'objectif central de cette étude est la description et la compréhension des phénomènes mis en jeu à l'échelle des interfaces, l'identification des paramètres-clés pour un fonctionnement efficace du réacteur, et la validation d'une approche de dimensionnement.

Après l'analyse de l'état de l'art actuel concernant les réacteurs monolithes triphasiques, la modélisation de l'hydrodynamique, du transfert de masse et de la réaction dans un canal du réacteur sera mise en place par simulation numérique ; chaque étape de la modélisation sera discutée et validée, et cette approche sera mise en perspective des modèles classiques et des corrélations prédictives disponibles dans la littérature pour la situation considérée. La méthodologie mise en place sera alors appliquée à l'exemple de l'hydrogénation catalytique de l'alpha-pinène : la pertinence de ne considérer qu'un seul canal du réacteur, et de le supposer isotherme, sera d'abord discutée ; une campagne d'expériences réalisée en réacteur catalytique mono-canal sera décrite, et certaines de ces expériences seront modélisées par la méthode numérique développée. Les résultats expérimentaux et numériques seront confrontés, et seront également mis en perspective d'une démarche simplifiée basée sur une modélisation phénoménologique classique du réacteur.

Ainsi, à l'issue de ce travail, une démarche robuste et fiable pour le dimensionnement d'un réacteur-échangeur de type monolithe sera proposée pour le cas des réactions catalytiques gaz-liquide-solide.

Chapitre II.

ETAT DE L'ART SUR LES REACTEURS MONOLITHES

SOMMAIRE

CHAPITRE II. ETAT DE L'ART SUR LES REACTEURS MONOLITHES	13
II.1. LE REACTEUR MONOLITHE EN TANT QUE CONTACTEUR POLYPHASIQUE	14
<i>II.1.1. Description d'un catalyseur monolithe.....</i>	<i>14</i>
<i>II.1.2. Historique du développement des réacteurs monolithes</i>	<i>15</i>
<i>II.1.3. Application des réacteurs monolithes triphasiques dans l'industrie.....</i>	<i>16</i>
<i>II.1.4. Comparaison entre le réacteur monolithe et les réacteurs triphasiques conventionnels ...</i>	<i>21</i>
II.2 OUTILS DE DIMENSIONNEMENT D'UN REACTEUR MONOLITHE TRIPHASIQUE (RMT).....	29
<i>II.2.1 Hydrodynamique.....</i>	<i>30</i>
II.2.1.1. Forces en jeu pour les écoulements gaz-liquide en capillaire.....	30
II.2.1.2. Plages de débits permettant l'obtention du régime de Taylor en capillaire	32
II.2.1.3. Caractérisation de la distribution des fluides en réacteur monolithe	35
II.2.1.4. Estimation de la perte de charge en réacteur monolithe	36
II.2.1.5. Description de l'écoulement de Taylor à l'échelle des interfaces	38
<i>II.2.2 Transfert de matière</i>	<i>40</i>
II.2.2.1 Evaluations des contributions individuelles au transfert externe.....	42
<i>II.2.2.1.1 Transfert de matière « gaz-liquide ».....</i>	<i>42</i>
<i>II.2.2.1.2 Transfert de matière liquide-solide.....</i>	<i>46</i>
<i>II.2.2.1.3 Transfert de matière entre la bulle et la paroi, ou « transfert gaz-solide ».....</i>	<i>47</i>
II.2.2.2 Etudes avec réaction catalytique en paroi.....	49
II.2.2.3. Synthèse.....	52
<i>II.2.3 Approche numérique.....</i>	<i>52</i>
II.2.3.1. Modèles semi-analytiques pour l'hydrodynamique de l'écoulement de Taylor.....	53
II.2.3.2. Simulation numérique de l'hydrodynamique.....	56
<i>II.2.3.2.1. Stratégie du repère mobile (ou lié à la bulle).....</i>	<i>57</i>
<i>II.2.3.2.2. Stratégie du repère fixe (ou lié au laboratoire).....</i>	<i>61</i>
<i>II.2.3.2.3. Conclusions.....</i>	<i>62</i>
II.2.3.3. Modélisation numérique du transfert de matière en écoulement de Taylor.....	62
II.2.3.4. Intégration des approches locales, modèle global pour un réacteur monolithe triphasique (RMT).....	65
II.3. SYNTHESE	67

Ce chapitre est dédié à la présentation des connaissances actuelles concernant les réacteurs monolithes à écoulement gaz-liquide. Il est divisé en deux parties principales : la première présente des exemples d'applications industrielles du réacteur monolithe en tant que contacteur triphasique et compare ses performances à celles des réacteurs catalytiques conventionnels, et la seconde décrit les différentes « étapes » de dimensionnement d'un réacteur monolithe à l'échelle industrielle.

II.1. Le réacteur monolithe en tant que contacteur polyphasique

II.1.1. Description d'un catalyseur monolithe

Un monolithe est une structure monobloc, généralement en céramique ou en métal, constituée de canaux parallèles séparés les uns des autres par de fines parois (Figure II.1). Ces canaux sont souvent de section rectangulaire ou cylindrique, mais des sections triangulaires, hexagonales ou même de formes plus complexes ont été envisagées aussi (Roy et coll., 2004b). La phase catalytique active peut être présente uniquement en paroi sous la forme d'un dépôt micro- ou mésoporeux de quelques microns d'épaisseur, dit *washcoat*, ou imprégnée uniformément dans toute la structure du monolithe. Ces derniers sont produits industriellement par extrusion d'une pâte constituée soit directement de la phase catalytique (zéolithe, par exemple), soit de la poudre du support sur lequel le catalyseur pourra être déposé (la cordiérite étant le matériau le plus répandu), soit enfin du précurseur du matériau final (polymères pour les monolithes en carbone) (Kapteijn et coll., 2001). Un aperçu général sur les caractéristiques, la fabrication et les applications typiques des monolithes peut être trouvé dans les revues de García-Bordejé et coll. (2002) et de Williams (2001).

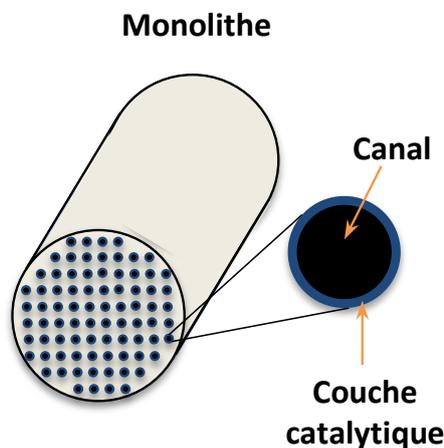


Figure II.1 - Représentation d'un catalyseur de type monolithe à canaux cylindriques.

Les caractéristiques géométriques des monolithes à définir (Roy et coll., 2004b) en vue d'un dimensionnement ou d'un calcul de performance sont :

- le nombre de canaux par unité de section transversale, ou « densité de canaux », laquelle varie typiquement entre 200 et 1200 cpsi (« cpsi » est une unité anglaise signifiant *channels per square inch* : canaux par pouce carré ; 1 cpsi ~1550 canaux par m²) ;
- le diamètre hydraulique (d_h) et la géométrie (section droite) des canaux ;

- l'épaisseur de la paroi ; à noter que celle-ci varie généralement entre 0,05 et 0,30 mm pour les canaux à section carrée de diamètre hydraulique d_h compris entre 0,68 et 1,50 mm, (Heck et coll., 2001).

II.1.2. Historique du développement des réacteurs monolithes

Les monolithes ont été initialement développés et appliqués au milieu des années 70 pour l'industrie automobile, en tant que convertisseurs catalytiques des gaz d'échappement des voitures (Friezsch et Krause, 1974 ; Yokokoji et Fukuda, 1990 ; Machida et coll., 1999) , afin d'éliminer les composés de type NO_x, le monoxyde de carbone et les hydrocarbures légers imbrûlés (réactions gaz-solide). Ils ont été étendus à d'autres applications, telles que les réductions sélectives (catalyseurs DeNO_x) rencontrées dans les centrales électriques et les incinérateurs (Boger et coll., 2004a), le vaporeformage d'hydrocarbures pour la production de gaz de synthèse riche en hydrogène (Hirabayashi, 2004 ; Iaquaniello, 2006; Jung et coll., 2006), la synthèse d'hydrocarbures via la réaction de Fischer-Tropsch, où le réacteur monolithe est utilisé pour l'hydro-isomérisation des produits de la réaction (Mart et al., 2010; Wittenbrink et al., 2004).

Le succès de cette technologie durant les deux dernières décennies a encouragé les chercheurs à étendre encore son champ d'applications, incluant, entre autres (Manfe et coll., 2011), la combustion catalytique du méthane, l'oxydation catalytique, l'hydrogénation ou la déshydrogénation de composés aromatiques, le vaporeformage d'hydrocarbures légers et du méthanol, la réaction du gaz à l'eau (ou *water gas shift*).

Plus récemment, les réacteurs monolithes à écoulement gaz-liquide continu dans les canaux (désignés par la suite par « réacteurs monolithes triphasiques » ou RMT) sont apparus comme des candidats prometteurs pour remplacer les réacteurs triphasiques conventionnellement utilisés pour le traitement d'hydrocarbures (oxydation, hydrogénation, hydroformylation...), à savoir le réacteur à lit fixe ruisselant (*trickle-bed reactor* - TBR) et les réacteurs à lit fluidisé ou à catalyseur en suspension.

Ils possèdent en effet de nombreux avantages pour la mise en œuvre de réactions catalytiques gaz-liquide (Cybulski et Moulijn, 2005) :

- faible perte de charge (en particulier comparativement aux lits fixes) ;
- bonnes propriétés de transfert de masse gaz-liquide et liquide-solide ;
- longueurs de diffusion faibles (en particulier lorsque le catalyseur est sous forme de *washcoat*) ;
- faible dispersion axiale dans les canaux (démonstré pour un écoulement structuré selon le « régime de Taylor » : succession de bulles de gaz et de poches de liquide) ;
- bonne surface de contact entre les phases ;
- rapport surface/volume élevé à haute densité de canaux ;
- manipulation facile du bloc monolithe et donc du catalyseur ;
- changement d'échelle (ou *scale up*) aisé du réacteur si une distribution uniforme des fluides dans les canaux peut être assurée pour des réacteurs de diamètres élevés.

En outre, on peut mentionner une réduction de l'encrassement et du colmatage (liée à une trajectoire des fluides plus uniforme dans les canaux de section droite constante) et donc une augmentation de la durée de vie du catalyseur.

Certaines de ces caractéristiques dépendent du régime d'écoulement présent dans les canaux du monolithe. Les fluides peuvent y circuler à co-courant ascendant ou co-courant descendant selon plusieurs structures d'écoulement possibles. Le type de régime obtenu dans les canaux dépend principalement de la vitesse des fluides, de leurs propriétés physico-chimiques, de la taille et de la

géométrie des canaux (Coleman et Garimella, 1999; Manfe et coll., 2011; Mishima et Hibiki, 1996; Triplett et coll., 1999b). Ainsi, les régimes possibles sont les écoulements à bulles, de Taylor, hétérogène (dit *churn*) et annulaire, lesquels seront abordés en détail dans la section II.2.1.

D'après Cybulski et Moulijn (2005), le type d'écoulement désiré dans les canaux du monolithe est l'écoulement segmenté, dit écoulement de Taylor ou écoulement poche-bouchon, ou ses diverses appellations en anglais comme *plug flow*, *segmented flow*, *intermittent flow* ou encore le plus souvent *slug flow*. Ce type d'écoulement consiste en un train de bulles séparées les unes des autres par des bouchons de liquide. Il est également caractérisé par la présence d'un film de liquide très fin entre la bulle et la paroi (ce qui représente une longueur de diffusion externe faible) et par une recirculation intense dans les bouchons de liquide. Ces propriétés améliorent le transfert de matière du réactif gazeux vers le liquide et la surface du catalyseur, et assurent un écoulement pratiquement « piston », la dispersion axiale due aux films étant très faible. Plus de détails sur l'hydrodynamique seront donnés dans la section II.2.1.

Toutefois, la technologie de type monolithe présente aussi des inconvénients :

- distribution potentiellement non homogène des fluides à l'entrée des différents canaux, réduisant les performances du réacteur en générant, par de telles disparités radiales, une dispersion axiale « apparente » pour l'ensemble des canaux ;
- fabrication plus coûteuse (par rapport aux catalyseurs « vrac » qui interviennent dans les autres types de réacteurs) ;
- temps de séjour faible, l'obtention de l'écoulement de Taylor en monolithe nécessitant des vitesses des phases élevées ;
- transfert de chaleur radial faible, donc contrôle difficile de la température pour les réactions très exothermiques, en particulier dans le cas des monolithes en céramique ou en matériaux peu conducteurs.

Il faut noter qu'il existe peu de réalisations de RMT à grande échelle à ce jour, et le paragraphe suivant en présente les plus significatives par rapport au contexte de cette thèse.

II.1.3. Application des réacteurs monolithes triphasiques dans l'industrie

A ce jour, les réactions triphasiques réalisées dans les réacteurs monolithes à l'échelle pilote ou industrielle concernent essentiellement l'hydrogénation et l'oxydation de composés organiques. Plusieurs brevets ont illustré le potentiel de ces réacteurs ou proposé des améliorations pour ce type d'applications. Dans ce qui suit, on se focalise sur les réactions d'hydrogénation.

Certains brevets abordent la façon d'opérer les réacteurs monolithes et préconisent des configurations particulières ; ce type de brevets se limite souvent à des essais de laboratoire. Ainsi, Machado et Broekhuis (Machado et Broekhuis, 2002) ont proposé un système en semi-batch pour le liquide avec une boucle de recirculation pour le gaz et une autre pour le liquide. Les fluides arrivent via un éjecteur de gaz sous pression de liquide (*liquid-motive gas ejector*), qui sert de distributeur gaz-liquide, avant leur entrée dans le réacteur monolithe, ce dernier ayant un diamètre de 5,08 cm, une hauteur de 0,61 m et une densité de canaux de 400 cpsi. L'apport intéressant de ce travail tient dans l'utilisation d'un éjecteur comme distributeur gaz-liquide lequel, d'après les auteurs, permet d'améliorer le transfert gaz-liquide en modulant la pression à laquelle les fluides se présentent à la surface d'entrée du réacteur. Ils préconisent une différence de pression entre 0 et 1,38 bar entre l'entrée et la sortie de l'éjecteur. Pour évaluer son impact dans l'amélioration du procédé, ils ont testé deux modes de fonctionnement : écoulement descendant piloté par la gravité (ajustement du débit

liquide pour que la perte de charge par friction équilibre l'augmentation de pression statique) et écoulement piloté par l'éjecteur (en ajustant la pression du liquide à l'entrée de l'éjecteur à 5,51 bar, la différence de pression nette est d'environ 0,21 bar). La méthode de l'oxydation des sulfites en régime stationnaire a été utilisée pour mesurer la vitesse du transfert de l'oxygène de l'air vers une solution aqueuse de sulfite de sodium et le coefficient de transfert de matière a été évalué sous ces deux modes de fonctionnement. Le tableau II.1 suivant, répertorié par les auteurs, montre l'amélioration du k_{La} grâce à l'emploi de l'éjecteur.

Tableau II.1 - Comparaison entre les deux modes de fonctionnement du réacteur (Machado et Broekhuis, 2002).

	<i>Vitesse superficielle de liquide, u_{LS}</i> <i>m/s</i>	<i>Vitesse superficielle de gaz, u_{GS}</i> <i>m/s</i>	<i>Perte de charge nette</i> <i>psid</i>	<i>Coefficient k_{La}</i> <i>1/s</i>
Écoulement gravitaire	0,092	0,101	0	1,45
Écoulement avec éjecteur	0,242	0,367	3,3	5,48

Cependant, aucune évocation quant à l'obtention de l'écoulement de Taylor dans le réacteur n'est faite ni même quant aux choix des vitesses superficielles des fluides permettant d'obtenir ledit écoulement.

Dans un brevet de 2002 (Liu et Sorensen, 2002), la compagnie Corning a ainsi évalué les performances des réacteurs monolithes pour l'hydrotraitement des charges pétrolières, en particulier pour l'hydrodésulfuration (HDS) et l'hydrodésazotation (HDN) d'hydrocarbures liquides. Les avantages potentiels évoqués concernent l'élimination des problèmes de mouillage partiel du catalyseur et de zones stagnantes de liquide rencontrés dans les lits fixes pour les faibles vitesses de liquide auxquelles opèrent les réacteurs de HDS. Les inventeurs mentionnent également un degré de liberté plus important concernant la structuration (degré de vide) du lit pour le réacteur monolithe du fait de la possibilité de pouvoir faire varier indépendamment plusieurs paramètres - parmi lesquels l'épaisseur de paroi, le diamètre des canaux, et leur densité -, ainsi que la possibilité d'un dépôt catalytique plus mince. Deux types de monolithes, nommés catalyseur A et catalyseur B, sont étudiés, dont les caractéristiques (densité de canaux, géométrie du canal, propriétés texturales du matériau (alumine)), ainsi que celles du catalyseur imprégné en paroi (teneur en métal) sont décrites dans le tableau II.2.

Tableau II.2 - Caractéristiques des catalyseurs monolithes utilisés par Liu et Sorensen (2002).

	<i>Catalyst A</i>	<i>Catalyst B</i>
Catalyst geometry	400 cpsi	200 cpsi
Channel shape	square	Square
Channel diameter (mm)	1,0	1,0
Wall thickness (mm)	0,18 (0,007 in)	0,71 (0,028 in)
<i>Catalyst metal loading, wt.%</i>		
MoO ₃	16,6	15,1
P ₂ O ₅	0,71	0,46
Co ₃ O ₄	3,5	3,3
<i>Catalyst physical properties</i>		
BET surface area, m ² /g	200	172
Pore volume, cm ³ /g	0,50	0,45
Average pore diameter, nm	6,5	9,6

Le pilote catalytique est constitué de plusieurs blocs de monolithes catalytiques de 1 cm de diamètre formant un lit de 90 cm de hauteur et insérés dans un réacteur tubulaire de 2,54 cm de diamètre. L'espace entre la paroi du réacteur et les monolithes est rempli par des particules inertes de SiC. A noter que pour éviter des problèmes éventuels de maldistribution des fluides, un seul canal catalytique a été utilisé (alimenté par un tube de 3 mm de diamètre), les autres ayant été bouchés avec du ciment. Différents essais d'hydrodésulfuration d'un hydrocarbure liquide (dont les caractéristiques sont indiquées dans tableau II.3) ont été réalisés à 41,5 bar de pression de H₂, pour des températures allant de 340°C à 400°C, des vitesses superficielles de liquide entre 0,34 et 1,46 cm/s et des ratios volumiques H₂/huile entre 59 et 273 NL/L (pour des conditions NTP pour le gaz). Les fluides sont alimentés à co-courant descendant, mais le régime d'écoulement n'a pas été caractérisé.

Tableau II.3 - Composition et propriétés de la charge traitée par Liu et Sorensen (2002).

<i>Composition</i>		<i>Properties</i>	
Total sulfur, wppm	2310	D86 Distillation, °C	
Nitrogen, wppm	41,36	IBP	146
Carbon, wt.%	86,7	5	232
Hydrogen, wt.%	13,3	10	248
Bromine number, gBr ₂ /100g	0,51	20	261
Density, g/cm ³	0,8581	30	270
		40	277
SFC Aromatics, wt.%		50	283
Saturates	71,3	60	290
Monoaromatics	18,6	70	297
Diaromatics	8,9	80	307
Polyaromatics	1,2	90	318
		95	328
		FBP	336

Sur la figure II.2 est représenté le taux moyen de désulfuration observé par les inventeurs avec le catalyseur A, à 370°C, en fonction de la vitesse spatiale horaire du liquide (ou LHSV¹ de l'anglais *liquid hourly space velocity*). Elle fait apparaître des conversions supérieures à 80% dans la gamme de vitesses de liquide étudiées. Une excellente stabilité du catalyseur est également mentionnée, avec un taux de conversion jusqu'à 99,3% après 542 h de fonctionnement. Enfin, des performances similaires ont été obtenues pour le catalyseur B.

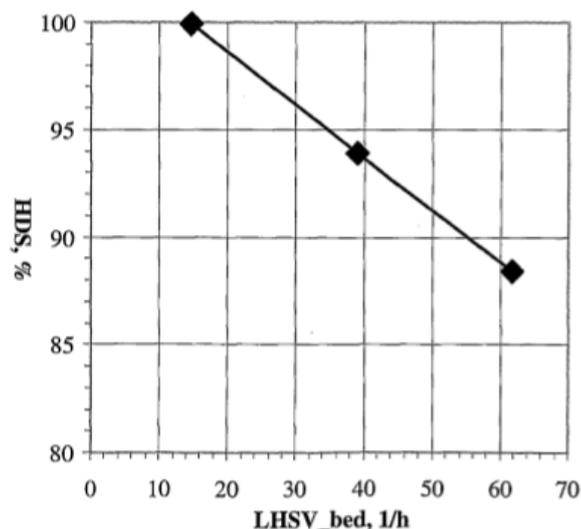


Figure II.2 - Conversion de la réaction de HDS vs LHSV, à 370°C et avec un ratio H₂/huile entre 205 et 254 (tiré de Liu et Sorensen 2002).

Un autre brevet de la même compagnie (Heibel et coll., 2003) s'intéresse à l'optimisation de la forme des canaux pour améliorer l'efficacité du contact liquide/solide et du transfert gaz/liquide pour les réactions catalytiques triphasiques. Il s'agit en particulier d'éviter les couches épaisses de liquide présentes aux coins des canaux à section carrée. La preuve de concept est faite pour l'hydrogénation d'oléfines (styrène en éthylbenzène et 1-octène en *n*-octane), ainsi que pour celle du toluène en méthylcyclohexane. Le dispositif expérimental est le même que celui du brevet précédent (empilement de blocs monolithiques disposés dans un tube, des particules de SiC remplissant l'espace interstitiel entre les blocs et la paroi du réacteur) et, de la même façon, un seul canal est utilisé. Les blocs de cordiérite ou d'alumine testés contiennent des canaux à section carrée, arrondie par le dépôt d'une couche d'alumine, ou circulaire, de 1 ou 2 mm de diamètre et dont l'épaisseur de paroi varie entre 0,18 et 1 mm. Du nickel est imprégné, soit directement en paroi (pour les blocs d'alumine de canaux à section carrée ou circulaire), soit sur le dépôt d'alumine (pour les canaux à section arrondie). Les conditions opératoires sont les suivantes : mélange liquide de styrène, 1-octène (chacun à 0,5% massique) et toluène (99%) alimentant le réacteur ; température de 61°C ; pression d'hydrogène de 16,17 bar ; vitesse superficielle de liquide entre 0,8 et 20 cm/s et rapport volumique H₂/huile égal à 50 NL/L. Pour comparer les différentes configurations de canaux, une constante apparente d'hydrogénation (en m³_L.m⁻³_{cata}.s⁻¹) est calculée, qui intègre les différentes résistances au transfert (externe et interne) des réactifs en plus de la constante chimique de la réaction. La figure II.3 indique les résultats obtenus pour des canaux à section arrondie (catalyseur A) et carrée (catalyseur B) de 1 mm de diamètre, montrant sur toute la plage de vitesses étudiée une efficacité supérieure pour les

¹Débit volumique de liquide / volume de catalyseur. Ce rapport est calculé en référence au volume total de la paroi entourant le canal (dénomination *bed*).

premiers, malgré une teneur en métal actif et une surface spécifique plus faibles. Cet effet de forme est confirmé sur un autre exemple comparant cette fois des canaux à sections carrée et circulaire, avec des activités apparentes jusqu'à 5 fois supérieures pour les deuxièmes (dans le cas de l'hydrogénation du toluène). Les inventeurs l'attribuent à une surface catalytique plus uniforme, permettant un meilleur contact liquide/solide (équivalant à une meilleure utilisation de la surface catalytique), ainsi qu'à un transfert de masse liquide/solide plus rapide. Ils suggèrent également un comportement hydrodynamique différent modifiant le transfert gaz-liquide. Enfin, les auteurs comparent pour l'hydrogénation du toluène seul (en mélange dans son produit de réaction) la performance du réacteur monolithe à canaux cylindriques à celle d'un réacteur à lit ruisselant opérant dans les mêmes conditions et contenant le même catalyseur préalablement broyé et mélangé à des particules de SiC : ils observent des taux de conversion nettement plus faibles pour le lit fixe (< 40%) que pour le monolithe (> 90%).

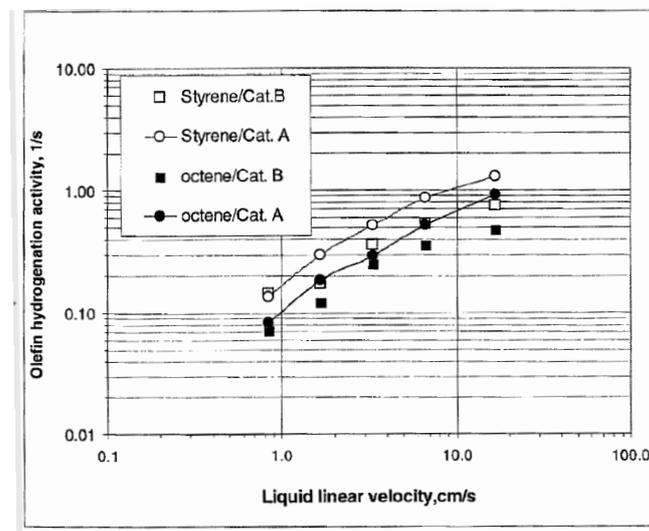


Figure II.3 - Comparaison de la constante apparente de vitesse de réaction en monolithe à canaux à section ronde (Cat. A) et à section carrée (Cat. B) (Heibel et coll., 2003a).

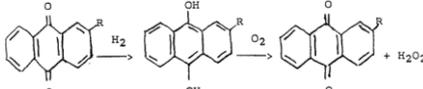
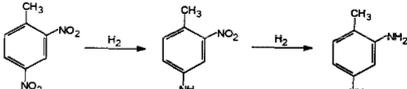
Pourtant, les exemples industriels d'application de cette technologie pour des hydrogénations sont peu nombreux et deux sont principalement référencés dans la littérature.

Le premier concerne l'hydrogénation de l'antraquinone pour la production de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'utilisation de ce réactif - régénéré au cours de la synthèse - permettant de séparer les étapes d'hydrogénation et d'oxydation et d'éviter le recours au mélange hautement explosif des deux gaz (O_2 et H_2). Ce procédé a été mis au point par *Eka Chemicals*, branche dédiée à l'industrie papetière de l'entreprise suédoise *AkzoNobel*. Le réacteur de type monolithe utilisé dans leur usine, et conçu à partir des travaux de recherche de l'université de Chalmers (Chalmers University of Technology, Göteborg), a une capacité d'environ 200 kt/an (Edvinsson Albers et coll., 2001).

Le second exemple concerne l'hydrogénation du (di)nitrotoluène pour la production de toluène(di)amine (TDA), réalisée par l'entreprise étatsunienne *Air Products and Chemicals*. Le TDA est un précurseur du toluènediisocyanate (TDI), lequel est largement utilisé dans la production de mousses flexibles de polyuréthane, d'élastomères, de revêtements de surface, de fibres, de produits d'étanchéité et d'adhésifs (American Chemical Society, 1987).

Le tableau II.4 indique les conditions opératoires utilisées dans ces réacteurs monolithes industriels, quand elles sont connues.

Tableau II.4 - Conditions opératoires des réacteurs monolithes existant dans l'industrie.

Industrie	<i>Eka Chemicals</i>	<i>Air Products and Chemicals</i>
Réaction	Hydrogénation de l'antraquinone	Hydrogénation du (di)nitrotoluène
Application	Production de H ₂ O ₂	Production de toluène(di)amine
Tonnage	200 kt/an	Non précisé
Conditions opératoires	$T_{rxn.} = 55\text{ °C}$ $p = 0,2\text{ MPa}$	$T_{préchauf.} = 100 - 120\text{ °C}$ $T_{sortie} = 145 - 165\text{ °C}$ $p = 3 - 6,5\text{ MPa de H}_2$ <u>Adiabatique</u>
Réacteur	<u>Monolithe cylindrique</u> <u>Matériau</u> : aluminium Assemblage de plaques corruguées ondulées (diamètre de canal entre 1,5 et 2 mm)	<u>Monolithe cylindrique</u> : Hauteur = 5 m Diamètre = 0,5 m <u>Matériau</u> : cordiérite Canaux à section carrée (dimension non précisée) Densité de canaux : 400 cpsi
Catalyseur	<u>Support</u> : <i>washcoat</i> , Pd supporté sur gel de silice	<u>Support</u> : <i>washcoat</i> , Al ₂ O ₃ (10% en masse du réacteur) <u>Phase active</u> : 10% mass.* de Ni 1% mass.* de Pd * (% par rapport à la masse du <i>washcoat</i>)
Problématique de sélectivité	Pas dans les conditions étudiées	Non
Schéma de réaction		
Référence	(Berglin et Herrmann, 1983)	(Machado et coll., 1999)

II.1.4. Comparaison entre le réacteur monolithe et les réacteurs triphasiques conventionnels

Plusieurs études ont comparé les performances des réacteurs monolithes triphasiques à celles des réacteurs conventionnels, principalement les réacteurs à catalyseur en suspension ou *slurry* (colonnes à bulles ou cuves agitées) dans lesquels les fines particules (typiquement de taille inférieure à 100 μm) de catalyseur sont dispersées dans la phase liquide continue, et les réacteurs à lit fixe (type *trickle-bed*) où les particules de catalyseur de taille millimétrique sont disposées sous forme d'un empilement compact et immobile.

Lorsque la vitesse chimique (intrinsèque) des réactions est très rapide (ce qui est le cas des hydrogénations), les phénomènes de transfert de masse sont souvent limitants. C'est pourquoi les résistances à ces transferts interviennent dans le choix du type de réacteur. Par ailleurs, les caractéristiques de transfert de chaleur ont une importance cruciale, non seulement vis-à-vis du coût énergétique impliqué, mais surtout pour le contrôle de la température de ces réactions fortement exothermiques. En outre, la facilité de manipulation et d'entretien du réacteur sont aussi des paramètres à prendre en compte (Cybulski et Moulijn, 2005).

Le tableau II.5, issu des travaux d'Irandoust et coll. (1998) et de Tomašić et Jović (2006), compare les réacteurs monolithes, à catalyseur en suspension et à lit fixe vis-à-vis de ces critères. Il

Réacteur-échangeur de type monolithe – stratégie de modélisation et description des phénomènes à l'échelle d'un canal catalytique unique

suggère que le réacteur monolithe combinerait les points forts des réacteurs traditionnels en évitant leurs principaux inconvénients. Il apparaît ainsi que cette technologie pourrait être appliquée à de plus nombreuses unités industrielles d'hydrogénation, si des solutions efficaces peuvent être apportées aux problèmes de maldistribution des fluides dans les canaux et d'évacuation de la chaleur en paroi, sans en détériorer par ailleurs les performances.

Tableau II.5 - Comparaison entre les réacteurs catalytiques polyphasiques (d'après Irandoust et coll., (1998) et Tomašić et Jović (2006)).

	<i>Type de réacteurs triphasiques</i>		
	Monolithe	Avec catalyseur en suspension (<i>slurry</i>)	A lit fixe ruisselant (<i>trickle-bed</i>)
<i>Caractéristiques</i>			
Consommation d'énergie	Faible	Moyenne (agitation)	Elevée (perte de charge) Faible (particules millimétriques, mais efficacité améliorée dans le cas d'un dépôt en coquille de la phase active ou <i>egg-shell</i>)
Efficacité du catalyseur	Elevée (dépôt catalytique mince)	Elevée (particules de quelques dizaines de microns)	Importante (50)
Perte de charge (kPa/m)	Très faible (3)	Faible (~6)	Importante (50)
<i>Matériau catalytique</i>			
Séparation	Pas nécessaire	Onéreuse (filtration)	Facile
Quantité chargée	Moyenne ou faible	Moyenne ou faible	Elevée
Manutention pour remplacement	Facile/difficile*	Aisée, catalyseur échangé en continu pendant l'opération	Difficile
Diamètre de canal/particule (mm)	1,1 – 2,3	0,01 – 0,1	1,5 – 6,0
Surface catalytique externe par volume de réacteur (m ² /m ³)	1500 – 2500	300 – 6000	600 – 2400
Longueur de diffusion, (µm)	10 – 100	5 – 50	100 (<i>egg-shell</i>) – 3000
Nombre d'études disponibles	Gaz-solide : vaste G-L-S : limité	Vaste	Vaste

*Facile s'il s'agit de remplacer le bloc de monolithe entier par un autre. Par contre, difficile si l'on souhaite conserver le bloc et remplacer le catalyseur déposé sur les parois.

Le plus fréquemment, la comparaison des performances de ces réacteurs est faite sur la base du taux de conversion, de la productivité ou encore de la sélectivité (sous des conditions d'opérations similaires) en se ramenant aux paramètres suivants : volume de réacteur, quantité de catalyseur ou de métal actif, ou encore surface externe.

Dans cet ordre d'idées, Nijhuis et coll. (2001a) ont comparé la productivité d'un réacteur monolithe à celle d'un lit fixe ruisselant pour l'hydrogénation de l' α -methylstyrène en cumène catalysée par le nickel. Le métal est imprégné sur un *washcoat* d'alumine déposé à la surface des canaux dans le premier cas ou imprégné en surface d'extrudés d'alumine dans le second (Tableau

II.6). Le réacteur monolithe fait 2 m de longueur, 1 cm de diamètre et a une densité de canaux de 400 cps ; le lit fixe fait 25 cm de longueur (dont 10 cm chargés avec des extrudés inertes) et 4,7 cm de diamètre. Chacun est opéré à co-courant descendant des fluides avec recyclage total du liquide. Les auteurs ont conclu que le monolithe, malgré son degré de vide plus élevé, conduisait à une productivité par unité de volume de réacteur de 50% supérieure à celle du lit fixe. Ils ont justifié cette différence par l'amélioration du transfert externe induite par le film fin qui sépare les bulles de gaz de la paroi du monolithe en écoulement de Taylor.

Afin d'éliminer les différences dues à l'activité intrinsèque des catalyseurs utilisés dans les 2 réacteurs, les auteurs ont mesuré en réacteur agité à suspension les vitesses chimiques associées à chacun (après broyage fin). Ces résultats ont montré que le catalyseur utilisé en lit fixe, contenant 7% en masse de Ni, possédait bien une activité plus élevée que celle du catalyseur monolithe à 1% en masse de Ni (vitesses d'hydrogénation de $3,6 \times 10^{-5}$ et $1,5 \times 10^{-5}$ mol/g_{catalyseur}/s respectivement, indiquant néanmoins une dispersion du métal plus faible dans le premier cas). Ce test démontre bien la performance d'autant plus élevée du réacteur monolithe, résultant de l'écoulement de Taylor selon les auteurs. On pourrait également associer ces meilleurs résultats à une limitation diffusionnelle interne réduite, mais cette hypothèse ne peut pas être vérifiée car les auteurs ne précisent pas l'épaisseur d'imprégnation de la phase catalytique pour chacun des cas.

Tableau II. 6 - Productivité des réacteurs à lit fixe ruisselant et monolithe pour l'hydrogénation de l' α -methylstyrène sur un catalyseur *egg-shell* (resp. *washcoat*) au nickel, en présence de limitations au transfert de matière¹ (Nijhuis et coll., 2001a).

<i>Productivité par</i>	<i>Monolithe (400 cps)</i>	<i>Lit fixe ruisselant</i>
volume de réacteur (mol/m ³ /s)	6,2	4,6
surface (mol/m ² /s)	$1,9 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$
quantité de nickel (mol/g _{Ni} /s)	$9,8 \times 10^{-4}$	$8,4 \times 10^{-5}$

¹*p* = 10 bar de H₂ ; *T* = 373 K.

Une comparaison similaire sur la base du rendement d'hydrogénation de l'antraquinone a été réalisée par Berglin et Herrmann (1983). Les expériences ont été effectuées avec un réacteur tubulaire opéré en continu, équipé d'une boucle de recirculation liquide et chargé avec : (i) un empilement de billes, (ii) une dispersion de poudre et, (iii) un bloc monolithe de catalyseur (Figure II.4). Les résultats de la comparaison sont présentés dans le tableau II.7. La productivité initiale est légèrement supérieure pour le réacteur à lit fixe lorsqu'elle est ramenée à l'unité de masse de métal actif (Pd), mais supérieure dans le réacteur monolithe lorsqu'elle est ramenée à l'unité de masse de catalyseur. On remarque aussi que la stabilité du catalyseur monolithe est supérieure à celle du réacteur à lit fixe après une longue période d'opération (1250 h et 1000 h, respectivement). Par contre, cette comparaison n'a pu être possible avec le réacteur *slurry* puisque le catalyseur perdu dans le courant de sortie a été remplacé par du catalyseur frais (22 g de palladium noir en 1000 h) pour conserver une quantité constante dans le réacteur et ainsi maintenir la vitesse de réaction au niveau désiré. Les auteurs suggèrent également une sélectivité très élevée des réacteurs aux conditions de l'étude (moins de 0,25 mole d'antraquinone perdue par kmol de H₂O₂ produites après environ 1000 h de fonctionnement), le réacteur monolithe étant le plus sélectif.

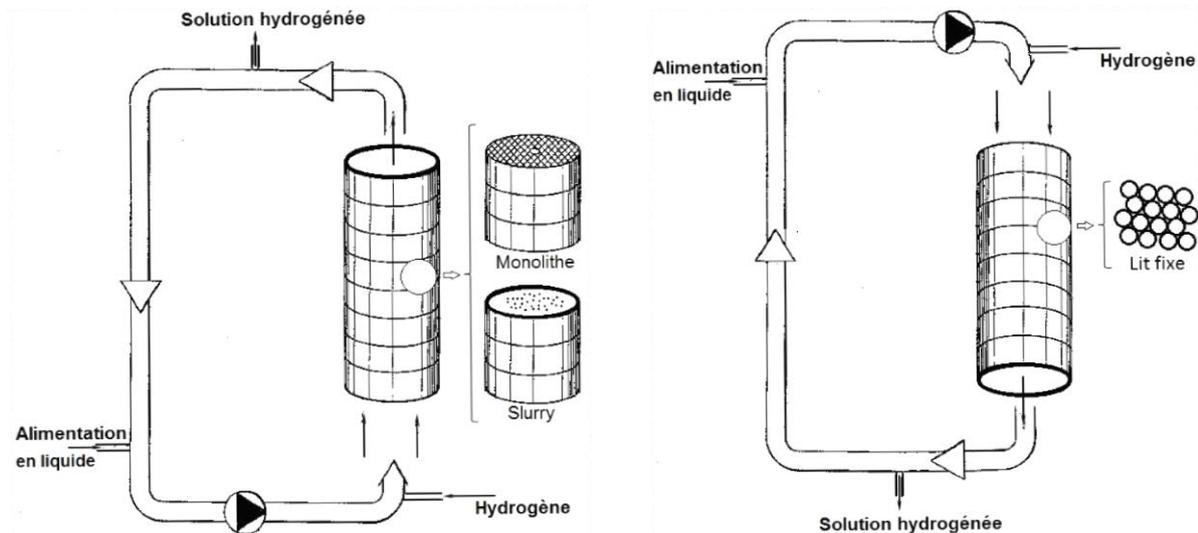


Figure II.4 - Montage en boucle utilisé pour comparer les différents types de réacteurs d'hydrogénation (d'après Berglin et Herrmann, 1983).

Tableau II.7 - Comparaison entre les réacteurs monolithe, à catalyseur en suspension et à lit fixe pour l'hydrogénation de l'antraquinone (AQ) dans le procédé de production de H₂O₂¹ (Berglin et Herrmann, 1983).

	<i>Type de réacteurs triphasiques</i>		
	Slurry	Monolithe	Lit fixe
<i>Caractéristiques</i>			
Type de catalyseur	Pd noir	Pd/silica gel poreux (déposé sur matrice de fibre de verre)	0,3% mass. Pd/alumine, sphères de 2 mm
Volume du réacteur (dm ³)	(-)	1 (1,5 < d _c < 2 mm)	0,5
Diamètre du lit (mm)	(-)	80	80
Sens de l'écoulement	(-)	Ascendant principalement	Descendant
Débit dans la boucle de recyclage (L/min)	(-)	300	30
Type de fonctionnement	En continu à 20 L/h	En continu (20 L/h) avec boucle de recyclage	En continu (20 L/h) avec boucle de recyclage
Durée (h)	1000	1250	1000
Conversion de l'AQ (%)	45	~60	
<i>Productivité</i>			
g _{H₂O₂} /g _{Pd} /h	16	80 (début de test)	105 (début de test)
g _{H₂O₂} /kg _{catalyseur} /h		533 (début de test) 517 à t = 1250 h (97%)	314 (début de test) 267 à t = 1000 h (85%)
<i>Donnée liée à la sélectivité</i>			
mol _{AQ-perdu} /kmol _{H₂O₂}	0,18	0,10	0,25

¹p = 2 bar de H₂ ; T = 328 K.

Au vu de ce tableau, et en particulier des valeurs comparées de la productivité exprimée par g de Pd puis par kg de catalyseur, le réacteur de type monolithe comporte manifestement plus de métal actif que les billes du lit fixe (en faisant le rapport [productivité exprimée par kg de catalyseur]/[productivité exprimée par g de Pd], on trouve ~ 7 g Pd/kg catalyseur pour le monolithe et ~ 3 pour le lit fixe). On peut alors s'interroger sur la pertinence de la comparaison entre ces deux réacteurs pilotes.

Concernant plus particulièrement ce dernier critère (la sélectivité), on peut citer les travaux de Nijhuis et coll. (2001b) qui ont étudié l'hydrogénation sélective du benzaldéhyde en alcool benzylique (avec la formation consécutive et indésirable de toluène) en réacteur monolithe et à lit fixe ruisselant avec recirculation de liquide. Le monolithe, comme les billes du lit fixe, ont été préparées par imprégnation et dépôt de nickel à partir d'une même solution (à 0,1 M de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) ; les billes et le monolithe résultants comportent, respectivement, 7% et 1% (en masse) de Ni. Comme l'illustre la figure II.5 en termes d'évolution de la concentration des différentes espèces au cours du temps, le réacteur monolithe montre une sélectivité bien plus élevée (supérieure à 90% pour 50% de conversion) que le réacteur à lit ruisselant (73% seulement). Selon les auteurs, cette sélectivité supérieure peut être expliquée par une distribution des temps de séjour plus étroite pour le réacteur monolithe, par opposition à la présence de zones stagnantes dans le lit ruisselant du fait de la non-homogénéité du lit. Les auteurs mettent également en avant, pour cette réaction non limitée par les transferts externes, la faible longueur de diffusion au sein du matériau catalytique dans le cas du monolithe (0,1 à 0,2 mm).

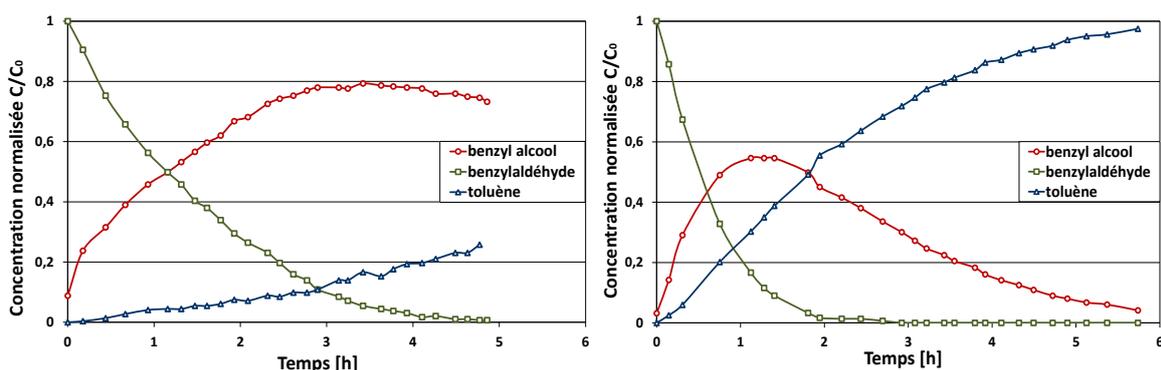


Figure II.5 - Evolution des concentrations en fonction du temps à l'entrée du réacteur à recyclage liquide pour l'hydrogénation du benzaldéhyde, C_0 étant la concentration initiale de benzylaldéhyde. A gauche, réacteur monolithe (400 cps), $C_0 = 173,5 \text{ mol/m}^3$; à droite, réacteur à lit fixe, $C_0 = 148,3 \text{ mol/m}^3$ (200 g de benzaldéhyde dilué dans 10 L de toluène, 15 bar H_2 , 410 K) (d'après Nijhuis, et coll., 2001b).

Une autre étude comparant les performances en termes de sélectivité de ces mêmes réacteurs (opérés en mode discontinu pour le liquide) a été réalisée par Kulkarni et coll. (2005). L'objectif est de réaliser l'hydrogénation sélective du 2-butyne-1,4-diol en 2-butène-1,4-diol en évitant l'hydrogénation consécutive en alcane et la formation des sous-produits tels que le *n*-butanol ou le *n*-butyraldéhyde. La figure II.6 montre le dispositif de réacteur monolithe utilisé à cet effet. Le mélange gaz-liquide alimente le monolithe à co-courant descendant, une dispersion à bulles étant réalisée en tête du réacteur qui permet une bonne répartition des phases dans les canaux. La distribution des temps de séjour obtenue par traçage de la phase liquide (en conditions réactionnelles, à 328 K et 200 kPa) indique en effet un comportement hydrodynamique proche de l'écoulement piston. Par ailleurs, d'après des mesures par imagerie à résonance magnétique effectuées dans une étude antérieure avec un monolithe similaire et pour des débits de phases proches (Mantle et coll., 2002), le régime d'écoulement dans les canaux est de type Taylor. Ce réacteur monolithe a un diamètre de 0,1 m, une longueur de 0,15 m et une densité de

canaux égale à $620,000 \text{ canaux/m}^2$ (400 cpsi). Le catalyseur est sous la forme d'une couche d'alumine de $30 \mu\text{m}$ d'épaisseur contenant 1% de Pd. Le réacteur à lit fixe utilisé pour la comparaison mesure 35 cm de long et 5 cm de diamètre. Il renferme des particules sphériques de catalyseur de 6 mm de diamètre et de fines particules inertes de SiC ($0,2 \text{ mm}$ de diamètre) remplissant l'espace interstitiel entre les particules. Le catalyseur à $0,5\% \text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ est de type *egg shell* avec une épaisseur active de $100 \mu\text{m}$.

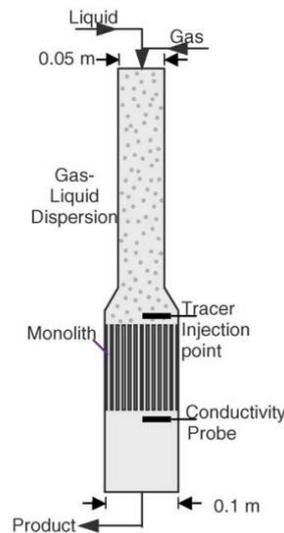


Figure II.6 - Pilote à réacteur monolithe utilisé par Kulkarni et coll. (2005).

La figure II.7 compare les profils de concentration des espèces relatifs aux deux réacteurs pour des conditions opératoires similaires et fait apparaître également une sélectivité plus élevée en réacteur monolithe. Bien que les ordres partiels par rapport à l'hydrogène soient les mêmes pour les deux réactions consécutives, les auteurs attribuent cette performance particulière du réacteur monolithe au film de lubrification de l'écoulement de Taylor assurant une concentration d'hydrogène dissous plus élevée à la surface du catalyseur solide comparée à celle du réacteur à lit fixe.

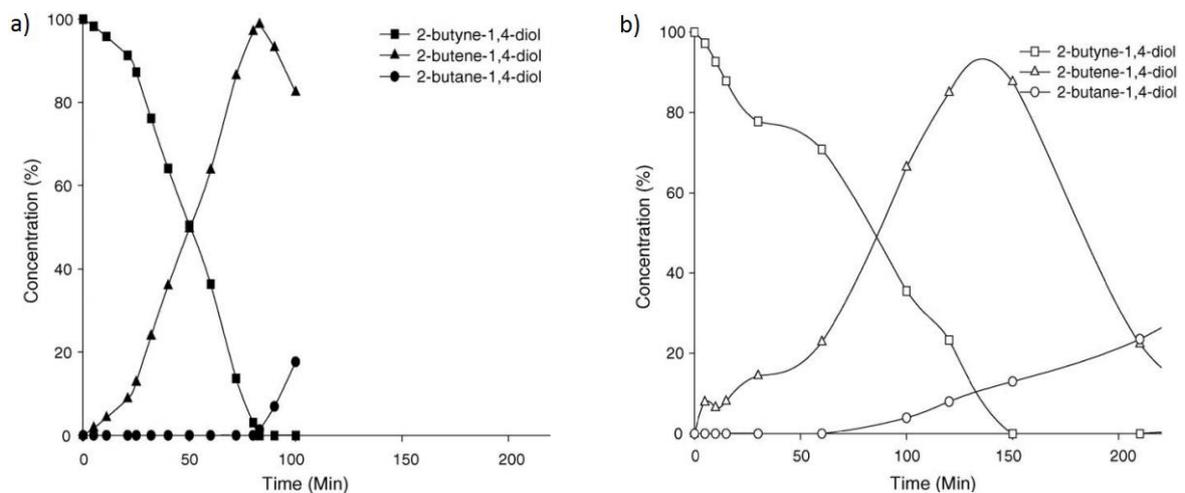


Figure II.7 - Distribution des produits en fonction du temps mesurée par Kulkarni et coll. (2005) dans a) le réacteur monolithe, b) le réacteur à lit ruisselant, pour les conditions suivantes : 2-butyne-1,4-diol ($C_0 = 0,12 \text{ kmol/m}^3$) dilué dans un mélange contenant 30% vol. de 2-propanol dans l'eau, liquide en mode discontinu, $T = 328 \text{ K}$, $p = 200 \text{ kPa}$.

L'étude précédente a été complétée par Fishwick et coll. (2007), en ajoutant à la comparaison un capillaire unique et un réacteur agité à suspension fonctionnant en mode discontinu pour le liquide et semi-ouvert pour le gaz (fonctionnement *dead end* pour maintenir une pression constante). Deux monolithes de diamètres différents (5 cm avec 1256 canaux et 10 cm avec 5026 canaux) sont aussi testés ici. Le réacteur agité est équipé de chicanes, d'une turbine à pales inclinées et d'un tube perforé pour la distribution de gaz. Un catalyseur à 1% Pd/ γ -Al₂O₃, de 100 μ m de taille moyenne, y est utilisé. Le capillaire de 2 mm de diamètre interne est alimenté par un mélange gaz-liquide réalisé avec une jonction en T. A 100% de conversion de l'alcyne (dilué dans le même solvant binaire que précédemment), les réacteurs monolithes et monocanal conduisent à une sélectivité pour la production d'alcène de 100% pratiquement, contre respectivement 95% et 90% pour le réacteur à suspension et le réacteur à lit fixe. Il est à noter que dans le cas du réacteur à lit fixe la perte en sélectivité est essentiellement due à la formation de l'alcane, tandis que dans le cas du réacteur à suspension elle est aussi due à la formation d'autres sous-produits. Les auteurs indiquent que la sélectivité semble suivre le même ordre que la dispersion catalytique dans les 3 types de réacteurs étudiés (croissante du lit fixe au réacteur à catalyseur en suspension puis au monolithe), mais que cela ne peut être le seul facteur car, lorsque le monolithe est alimenté seulement par du liquide pré-saturé en hydrogène, la sélectivité diminue à 97%. Cela pourrait confirmer le rôle joué par le transfert d'hydrogène vers la surface du catalyseur car dans le cas du fonctionnement en liquide pré-saturé un gradient élevé de concentration d'hydrogène se forme le long du réacteur.

Boger et coll. (2004b) ont étudié l'hydrogénation de l'huile de soja, une combinaison d'acides gras polyinsaturés (Tableau II.8), à l'aide d'un réacteur équipé d'un agitateur à auto-induction de gaz sur lequel est fixé un catalyseur monolithe (Figure II.8). Ce dernier est constitué d'un support en cordiérite sur lequel a été déposé un *washcoat* de surface spécifique élevée (matériau non précisé) contenant 12 à 15% massique de Pd. Les auteurs ont comparé sa performance avec celle d'un catalyseur en poudre (particules de 15 μ m environ) préparé de manière comparable à celle du monolithe.

Tableau II.8 - Composition de l'huile de soja utilisée dans l'étude de Boger et coll. (2004b).

Acide		Concentration % massique
Palmitique	C16:0	11,3
Stéarique	C18:0	3,9
Oléique	<i>cis</i> - C18:1	23,1
Linoléique	<i>cis,cis</i> -C18:2	54,4
Linoléinique	<i>cis,cis,cis</i> -C18:3	7,2
Autres		< 0,1

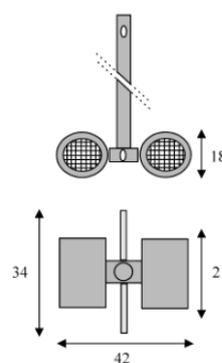


Figure II.8 - Schéma de « l'agitateur monolithe » (Boger et coll., 2004b).

Les figures II.9a et II.9b représentent, en fonction de l'indice d'iode noté IV², la distribution des espèces, en termes d'acides gras saturés et d'espèces insaturées *cis* et *trans* (Figure II.9a), et en termes de nombre d'insaturations (Figure II.9b). La figure II.9c montre l'évolution au cours du temps de l'indice d'iode noté IV. On observe plus de monoènes avec le catalyseur en poudre et plus de

²Défini comme la masse d'iode réagissant avec 100 g d'huile considérée, représentant la quantité de doubles liaisons présentes dans la solution.

composés saturés avec le catalyseur monolithe. En terme de composés *cis* et *trans*, on s'aperçoit que la distribution des produits est pratiquement la même pour les deux catalyseurs pour des valeurs d'IV supérieures à 90. Si l'on continue à hydrogéner (diminution de IV), on note que le catalyseur monolithe a tendance à produire moins d'isomères *trans* que son homologue en suspension. Finalement, la figure II.9c montre une vitesse initiale d'hydrogénation plus importante avec le catalyseur en suspension qu'avec le catalyseur monolithe (pente plus marquée), mais après 15 min, la vitesse de conversion des doubles liaisons devient similaire pour les deux.

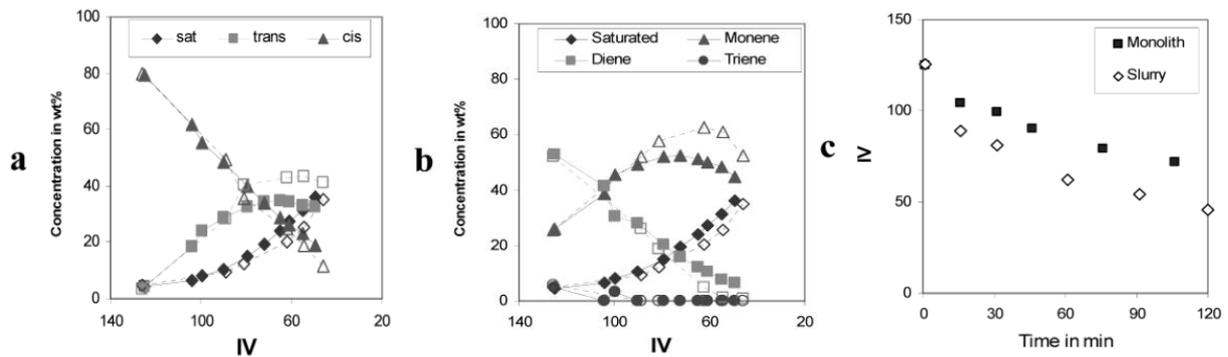


Figure II.9 - Comparaison des résultats d'hydrogénation avec le catalyseur monolithe (symboles pleins) et à suspension (symboles sans fond) (Boger et coll., 2004b).

Dans la même étude, les auteurs ont réalisé sept hydrogénations consécutives afin d'évaluer la stabilité du catalyseur monolithe : ce dernier a perdu environ 55% de son activité initiale lors des 2 premiers cycles, mais a conservé ensuite une activité quasi-constante à partir du 3^{ème} cycle (Figure II.10), ce qui suggère que ce catalyseur pourrait être utilisé pendant plus de cycles encore.

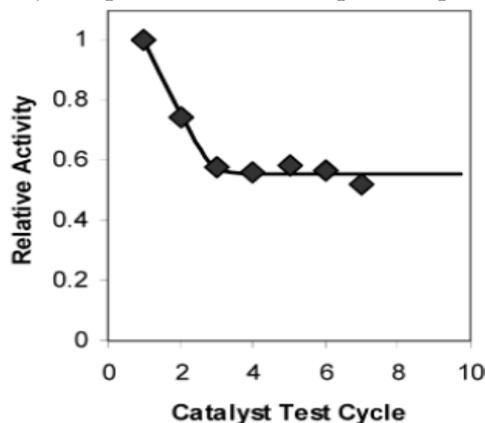


Figure II.10 - Activité relative d'un catalyseur monolithe utilisé durant sept cycles consécutifs d'hydrogénations (Boger et coll., 2004b).

A partir de cet état de l'art sur les réacteurs monolithes, il est aisé de s'apercevoir que les travaux comparant les monolithes aux réacteurs traditionnels, pour des applications concernant des réactions gaz-liquide-solide potentiellement commercialisables, sont assez peu nombreux. Une telle rareté contraste avec l'apparente flexibilité que prône ce type de réacteurs et questionne compte-tenu des verrous soulevés dans cette revue. Aussi, le caractère novateur du sujet abordé et la nécessité d'études supplémentaires pour arriver à mieux comprendre les phénomènes en jeu sont encore d'actualité. Même si, dans les travaux rapportés, les réacteurs de type monolithe semblent plus productifs et plus sélectifs que les réacteurs à lit fixe ou à suspension - avec l'évocation d'un écoulement moins dispersé et d'une

échelle de diffusion catalytique faible-, il s'avère également que la comparaison entre les réacteurs monolithes et les autres technologies de réacteurs triphasiques (voire entre les monolithes entre eux) est délicate : ils utilisent des catalyseurs dont les propriétés intrinsèques peuvent être très différentes (teneur en métal, dispersion catalytique, surface spécifique, épaisseur de couche...), ou bien les taux de recyclage de la charge liquide sont différents d'un réacteur pilote à l'autre, si bien qu'il est souvent difficile de séparer ces effets de ceux propres aux caractéristiques hydrodynamiques et de transfert des réacteurs.

II.2 Outils de dimensionnement d'un Réacteur Monolithe Triphasique (RMT)

A cause de leur nature polyphasique, les réacteurs catalytiques hétérogènes, tels que le RMT, sont difficiles à modéliser dès qu'une (ou plusieurs) étape(s) de transfert (de matière ou de chaleur, interne ou externe au catalyseur, ...) devient limitante.

Lors de la modélisation du réacteur monolithe, il faudra alors tenir compte des couplages entre hydrodynamique, transferts et réaction. Cependant, la stratégie de résolution de la plupart des problèmes d'ingénierie s'appuie souvent sur une évolution croissante de la difficulté du cas d'étude. Cela veut dire que l'on résout d'abord un cas proche de l'objectif mais très simplifié (niveau de difficulté relativement faible) et que l'on prend progressivement en compte des contraintes ou des phénomènes additionnels au fur et à mesure de la démarche, jusqu'à arriver à une représentation du comportement la plus proche de la réalité (niveau de difficulté élevée).

Dans le cas du RMT, cette complexité, qui est liée à la description du système, à la prise en compte des phénomènes physiques dans les équations de conservation, les équations constitutives et les équations de fermeture, et à la résolution de ces équations, peut être abordée de plusieurs manières :

- on peut distinguer des modèles qui représentent le problème de manière générale en s'appuyant sur la définition de coefficients globaux de transfert regroupant plusieurs phénomènes liés à une même physique ; par exemple un coefficient de dispersion prend en compte la diffusion moléculaire, les effets des gradients de vitesse, de la turbulence, du mélange, ... De même, pour un écoulement diphasique caractérisé par un coefficient global de transfert de matière, il n'est pas toujours besoin de décrire les phénomènes à l'interface, ni de définir la taille et la forme des objets. Mais il faut noter que ces simplifications impliquent que l'on ait accès à des grandeurs globales du système, via des mesures et/ou des corrélations (fermetures) reliant ces grandeurs et les paramètres opératoires ;
- une autre catégorie de modèles, plus rigoureux, implique une description fidèle de l'interface et par conséquent de la taille et de la forme des objets transportés ; ces modèles tiennent compte de tous les phénomènes et de leurs couplages, rendant les équations de conservation (de la masse, de la quantité de mouvement, et des grandeurs transportées) interdépendantes. Ils impliquent la résolution couplée, *via* une méthode numérique appropriée, de toutes ces équations. Par conséquent, on obtiendra pour l'hydrodynamique, le transfert de matière et le transfert d'énergie, la description précise des champs de pression et de vitesse, de concentration et de température, respectivement ;
- enfin, on peut faire face à une complexité liée à la multiplicité des échelles, une difficulté majeure dans nombre d'applications industrielles et notamment ici dans le cas du **RMT opéré en écoulement de Taylor**. Elle est due à la présence de phénomènes à une échelle dite 'microscopique' (transfert à travers le film de lubrification ou à travers la couche de gradient

massique au nez et au culot de la bulle de gaz vers le bouchon de liquide...), 'mésoscopique' (recirculation dans le bouchon, morphologie et comportement des bulles dans l'écoulement...) et 'macroscopique' (dispersion globale ou état de mélange global, distribution moyennes des fluides dans le réacteur, gradient de concentration moyenne entre l'entrée et la sortie du réacteur...). C'est pourquoi il est nécessaire d'identifier les échelles d'importance élevée, où les phénomènes limitants ont lieu, et les types de connexion entre elles.

Dans cette optique, une revue des modèles proposés pour chaque phénomène est exposée dans la suite.

II.2.1 Hydrodynamique

Un des critères cruciaux pour la sélection d'un réacteur polyphasique est l'obtention d'une hydrodynamique appropriée (Krishna et Sie, 1994). Pour un RMT, outre la perte de charge, la distribution des fluides dans les différents canaux du réacteur et le type d'écoulement obtenu dans chacun sont des paramètres importants : ils vont conditionner l'intensité de la dispersion axiale dans la phase liquide et par conséquent le taux de conversion global sur l'appareil.

Pour un système de distribution des fluides, un milieu gaz-liquide et une taille caractéristique de canaux donnés, il est important de connaître les plages de débits pour lesquelles on peut obtenir une bonne distribution. De même, le type d'écoulement ou de structuration des phases gaz et liquide dans les canaux va dépendre des gammes de débits d'alimentation, des propriétés des fluides et du diamètre de canal. Pour des canaux millimétriques, on observe des structurations d'écoulement variées telles que le régime à bulles, de Taylor, annulaire ou des transitions qui les entrecoupent. Ce travail se centrant sur un RMT opéré en écoulement de Taylor descendant, on fera le focus sur la littérature pertinente quant aux aspects suivants :

- les forces en présence et leurs importances relatives ;
- les cartographies de régimes d'écoulement en capillaire, en fonction des débits ;
- la caractérisation de la distribution des phases ;
- l'estimation de la perte de charge associée à l'écoulement ;
- la description de l'écoulement dans les canaux du réacteur.

II.2.1.1. Forces en jeu pour les écoulements gaz-liquide en capillaire

Un écoulement diphasique dans un canal est principalement soumis à l'action de quatre types de forces : inertielles ($\sim \rho u^2$), gravitationnelles ($\sim \rho g d_c$), visqueuses ($\sim \mu u/d_c$) et interfaciales ($\sim \sigma/d_c$). Ces deux dernières, inversement proportionnelles au diamètre du canal d_c , deviennent plus importantes lorsque d_c est faible, c'est-à-dire, dans les « milli-canaux » et les « micro-canaux », également appelés « capillaires ». La limite entre les conduites larges et les capillaires, qui n'est pas définie de façon nette dans la littérature, peut ainsi être fixée en termes de diamètre de canal : l'article de synthèse de Haase et coll. (2016) rapporte une valeur seuil autour de 1 ou 1,5 mm, mais fait état de nombreuses études en capillaires de 2-3 mm. Mais les forces dépendent également des propriétés des fluides et il est naturel d'évaluer leur importance relative au travers de nombres adimensionnels tenant compte de toutes ces propriétés. Dans le tableau II.9 sont répertoriés les principaux nombres adimensionnels, pertinents en écoulement gaz-liquide en canal. Notons que dans les expressions nécessitant la vitesse, les auteurs utilisent soit la vitesse diphasique (u_{TP}) soit la vitesse de la phase dispersée (dans le cas de l'écoulement de Taylor, la vitesse de bulle, U_B).

Tableau II. 9 - Principaux nombres adimensionnels agissant sur un écoulement diphasique en canal, définis comme le rapport entre deux types de forces (Cybulski et Moulijn, 2006).

	Inertielles	Gravitationnelles	Visqueuses	Interfaciales
Inertielles (ρu^2)	1			
Gravitationnelles ($\rho g d_c$)	$Fr = \frac{u^2}{g d_c}$	1		
Visqueuses ($\mu u / d_c$)	$Re = \frac{\rho u d_c}{\mu}$	$\frac{Re}{Fr} = \frac{g \rho d_c^2}{u \mu}$	1	
Interfaciales (σ / d_c)	$We = \frac{\rho u^2 d_c}{\sigma}$	$Bo = \frac{\Delta \rho g d_c^2}{\sigma}$	$Ca = \frac{\mu u}{\sigma}$	1

La figure II.11 illustre l'importance relative des trois premières forces vis-à-vis des forces interfaciales en fonction du diamètre de canal et de la vitesse de la phase dispersée. L'épaisseur des plans correspond aux domaines de variation de propriétés des fluides pour des systèmes de type phase organique-phase gaz, phase organique-phase aqueuse (limite haute) et phase aqueuse-phase gaz (limite basse). Elle montre que les forces interfaciales prédominent à faible d_c et faible vitesse de phase dispersée.

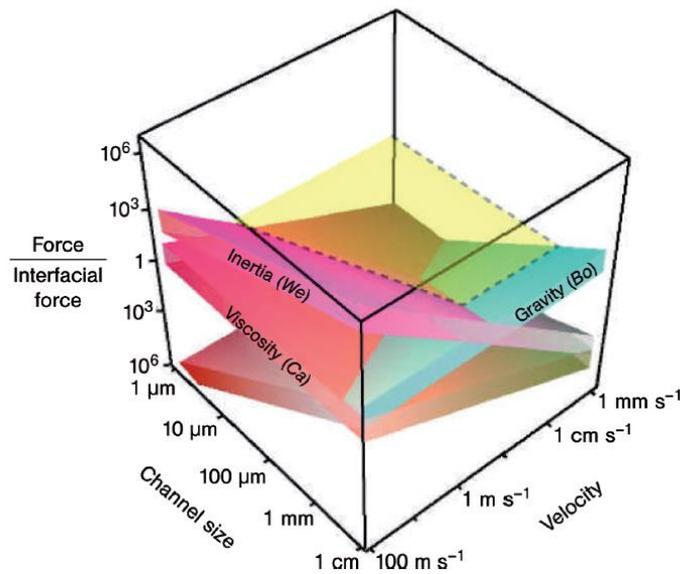


Figure II.11 - Importance relative des forces inertielles, gravitationnelles et visqueuses par rapport aux forces interfaciales en fonction du diamètre de canal et de la vitesse de la phase dispersée aux conditions ambiantes de T et p (Günther et Jensen, 2006).

Le plan en jaune correspond à une égalité de ces forces ($We = 1, Bo = 1, Ca = 1$).

A faible d_c , la prépondérance des forces de tension de surface sur celles de flottabilité se traduit par des nombres adimensionnels Re , We et Bo faibles. Bretherton (1961) a montré analytiquement que la vitesse d'ascension d'une bulle longue dans un canal rempli de liquide avec une extrémité fermée devient nulle lorsque :

$$Bo = \frac{\rho g d_c^2}{\sigma} < 3,368 \quad (II.1)$$

où Bo , le nombre de Bond, est le rapport entre les forces de flottabilité et les forces interfaciales. Ainsi, pour le système air-eau par exemple, cela correspond à $d_c < 5,0$ mm. Cette définition, même si elle ne fait pas intervenir la valeur de la viscosité, semble satisfaisante car les

résultats expérimentaux en écoulement eau-air en canal montrent des grandes déviations de comportement par rapport aux conduites larges lorsque $d_c \sim 5$ mm (Cybulski et Moulijn, 2006).

Il faut généralement des valeurs de vitesse de phase dispersée de plusieurs mètres par seconde pour que les forces inertielles dominant, conduisant potentiellement à la formation d'inclusions (bulles ou gouttes) bien plus petites que d_c et à des interfaces de formes complexes ou des instabilités (Günther et Jensen, 2006).

II.2.1.2. Plages de débits permettant l'obtention du régime de Taylor en capillaire

Dans le domaine de l'ingénierie nucléaire ou pour la conception d'échangeurs de chaleur (Mishima et Hibiki, 1996 ; Coleman et Garimella, 1999 ; Triplett et coll., 1999 ; Zhao et Bi, 2001), des travaux expérimentaux ont été consacrés à l'étude des régimes d'écoulement que l'on peut obtenir dans des conduites. Il est intéressant de noter ici l'existence d'une étude fondamentale où l'analyse des transitions entre les régimes se fait d'un point de vue purement physique pour des canaux de quelques centimètres de diamètre (Mishima et Ishii, 1984). L'objectif commun de ces études était l'établissement de cartographies permettant de définir, puis de prédire, les débits de transition entre les types d'écoulement en termes de vitesses superficielles du liquide u_{LS} et du gaz u_{GS} et pour un ordre de grandeur de diamètre de canal d_c donné.

De façon similaire, concernant les RMT, il est important de connaître, pour un système de distribution des fluides donné, les plages de débits auxquelles on peut obtenir une bonne distribution des fluides vers les différents canaux ; de même, le type d'écoulement ou de structuration des phases gaz et liquide dans les canaux va dépendre de la gamme des débits d'alimentation. Pour des canaux millimétriques, on observe des structurations d'écoulement variées, comme le montre la figure II.12. Ces investigations ont été tout d'abord réalisées pour des capillaires uniques pour faciliter la visualisation et l'identification des régimes d'écoulement obtenus. Cependant, nous avons pu constater qu'un des principaux problèmes de l'étude de ces écoulements diphasiques est le manque d'uniformité de la terminologie utilisée par les chercheurs. Par exemple, Mewes et coll. (1999) appellent « Taylor non aéré » le régime de Taylor classique (train de bulles avec des bouchons de liquide) et « Taylor aéré » l'écoulement de transition entre l'écoulement de Taylor et l'écoulement hétérogène dit *churn* (présence de petites bulles satellites à l'arrière des grosses bulles). Damianides et Westwater (1988) les nomment écoulements *plug* et *slug*, respectivement. Wong et Yau (1997) distinguent 16 types d'écoulement différents, lesquels peuvent être regroupés en 4 régimes d'écoulement principaux : stratifié, intermittent, à bulles dispersées et combiné. Toutes ces appellations rendent difficiles les comparaisons entre les auteurs. Par souci de clarté, il a été décidé ici de les uniformiser. Dans ce manuscrit on parlera du régime à bulles, du régime de Taylor, et des régimes *churn* et annulaire, tels que représentés sur la figure II.12.

Les études consacrées aux réacteurs de type monolithe privilégient majoritairement l'écoulement dit « de Taylor », appelé aussi « poches-bouchons », car il a été observé que ses caractéristiques permettent d'augmenter l'efficacité du transfert de masse entre les phases fluides, phénomène qui est limitant pour les réactions d'hydrogénation en particulier (Edvinsson Albers et coll., 2001).

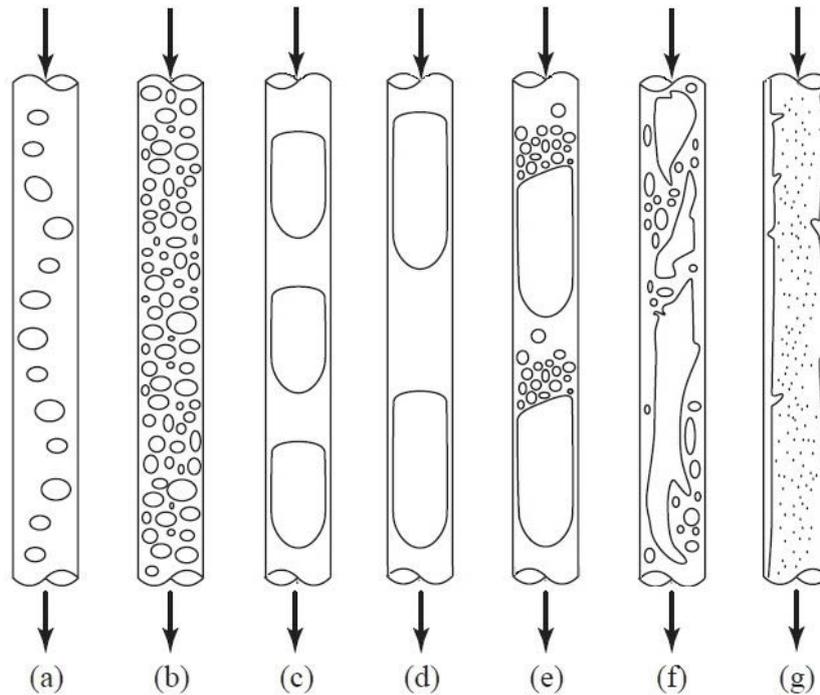


Figure II.12 - Schéma des types d'écoulement observés dans un capillaire annulaire. (a,b) : régime à bulles, (c,d) : régime de Taylor (e) : transition Taylor/*churn*, (f) régime *churn*, (g) : régime annulaire (tiré de Kreutzer et coll., 2005b).

Shao et coll. (2009) ont proposé une classification de ces différents régimes hydrodynamiques selon l'importance relative des forces interfaciales et inertielles, conduisant à définir de façon qualitative, figure II.13, leur domaine d'occurrence.

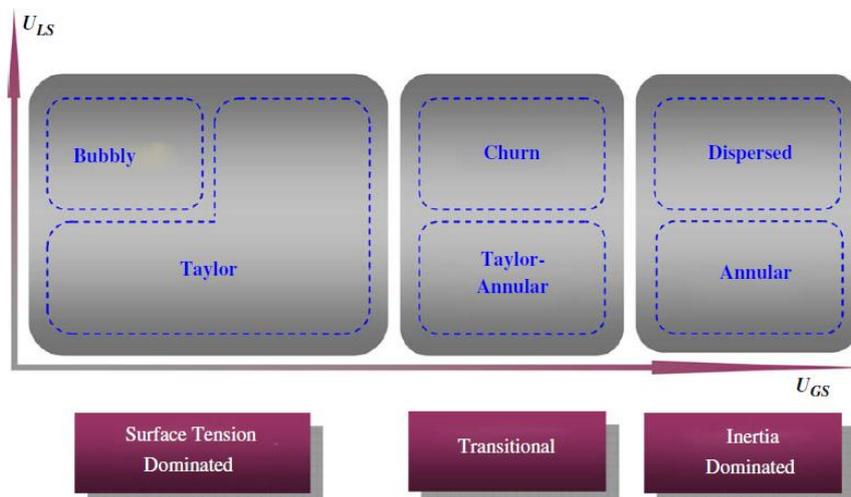


Figure II.13 - Classification des régimes d'écoulement et domaine d'occurrence (Shao et coll., 2009).

En vue de pouvoir établir les débits des fluides assurant d'obtenir le régime de Taylor dans les canaux d'un monolithe, il est nécessaire de disposer d'un outil de prédiction des régimes hydrodynamiques qui soit pertinent pour des conditions opératoires proches de celles que nous avons envisagées dans ce travail. Les expériences de Mishima et Hibiki (1996) ont été menées dans des

conditions très proches de celles de notre cas d'étude, à savoir :

- des capillaires verticaux, de section ronde et pour (entre autres) $d_c = 2,05$ mm ;
- un système gaz-liquide dont le liquide est peu visqueux : le système air-eau.

Les auteurs ont étudié les transitions entre les différents régimes en configuration à co-courant ascendant dans des tubes de diamètre interne d_c de 1,05, 2,05, 3,12 et 4,08 mm ; ils ont constaté que les frontières des transitions de régime dans un capillaire sont bien prédites par le modèle de Mishima et Ishii (Mishima et Ishii, 1984), validé sur des tubes de taille centimétrique, comme cela est montré sur la figure II.14 (pour le cas $d_c = 2,05$ mm). Les résultats expérimentaux ont été comparés :

- avec les frontières obtenues par modèle physique de Mishima et Ishii (Mishima et Ishii, 1984), représentées par les lignes continues ;
- avec les frontières empiriques entre les régimes, rapportées par Kariyasaki et coll. (1992) et Fukano et Kariyasaki (1993), dessinées en pointillés (régimes à bulles (B), de Taylor (S) et annulaire (A)) et obtenues pour des tubes verticaux de section ronde de diamètre allant de 1 à 4,9 mm, en co-courant ascendant.

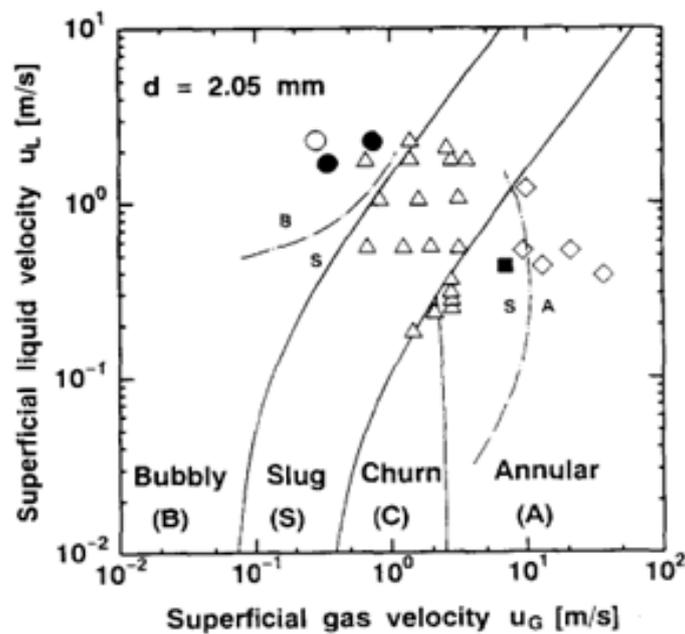


Figure II.14 - Cartographie des régimes hydrodynamiques dans un capillaire de 2 mm de diamètre avec écoulement à co-courant ascendant des phases (Mishima et Hibiki, 1996).

La ligne continue représente les prédictions par le modèle de Mishima et Ishii (1984) ; la ligne en pointillé représente les frontières expérimentales obtenues par Kariyasaki et coll. (1992) pour $d_c = 4$ mm. Les symboles représentent les points expérimentaux de Mishima et Hibiki (1996) ; ronds = à bulles, triangles = Taylor, carré = churn, losanges = annulaire ; les symboles sans fond indiquent les régimes clairement identifiés et les symboles pleins les régions de transition.

Il faut noter cependant que Mishima et Hibiki ont étudié des vitesses des phases supérieures à plusieurs dizaines de centimètres par seconde et l'adéquation du modèle de Mishima et Ishii n'est donc vérifiée que pour ce domaine de vitesses.

Yang et Shieh (2001) ont également élaboré des cartographies de régimes d'écoulement pour le système air-eau dans des canaux millimétriques horizontaux de diamètre égal à 1, 2 et 3 mm. Comme évoqué plus haut, les effets gravitationnels sont faibles pour des écoulements gaz-liquide en capillaires de diamètre millimétrique ; ainsi, l'inclinaison des canaux n'a *a priori* pas de conséquence sur l'établissement des régimes.

Sur la figure II.15, correspondant aux canaux de diamètre $d_c = 2$ mm, les vitesses superficielles de gaz et de liquide varient, respectivement, entre 0,15 et 86,0 m/s, et entre 0,006 et 2,1 m/s. On constate qu'une large plage de vitesses correspond au *slug flow* et au *plug flow*. Les auteurs ont par ailleurs confronté leur cartographie à celle de Damianides et Westwater (1988) : les lignes de transition entre régimes s'accordent bien entre elles. Il est important de noter que l'écoulement qui nous intéresse ici, le train de bulles séparées par des bouchons bien définis, est appelé *plug flow* par les auteurs. D'après les photographies fournies dans l'article de Yang et Shieh, l'appellation *slug flow* est utilisée pour désigner un écoulement sans structure nette et la différenciation entre phases sur l'image répertoriée reste difficile à faire.

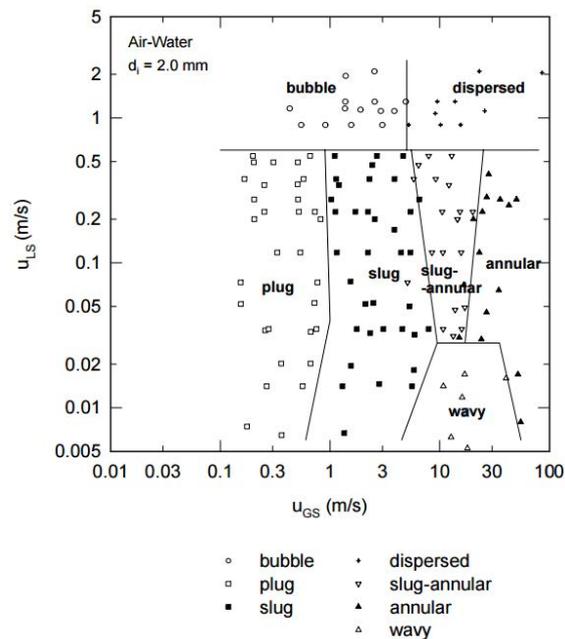


Figure II.15 - Cartographie des régimes hydrodynamiques pour le système air-eau dans un capillaire horizontal de 2 mm de diamètre (Yang et Shieh, 2001).

La revue de Shao et coll. (2009) fait la synthèse des différentes cartographies établies pour des capillaires uniques de 100 μm à 5,5 mm, et il apparaît qu'aucune cartographie universelle n'existe, malgré les efforts de certains auteurs comme Akbar et coll. (2003) d'utiliser des nombres adimensionnels *a priori* plus adaptés (nombres de Weber au lieu des vitesses superficielles) pour les unifier. Les propriétés de la paroi du tube (mouillabilité, rugosité, contamination de surface...) et les effets d'entrée (mise en contact des phases) seraient à l'origine de ces disparités.

II.2.1.3. Caractérisation de la distribution des fluides en réacteur monolithe

Les cartographies que l'on trouve dans la littérature ont donc été développées pour un canal unique, alimenté spécifiquement en gaz et en liquide. Dans une configuration multitubulaire comme celle d'un RMT, la maldistribution implique que les débits de gaz et de liquide alimentant chaque canal ne sont pas maîtrisés et donc que le régime d'écoulement dans chaque canal ne peut pas être déduit des cartographies développées pour un canal unique (Behl et Roy, 2007).

La qualité de la distribution, et donc la variété des régimes d'écoulement pouvant coexister dans les différents canaux d'un monolithe dépendent également du type de distributeur utilisé.

Différents systèmes de distribution liquide ont été testés, associés à une alimentation latérale ou coaxiale du gaz dans la chambre de distribution : « pommeau de douche » (Roy et Al-Dahhan

2005 ; Zhou et coll., 2012), buse d'aspersion (Heibel et coll., 2003b ; Roy et Al-Dahhan, 2005 ; Zhou et coll., 2012), simple tuyau (Behl et Roy 2007), système multi-capillaires (Satterfield et Özel, 1977), plateau perforé (Irandoost et coll., 1989) et éjecteur liquide (Broekhuis et coll., 2001). Des dispositifs complémentaires ont été aussi ajoutés pour re-diviser l'écoulement liquide en une multitude de petits filets et uniformiser ainsi sa répartition dans les canaux millimétriques : mélangeur statique (Kreutzer et coll., 2005a), lit de billes (Behl et Roy, 2007 ; Xu et coll., 2011), empilement de plaques perforées avec des trous de diamètres variables (Satterfield et Özel, 1977), et mousse céramique ou métallique (Roy et Al-Dahhan 2005).

Dans la littérature, l'impact des distributeurs a été généralement étudié pour le système air-eau, en maquette de réacteur monolithe. La méthode la plus couramment utilisée se base sur un système de collecteurs de liquide, reliés aux extrémités des canaux du réacteur (Behl et Roy 2007), mais d'autres techniques existent, mettant par exemple en jeu des fibres optiques (Zhou et coll., 2012), des sondes de conductivité à aiguille (Roy et coll., 2004a), de la tomographie d'émission gamma (Bauer et coll., 2005 ; Roy et Al-Dahhan, 2005 ; Al-Dahhan et coll., 2006), de la tomographie à rayons X ultra-rapide (Schäfer et coll., 2016 ; Schubert et coll., 2016) ou de l'imagerie à résonance magnétique (Mantle et coll., 2002 ; Gladden et coll., 2003 ; Sederman et coll., 2007). La qualité de la distribution des fluides dans les canaux est évaluée par des critères qui s'appuient généralement sur la variance des débits individuels de liquide dans les canaux (Behl et Roy, 2007 ; Xu et coll., 2011). Cependant, les techniques à électrodes multiples - optiques (Chugh et coll., 2017; Zhou et coll., 2014) ou à impédance (Rocha et Simões-Moreira, 2008) - permettent la mesure des rétentions des phases en sortie des canaux, et les techniques de tomographie ou d'IRM donnent aussi accès aux variations spatiales des rétentions des phases d'un canal à l'autre.

A ce jour, la littérature ne fait apparaître aucun type de distributeur dont les performances, en termes d'uniformité de la distribution des fluides, seraient nettement supérieures à celles des autres systèmes de distribution. Les systèmes techniquement les plus simples sont privilégiés lorsqu'une application industrielle est envisagée.

Pour des conditions choisies d'alimentation d'un RMT en fluides, l'estimation du coût de fonctionnement passe alors par celle de la perte de charge subie par l'écoulement à la traversée de l'appareil.

II.2.1.4. Estimation de la perte de charge en réacteur monolithe

L'estimation de la perte de charge en monolithe passe par celle de la perte de charge dans les canaux. L'utilisation de tubes de diamètre millimétrique, appelés ici « capillaires », a nécessité l'adaptation des corrélations établies pour les tubes centimétriques dans le domaine du génie thermique (Yang et Webb, 1996).

En général, le gradient de pression pour un écoulement diphasique en tube peut être écrit comme la somme de plusieurs contributions (Heiszwolf et coll., 2001a; Kawahara et coll., 2002 ; Wen et Kenning, 2004 ; Kreutzer et coll., 2005b ; Niño et coll., 2006) :

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta z}\right)_T = \left(\frac{\Delta p}{\Delta z}\right)_g + \left(\frac{\Delta p}{\Delta z}\right)_{acc} + \left(\frac{\Delta p}{\Delta z}\right)_{Laplace} + \left(\frac{\Delta p}{\Delta z}\right)_{fr} \quad (II.2)$$

Le terme de gauche, $(\Delta p/\Delta z)_T$, représente le gradient total de pression statique, c'est-à-dire la variation totale de pression par unité de longueur dans la direction z . Le terme gravitationnel, $(\Delta P/\Delta z)_g$, est interprété comme le gain ou la perte de pression engendré(e) par le changement d'élévation dans le tube. Dans un capillaire comportant un écoulement de Taylor, ce terme est calculé à l'aide de l'équation suivante (Satterfield et Özel, 1977 ; Mewes et coll., 1999 ; Kreutzer et coll., 2005b) :

$$\left| \left(\frac{\Delta p}{\Delta z} \right)_g \right| = \varepsilon_L \rho_L g \quad (\text{II.3})$$

Le terme d'accélération, $(\Delta p/\Delta z)_{acc}$, représente les variations d'énergie cinétique de l'écoulement. Ce dernier peut être négligé pour les écoulements ne présentant pas d'expansion volumique des phases, raison pour laquelle il est peu abordé par les chercheurs dans le domaine de notre étude. $(\Delta p/\Delta z)_{Laplace}$ représente la contribution de la pression de Laplace (saut de pression capillaire en non-équilibre) qui, proportionnelle à la quantité de bulles par unité de longueur de canal, peut être significative. Elle est liée aux pertes d'énergie dues aux interactions entre les phases gaz et liquide, donc à la forme du nez et du culot de la bulle, ainsi qu'à l'épaisseur du film de lubrification et au nombre Ca . Ce terme est généralement estimé par référence à la perte par friction (qui sera décrite juste après) :

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta z} \right)_{Laplace} = \left(\frac{\Delta p}{\Delta z} \right)_{fr} \left(1 + \frac{0,465 d_c}{L_s Ca^{0,33}} \right) \quad (\text{II.4})$$

d'après Kreutzer et coll. (2005b), ou encore :

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta z} \right)_{Laplace} = \left(\frac{\Delta p}{\Delta z} \right)_{fr} \left[1 + \left(\frac{0,12 d_c}{L_s} \right) \left(\frac{Re}{Ca} \right)^{0,33} \right] \quad (\text{II.5})$$

d'après Walsh et coll., (2009).

Enfin, la perte par friction, $(\Delta p/\Delta z)_{fr}$, est reliée à la dissipation irréversible d'énergie associée aux interactions entre le fluide et la paroi du tube et aux interactions entre le gaz et le liquide. Pour un écoulement laminaire d'une seule phase i ($i = G, L$), elle peut être calculée par l'équation de Hagen-Poiseuille :

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta z} \right)_{fr,i} = \frac{32 \mu_i u_i}{d_c^2} = f_F \left(\frac{1}{2} \rho_i u_i^2 \right) \frac{4}{d_c} \quad (\text{II.6})$$

avec f_F le facteur de friction de Fanning : $f_F = \frac{16}{Re}$

Pour les écoulements diphasiques, les chercheurs ont développé des corrélations semi-empiriques dont la validité est restreinte aux conditions de leur établissement. Toutes les relations sont basées sur l'idée que le liquide est à l'origine de la perte par friction en écoulement de Taylor, car il est toujours au contact de la paroi. On décrit ici brièvement les principaux modèles utilisés.

- Le modèle d'écoulement pseudo-homogène (Mewes et coll., 1999 ; Kreutzer et coll., 2005b) : l'écoulement de Taylor en capillaire fin étant *a priori* laminaire (Heiszwolf et al., 2001a), l'équation (II.6) est utilisée avec les propriétés physico-chimiques du liquide et est simplement adaptée au caractère diphasique de l'écoulement, en remplaçant la vitesse u_i par la somme des vitesses des deux phases, dite vitesse diphasique ($u_{TP} = u_{LS} + u_{GS}$), et en multipliant l'équation par la rétention de liquide, ε_L . Il faut noter que cette dernière, différente du rapport des débits volumiques des phases ($Q_L/[Q_L + Q_G]$) est difficile à estimer.

- Le modèle d'écoulement homogène (Niño et coll., 2006) : les phases liquide et gaz sont assimilées à un fluide monophasique homogène, se déplaçant à la vitesse d'ensemble u_{TP} , et dont les propriétés physiques moyennes sont reliées à celles des phases gaz et liquide, en les pondérant par leur taux de présence ; en particulier, plusieurs expressions existent pour évaluer la viscosité équivalente

du mélange (McAdams, 1954 ; Dukler et coll., 1964 ; Kawahara et coll., 2002).

- Le modèle d'écoulement à phases séparées : ce modèle, très référencé dans la littérature, fut mis au point pour les écoulements en conduites centimétriques (Lockhart et Martinelli, 1949). Il repose sur l'hypothèse d'un écoulement en régime stationnaire et sur le principe que les gradients de pression statique des phases liquide et gazeuse sont les mêmes, ce qui est vérifié à condition que les gradients de pression dans la direction radiale ne soient pas significatifs. La perte par friction diphasique est alors reliée à la perte de charge par friction en écoulement monophasique au moyen de coefficients multiplicateurs clés ; ces coefficients sont estimés par référence aux pertes par friction des écoulements monophasiques individuels gaz et liquide. Plusieurs modifications du modèle de Lockhart et Martinelli ont été proposées (Chisholm, 1967 ; Heiszwolf et coll., 2001a ; Wen et Kenning, 2004 ; Niño et coll., 2006). En particulier, Mishima et Hibiki (1996) ont adapté le modèle de Chisholm au cas du système air-eau en capillaires ronds de diamètre interne allant de 1 à 4 mm, en configuration à co-courant ascendant. Ces résultats se sont révélés valides en capillaires horizontaux également (Sugawara coll., 1967).

En complément de ces modèles dédiés aux canaux uniques, Heiszwolf et coll. (2001a) proposent, pour des monolithes de densités de canaux de 200, 400 et 600 cpsi et opérés en configuration à co-courant descendant, d'évaluer la perte de charge globale par friction selon le modèle pseudo-homogène en modifiant le facteur de friction selon la relation suivante :

$$f_{TP} Re_{TP} = F \quad (\text{II.7})$$

avec

$$Re_{TP} = \frac{\rho_L u_{TP} d_c}{\mu_L} \quad (\text{II.8})$$

Le coefficient F dépend de la densité des canaux dans le monolithe ; Heiszwolf et coll. (2001a) ont montré que F varie de 28 à 18 pour une densité allant de 200 à 600 cpsi.

Il faut noter que peu de travaux à ce jour proposent un modèle d'estimation de la perte de charge globale en monolithe ; en outre, celle-ci doit *a priori* prendre en compte la perte de charge spécifique due au système choisi pour la distribution des fluides.

II.2.1.5. Description de l'écoulement de Taylor à l'échelle des interfaces

L'écoulement de Taylor a été étudié depuis les années 60. Deux auteurs ont posé les bases de la compréhension de cet écoulement : d'une part, Taylor (1961) a qualifié cet écoulement aux valeurs élevées de Ca et a introduit, à partir de ses résultats expérimentaux, l'idée d'une recirculation dans le bouchon liquide ; d'autre part, Bretherton (1961) a été le premier à utiliser la théorie de la lubrification pour traduire l'équilibre des forces visqueuses et interfaciales dans la région où le film se forme, c'est-à-dire dans la zone de raccordement liquide entre la calotte sphérique de la bulle et la zone de film plan établi. A partir de ces principes fondateurs, de nombreux chercheurs se sont intéressés à mieux comprendre les phénomènes mis en jeu, notamment à estimer l'épaisseur de film de lubrification autour de la bulle, la vitesse et la forme de celle-ci, et à calculer la perte de charge, entre autres.

- Vitesse de la bulle

Dans l'écoulement de Taylor, il est couramment admis que les bulles se déplacent plus rapidement que les bouchons liquides, autrement dit que la vitesse de la bulle (U_B) est légèrement supérieure à la somme des vitesses superficielles du gaz et du liquide (u_{TP}). L'intérêt porté à la prédiction de la vitesse de bulle en milli- et micro-canaux réside dans le fait qu'un grand nombre de paramètres en dépendent, tels que l'épaisseur de film, le temps de séjour, la fréquence de recirculation

dans le bouchon et le coefficient de transfert de matière gaz-liquide.

Dans cette optique, Fairbrother et Stubbs (1935) ont réalisé des expériences pour déterminer le débit liquide dans un capillaire via le mouvement d'une bulle « témoin » et ont été les premiers à observer la disparité entre U_B et u_{TP} . Ils ont remarqué que cette différence de vitesse pouvait être expliquée par la présence d'un film liquide autour de la bulle, lequel réduit la section droite offerte au gaz, obligeant ce dernier à se mouvoir un peu plus rapidement que le mouvement moyen du bouchon de liquide. Les auteurs ont proposé une corrélation empirique à partir de leurs résultats expérimentaux :

$$W = \frac{U_B - u_{TP}}{U_B} = 1,0Ca^{1/2} \quad 7,5 \times 10^{-5} < Ca < 0,014 \quad (\text{II.9})$$

Plus tard, Taylor (1961), utilisant une version améliorée de la méthode expérimentale de Fairbrother et Stubbs (1935), a répertorié des valeurs d'écart de vitesse relative de bulle (W) pour une large gamme de Ca et a trouvé, aux valeurs élevées de Ca ($\sim 0,01$), une valeur asymptotique de 0,56 pour W . La même année, Bretherton (1961), dans ses travaux sur le mouvement des bulles dans des capillaires à section ronde, a proposé une corrélation qui permet de prédire W pour des faibles valeurs de Ca avec une erreur de 5% lorsque $Ca < 0,003$ et de 10 % lorsque $0,003 < Ca < 0,005$:

$$W = 1,29(3Ca)^{2/3} \quad (\text{II.10})$$

- Film de lubrification

Le film de lubrification présent entre la bulle et la paroi joue un rôle majeur dans l'hydrodynamique des écoulements de Taylor. Plusieurs corrélations empiriques pour estimer son épaisseur sont disponibles dans la littérature (Irandoost et Andersson, 1989a ; Thulasidas et coll., 1997 ; Aussilous et Quéré, 2000 ; Kreutzer et coll., 2001 ; Han et Shikazono, 2009 ; Klaseboer et coll., 2014).

Depuis les travaux pionniers de Bretherton (1961), les travaux d'Aussilous et Quéré (2000) ont permis une avancée significative pour la prédiction de l'épaisseur du film de lubrification δ_f , en s'intéressant aux effets d'inertie. Dans le cas où ces derniers effets restent négligeables, ces auteurs proposent la corrélation suivante, établie à partir des données de Taylor pour des canaux à section ronde et pour différentes huiles visqueuses :

$$\frac{\delta_f}{R_c} = \frac{1,34Ca^{2/3}}{1 + 1,34(2,5)Ca^{2/3}} \quad (\text{II.11})$$

avec $Ca = \frac{\mu_L U_B}{\sigma}$.

Dans cette corrélation, le coefficient 1,34 est dérivé des travaux théoriques de Bretherton (1961), alors que le coefficient 2,5 est empirique.

Le sens d'écoulement dans le film a longtemps été considéré opposé à celui de la bulle (Thulasidas et coll., 1995; van Baten et Krishna, 2005). Cependant, étant donné que la bulle se déplace plus vite que l'ensemble de la phase liquide, le sens d'écoulement du film dépend en réalité de la fraction de section droite du canal occupée par la bulle (Abiev, 2008) : pour un système gaz-liquide s'écoulant à une vitesse diphasique u_{TP} donnée, il existe une valeur de rayon de bulle R_B critique pour lequel l'écoulement dans le film change de sens.

- Forme de la bulle :

Parallèlement, la forme de bulle évolue, elle aussi, avec la valeur de Ca , ainsi que le montrent

les photographies réalisées par Haase et coll. (2016) (Figure II.16). Pour $Ca > 10^{-3}$, la bulle adopte une forme caractéristique dite en « balle de fusil », qui résulte de l'augmentation relative des effets visqueux devant la force de tension de surface agissant sur l'interface de bulle. Pour cette forme de bulle, l'aire offerte au transfert entre la bulle et le liquide est plus difficile à estimer, et l'épaisseur du film de lubrification n'est pas constante. En particulier, la zone où le film rejoint le bouchon de liquide, au nez de la bulle, ne peut être définie précisément.

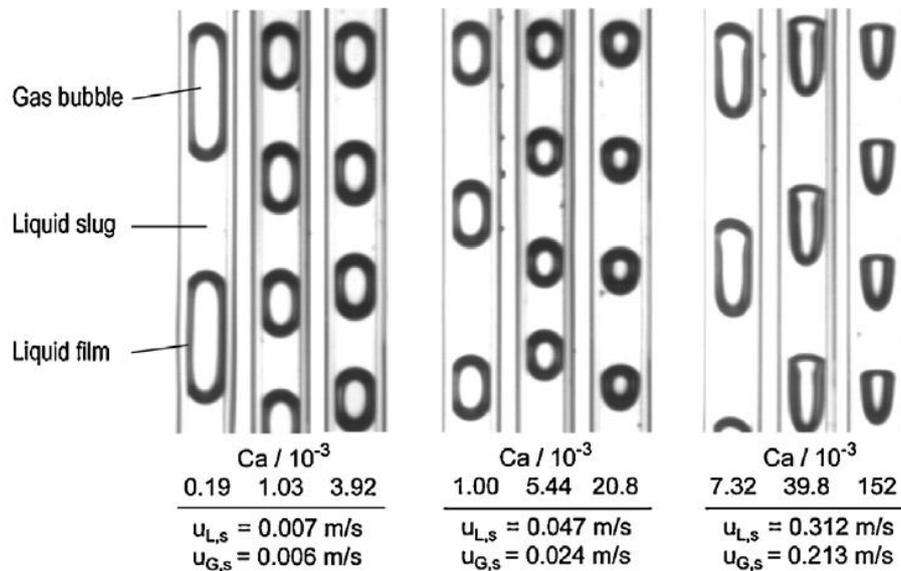


Figure II.16 - Evolution de la forme des bulles à différents nombres capillaires Ca (tiré de Haase et coll. (2016))

II.2.2 Transfert de matière

Dans un écoulement de Taylor, malgré sa structure périodique et bien définie (Figure II.17), le transfert de masse entre phases se décompose en plusieurs mécanismes parallèles ou successifs (Cybulski et Moulijn, 2006). Cette complexité est accrue si la taille de la bulle évolue le long du canal du fait du transfert d'un composé gazeux vers la phase liquide et de sa consommation par une réaction à la paroi. Dans un cas comme celui-ci, la variation de la taille de la bulle s'accompagne de la modification du champ de vitesses des phases, de celle de l'aire interfaciale et par conséquent du flux de transfert de matière gaz-liquide et du champ de concentration des espèces dans les bouchons de liquide. La description mathématique rigoureuse d'un cas aussi complexe induirait, pour la modélisation complète d'un réacteur monolithe, des temps de calcul rédhibitoires.

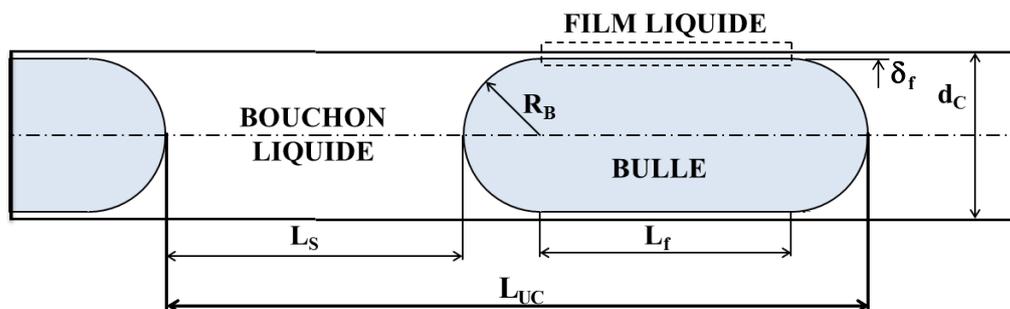


Figure II.17 - Représentation schématique de l'écoulement de Taylor et des dimensions caractéristiques.

La simplification de certains de ces phénomènes est donc requise. Ainsi, pour la modélisation du transfert de matière en écoulement de Taylor, où le transport des espèces est conditionné par l'hydrodynamique, les auteurs représentent fréquemment l'écoulement de la phase liquide selon le modèle d'écoulement « piston » (Berčić et Pintar 1997 ; Vandu et coll., 2005a ; Yue et coll. 2007 ; Shao et coll., 2010). En effet, une série de bouchons liquides bien mélangés induit une faible dispersion axiale : ils n'échangent de masse entre eux que par le film de lubrification, lui-même étant souvent considéré comme stagnant (Haase et coll., 2016). Cet écoulement correspond donc assez bien au modèle hydrodynamique « piston ».

Ensuite, selon l'approche classiquement adoptée en Génie Chimique, le transfert de masse entre phases est quantifié via des coefficients d'échange. La démarche la plus courante en ingénierie des réacteurs polyphasiques consiste à analyser les transferts de matière gaz-liquide et liquide-solide séparément et à utiliser le principe des résistances en série pour les combiner. Cette approche distingue au sein du liquide une région *bulk* à concentration uniforme (typiquement, au sein des bouchons) et des zones qui renferment les gradients de concentration en gaz dissous, situées au voisinage des interfaces, où le transfert de matière a lieu (Figure II.18) (Cybulski et Moulijn, 2006). Suivant ce raisonnement, on peut définir pour l'écoulement de Taylor trois mécanismes distincts (et coefficients volumétriques associés), traduisant le transfert de matière d'une espèce gazeuse depuis la bulle jusqu'au catalyseur (à la paroi du canal) : (1) le transfert depuis la surface de la bulle vers le catalyseur à travers le film de lubrification (coefficient $k_{GS}a_{GS}$) ; (2) le transfert depuis les calottes de la bulle vers le bouchon liquide ($k_{GL}a_{GL}$) ; enfin (3) le transfert du gaz dissous depuis le sein du bouchon vers le catalyseur ($k_{LS}a_{LS}$). Les étapes de transfert du gaz dissous vers les bouchons puis vers la paroi s'articulent en série, et opèrent en parallèle de l'étape de transfert au travers du film de lubrification ; ainsi un coefficient de transfert global peut être défini par (Hatziantoniou et coll., 1986 ; Irandoust et Andersson, 1988 ; Kreutzer et coll., 2001) :

$$[k_L a]_{ov} = k_{GS}a_{GS} + \left(\frac{1}{k_{GL}a_{GL}} + \frac{1}{k_{LS}a_{LS}} \right)^{-1} \quad (\text{II.12})$$

Dans le cas où le gaz est pur ou peu soluble, la résistance au transfert entre la bulle et les différentes zones qui l'entourent est située côté liquide. C'est l'hypothèse adoptée dans la majorité des études sur le sujet. A noter également que pour les espèces liquides dont l'évaporation peut être négligée, seul le transfert vers la paroi est à prendre en compte.

Si l'on considère un canal cylindrique et une bulle dont le nez et le culot sont hémisphériques, les aires interfaciales correspondantes (aires par unité de volume de canal) peuvent être exprimées comme suit :

$$a_{GS} = \frac{4d_B L_f}{d_c^2 L_{UC}} \approx \frac{4}{d_c} \frac{L_f}{L_{UC}} \quad (\text{II.13})$$

$$a_{GL} = \frac{4d_B^2}{d_c^2 L_{UC}} \approx \frac{4}{L_{UC}} \quad (\text{II.14})$$

$$a_{LS} = \frac{4}{d_c} \frac{L_S}{L_{UC}} \quad (\text{II.15})$$

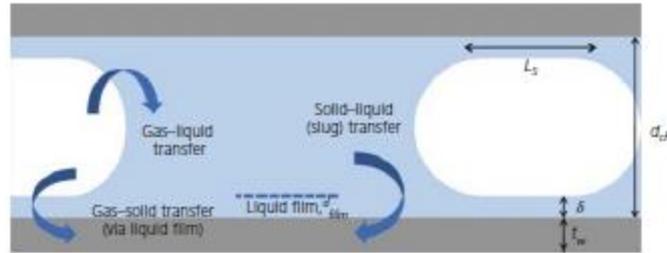


Figure II.18 - Représentation des mécanismes de transfert en écoulement de Taylor (Lopes and Rodrigues, 2016)

Les simplifications indiquées dans les équations (II.13), (II.14) et (II.15) sont adoptées lorsque $Ca < 10^{-3}$, l'épaisseur du film liquide (δ) étant dans ce cas très petit par rapport au diamètre du canal (d_c), et sont valables pour une forme de bulle proche de l'assemblage d'un cylindre et de deux calottes sphériques. Lorsque Ca et Re deviennent plus grands, la bulle prend une forme semblable à celle d'une « balle de fusil ». Cependant, l'erreur faite sur les coefficients de transfert de masse en utilisant une forme simplifiée au lieu de la forme réelle ($Ca < 0.24$) ne dépasse pas 20% pour des nombres capillaires allant jusqu'à 0,24 selon une étude numérique réalisée par Haase (2013).

L'analyse bibliographique de cette section traite essentiellement d'études expérimentales, réalisées spécifiquement ou aux conditions de la réaction catalytique, pour évaluer un coefficient global de transfert (le plus souvent de l'espèce gazeuse) ou celui de l'une ou l'autre des étapes seulement. Les travaux consacrés à la modélisation du transfert de masse à l'aide de logiciels de mécanique des fluides numérique seront traités plus loin dans ce chapitre.

II.2.2.1 Evaluations des contributions individuelles au transfert externe

Plusieurs travaux se sont intéressés à évaluer séparément les différentes contributions au transfert externe détaillées au-dessus, en particulier celles impliquées au niveau de la bulle, et qui selon le cas de figure étudié (paroi catalytique ou non, temps de contact entre la bulle et le film de lubrification plus ou moins élevé...) peuvent voir l'un des mécanismes - transfert entre calottes et bouchon ou au niveau du film de lubrification - prendre le pas sur l'autre.

II.2.2.1.1 Transfert de matière « gaz-liquide »

Le transfert de matière au niveau de la bulle, communément appelé « gaz-liquide » en l'absence de réaction en paroi, a été évalué à l'aide de diverses méthodes expérimentales, telles que la mesure du gaz dissous dans le liquide en entrée et sortie du capillaire (Irandoust et coll., 1992 ; Berčić et Pintar, 1997 ; Heiszwolf et coll., 2001b ; Vandu et coll., 2005b ; Yue et coll. 2007, 2009 ; Sobieszuk et coll., 2011 ; Mehdi et coll., 2013), et les méthodes de visualisation quantitative, liées soit à la réaction chimique d'un gaz dissous avec un colorant comme le bleu de méthylène ou l'indigo (Dietrich et coll., 2013 ; Yang et coll., 2016), soit à l'inhibition d'un signal de fluorescence par la présence d'un gaz dissous (Kuhn et Jensen, 2012 ; Butler et coll., 2016), soit enfin à l'évaluation par traitement d'images de la diminution de taille des bulles le long du canal (Tan et coll., 2012). Il faut noter que les techniques de visualisation quantitative peuvent permettre l'investigation du champ de concentration en gaz dissous ou du flux de transfert tout au long du canal ; cependant, à ce jour, seules les techniques d'inhibition de fluorescence, du fait de leur résolution spatiale élevée, ont permis la mesure précise de concentration en gaz dissous dans les films de lubrification. Ainsi, selon la technique de mesure et le type d'expérience mis en place, les coefficients de transfert mesurés n'ont

pas tous la même signification. Une attention très spéciale doit être portée aux appellations données par les chercheurs à ces coefficients et aux mécanismes de transfert mis en jeu dans leurs travaux.

Nous utiliserons par la suite la notation $[k_L a]_{abs}$ pour désigner le coefficient volumétrique de transfert gaz-liquide (en l'absence de réaction en paroi), et lorsque cela est possible nous essaierons de le relier au coefficient $k_{GL}a_{GL}$ de l'équation (II.12). Le rôle du film de lubrification est par contre différent selon que ce gaz est consommé ou non au niveau de la paroi, car les gradients de concentration y sont alors plus ou moins raides. Nous réserverons donc la notation k_{GS} à ce premier cas (cf. § II.2.2.1.3) et nous désignerons sinon par $k_{L, film}$ la contribution du film lorsqu'elle a été distinguée.

- *Corrélations distinguant les contributions des calottes de bulle et du film de lubrification*

Généralisant le principe d'additivité des flux aux coefficients d'échange, Irandoust et coll. (1992), puis van Baten et Krishna (2004) ont proposé :

$$[k_L a]_{abs} = [k_L a]_{caps} + [k_L a]_{film} = k_{L,caps} \left(\frac{4d_B^2}{d_c^2 L_{UC}} \right) + k_{L,film} \left(\frac{4d_B L_f}{d_c^2 L_{UC}} \right) \quad (II.16)$$

où $[k_L a]_{caps}$ désigne le coefficient de transfert via les calottes de la bulle (appelées *caps* en anglais) et que l'on peut identifier à $k_{GL}a_{GL}$.

Dans le développement d'Irandoust et coll. (1992), les calottes des bulles sont considérées comme des sphères rigides et $k_{L,caps}$ est modélisé à partir de la corrélation de Clift et coll. (1978). $k_{L,film}$ est obtenu par résolution de l'équation de transport dans le film liquide, en supposant que la convection domine dans la direction axiale et la diffusion dans la direction radiale. Un facteur correctif a été appliqué par les auteurs pour faire coïncider le coefficient $[k_L a]_{abs}$ ainsi calculé et celui obtenu expérimentalement par absorption d'oxygène dissous dans trois liquides différents (eau, éthanol et éthylène glycol), pour des canaux de diamètre $d_c = 1,5$ et $2,2$ mm. La surestimation par le modèle (d'environ 30%) vient du fait qu'il suppose que le liquide issu du film se mélange complètement avec le bouchon auquel il est connecté, alors que les simulations numériques montrent que ce n'est pas le cas (Irandoust et Andersson, 1989a).

Dans le développement de van Baten et Krishna (2004), le modèle de pénétration est utilisé pour représenter la contribution des calottes de bulle et le modèle du film tombant pour celle du film :

$$k_{L,caps} = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \sqrt{\frac{DU_B}{d_c}} \quad (II.17)$$

$$k_{L,film} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{DU_B}{L_f}} \quad (II.18)$$

En exprimant les aires d'échange par unité de volume de cellule unitaire en fonction des caractéristiques géométriques du problème (bulle comportant un corps cylindrique et deux demi-sphères), il vient :

$$[k_L a]_{abs} = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \sqrt{\frac{DU_B}{d_c}} \left[\frac{4d_B^2}{L_{UC} d_c^2} \right] + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{DU_B}{L_f}} \left[\frac{4d_B L_f}{d_c^2 L_{UC}} \right] \approx \frac{8\sqrt{2}}{\pi} \sqrt{\frac{DU_B}{d_c}} \frac{1}{L_{UC}} + \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{DU_B}{L_{UC}}} \frac{1}{d_c} \quad (II.19)$$

L'équation II.19 utilise les approximations suivantes : $d_B \approx d_c$ (épaisseur de film très faible devant le diamètre du canal) et $L_f \approx \varepsilon_G L_{UC}$ (bulle dont son corps cylindrique a une longueur L_f , cf. figure II.17), permettant d'exprimer le coefficient de transfert en fonction des seuls paramètres

opératoires. Ce modèle est en accord avec les simulations numériques faites par les auteurs.

Il faut cependant noter que l'équation (II.16) suppose implicitement que le potentiel d'échange de masse (écart de concentration en gaz dissous entre la surface de la bulle et le volume de liquide de destination) est le même pour la zone des films et dans la couche de gradient près des calottes, ce qui est discutable.

Par ailleurs, elle ne tient pas compte d'un mécanisme de transfert possible entre les bouchons et le film liquide. Pourtant l'existence d'une zone de gradient de concentration entre le bouchon et la paroi a été mise en évidence par simulation numérique (Kreutzer, 2003 ; Edvinsson, 1994), et plusieurs auteurs suggèrent de prendre en compte sa contribution (Cybulski et Moulijn, 2006 ; Donaldson et coll., 2011 ; Sobieszuk et coll., 2012 ; Abiev, 2013 ; Haase et coll., 2016 ; Butler et coll., 2016). Cependant, cette dernière n'apparaît significative que pour des bouchons courts d'après Butler et coll. (2016) (voir ci-dessous).

Dans les études expérimentales d'absorption, la distinction entre les deux contributions à $[k_L a]_{abs}$ est rare, car difficile selon les techniques utilisées (voir plus haut). Sobieszuk et coll. (2011) ont mesuré la concentration d'oxygène dissous en sortie d'un canal unique à section ronde de diamètre $d_c = 0,4$ mm et de 0,1 m de longueur, alimenté en eau et air. La vitesse diphasique u_{TP} a été variée entre 0,6 et 1,2 m/s. Les auteurs ont utilisé la méthode (chimique) de Danckwerts (réaction de pseudo-premier ordre entre CO_2 absorbé et des ions potassium, catalysée par des ions hypochlorite). En partant d'une différenciation par zones comme évoqué dans l'équation (II.16), les auteurs ont constaté que les valeurs de $k_{L,caps}$ et $k_{L,fil}$ étaient proches ; ils les ont alors réunis en un coefficient unique, exprimé en utilisant les nombres adimensionnels traditionnels :

$$[k_L]_{abs} = \frac{D_i}{d_c} [0,01 Re_{TP}^{1,12} Sc_L^{0,05}] \quad (II.20)$$

où D_i est la diffusivité du gaz dissous dans la phase liquide, et où Re_{TP} est calculé avec les propriétés du liquide et la vitesse diphasique u_{TP} . Les données expérimentales de $[k_L a]_{abs}$ ont été comparées aux valeurs et corrélations issues de travaux antérieurs ; la corrélation de Yue et coll., (2009) est celle qui s'accorde le mieux à leurs résultats.

Très récemment et à l'aide d'une nouvelle technique utilisant le principe d'inhibition de la fluorescence, Butler et coll. (2016) ont mis en place la technique PLIF-I qui donne accès à la concentration d'oxygène dissous dans la phase liquide (y compris dans les films de lubrification) avec une haute résolution spatiale. Leurs expériences ont été réalisées dans un canal unique à section ronde de diamètre $d_c = 3,0$ mm avec un système air-eau-traceur fluorescent. Les résultats ont été comparés à différentes corrélations de la littérature, lesquelles ne parviennent pas à prédire les valeurs de $[k_L a]_{abs}$ lorsque la longueur des bouchons liquides L_S est inférieure à $2d_c$. Les auteurs ont donc proposé un modèle amélioré permettant le calcul des concentrations d'oxygène dissous dans le film et dans les bouchons de liquide le long du canal. Ce modèle ne donne cependant pas un accès direct à une valeur de $[k_L a]_{abs}$ puisqu'il nécessite la résolution couplée de deux équations de conservation du gaz dissous (l'une établie pour les bouchons de liquide, l'autre établie pour les films).

- *Mesures globales de $[k_L a]_{abs}$*

Les corrélations les plus anciennes de $[k_L a]_{abs}$ ont été obtenues à partir de mesures de gaz dissous en entrée et sortie de capillaire, et ne tiennent pas compte d'une différenciation par zones comme celle évoquée précédemment. Cependant, celles établies en absorption physique pour des valeurs élevées du temps de contact entre le film et la bulle ($t_{cf} \sim L_f/U_B$), donc pour un film rapidement saturé le long du capillaire, correspondent en fait à une contribution prépondérante de k_{GLaGL} .

C'est le cas de la corrélation de Berčić et Pintar (1997) obtenue pour un large domaine de vitesses superficielles des deux fluides correspondant au régime de Taylor (mode ascendant). Ces auteurs ont mesuré, à 25°C et pression ambiante, l'absorption physique du méthane dans l'eau en

utilisant des capillaires de 1,12 m de long et avec des diamètres différents (1,5, 2,5 et 3,1 mm). Deux hypothèses ont été faites lors de la détermination du coefficient de transfert : (i) la phase liquide est en écoulement piston, et (ii) la concentration à saturation en méthane du liquide est invariante le long du capillaire. Les données obtenues ont été corrélées et ont permis d'établir l'expression suivante pour le coefficient de transfert global sans réaction :

$$[k_L a]_{abs} = \frac{0,111 u_{TP}^{1,19}}{[(1 - \varepsilon_G) L_{UC}]^{0,57}} \quad (\text{II.21})$$

Cette expression ne fait intervenir aucune propriété physique des fluides et ne peut être utilisée *a priori* que pour le système méthane-eau, comme le soulignent Kreutzer et coll. (2001). Pour pouvoir l'appliquer à un autre système, par exemple oxygène-eau, il faut tenir compte du rapport des diffusivités des gaz selon :

$$([k_L a]_{abs})_A = ([k_L a]_{abs})_B \left[\frac{D_A}{D_B} \right]^n \quad (\text{II.22})$$

où D_A est le coefficient de diffusivité de l'oxygène dans l'eau, D_B celui du méthane dans l'eau, n prenant des valeurs entre 0,5 et 1 selon le modèle de transfert local considéré (modèle du film, de pénétration ou de renouvellement de surface (Roustan, 2003)).

Au contraire, dans les conditions de l'étude de Vandu et coll. (2005b), c'est le mécanisme de transfert prenant place dans le film de lubrification qui est *a priori* prépondérant. Ces derniers ont déterminé $[k_L a]_{abs}$ par absorption dynamique d'oxygène *via* la mesure en sortie du canal de la concentration d'oxygène dissous dans l'eau dans des capillaires de diamètre $d_c = 1, 2$ et 3 mm. Pour corréliser leurs résultats expérimentaux, ils ont ainsi utilisé avec succès l'expression de $[k_L a]_{film}$ proposée par van Baten et Krishna (2004).

Bien que réalisés dans un canal à section carrée (de diamètre hydraulique $d_h = 0,4$ mm), les travaux de Yue et coll. (2009) sont souvent cités avec les précédents. Leurs mesures d'absorption (d'oxygène dans l'eau) ont été effectuées pour de faibles valeurs de t_{cf} , mais aussi pour des bouchons de liquide courts, impliquant un mélange imparfait entre film et bouchon. Dans ces conditions, ni la corrélation de Berčić and Pintar (1997), ni celle de van Baten and Krishna (2004) n'ont pu représenter de façon satisfaisante leurs résultats. Ils ont alors proposé la corrélation empirique suivante :

$$[k_L a]_{abs} = \frac{2}{d_h} \left(\frac{L_B}{L_{UC}} \right)^{0,3} \sqrt{\frac{D U_B}{L_{UC}}} \quad (\text{II.23})$$

Les mêmes auteurs (Yue et coll, 2007) ont aussi étudié l'absorption de CO_2 dans une solution de $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KHCO}_3$ dans un canal de diamètre hydraulique $d_h = 0,67$ mm ($0,5$ mm \times $1,0$ mm). La mesure de la concentration de gaz dissous a été faite à l'entrée et à la sortie du contacteur avec des vitesses de bulle (U_B) allant entre $0,05$ et $0,35$ m/s et pour des cellules unitaires entre 5 et 60 mm de long (L_{UC}). Le coefficient $[k_L a]_{abs}$ a été corrélé en fonction de la perte de charge par friction ($\Delta P_F/L$) et aussi sous une forme plus usuelle faisant intervenir les nombres adimensionnels Sh , Re et Sc :

$$[k_L a]_{abs} = \frac{D_i}{d_h^2} [0,084 Re_G^{0,213} Re_L^{0,937} Sc_L^{0,5}] \quad (\text{II.24})$$

où Re_G est calculé en utilisant les propriétés et la vitesses superficielle du gaz, Re_L et Sc_L sont calculés sur la base de celles du liquide.

II.2.2.1.2 Transfert de matière « liquide-solide »

Si l'on considère désormais le transfert du gaz dissous entre le bouchon et la paroi, les chercheurs prônent deux approches possibles. La première décrit un transfert direct entre le bouchon liquide et la paroi. La seconde distingue en paroi une zone de liquide de vitesse faible par comparaison aux vitesses de recirculation au cœur du bouchon (Butler et coll., 2016). Dans ce cas, le transfert est donc subdivisé en deux étapes consécutives, c'est-à-dire une étape entre le bouchon et le film et une étape entre le film et la paroi.

En écoulement de Taylor, les bouchons de liquide présentent en effet des recirculations (dont l'intensité dépend de la longueur du bouchon L_S et de la vitesse de la bulle U_B), lesquelles contribuent au renouvellement rapide du liquide près des couches limites. C'est pourquoi les coefficients de transfert de matière en paroi sont plus élevés que dans un écoulement monophasique. Par exemple, Horvath et coll. (1973) ont obtenu en écoulement de Taylor des nombres de Nusselt 2,5 fois plus grands que ceux calculés en écoulement monophasique à même Re (celui-ci étant bâti avec u_{TP} pour le cas diphasique). A noter que le transfert de matière liquide-solide pour des écoulements de Taylor est généralement évalué sur la base de la vitesse de dissolution d'une couche d'acide benzoïque déposée à la paroi, bien que cette méthode ne permette pas la distinction entre le transfert liquide-solide près de la bulle et celui agissant près du bouchon.

Récemment, Haase et coll. (2016) ont comparé différentes corrélations obtenues dans la littérature, et dédiées au transfert liquide-solide. Certaines d'entre elles, d'utilisation aisée, sont répertoriées dans le tableau II.10; plusieurs s'expriment en fonction de Sh_{LS} , lui-même relié au coefficient k_{LS} .

Les travaux analysés par Haase et coll. (2016) ont donné lieu à plusieurs corrélations reliant le coefficient de transfert à certains paramètres opératoire clés, tels que la vitesse diphasique u_{TP} , la longueur du bouchon de liquide L_S , le diamètre du canal d_c , la rétention de liquide ε_L , la diffusivité de l'espèce dissoute D_i , et dans certains cas l'épaisseur de la zone de faible vitesse entre le bouchon et la paroi (généralement estimée selon les corrélations dédiées au film bulle-paroi). Haase et coll. (2016) comparent ces corrélations (Figure II.19). Pour un système gaz-liquide montrant une forte diffusivité du gaz dissous dans le liquide, les corrélations testées montrent de grandes disparités et une dépendance à u_{TP} modérée (Figure II.19b). D'après les constatations faites par les auteurs, selon les modèles qui ne prennent pas en compte la résistance de ce film, k_{LSaLS} est croissant avec u_{TP} . Si, au contraire, la résistance du film est prise en compte (Kreutzer et coll., 2001), le modèle montre un k_{LSaLS} quasiment indépendant de u_{TP} .

Tableau II.10 – Corrélations pour l'estimation du transfert de matière « liquide-solide » (tirées de Haase et coll. 2016).

Auteurs (cités par Haase et coll., 2016)	Corrélation	Méthode	Domaine de validité
Hatziantoniou et Andersson (1982)	$k_{LS}a_{LS} = \frac{4ShD}{d_h^2}$ $Sh = 3,51 \cdot Re^{0,446} Sc^{0,441} \left(\frac{L_{UC}}{d_c}\right)^{-0,449} \left(\frac{L_S}{d_c}\right)^{-0,087}$	Dissolution acide benzoïque dans eau	Canal circulaire unique $d_c \sim 3$ mm $0,08 < u_{TP} < 0,13$ m/s $22 < L_{UC} < 69$ mm
Berčić (2001)	$k_{LS}a_{LS} = \frac{0,059u_{TP}^{0,63}}{\left[\beta_L L_{UC} - 9,4\beta_G L_{UC} \left(\frac{\delta_f}{d_c}\right)\right]^{0,41}} \left(\frac{D}{D_{Ab}}\right)^{0,66}$	Dissolution acide benzoïque (Ab) dans eau	Canal circulaire unique $d_c \sim 2,5$ mm $0,08 < u_{TP} < 0,11$ m/s $33 < L_{UC} < 132$ mm
Kreutzer et coll. (2001)	$k_{LS} = \left[\frac{1}{20 \frac{D}{d_c} \left[1 + 0,003 \left(\frac{L_S}{d_c Re Sc}\right)^{-0,7} \right]} + \frac{\delta_f}{D} \right]^{-1}$	Etude numérique	Cellule unitaire $d_c = 1$ mm $0,1 < u_{TP} < 0,6$ m/s $2 < L_{UC} < 32$ mm

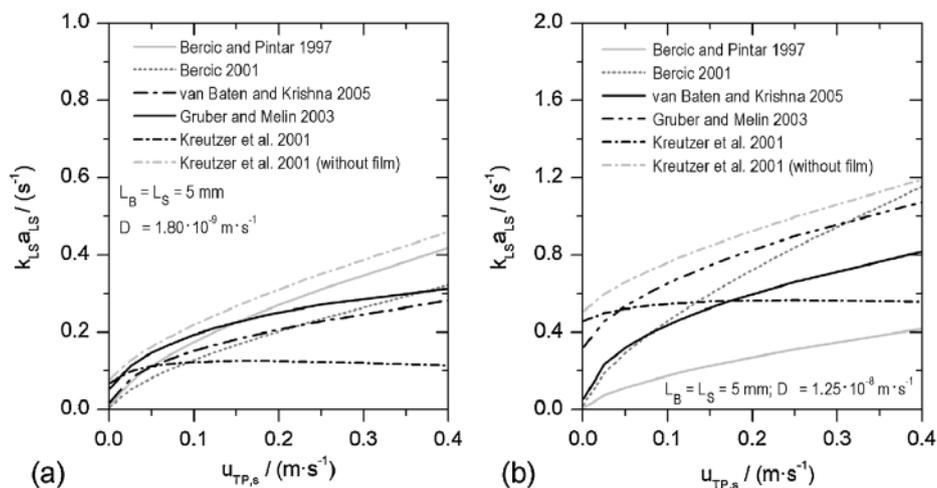


Figure II.19 - Comparaison entre les différentes corrélations estimant le coefficient de transfert de matière liquide-solide en fonction de la vitesse diphasique pour (a) la dissolution d'acide nitrobenzoïque dans l'eau à 323 K, et (b) le transfert d'hydrogène dissous dans l' α -méthylstyrène à 343 K dans un canal de 0,25 m de long et 1 mm de diamètre (tiré de Haase et coll., 2016).

II.2.2.1.3 Transfert de matière entre la bulle et la paroi, ou « transfert gaz-solide »

Le transfert « gaz-solide » prend tout son sens lorsque du catalyseur est présent en paroi puisque la réaction qui s'y déroule (une hydrogénation, par exemple), en consommant activement le réactif gazeux, établit un gradient raide de concentration (d'hydrogène dissous, dans l'exemple) entre la surface solide et l'interface film-bulle ; ce gradient est bien sûr moteur pour le transfert de masse. Ce mécanisme, qui n'a lieu qu'au niveau de la surface latérale de la bulle entourée par le film de lubrification (voir figure II.18), est évalué dans la littérature d'une manière plus simple que les autres

transferts : très naturellement, le modèle du film a souvent été utilisé pour déterminer ce coefficient. Il est alors défini comme le rapport entre la diffusivité et l'épaisseur du film (Irlandoust et Andersson, 1988 ; Cybulski et coll., 1993 ; Edvinsson et Cybulski, 1994) :

$$k_{GS} = \frac{D}{\delta_f} \quad (\text{II.25})$$

Il est important de souligner que la résistance locale au transfert est faible du fait de la minceur du film de lubrification (typiquement : 20 μm à 100 μm) et devrait donc être peu limitante pour les réactions rapides.

Nijhuis et coll. (2001a) ont ainsi utilisé la relation (II.25) pour représenter la contribution de ce transfert dans leur modèle d'hydrogénation de l' α -methylstyrene en monolithe. La valeur de k_{GS} ainsi calculée a été comparée à celle identifiée à partir des données expérimentales de productivités. Il semblerait que cette corrélation surestime le transfert réel, ce que les auteurs tentent d'expliquer à travers la mise en défaut de deux hypothèses sous-jacentes :

- *le film de lubrification a une épaisseur uniforme* : l'hypothèse n'est pas très juste dans les canaux à section carrée étudiés par les auteurs : la tension de surface restreint la bulle à une forme relativement ronde (Haase et coll., 2016) et le film est donc plus épais dans les « coins » du canal, avec une épaisseur allant jusqu'à 160 μm d'après leurs calculs, contre 20 μm au centre (Figure II.20A) ;

- *les canaux ont une surface lisse* : la présence d'un dépôt catalytique la rend en fait assez rugueuse. En observant une coupe au microscope électronique à balayage, les auteurs ont constaté que la couche catalytique peut présenter des « creux » et des « bosses » de 5 à 10 μm de hauteur, donnant une épaisseur moyenne de film plus importante qu'escomptée et, par conséquent, une résistance au transfert plus grande que celle évaluée par le modèle (Figure II.20B). On remarque que cette explication reste limitée car les auteurs ne précisent pas le rapport en nombre des creux et des bosses qui serait nécessaire pour quantifier l'augmentation de l'épaisseur. Notons qu'une telle rugosité contribue à l'émergence d'une nouvelle échelle spatiale gouvernant les phénomènes capillaires, qui peut-être plus déterminante que l'échelle reliée à l'interface bulle-liquide et qui doit dépendre fortement de la mouillabilité de la surface catalytique par le gaz et le liquide.

Par ailleurs, les auteurs indiquent que la teneur en métal catalytique (nickel) du dépôt serait surestimée, résultant en une activité réelle inférieure à celle prise en compte.



Figure II.20 - Schéma représentant les effets qui pourraient expliquer pourquoi le flux de transfert de masse gaz-solide mesuré est plus faible que celui issu du modèle du film (équation II.25) : (A) le film de lubrification est plus épais dans les « coins » des canaux, (B) l'épaisseur moyenne du film est plus importante lorsque la surface est rugueuse (d'après Nijhuis et coll., 2001a).

Il est important de signaler que l'interaction entre les différentes zones du film autour de la bulle (au niveau des calottes et du corps cylindrique) n'est pas claire. De plus, le film de lubrification (près de la bulle) et la zone de faible vitesse en paroi (près du bouchon) n'ont pas forcément la même

épaisseur. D'après les mesures faites par Fouilland et coll. (2010), la zone de liquide en paroi subit une accélération lorsque le bouchon liquide passe, puis un ralentissement lorsque la bulle passe, ce qui peut impacter le transfert de matière dans cette zone.

II.2.2.2 Etudes avec réaction catalytique en paroi

Comme mentionné précédemment, certains mécanismes de transfert deviennent prépondérants lorsqu'un « puits » de matière est présent dans le système, puisqu'il génère localement un gradient de concentration persistant. Dans notre cas, on se réfèrera directement à la réaction d'hydrogénation qui a lieu à la surface du catalyseur déposé à la paroi de chaque canal du monolithe. Cette réaction étant connue pour être très rapide, on est donc amené à considérer de façon détaillée les différentes vitesses de transfert (interne et externe) puisque ce sont elles qui détermineront la vitesse apparente de la réaction et donc la performance du réacteur.

Dans la littérature, à notre connaissance, il n'y a pas de travaux étudiant, pour un système gaz-liquide-solide en canal, l'impact du transfert diffusif des molécules réactives au sein du dépôt ou *washcoat*, vers les sites catalytiquement actifs. La façon la plus courante de prendre en compte ledit transfert est l'estimation du module de Thiele (rapport de la vitesse de réaction intrinsèque et de la vitesse de migration par diffusion dans le washcoat), suivie du calcul d'un facteur d'efficacité (noté η) qui est alors appliqué à la loi cinétique intrinsèque de réaction (Gottifreddi et coll., 1981 ; Mogalicherla et Kunzru, 2010). Cela dit, les dépôts catalytiques dans les canaux des monolithes sont en général d'épaisseur faible (10-20 μm), donnant lieu à des facteurs d'efficacité interne proches de 1.

Quant au transfert externe dans ces systèmes, il a été bien plus abordé par les chercheurs. Plusieurs travaux ont répertorié des vitesses apparentes d'hydrogénation dans des structures monolithiques (Hatziantoniou et coll., 1986 ; Mazzarino et Baldi, 1987 ; Smits et coll., 1996 ; Nijhuis et coll., 2001b). D'après leurs résultats, le réacteur monolithe présente des performances supérieures à celles des réacteurs à lit ruisselant traditionnels. Ces études n'ont cependant pas permis l'identification d'une plage de conditions opératoires assurant des performances optimales, probablement à cause de la maldistribution des fluides dans les canaux du réacteur. Pour s'affranchir de cette problématique, des études en canal unique ont été réalisées. Elles comportent parfois la visualisation de l'écoulement (Berčić, 2001 ; Natividad et coll., 2004 ; Fishwick et coll., 2007 ; Tsoligkas et coll., 2007a ; Tsoligkas et coll., 2007b ; Liu et coll., 2009 ; Haase et Bauer, 2011), et parfois non (Natividad et coll., 2007 ; Mogalicherla et Kunzru, 2010). L'observation de l'écoulement permet la détection de toute perturbation éventuellement induite par la fluctuation de la pression en sortie du canal, créée lorsqu'une bulle ou un bouchon quitte le réacteur (van Steijn et coll., 2008). Dans ces travaux, le coefficient global de transfert externe, noté ici $[k_{LA}]_{ov}$, a été évalué, qui intègre à la fois les résistances au transfert gaz-liquide et liquide-solide (cf. équation II.12).

Ainsi, Mogalicherla et Kunzru (2010) ont calculé pour le cas de l'hydrogénation de l' α -méthylstyrène ce coefficient global à partir de la vitesse de réaction apparente mesurée dans leurs expériences, en faisant varier l'épaisseur du *washcoat* de 11 à 62 μm . Connaissant la cinétique intrinsèque de la réaction, ils ont pu déterminer les contributions au facteur d'efficacité des résistances à la diffusion interne et au transfert externe. Ils ont mesuré la dépendance de $[k_{LA}]_{ov}$ aux vitesses superficielles de liquide entre $2,0 < u_{LS} < 21,7$ m/s pour des vitesses superficielles de gaz $u_{GS} = 6,5, 13$ et $21,7$ cm/s, conduisant à des variations de $[k_{LA}]_{ov}$ entre 0,18 et $1,21 \text{ s}^{-1}$. D'après leurs résultats expérimentaux, l'évolution de $[k_{LA}]_{ov}$ présente au moins un maximum local lorsque la vitesse superficielle de liquide u_{LS} augmente. Cependant, le modèle de $[k_{LA}]_{ov}$ utilisé par les auteurs, écrit comme la somme de trois coefficients de transfert, à savoir gaz-solide (modèle d'Irandoust et Andersson, 1989), gaz-liquide (modèle de Berčić et Pintar, 1997) et liquide-solide (modèle de Kreutzer et coll., 2001), prédit une décroissance monotone. D'après les auteurs, ce désaccord peut être expliqué par les instabilités temporelles de l'écoulement, générant des variations de longueur des bulles et bouchons (estimées par ailleurs par des corrélations développées en pilote froid) et de la

vitesse des bulles. Mogalicherla et Kunzru (2010) proposent l'hypothèse d'une augmentation de la longueur des bouchons et de l'épaisseur des films de lubrification pour des vitesses superficielles de liquide supérieures à 0,1 m/s, ainsi qu'une éventuelle transition entre le régime annulaire et le régime de Taylor à grande vitesse de gaz lorsque la vitesse liquide dépasse 0,07 m/s. Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée car le montage expérimental ne permettait pas l'observation de l'écoulement.

Haase et coll. (2016) ont comparé les résultats de Mogalicherla et Kunzru (2010) aux leurs et ont mis en évidence un comportement de $[k_{LA}]_{ov}$ encore différent (Figure II.21). Ceci montre bien la difficulté de mesure de ce coefficient de transfert en conditions réactives, où se déroule un couplage complexe entre l'hydrodynamique, les transferts de masse (voire de chaleur) et la réaction chimique.

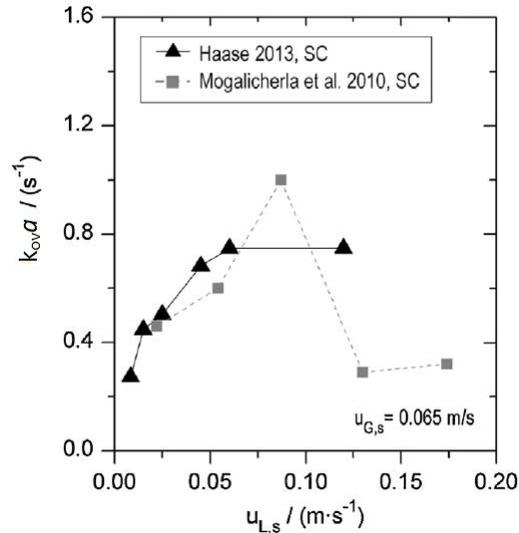


Figure II.21 - Comparaison des coefficients globaux de transfert de matière à $u_{GS} = 0,065$ m/s en canal unique (SC) obtenus expérimentalement par Mogalicherla et Kunzru (2010) et par Haase (2013) (d'après Haase et coll., 2016).

Liu et coll. (2009) ont réalisé l'hydrogénation du 2-éthylantraquinone (EAQ) en 2-éthylanthrahydroquinone (EAHQ) en écoulement de Taylor dans un monocanal à section carrée de diamètre $d_h = 1$ mm et de longueur $l_c = 200$ mm. Les auteurs ont adapté aux extrémités du canal réactif opaque (canal d'un monolithe en cordiérite) deux tubes capillaires transparents en quartz pour observer l'écoulement en amont et en aval de la section réactive. Sur la base de la conversion expérimentale (X_s) de l'EAQ, le coefficient global de transfert de matière $[k_{LA}]_{ov}$ a été calculé et l'impact de paramètres opératoires tels que la longueur de bulle, de bouchon, la vitesse diphasique ou la température a été analysé. Considérant un état stationnaire et donc l'égalité entre la vitesse apparente de réaction et celle de transfert global de gaz, le coefficient global de transfert de matière $[k_{LA}]_{ov}$ a été calculé comme suit :

$$[k_{LA}]_{ov} = \frac{c_{EAQ}^{in} X_s u_{TP}}{c_{H_2}^* L_c} \quad (II.26)$$

où c_{EAQ}^{in} est la concentration d'EAQ à l'entrée du canal réactif. Les valeurs de $[k_{LA}]_{ov}$ sont prédites par le modèle avec une erreur de 30% au maximum (Figure II.22).

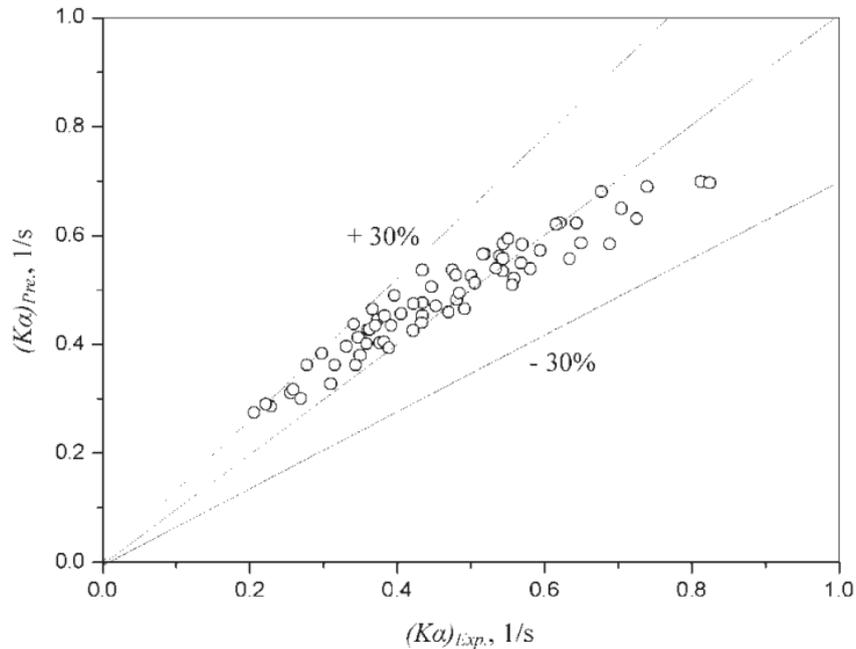


Figure II.22 - Comparaison entre le coefficient global de transfert de matière expérimental et la valeur prédite par le modèle (équation II.26) en conditions de réaction en paroi (Liu et coll., 2009).

En résumé, d'après la littérature, les principaux paramètres opératoires impactant le coefficient global de transfert de matière en milieu réactionnel sont *a priori* :

- **les longueurs de bulle et de bouchon (L_B et L_S)** : bien qu'il soit difficile de faire varier un paramètre en gardant l'autre constant, on peut conclure d'après les résultats de Tsofigkas et coll. (2007a), Tsofigkas et coll. (2007b), et Liu et coll. (2009) que, dans leurs conditions de réaction, l'hydrogène est favorablement transporté à travers le film de lubrification entourant la bulle (transfert gaz-solide) et par conséquent, il est préférable d'avoir des longues bulles dans les canaux réactifs. Ceci est en accord avec l'idée exposée auparavant, à savoir que le mécanisme de transfert gaz-solide deviendrait prépondérant lorsqu'il y a une réaction pariétale. Dans ces conditions, le film de lubrification ne serait jamais saturé en gaz puisque tout l'hydrogène transféré par la bulle est rapidement consommé par la réaction (la réaction d'hydrogénation étant très rapide). Ce film ayant une épaisseur très faible (par exemple, dans un canal de $d_c = 2$ mm à $Ca = 3,6 \times 10^{-3}$, l'épaisseur est $\delta_f = 29$ μm , d'après l'équation II.11), la résistance au transfert est faible également ;
- **le diamètre du canal (d_c)** : dans le même ordre d'idée, l'aire interfaciale à travers lesquelles le liquide est alimenté en gaz dissous est directement liée au diamètre du canal dans les expressions des aires interfaciales (II.13), (II.14), (II.15) ;
- **la vitesse diphasique (u_{TP})** : l'augmentation de la vitesse diphasique favorise les transferts gaz-liquide et liquide-solide. En contrepartie, elle pénalise le mécanisme de transfert à travers le film (gaz-solide) car le film de lubrification autour de la bulle devient plus épais. Si ce dernier est le mécanisme prépondérant, une diminution de u_{TP} augmenterait la vitesse apparente de réaction, comme observé par Kreutzer et coll. (2001). D'après Liu et coll. (2009) et Liu et Roy (2004), il existe une relation quasi-linéaire entre u_{TP} et la vitesse de transfert de matière dans la plage $0,01 < u_{TP} < 0,06$ m/s. Cette tendance a également été rapportée par Haase et Bauer (2011) pour $0,05 < u_{TP} < 0,2$ m/s et $0,25 < \varepsilon_G < 0,75$, mais des expériences

(Haase, 2013; Haase et Bauer, 2011) montrent cependant que cette relation directe ne peut pas être extrapolée en-dessous de 0,05 m/s ;

- **la fraction de gaz (ε_G)** : en lien avec influence de la longueur de bulle, augmenter la fraction de gaz doit logiquement augmenter l'aire interfaciale, en particulier celle qui intervient pour le transfert gaz-solide, ce qui implique *a priori* une vitesse de réaction apparente plus élevée. Toutefois, certaines études (Hatziantoniou et coll., 1986 ; Kreuzer et coll., 2001 ; Haase et coll., 2013) mettant en jeu une réaction chimique montrent un impact modéré de la fraction de gaz, ce qui peut paraître contradictoire avec les observations rapportées ci-dessus concernant la longueur de bulle ; pour les études citées concernant ε_G , cependant, on peut penser que la résistance majoritaire au transfert se trouve entre les bouchons et la paroi, rendant la fraction de gaz présente sans influence (Haase et coll., 2016). De plus, les travaux expérimentaux de Mogalicherla et Kunzru (2010) montrent, quant à eux, une diminution du $[k_{LA}]_{ov}$ lorsque ε_G augmente. Ce panorama ne permet pas la formulation d'une conclusion générale quant à l'influence du taux de gaz sur l'efficacité du transfert de masse gaz-solide.

II.2.2.3. Synthèse

Cet état de l'art laisse entendre qu'il n'existe pas encore un *consensus* concernant les conditions opératoires optimales pour le transfert de matière en écoulement de Taylor. Les valeurs contrastées et les tendances parfois contradictoires observées lors de l'application des corrélations de la littérature peuvent s'expliquer par d'éventuels effets non pris en compte (rugosité de paroi, distribution de tailles de bulle ou de bouchon liée à une instabilité de l'écoulement...) ou encore par les hypothèses ou conditions restrictives de certains de ces modèles (forme simplifiée de bulle, mélange supposé parfait entre bouchon et film liquides...). Il faut également souligner que les interactions entre les divers mécanismes de transfert sont très complexes et encore mal connus. C'est pourquoi il est nécessaire de continuer les recherches avec des conditions d'écoulement constantes et bien définies afin de clarifier les interactions entre les mécanismes de transfert et de mieux comprendre l'influence des paramètres opératoires sur la vitesse de transfert.

Toutefois, on a pu constater l'existence d'expressions empiriques permettant de poser les premières bases pour le dimensionnement d'un réacteur monolithe. De plus, l'utilisation croissante d'outils comme la mécanique de fluides numérique (CFD) a permis de valider des expressions théoriques dont les conditions expérimentales sont difficiles à atteindre et a ouvert les portes à une compréhension de plus en plus approfondie. Dans la section suivante, on rassemble les travaux les plus marquants participant à la modélisation d'un réacteur monolithe écoulement de Taylor en condition de réaction.

II.2.3 Approche numérique

Comme illustré précédemment, diverses études expérimentales ont été réalisées au cours des dernières décennies traitant des phénomènes spécifiques à l'écoulement de Taylor et de son exploitation en réacteur monolithe. Les paramètres clés de ce régime (vitesse de bulle, épaisseur du film de lubrification, ou encore coefficient transfert gaz-liquide) ont été obtenus en utilisant des modèles plus ou moins sophistiqués. Cette section en fait la synthèse, en se limitant au cas des canaux à section ronde de diamètre millimétrique.

II.2.3.1. Modèles semi-analytiques pour l'hydrodynamique de l'écoulement de Taylor

La modélisation de l'écoulement de Taylor a d'abord été abordée au travers de bilans « par zones », permettant de simplifier les équations fondamentales.

Par exemple, Thulasidas et coll. (1995) ont établi une expression analytique pour la vitesse relative de bulle en écoulement ascendant, à partir d'un bilan matière global effectué sur un volume de contrôle refermant un demi-bouchon et une portion de bulle (défini entre les sections AB et CD, figure II.23) : le liquide entre dans le volume de contrôle à travers la section AB, tandis qu'au niveau de la section CD le gaz sort et le liquide entre (dans le cas le plus général, comme vu plus haut) au niveau du film de lubrification. En considérant dans le bouchon liquide un profil parabolique de vitesse, de moyenne égale à u_{TP} , et en désignant par Q_f le débit du film liquide, A_B la section droite occupée par la bulle et A_c celle du canal, Thulasidas et coll. obtiennent par bilan l'équation (II.27) :

$$A_B U_B - Q_f = A_c u_{TP} \tag{II.27}$$

qui permet de déduire l'écart relatif de vitesse entre la bulle et le liquide $W (= 1 - u_{TP}/U_B)$ selon :

$$W = \frac{A_c - A_B}{A_c} + \frac{Q_f}{A_c U_B} \tag{II.28}$$

L'expression de W est donc composée de deux termes : le rapport des sections droites donne une mesure de l'ouverture laissée au passage de la bulle, tandis que le second terme dépend du sens de l'écoulement : il est positif en écoulement ascendant (équation II.28) car la pesanteur ralentit le bouchon de liquide, augmentant donc la vitesse relative, et il devient négatif en écoulement descendant (nul si le canal est horizontal).

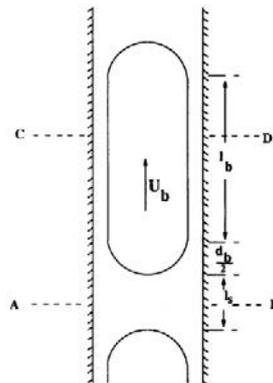


Figure II.23 - Schéma du volume de contrôle utilisé par Thulasidas et coll. (1995)

Abiev (2008) a établi une expression semi-analytique des profils de vitesse dans la zone où coexistent la bulle et le film de lubrification. Son développement est basé sur un bilan matière analogue à celui de Thulasidas et coll. (1995), et sur la résolution des équations de Navier-Stokes. Ce modèle diphasique (détaillé ci-dessous) a été établi pour le cas d'un écoulement ascendant. La bulle est suffisamment longue pour ignorer les effets de bord et l'épaisseur du film de lubrification δ_f est considérée comme uniforme (calculée d'après une corrélation de la littérature). L'auteur résout en 2D, pour chacune des phases ($i = G, L$), les équations de Navier-Stokes en coordonnées cylindriques. Nous donnons ci-dessous, telle que développée par l'auteur, l'équation de continuité pour le cas général 3D (coordonnées (r, θ, x)) et l'équation de quantité de mouvement projetée sur l'axe de la coordonnée x :

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\rho_i u_{ir} r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\rho_i u_{i\theta})}{\partial \theta} + \frac{\partial(\rho_i u_{ix})}{\partial x} = 0 \quad (\text{II.29a})$$

$$\frac{\partial(\rho_i u_{ix})}{\partial t} + u_{ir} \frac{\partial(\rho_i u_{ix})}{\partial r} + \frac{u_{i\theta}}{r} \frac{\partial(\rho_i u_{ix})}{\partial \theta} + u_{ix} \frac{\partial(\rho_i u_{ix})}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x}(p - \rho_i g_x x) + \mu_i \nabla^2 u_{ix} \quad (\text{II.30b})$$

avec $i = G, L$. L'écoulement des fluides étant supposé stationnaire et incompressible, les dérivées temporelles sont nulles, et les masses volumiques du liquide (ρ_L) et du gaz (ρ_G) sont invariantes. De plus, le problème étant axisymétrique, la composante $u_{i\theta}$ des vitesses est nulle, ainsi que les dérivées selon θ . Les profils de vitesse étant supposés complètement développés, il vient :

$$\frac{\partial(\rho_i u_{ix})}{\partial x} = 0 \quad (\text{II.31})$$

ce qui implique d'après l'équation de continuité :

$$\frac{\partial(\rho_i u_{ir} r)}{r \partial r} = 0 \quad (\text{II.32})$$

Tenant compte des conditions sur u_{ir} en $r = 0$ d'une part, et à la paroi ou à l'interface (respectivement) d'autre part, il vient : $u_{ir} = 0$. Après simplification, le système précédent se réduit donc à :

$$\frac{\mu_i}{\rho_i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u_i}{\partial r} \right) = \frac{1}{\rho_i} \frac{\partial p_i}{\partial x} + g, \quad i = G, L \quad (\text{II.33})$$

avec u_i réduite à la composante u_{ix} .

Pour résoudre le système d'équations (II.32), Abiev a utilisé les conditions aux limites suivantes :

- Sur l'axe du canal ($r = 0$), la condition de symétrie impose :

$$\left. \frac{\partial u_G}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (\text{II.34})$$

- Sur la paroi du canal ($r = R_c$), la vitesse est nulle (condition de non glissement) :

$$u_L|_{r=R_c} = 0 \quad (\text{II.35})$$

- A l'interface gaz-liquide ($r = R_B$), on utilise la continuité des vitesses, des contraintes tangentielles, et du gradient axial de pression :

$$u_G|_{r=R_B} = u_L|_{r=R_B} \quad (\text{II.36})$$

$$\tau_G|_{r=R_B} = \mu_G \left. \frac{\partial u_G}{\partial r} \right|_{r=R_B} = \tau_L|_{r=R_B} = \mu_L \left. \frac{\partial u_L}{\partial r} \right|_{r=R_B} \quad (\text{II.37})$$

$$\left. \frac{\partial p_G}{\partial x} \right|_{r=R_B} = \left. \frac{\partial p_L}{\partial x} \right|_{r=R_B} = \left. \frac{\partial p}{\partial x} \right|_{r=R_B} \quad (\text{II.38})$$

En résolvant l'équation (II.32) pour chaque phase, l'auteur a obtenu les expressions suivantes des profils de vitesse dans le film et dans la bulle et du gradient de pression diphasique :

$$u_L(r) = E_1(R_c^2 - r^2) - C_1 \ln\left(\frac{R_c}{r}\right) \quad (\text{II.39})$$

$$u_G(r) = E_1(R_c^2 - R_B^2) + E_2(R_B^2 - r^2) - C_1 \ln\left(\frac{R_c}{R_B}\right) \quad (\text{II.40})$$

$$C_1 = \frac{R_B^2}{2\mu_L} (\rho_L - \rho_G) g_x \quad (\text{II.41})$$

$$E_1 = \frac{\rho_L}{4\mu_L} \left(g_x - \frac{1}{\rho_L} \frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (\text{II.42})$$

$$E_2 = \frac{\rho_G}{4\mu_G} \left(g_x - \frac{1}{\rho_G} \frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (\text{II.43})$$

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{(G_2 - G_3)g_x - Q_S}{G_1} \quad (\text{II.44})$$

$$G_1 = \frac{\pi}{8} \left[\frac{R_c^4 - R_B^4}{\mu_L} + \frac{R_B^4}{\mu_G} \right] \quad (\text{II.45})$$

$$G_2 = \frac{\pi}{8} \left[\frac{\rho_L(R_c^4 - R_B^4)}{\mu_L} + \frac{\rho_G R_B^4}{\mu_G} \right] \quad (\text{II.46})$$

$$G_3 = \frac{\pi}{4} \frac{\rho_L - \rho_G}{\mu_L} R_B^2 (R_c^2 - R_B^2) \quad (\text{II.47})$$

$$Q_S = \pi R_c^2 u_{TP} \quad (\text{II.48})$$

A partir des profils des vitesses dans le film et dans la bulle, il est possible de calculer les débits volumiques correspondants (Q_f et Q_B , respectivement) selon :

$$\begin{aligned} Q_f &= 2\pi \int_{R_B}^{R_c} u_L(r) r dr \\ &= \frac{\pi \rho_L}{8\mu_L} \left(g_x - \frac{1}{\rho_L} \frac{\partial p}{\partial x} \right) (R_c^2 - R_B^2)^2 - \pi C_1 \left[\frac{R_c^2 - R_B^2}{2} - R_B^2 \ln\left(\frac{R_c}{R_B}\right) \right] \end{aligned} \quad (\text{II.49})$$

$$Q_B = 2\pi \int_0^{R_B} u_G(r) r dr = \pi R_B^2 \left[E_1(R_c^2 - R_B^2) - C_1 \ln\left(\frac{R_c}{R_B}\right) + E_2 \frac{R_B^2}{2} \right] \quad (\text{II.50})$$

Comme on peut l'observer, les équations II.38 à II.47 font appel aux propriétés des fluides (ρ_i ,

μ_i), à des grandeurs géométriques (R_c , R_B) et à la somme des débits volumiques des phases (Q_S). La dernière inconnue est le rayon de bulle R_B , ou de façon équivalente l'épaisseur du film de lubrification δ_f puisque, par définition de δ_f , $R_B = R_c - \delta_f$. Les corrélations précédentes reliant δ_f au nombre capillaire et donc à U_B qui est ici inconnue, Abiev propose une méthode itérative de résolution :

1. connaissant Q_S , on peut calculer la vitesse de l'ensemble bulle-bouchon ou vitesse diphasique u_{TP} selon :

$$u_{TP} = \frac{Q_S}{\pi R_c^2} \quad (\text{II.51})$$

2. pour l'initialisation de la vitesse de bulle, l'auteur utilise la corrélation de Thulasidas (1995) établie pour des canaux de grand diamètre :

$$U_B^0 \approx 2,27u_{TP} + 0,361(gd_c)^{0,5} \quad (\text{II.52})$$

3. à partir de cette valeur de U_B , le nombre capillaire Ca est calculé, puis l'épaisseur du film de lubrification δ_f d'après la corrélation d'Aussillous et Quéré (cf. équation II.11) ;
4. les équations II.43 – II.46 sont utilisées pour calculer le gradient axial de pression ;
5. les équations II.48 et II.49 sont utilisées pour calculer Q_f et Q_B , puis U_B selon :

$$U_B = \frac{Q_B}{\pi R_B^2} \quad (\text{II.53})$$

On réitère les étapes (3) à (5), jusqu'à ce que l'erreur relative sur le débit volumique dans le film $\psi = 2(|Q_S - Q_B| - |Q_f|) / (|Q_S - Q_B| + |Q_f|)$ soit inférieure ou égale à une tolérance donnée ($\psi \leq \text{tol}$), assurant la conservation du débit des phases dans la cellule.

Ce développement est très intéressant car il est relativement simple à utiliser tout en permettant la résolution de l'écoulement diphasique, sans hypothèse sur le glissement du liquide au niveau de l'interface gaz-liquide. Toutefois, il n'est valide que dans la zone comprenant le corps cylindrique de la bulle et le film liquide. En l'absence de simplifications possibles, la description complète l'écoulement de Taylor dans un canal (c'est-à-dire d'un train de bulles séparées par des bouchons de liquide) implique la résolution pour chaque fluide d'un système d'équations différentielles partielles non linéaires, ce qui est impossible analytiquement. Dans ce cas, la mécanique des fluides numérique, communément appelée CFD (pour *Computational Fluid Dynamics*), s'avère nécessaire et par conséquent son application est de plus en plus fréquemment rencontrée dans les travaux de recherche consacrée aux écoulements de Taylor.

II.2.3.2. Simulation numérique de l'hydrodynamique

La CFD consiste à résoudre, pour une géométrie donnée, les équations fondamentales de la mécanique des fluides (ou équations de Navier-Stokes), traduisant les lois de conservation de la matière, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Elles se présentent donc sous la forme d'équations aux dérivées partielles non-linéaires qui sont résolues sur un volume de contrôle ou sur un élément infinitésimal de fluide, de façon différente selon la méthode numérique appliquée (différences finies, volumes finis – méthode la plus classique en CFD car conservative –, ou encore éléments finis, utilisés notamment par le logiciel *COMSOL Multiphysics®*). A ces équations, on peut éventuellement coupler une (ou plusieurs) équation(s) de transport des espèces (avec ou sans réaction). Les hypothèses les plus couramment admises lors de l'écriture de ces équations sont :

1. l'écoulement est incompressible,
2. les fluides sont Newtoniens.

Pour un écoulement gaz-liquide aux conditions ambiantes, deux hypothèses supplémentaires peuvent être faites (Gupta et coll., 2010a) :

- i. il n'y a pas de changement de phase : ceci est valable lorsque la tension de vapeur du liquide est faible par rapport à la pression de travail, ou de façon équivalente lorsque la température du liquide est très inférieure à sa température d'ébullition à la pression considérée ;
- ii. les solubilités des composés gazeux dans le liquide sont très faibles et ne modifient pas ses propriétés.

Pour étudier l'écoulement de Taylor, les chercheurs utilisent soit un repère fixe (« lié au laboratoire »), soit un repère mobile se déplaçant à la vitesse de la bulle, également appelé « repère lié à la bulle ». Par ailleurs, dans ce cas, les simulations sont appliquées soit à l'écoulement diphasique, soit au liquide seul, comme expliqué ci-après.

Vis-à-vis d'un repère fixe, l'écoulement de Taylor est périodique, donc non-stationnaire, mais vu d'un « repère lié à la bulle » il devient stationnaire. Dans ce dernier cas, la paroi du canal se déplace à « $-U_B$ » et les bouchons de liquide ont pour vitesse moyenne $u_{TP} - U_B$. Pour un écoulement à co-courant descendant des phases (comme étudié principalement dans ce travail), le liquide, dans le repère lié à la bulle, s'écoule donc en moyenne vers le haut.

En outre, en écoulement vertical à Re et Ca modérés (typiquement $Ca < 0,01$), les bulles de Taylor restent axisymétriques. Si l'on se place loin des extrémités du canal (c'est-à-dire loin de la zone de formation et de désengagement des bulles), la modélisation dans le repère de la bulle peut être restreinte à une cellule unitaire constituée d'une bulle unique (éventuellement de forme fixée), du film de lubrification et de demi-bouchons.

C'est ainsi qu'a été modélisé l'écoulement de Taylor dans la plupart des études numériques disponibles dans la littérature (Ratulowski et Chang, 1990 ; Edvinsson et Irandoust, 1996 ; Giavedoni et Saita, 1997 ; Heil, 2001 ; Hazel et Heil, 2002 ; Kreutzer et coll., 2005c ; van Baten et Krishna, 2004, 2005 ; Fukagata et coll., 2007). Toutefois, avec l'amélioration de la puissance de calcul des ordinateurs dans la dernière décennie, l'approche basée sur un repère statique a également permis d'étudier le développement du régime de Taylor (Yang et coll., 2002 ; Lakehal et coll., 2008), ainsi que l'effet des conditions d'entrée sur la formation des bulles et des bouchons (Qian et Lawal, 2006 ; Shao et coll., 2008 ; Guo et Chen, 2009 ; Gupta et coll., 2009, 2010a).

II.2.3.2.1. Stratégie du repère mobile (ou lié à la bulle)

Comme mentionné précédemment, dans cette approche la bulle reste statique et c'est la paroi qui se déplace à une vitesse opposée à celle de la bulle. L'écoulement est résolu dans une cellule unitaire (illustrée figure II.24), dont la longueur doit donc être fixée. Il est important de rappeler que cette stratégie implique un écoulement complètement développé, donc « observé » suffisamment loin de l'entrée et de la sortie du canal (pas d'effets de bords). Un des avantages de cette représentation est que seul le liquide est présent en entrée et sortie de la cellule unitaire, permettant d'envisager une résolution sur cette phase seulement. Toutefois, cette approche nécessite de connaître, pour mettre en place la simulation, certains paramètres de l'écoulement, tels que la longueur de la cellule unitaire, la fraction de gaz et la vitesse diphasique et/ou celle de la bulle.

Une condition supplémentaire aux frontières peut être introduite en considérant la cellule unitaire comme périodique, c'est-à-dire en supposant que les valeurs de vitesse, concentrations et température (quand ces dernières sont résolues) au niveau de la section d'entrée sont égales à celles de la section de sortie. En toute rigueur, cela n'est vrai que si, dans le repère du laboratoire, il n'y a pas d'évolution axiale des grandeurs résolues (vitesse, concentrations, pression...) le long du canal, c'est-à-dire en particulier en l'absence de transfert (de matière ou de chaleur) et de réaction. Cependant, cette hypothèse reste généralement valable pour l'écoulement, du fait des faibles variations des propriétés des fluides (à condition que la taille de bulle ne varie trop). Notons que l'écriture de la condition de périodicité sur la pression fait parfois apparaître un écart absolu non nul entre les frontières d'entrée et de sortie du domaine.

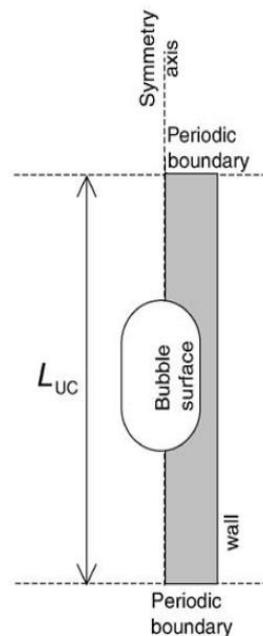


Figure II.24 - Schéma d'une cellule unitaire de l'écoulement de Taylor selon un « repère lié à la bulle » (van Baten et Krishna, 2004).

En écoulement de Taylor, la relation suivante relie la rétention locale de gaz ε_G , la vitesse de la bulle U_B , la vitesse diphasique u_{TP} , et β_G le rapport du débit volumique de gaz sur le débit total des phases :

$$\varepsilon_G U_B = \beta_G u_{TP} \quad (\text{II.54})$$

Pour établir une simulation périodique de la cellule unitaire, il est nécessaire de connaître à la fois ε_G (pour définir le volume de la bulle) et U_B (pour fixer la vitesse de la paroi « mobile » dans le repère de la bulle). Si seule la vitesse superficielle des phases est connue, une seconde relation est donc nécessaire ou une procédure itérative de type essai-erreur doit être effectuée lors de la résolution.

A cause de son caractère diphasique, une difficulté de la modélisation de l'écoulement de Taylor est liée à la localisation de l'interface gaz-liquide, *a priori* inconnue. En particulier, le film de lubrification n'a en fait une épaisseur strictement uniforme que pour de très faibles valeurs de Ca ($Ca < 10^{-3}$) et de Re ($Re < 1$) (Bretherton, 1961). De même, à des valeurs de Ca plus grandes, les forces interfaciales n'arrivent à pas à maintenir la forme hémisphérique des calottes de la bulle. Comme le montre la figure II.25, en augmentant Ca , le nez de la bulle s'allonge et son culot s'aplatit, conduisant à une forme rappelant celle d'une balle de fusil. On observe également la présence d'ondulations près du culot (Reinelt, 1987 ; Ratulowski et Chang, 1990 ; Martinez et Udell, 1990; Edvinsson et Irandoust 1996 ; Kreutzer et coll., 2005c ; Cherukumudi et coll., 2015). Ratulowski et Chang (1990) ont résolu

les équations de lubrification sans supposer une épaisseur de film liquide uniforme et ont ainsi obtenu une expression pour la longueur d'onde des vaguelettes formées à l'arrière de la bulle.

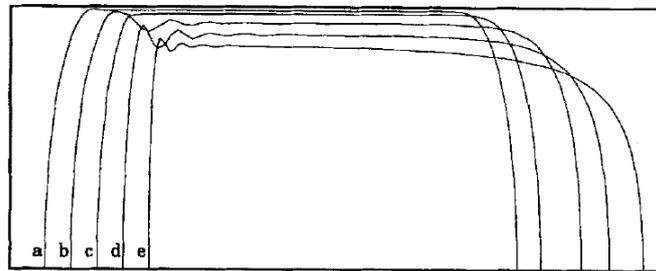


Figure II.25 - Forme de l'interface gaz-liquide à différentes valeurs de Ca : (a) 0,001 ; (b) 0,0032 ; (c) 0,01 ; (d) 0,03 ; (e) 0,06. $Re = 1000$ (Edvinsson et Irandoust, 1996).

Avec l'amélioration de la puissance de calcul des ordinateurs, plusieurs méthodes de capture d'interface ont vu le jour. Les plus utilisées pour l'écoulement de Taylor sont les méthodes VOF (pour *volume-of-fluid*) et *level-set*. Dans ces méthodes, un formalisme de type *single fluid* est appliqué pour le système diphasique : les équations de conservation sont appliquées à un fluide « représentatif » unique, dont les propriétés physico-chimiques, telles que la densité ou la viscosité, sont déterminées localement (dans chaque maille de calcul) en pondérant les propriétés des deux fluides par leurs fractions volumiques locales respectives (Gupta et coll., 2009). L'hypothèse d'un écoulement homogène (dont les propriétés sont continues dans l'espace - mais pas uniformes) est appliquée, c'est-à-dire que les champs de vitesse et de température sont partagés par les 2 fluides et s'interceptent donc continûment ; les champs de pression, quant à eux, respectent en général la condition du saut de pression de Laplace. La position de l'interface est repérée au moyen d'un champ scalaire, appelé « fonction couleur », résolu par une équation additionnelle d'advection ; une fois la position de l'interface connue, les fractions volumiques locales des phases peuvent être réévaluées.

Etant donné que le suivi d'interface implique l'utilisation d'un maillage très fin, ces calculs sont effectués sur des systèmes de petite taille, typiquement des micro-canaux (Fukagata et coll., 2007). Par exemple, Taha et Cui (2004, 2006a,b) ont utilisé la méthode VOF pour déterminer la forme d'une bulle en écoulement ascendant dans du liquide stagnant en capillaire vertical. Pour leurs simulations, ils ont utilisé un domaine de calcul 2D axisymétrique, de longueur L_{UC} égale à 11 fois le diamètre du canal (d_c) en utilisant 26×280 mailles (selon r et z , respectivement), dont la taille est réduite près de la paroi. L'hydrodynamique a été résolue avec un repère qui se déplace avec la bulle. Un profil de vitesse développé (écoulement monophasique en conduite) a été imposé à l'entrée, et la condition de « sortie libre » (i.e. écoulement non diffusif avec satisfaction du débit massique de fluide) a été utilisée. Les résultats issus de ces simulations, tels que la vitesse de la bulle, son diamètre et le champ de vitesse autour de la bulle, se sont révélés en bon accord avec les données expérimentales de la littérature.

Asadolahi et coll. (2011, 2012) ont simulé l'écoulement dans une cellule unitaire de diamètre $d_c = 0,5$ mm (géométrie 2D axisymétrique). Le domaine de calcul diphasique est mobile (à la vitesse U_B), mais sa forme et son volume ne varient pas. Le maillage est mis à jour à chaque pas de temps en utilisant une méthode de couche dynamique (*dynamic layering method*) qui enlève des éléments adjacents à la frontière d'entrée et les ajoute à la frontière de sortie (Figure II.26). Ainsi, la bulle reste toujours incluse dans le domaine de calcul. Un total de 92000 mailles a été utilisé pour discrétiser le domaine avec des éléments plus fins près de la paroi (le film de lubrification comportant 17 mailles dans la direction radiale). La vitesse diphasique et la rétention locale de gaz constituent ici les données du problème (le profil initial de vitesse dans le bouchon de liquide étant parabolique et la bulle étant

initialement de forme cylindrique), tandis que la vitesse et la forme de la bulle sont résolues. La condition de périodicité est appliquée pour la vitesse. Pour valider ces résultats numériques, des expériences ont été faites dans un capillaire cylindrique de 2 mm de diamètre et 300 mm de long dans lequel un écoulement de Taylor à co-courant ascendant est réalisé ; l'azote et trois liquides différents (eau, éthylène glycol pur et mélange équi-massique d'éthylène glycol et d'eau) ont été utilisés. Les caractéristiques de l'écoulement (telles que la forme de la bulle, l'épaisseur du film, les longueurs de bulle et de bouchon, ainsi que la vitesse de bulle) sont obtenues par analyse d'images enregistrées avec une caméra à haute résolution et comparées aux résultats du modèle. Les différences entre les caractéristiques mesurées et celles issues des simulations (reconduites pour $R_C = 2,0$ mm) n'excèdent pas 9% pour les paramètres hydrodynamiques, sauf pour l'épaisseur du film de lubrification du cas du système eau-azote, qui ne peut être mesurée directement, et dont la valeur est estimée à partir du rapport des vitesses u_{TP}/U_B mesuré. La perte de charge aux bornes de la cellule unitaire, extraite des simulations, montre un ordre de grandeur cohérent avec les corrélations disponibles dans la littérature.

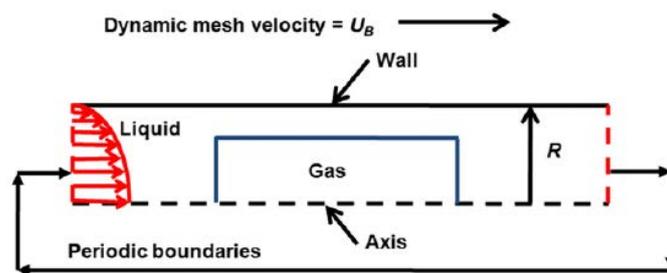


Figure II.26 - Représentation du domaine de calcul et des conditions aux limites utilisés par Asadolahi et coll. (2011, 2012).

L'ascension d'une bulle dans un tube rempli de liquide a été résolue dans des travaux antérieurs (Halpern et Gaver, 1994 ; Giavedoni et Saita, 1997 ; Hazel et Heil, 2002). La bulle y est considérée longue devant le diamètre du tube, ou autrement dit « semi-infinie », et l'écoulement est résolu à l'avant de la bulle de Taylor et dans le film de lubrification (Figure II.27) pour une vitesse de bulle donnée. Un profil de vitesse plat est imposé pour le liquide sur la face de sortie au niveau du film de lubrification, et un profil de vitesse parabolique sur la face d'entrée du bouchon. Les vitesses moyennes à l'entrée et à la sortie sont déterminées par la simulation, ainsi que l'épaisseur du film de lubrification. La forme de la bulle est ainsi recalculée pas à pas au moyen d'un « maillage mobile » : les lignes de maillage proches de la bulle suivent la déformation de l'interface. Les résultats de cette étude, menée pour une large gamme de Ca , ont été confrontés à diverses données de la littérature (par exemple à la corrélation de Bretherton pour l'épaisseur du film). Giavedoni et Saita (1999) ont également modélisé l'écoulement à l'arrière de la bulle en utilisant le même type d'approche. Celle-ci est particulièrement intéressante pour décrire avec précision le raccordement des vitesses entre le bouchon et le film.

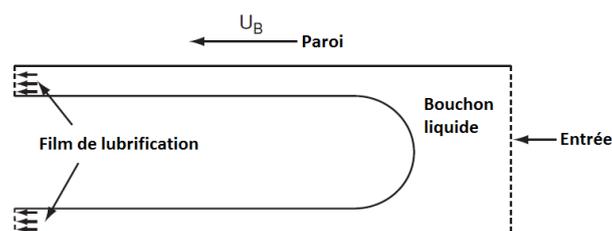


Figure II.27 - Ecoulement à l'avant d'une bulle semi-infinie dans un repère lié à la bulle (d'après Gupta et coll., 2010a).

D'autres chercheurs (Edvinsson et Irandoust, 1996 ; Kreutzer et coll., 2005c ; Giavedoni et Saita, 1997) ont résolu la forme de la bulle et le champ de vitesse du liquide seul en utilisant la méthode des éléments finis et une technique de « maillage mobile » au niveau de l'interface. Des conditions périodiques (à profil de vitesse ou gradient de pression fixé) (Edvinsson et Irandoust, 1996) ou un profil de vitesse développé (Kreutzer et coll., 2005c) ont été imposés aux frontières d'entrée et de sortie. Dans le dernier cas, un profil de type Hagen-Poiseuille a été choisi sur la base des résultats numériques de van Baten et Krishna (2004) qui montrent que ce dernier s'établit rapidement dans les bouchons de liquide. Kreutzer et coll. ont ainsi pu mettre en évidence l'effet du nombre de Reynolds et du nombre capillaire sur le gradient de pression dans la cellule unitaire, l'épaisseur du film de lubrification et la forme de la bulle.

II.2.3.2.2. Stratégie du repère fixe (ou lié au laboratoire)

D'autres études ont utilisé un « repère fixe » pour résoudre l'écoulement de Taylor en capillaire (Yang et coll., 2002 ; Qian et Lawal, 2006 ; Yu et coll., 2007 ; Lakehal et coll., 2008 ; Guo et Chen, 2009 ; Gupta et coll., 2009, 2010a). La résolution ne nécessite que la connaissance des vitesses superficielles des phases et permet de calculer la rétention locale de gaz et la vitesse de bulle (Gupta et coll., 2010a).

La simulation inclut la zone de mise en contact des phases (des jonctions en Y ou en T étant les plus couramment représentées) et la zone de développement de l'écoulement diphasique, tel que l'illustre la figure II.28. Cela implique un domaine de calcul de longueur relativement élevée par rapport au diamètre du canal. Par exemple, Asadolahi et coll. (2011) ont utilisé un domaine de longueur totale $100d_c$, et ont analysé les profils de vitesse après la 14^{ème} cellule unitaire ($z > 95d_c$). Lakehal et coll. (2008) ont montré que la distance nécessaire pour atteindre un écoulement de Taylor complètement développé est supérieure à $7d_c$ dans leur conditions de simulation ($d_c = 1$ mm, canal circulaire, système air/eau, $\varepsilon_G = 0,48$, $u_{GS} = 1,57$ m/s et $u_{LS} = 1,11$ m/s).

Par ailleurs, pour pouvoir capturer précisément les détails de l'écoulement, en particulier dans la zone du film de lubrification, les mailles doivent posséder une dimension caractéristique suffisamment faible, ce qui implique l'utilisation d'un grand nombre de mailles ou de mailles « allongées ». Ainsi, Gupta et coll. (2009) ont modélisé un train de bulles de Taylor dans un micro-canal horizontal de 0,5 mm de diamètre (d_c). Le domaine de calcul est 2D axisymétrique et sa longueur fixée à $10d_c$; les vitesses superficielles de gaz et du liquide sont fixées et la fraction de gaz (ε_G) a été prise égale à la valeur issue du rapport des débits (β_G). Les auteurs ont effectué une étude de sensibilité à la taille et à la forme des éléments de maillage et recommandent d'utiliser, dans la zone de lubrification (mais pas dans la zone de présence de l'interface), des mailles dont la largeur ne dépasse pas $d_c/200$ afin de représenter correctement le champ de vitesse dans le film liquide. Gupta et coll. (2009) ont également montré qu'un minimum de 5 mailles est nécessaire entre l'interface gaz-liquide et la paroi pour représenter correctement l'écoulement dans le film.

A noter que Qian et Lawal (2006) ont utilisé la méthode VOF pour modéliser la formation d'une bulle de Taylor dans un micro-canal alimenté par un raccord en « T », dans le cas de canaux à section ronde (simulations réalisées en 3D) ou à section rectangulaires (simulations réalisées en '2D plan'). Les auteurs ont étudié les effets de la configuration d'entrée, des débits de gaz et de liquide et des propriétés des fluides sur la longueur du bouchon formé. La longueur du domaine est égale à $60d$ (où d est ici la dimension caractéristique de la largeur du canal) et le maillage ne compte que 6600 éléments, ce qui est trop grossier pour arriver à capturer les détails de l'écoulement, comme le concluent eux-mêmes les auteurs. Malgré tout, les résultats issus de ces travaux sont en bon accord avec les données expérimentales de Kreutzer et coll. (2005c).

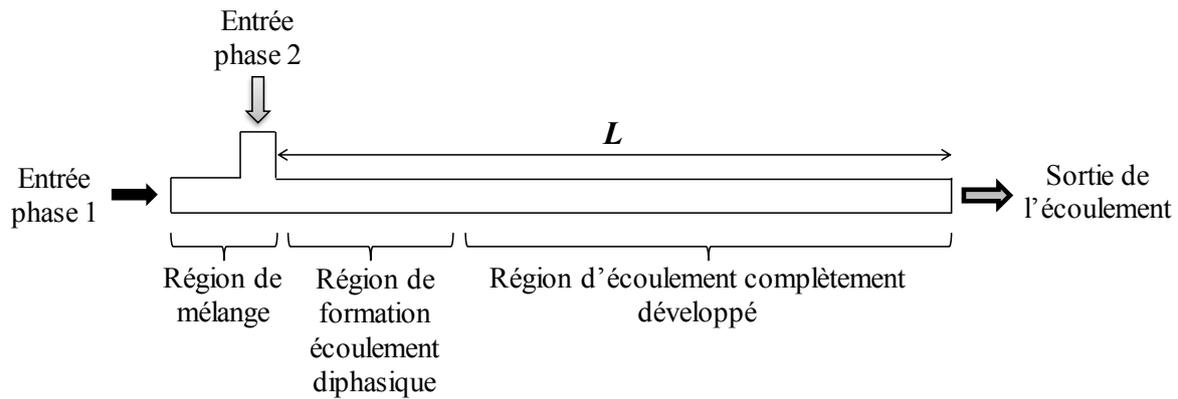


Figure II.28 - Domaine de calcul typique pour les simulations à repère fixe.

II.2.3.2.3. Conclusions

Cet état de l'art sur la simulation numérique de l'hydrodynamique en l'écoulement de Taylor montre que la stratégie du « repère mobile » comporte des simplifications intéressantes du point de vue de la lourdeur des simulations : domaine de calcul restreint à une cellule unitaire de par l'utilisation de conditions de périodicité en entrée/sortie, et résolution stationnaire. De plus, lorsque le nombre capillaire est assez faible ($Ca < 10^{-3}$), la bulle de Taylor peut être considérée comme non déformable et elle peut être représentée par une « forme simplifiée » décrite par deux calottes hémisphériques et un corps cylindrique (Bretherton, 1961). Par ailleurs, nombre de chercheurs (Giavedoni et Saita, 1999 ; Kreutzer et coll., 2005c ; van Baten et Krishna, 2004) ont supposé une pression de gaz uniforme dans la bulle et un glissement du liquide parfait à la surface de la bulle (justifié par la très faible viscosité du gaz par rapport à celle du liquide), réduisant la résolution à la seule phase liquide. Cependant, il convient de rappeler que les calculs utilisant un repère mobile sont de fait limités à des écoulements complètement développés.

En l'absence de ces hypothèses simplificatrices, les simulations en « repère fixe » nécessitent, elles, un maillage adapté à l'épaisseur du film de lubrification et à la reconstruction de l'interface gaz-liquide, impliquant une puissance de calcul élevée pour mener les simulations à bien. Cela peut vite devenir rédhibitoire lorsque, en plus de l'hydrodynamique, des phénomènes de transfert de chaleur et de transport d'espèces doivent être considérés. Le paragraphe suivant fait une synthèse des travaux numériques sur le transfert de matière en écoulement de Taylor (la plupart utilisant la stratégie du repère lié à la bulle).

II.2.3.3. Modélisation numérique du transfert de matière en écoulement de Taylor

En écoulement de Taylor, le transfert de matière dépend des phénomènes de transports – donc de la vitesse - dans les bouchons de liquide et au voisinage de l'interface gaz-liquide. Par contre le transfert d'une espèce gazeuse vers la phase liquide donne lieu à des concentrations faibles en gaz dissous, donc ne modifie quasiment pas les propriétés du fluide ; l'hydrodynamique n'est donc pas affectée en retour par le transfert de masse. Ceci permet une résolution séquentielle (hydrodynamique puis transport des espèces), faisant appel soit à la simulation numérique, soit à un développement mathématique simplifié.

Contrairement au cas de l'écoulement, la condition stricte de périodicité est plus difficilement

vérifiée pour les champs de concentration : on peut soit utiliser une approche stationnaire pseudo-périodique (c'est-à-dire une approche itérative où les concentrations en sortie d'une cellule donnée sont utilisées en entrée de la suivante), soit conserver l'approche périodique stricte mais en compensant le transfert de matière par un terme « puits » de masse, autorisant un état stationnaire, ou encore en effectuant un calcul instationnaire dans lequel le temps correspond au temps de passage de la cellule (rapport de la distance parcourue par la cellule dans le canal par sa vitesse de déplacement moyenne u_{TP}). C'est la dernière démarche qui a été adoptée dans la plupart des études traitant du transfert de matière, dont quelques exemples sont donnés ci-dessous.

Irandoost et Andersson (1989a) ont résolu à la fois le champ de vitesse, la forme de la bulle et le transfert de matière gaz-liquide pour un écoulement air-eau. Le domaine de calcul comporte 2 bouchons liquides et 2 bulles de longueurs égales ($L_S = L_B = 4$ mm) et le maillage comprend 120 mailles dans la direction axiale et 9 mailles dans la direction radiale (Figure II.29).

Pour résoudre les équations de Navier Stokes, les conditions aux limites suivantes sont utilisées : condition de non-glissement sur la paroi du canal, condition de symétrie au centre, profil de vitesse imposé dans le film liquide en entrée, pression fixée en sortie. Un bilan des forces (capillaires et de pression) à l'interface gaz-liquide a permis de retrouver la forme typique des bulles (en « balle de revolver »), mais l'épaisseur de film obtenue est plus mince (de 27%) que celle donnée par la corrélation empirique développée par ces mêmes auteurs (Irandoost et coll., 1989). Ils attribuent cet écart à un calcul imprécis de la vitesse au niveau de l'interface gaz-liquide. Cependant, une faible quantité de mailles dans la direction radiale pourrait aussi en être à l'origine.

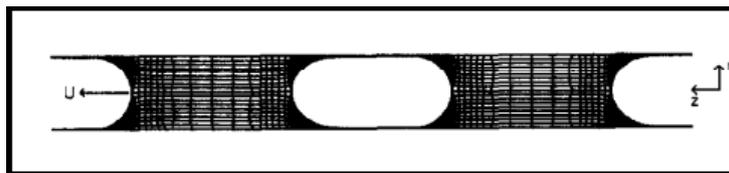


Figure II.29 - Domaine de calcul et maillage associé au calcul hydrodynamique de Irandoost et Andersson (1989a).

En ce qui concerne le transfert de matière, les auteurs ont effectué trois simulations différentes pour en évaluer les différentes contributions :

- (i) un calcul instationnaire de transfert gaz-liquide (absorption physique de l'oxygène dans l'eau),
- (ii) un calcul instationnaire de transfert liquide-solide (dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau),
- (iii) un calcul stationnaire du transfert d'un réactif gazeux vers la paroi où il est consommé instantanément.

Les courbes iso-concentration obtenues pour les simulations de transferts gaz-liquide et liquide-solide suivent les lignes de courant, mettant en évidence le rôle des recirculations dans les bouchons de liquide. Les dernières simulations en présence de réaction indiquent que le transfert s'effectue alors majoritairement à travers le film de lubrification.

Van Baten et Krishna (2004) ont réalisé une étude numérique du transfert gaz-liquide en prenant soin d'ajuster le temps de contact du film avec la bulle t_{cf} pour éviter sa saturation au cours de la résolution ; ce temps de contact est *a priori* évalué par L_f/U_B , mais van Baten et Krishna l'évaluent également par référence au temps de diffusion à travers le film : un temps de contact court (évitant la saturation du film) doit vérifier $Fo = D t_{cf}/\delta_f^2 < 0,1$. Connaissant le champ de vitesse liquide dans la cellule unitaire périodique, un calcul instationnaire est effectué pour le transport de matière d'un traceur gazeux, dont la concentration à $t = 0$ est supposée nulle dans le liquide. Une condition de

périodicité est appliquée pour la concentration de traceur ($c_{tr,entrée} = c_{tr,sortie}$) et la concentration du traceur est fixée à 1 à la surface de la bulle ($c_{tr}^* = 1$). A un instant donné, le coefficient de transfert est calculé comme suit :

$$[k_L a]_{abs} = \frac{\text{flux}}{(c_{tr}^* - c_{tr,mixcup})} \frac{\text{surface bulle}}{\text{Volume cellule unitaire}} \quad (\text{II.55})$$

$c_{tr,mixcup}$ représente la concentration moyenne « convectée » du traceur (*i.e.* pondérée par les valeurs des vitesses sur chaque maille i de la section de sortie du domaine) :

$$c_{tr,mixcup} = \frac{\sum_{\text{sortie}} vol_i u_i c_{tr,i}}{\sum_{\text{sortie}} vol_i u_i} \quad (\text{II.56})$$

et le terme « flux » est calculé à partir de la différence de concentration moyenne du traceur dans le liquide $c_{tr,moy}$ à 2 itérations successives, avec :

$$c_{tr,moy} = \frac{\sum_{\text{domaine}} vol_i c_{tr,i}}{\sum_{\text{domaine}} vol_i} \quad (\text{II.57})$$

Sur la base de leurs simulations, les auteurs ont étudié l'influence de paramètres tels que la vitesse de bulle, la longueur de la cellule unitaire, le coefficient de diffusion, et le diamètre de canal sur la valeur du coefficient $[k_L a]_{abs}$.

Pan et al. (2014) ont repris la stratégie de simulation de van Baten et Krishna (2004) pour évaluer l'influence de différents paramètres sur le coefficient de transfert gaz-liquide : vitesse de bulle ($0,1 \leq U_B \leq 0,6$ m/s), coefficient de diffusion ($1 \times 10^{-9} \leq D \leq 8 \times 10^{-9}$ m²/s), épaisseur du film de lubrification ($16 \leq \delta_f \leq 60 \mu\text{m}$), longueur de la cellule unitaire ($6 \leq L_{UC} \leq 14$ mm), longueur du film ($1 \leq L_f \leq 5$ mm) et diamètre du canal ($1 \leq d_c \leq 2,5$ mm). Cependant, à la différence de ces auteurs, ils ont imposé une différence de pression entre l'entrée et la sortie de la cellule périodique, sans toutefois expliciter son calcul. Leurs résultats numériques ont permis d'établir des corrélations donnant $[k_L a]_{abs}$ au temps initial du transfert et en régime quasi-stationnaire en fonction des paramètres opératoires (sous la forme d'une somme de contributions issues des calottes et du film), mais aussi au cours de l'absorption en fonction d'un temps adimensionnel $\theta (= tU_B/L_{UC})$. D'après les auteurs, ces corrélations permettent de retrouver la valeur du coefficient de transfert gaz-liquide avec moins de 8% d'erreur par rapport à la simulation numérique. Ce modèle est aussi validé par des mesures expérimentales d'absorption du CO₂ dans l'eau, réalisées dans les conditions suivantes : $d_c = 0,946$ mm, $0,15 \leq l_c \leq 0,6$ m et $0,2 \leq U_B \leq 0,65$ m/s. Pour ces mesures, il est constaté que les modèles de Berčić et Pintar (1997) et de van Baten et Krishna (2004) surestiment les valeurs de $[k_L a]_{abs}$, car ils ne traduisent pas l'évolution du coefficient de transfert de matière au cours du temps.

Shao et coll. (2010) et Liu et Wang (2011) ont également calculé par simulation numérique le coefficient de transfert de matière $[k_L a]_{abs}$ en écoulement de Taylor, et évalué l'influence de différents paramètres, tels que la longueur de bulle, la longueur de bouchon ou le diamètre de canal. Ces auteurs ont utilisé un repère mobile et une bulle non déformable de forme simplifiée. Shao et coll. (2010) se sont plus particulièrement intéressés à l'accélération du transfert par une réaction chimique homogène (absorption de CO₂ dans une solution de soude) et ils ont trouvé un facteur d'accélération compris entre 3 et 12, d'autant plus élevé que la vitesse de bulle, le diamètre de canal et la longueur de la cellule unitaire sont faibles et la bulle est longue.

La modélisation du transfert de matière en canaux cylindriques a aussi été abordée de façon purement analytique. Donaldson et coll. (2011) et Abiev (2013) ont proposé des modèles simplifiés du point de vue de la géométrie et/ou de l'hydrodynamique associée, résolus sans passer par la simulation CFD. Les premiers auteurs ont développé 4 modèles différents, en considérant ou non la présence d'un

film séparant le bouchon (de degré de mélange variable) de la paroi. Le second auteur a décrit de façon détaillée le transfert de matière dans les bouchons de liquide. Il a divisé radialement le bouchon en trois zones distinctes, chacune supposée de vitesse uniforme, et il a résolu l'équation de convection-diffusion en configuration bidimensionnelle et axisymétrique, pour obtenir le champ de concentration dans le liquide ; à noter que dans ce modèle le flux de transfert liquide-solide est expressément pris en compte. Donaldson et coll. (2011) recommandent de prendre en compte la résistance au transfert liquide-solide associée à la présence d'un film liquide entre le bouchon et la paroi : les auteurs ont ainsi amélioré l'accord entre les prédictions de leur modèle et les données (expérimentales ou numériques) issues de la littérature.

II.2.3.4. Intégration des approches locales, modèle global pour un réacteur monolithe triphasique (RMT)

Étant donné la diversité des phénomènes mis en jeu dans un RMT et la complexité de leur couplage, la modélisation de ce type de réacteur est une tâche difficile. Il est donc nécessaire d'établir une stratégie qui permette d'évaluer l'importance de ces différents phénomènes à partir d'une estimation fiable des paramètres associés. Dans la littérature, un tel type d'approche est rarement rencontré.

Plusieurs études ont d'abord cherché à évaluer la validité de corrélations développées en canal unique pour le cas d'un monolithe. Ainsi, Heiszwolf et coll. (2001b) ont évalué le coefficient de transfert gaz-liquide dans un monolithe opéré en écoulement air-eau. Par identification avec le modèle de Berčič et Pintar (1997) établi en capillaire, ils proposent :

$$k_{GL}a_{GL} = \left(\frac{D_{O_2}}{D_{CH_4}} \right)^{0,5} \frac{0,133u_{TP}^{1,2}}{L_S^{0,5}} \quad (II.58)$$

Les auteurs en ont déduit la longueur de la cellule unitaire, qu'ils ont évaluée par ailleurs par des mesures de conductimétrie réalisées au sein d'un des canaux. Ces auteurs concluent ainsi que le modèle de Berčič et Pintar (1997) peut être appliqué à l'évaluation du coefficient global de transfert de masse pour un monolithe non réactif et pour le système air-eau, dès que la longueur des bouchons est connue. On peut objecter que la mesure de cette dernière est difficile pour les monolithes non transparents et exige l'insertion de sondes potentiellement perturbantes dans un canal.

Kreutzer et coll. (2001) ont évalué le transfert d'un réactif gazeux dans des réacteurs monolithes de densités de canaux différentes (200, 400 et 600 cpsi). La réaction choisie est l'hydrogénation de l'alpha-méthylstyrène sur Pd/Al₂O₃. Le coefficient global de transfert de matière $[k_{LA}]_{ov}$, décrit dans l'équation II.12, fait apparaître 3 contributions : une contribution directe du gaz vers la paroi au travers du film de lubrification ($k_{GS}a_{GS}$), celle du gaz vers le bouchon de liquide ($k_{GL}a_{GL}$), et celle du bouchon vers la paroi ($k_{LS}a_{LS}$). L'équation (II.21), issue des travaux de Berčič et Pintar (1997), est utilisée pour $k_{GL}a_{GL}$. Les expressions de $k_{GS}a_{GS}$ et $k_{LS}a_{LS}$ sont issues du modèle du film, traduisant l'existence d'une mince zone stagnante de gradient de concentration au voisinage de la paroi (du fait de la réaction) :

$$k_{GS}a_{GS} = \frac{D}{\delta_{f-b}} \frac{4(1 - \varepsilon_L)}{d_c} \quad (II.59)$$

$$k_{LS}a_{LS} = \frac{D}{\delta_{f-s}} \frac{4\varepsilon_L}{d_c} \quad (II.60)$$

L'épaisseur du film entre le bouchon et la paroi (δ_{f-s}) est voisine de celle du film de

lubrification entre la bulle et la paroi ($\delta_{f,b}$), comme montré par Edvinsson (1994). Ce modèle de $[k_L a]_{ov}$ représente assez bien les vitesses apparentes mesurées dans le réacteur monolithe lorsque la température est suffisamment élevée pour que la réaction soit limitée par les transferts externes. Cependant, pour les monolithes de 400 et 600 cpsi le modèle proposé surestime largement la valeur de $[k_L a]_{ov}$; les auteurs pensent que dans ces conditions expérimentales la réaction n'est pas limitée par les transferts externes.

Les écarts observés peuvent aussi s'expliquer par les incertitudes sur les épaisseurs de film ($\delta_{f,b}$ et $\delta_{f,s}$), qui sont difficiles à estimer, par la mesure de la longueur des bouchons, qui a été effectuée dans des conditions différentes de celles de réaction, ou encore par une imprécision sur la valeur de la rétention liquide utilisée dans le modèle.

Un exemple de modélisation complète d'un RMT est donné par Haakana et coll. (2004) pour l'oxydation du D-lactose en acide D-lactibionique. Ces auteurs ont proposé une stratégie basée sur une étude séparée des phénomènes clés, telle qu'illustrée sur la figure II.30. Ils ont commencé par une étude de la cinétique intrinsèque de réaction sur le catalyseur en poudre. L'hydrodynamique globale du réacteur monolithe et le transfert de matière gaz-liquide ont également été étudiés séparément. La distribution des fluides et les caractéristiques du régime d'écoulement dans les canaux ont été déterminées en « maquette froide » par analyse d'images prises grâce au découpage d'une fine tranche de monolithe, ce qui a permis d'établir des corrélations pour estimer la taille moyenne du bouchon de liquide et l'aire interfaciale gaz-liquide en fonction des vitesses superficielles de gaz et du liquide. Le transfert de masse gaz-liquide dépendant fortement de la configuration de l'équipement utilisée, les auteurs ont évalué le coefficient $[k_L a]_{abs}$ directement dans le réacteur d'étude, par désorption, à l'aide d'azote et d'oxygène dissous. Ils ont ainsi établi une corrélation empirique pour $[k_L a]_{abs}$ en fonction des vitesses superficielles moyennes des fluides. Le modèle final utilise donc les différentes corrélations établies par les auteurs, ainsi que celles de Heiszwolf et coll. (2001b) et de Kreuzer et coll. (2001) pour la perte de charge et le transfert de matière liquide-solide, respectivement.

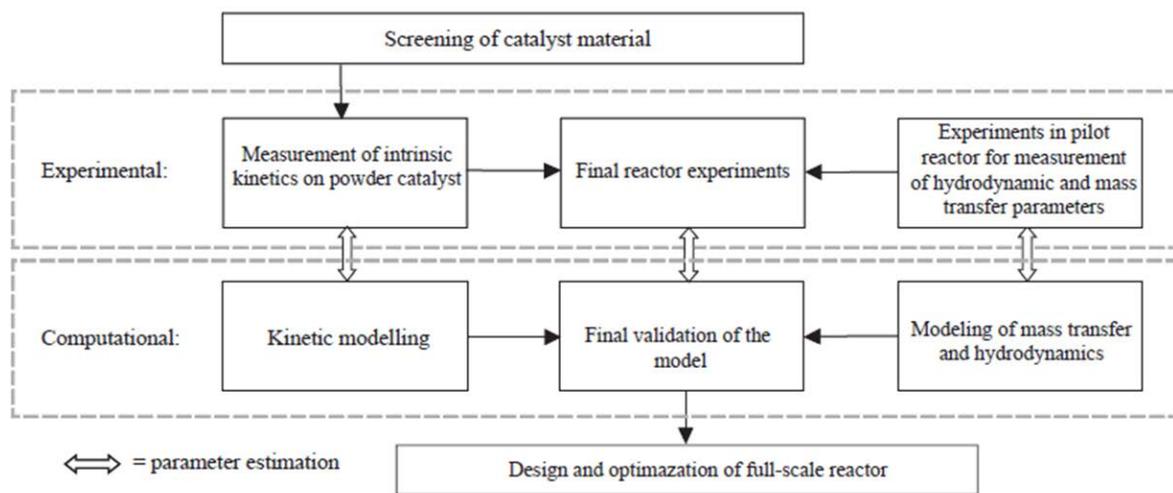


Figure II.30 - Stratégie pour la modélisation complète des phénomènes en jeu dans un réacteur monolithe, selon Haakana et coll. (2004).

La figure II.31 compare les prédictions de ce modèle aux mesures de concentration obtenues lors des tests en réaction sur le pilote à recirculation. Malgré la complexité du système, le modèle arrive à reproduire assez fidèlement l'évolution expérimentale de la concentration mesurée au cours du temps. Les écarts observés s'expliquent par l'existence d'une interaction forte entre les différents phénomènes évalués séparément. Par exemple, les mesures de transfert gaz-liquide ont été réalisées en l'absence de réaction, conduisant probablement à une sous-estimation du coefficient de transfert du

fait d'une contribution moindre du film de lubrification (rapidement saturé).

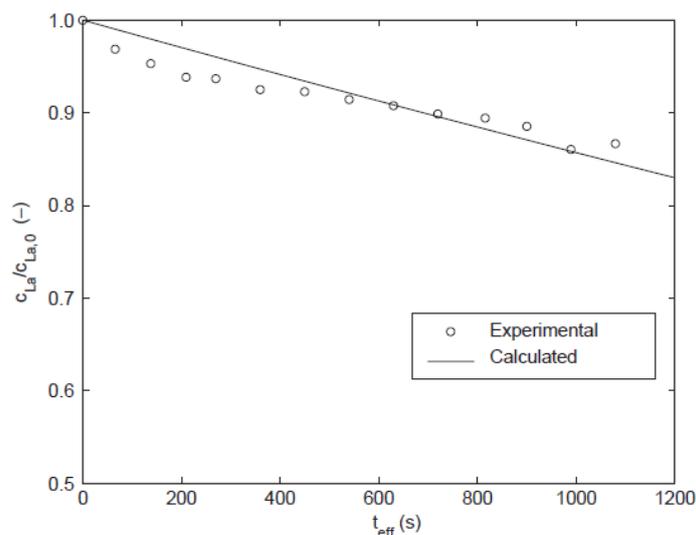


Figure II.31 - Comparaison entre la concentration de lactose expérimentale et calculée dans le RMT à $u_{LS} = 0,12$ m/s, $u_{GS} = 0,07$ m/s, 333 K et 1 bar (Haakana et coll., 2004)

Kreutzer (2003) et Iliuta et Iliuta (2012) ont aussi réalisé une modélisation de type « génie chimique » d'un réacteur monolithe en utilisant différentes corrélations, issues d'expériences dédiées ou de la littérature, pour décrire les phénomènes. Kreutzer (2003) a ainsi appliqué un modèle de type piston-dispersion à l'hydrogénation du 2,4-dinitrotoluène en 2,4-toluène diamine. De façon analogue à la démarche de Haakana et coll. (2004), il a obtenu les paramètres clés de ce modèle dans une maquette froide de monolithe, notamment le coefficient de dispersion axiale (traduisant la maldistribution des fluides dans les canaux) et le coefficient de transfert gaz-liquide par absorption d'oxygène. Des tendances similaires à celles rapportées par Machado et coll. (1999) dans leur brevet traitant de la même réaction ont pu être retrouvées par le modèle (concernant l'effet de la pression opératoire sur le rendement, par exemple).

II.3. Synthèse

A travers l'analyse des informations disponibles dans la littérature, il apparaît tout d'abord que les réacteurs monolithes sont peu appliqués, dans l'industrie, au cas des réactions catalytiques mettant en jeu un réactif gazeux et un réactif liquide. En revanche plusieurs travaux de recherche se sont attachés à comparer les performances des réacteurs monolithes avec les réacteurs catalytiques triphasiques traditionnels, le plus souvent sur la base d'expériences menées en pilotes de laboratoire. Ces comparaisons plaident nettement en faveur des réacteurs monolithes, en termes de productivité, de taux de conversion ou de sélectivité. Ces bons résultats sont argumentés, par les auteurs des travaux, sur la base des divers points forts des monolithes vis-à-vis des réacteurs à lit fixe (longueur de diffusion plus faible dans le matériau catalytique, résistance externe aux transferts faible en écoulement de Taylor) et des réacteurs à catalyseur en suspension (hydrodynamique proche de celle d'un écoulement « piston »). Les comparaisons sont cependant parfois délicates à interpréter, car les caractéristiques des catalyseurs utilisés pour comparer le fonctionnement d'un lit fixe avec celui d'un monolithe sont rarement strictement identiques.

Les études expérimentales ou théoriques consacrées à l'hydrodynamique et au transfert de masse en écoulement de Taylor ont généralement été développées pour des capillaires uniques ; peu de travaux ont été trouvés concernant l'étude des réacteurs monolithes dans leur globalité.

Dans les travaux dédiés à un capillaire, les modèles relatifs aux différents mécanismes de transfert sont controversés. Les conditions expérimentales ou les paramètres numériques choisis pour les différents travaux diffèrent, et sont donc responsables d'une certaine variabilité pour les coefficients de transfert déduits, ainsi que le montrent clairement certains articles récents (Haase et coll., 2016 ; Butler et coll., 2016). Il faut également noter que la désignation des coefficients de transfert gaz-liquide et liquide-solide, globaux ou définis par zones, diffèrent selon les auteurs, rendant parfois incertaine l'applicabilité des corrélations. Enfin, certains facteurs, ayant une influence avérée sur les performances de transfert entre phases, et nécessaires dans les prédictions, sont encore difficiles à estimer ; il s'agit en particulier de l'échange de matière entre les bouchons et les couches quasi-stagnantes au voisinage de la paroi, des longueurs de bulle et de bouchon (ou de la rétention des phases dans la cellule unitaire), de la valeur de l'aire interfaciale offerte au transfert (variable selon la forme de la bulle).

Ainsi les questions cruciales pour la modélisation du transfert de masse en écoulement de Taylor, telles que soulevées par l'analyse de la bibliographie, sont les suivantes :

- La contribution des films au transfert de masse global, dans le cas de films non saturés, est-elle toujours prépondérante devant celles des calottes des bulles ? Quelles sont les restrictions à cette règle ? Les deux calottes contribuent-elles au transfert de manière équivalente ?
- Comment opère l'échange de masse entre la zone de lubrification et les bouchons de liquide, et quel est le poids de cet échange dans l'efficacité globale du transfert de masse ? En quoi ces échanges locaux éloignent-ils l'écoulement du caractère « piston » ?
- Quel est l'impact de la simplification de la forme de bulle sur le champ de vitesse et sur l'aire interfaciale dans le canal ?
- Quelle est l'influence de la longueur de la cellule unitaire, ou autrement dit des conditions d'injection des phases, sur l'efficacité du transfert gaz-liquide ?
- Quelle est l'erreur induite par le fait de ne résoudre que les équations associées à la phase liquide, et quelle est la condition de frontière à adopter à l'interface, dans ce cas ?
- Quelles sont les corrélations prédictives pertinentes à utiliser pour le transfert gaz-liquide, et quelles sont leurs limitations ?

Dans le chapitre suivant, on abordera d'abord ces questions à travers un cas d'étude bien référencé dans la littérature, qu'on investiguera en faisant varier les paramètres d'influence pour le transfert de masse. Les résultats induits et la réponse aux questions soulevées doivent permettre de valider une méthodologie claire et fiable pour la modélisation des phénomènes prenant place dans les canaux catalytiques d'un réacteur monolithe.

En associant à cet outil de simulation la connaissance de la distribution des fluides vers les divers canaux du réacteur, chaque canal pourra être modélisé, et la conversion globale en sortie d'appareil pourra être calculée. L'étude numérique de l'écoulement de Taylor en milli-canal et des phénomènes de transfert et de réaction associés constitue donc un grand pas vers un outil de modélisation du réacteur monolithe entier.

Chapitre III.

MODÉLISATION DES PHÉNOMÈNES COUPLÉS AU SEIN D'UN ÉCOULEMENT DE TAYLOR DANS UN CANAL MILLIMÉTRIQUE

SOMMAIRE

<u>CHAPITRE III. MODÉLISATION DES PHÉNOMÈNES COUPLÉS AU SEIN D'UN ÉCOULEMENT DE TAYLOR DANS UN CANAL MILLIMÉTRIQUE</u>	69
<u>III. 1. OBJECTIFS DU CHAPITRE ET CAS D'ETUDE</u>	71
<u>III.2. DEMARCHE GENERALE DE RESOLUTION ADOPTEE DANS L'ETUDE</u>	72
<i>III.2.1. Environnement général de calcul, plateforme logicielle</i>	72
<i>III.2.2. Approche numérique utilisée pour cette étude</i>	73
III.2.2.1 Approche générale.....	73
III.2.2.2 Ecoulement diphasique confiné en milli-canal.....	74
<i>III.2.3. Choix pour la modélisation de l'écoulement de Taylor</i>	75
III.2.3.1. Bulle de forme simplifiée	76
III.2.3.2. Bulle déformable	76
<u>III.3. SIMULATION NUMERIQUE DE L'HYDRODYNAMIQUE POUR LE CAS D'ETUDE</u>	78
<i>III.3.1. Modèle mathématique utilisé</i>	78
III.3.1.1. Cas monophasique : bulle de forme simplifiée	78
<i>III.3.1.1.1. Equations résolues</i>	78
<i>III.3.1.1.2. Conditions aux limites</i>	78
III.3.1.2. Cas diphasique : bulle déformable	79
<i>III.3.2. Géométrie, maillage et sensibilité au maillage</i>	80
III.3.2.1. Cas monophasique et bulle de forme simple.....	80
III.3.2.2. Cas diphasique : bulle déformable	83
III.3.2.3. Cas monophasique avec bulle de forme réaliste.....	85
<i>III.3.3. Résultats obtenus pour la description de l'écoulement</i>	86
III.3.3.1. Hydrodynamique de la phase liquide pour la bulle de forme simple	87
III.3.3.2. Influence de la forme de bulle sur l'hydrodynamique dans la cellule unitaire.....	91
<u>III. 4. SIMULATION NUMERIQUE DU TRANSFERT D'OXYGENE DANS L'EAU (AVEC CONSOMMATION DU GAZ DISSOUS EN PAROI)</u>	96
<i>III.4.1. Modèle mathématique utilisé</i>	96
III.4.1.1. Equations résolues.....	96
III.4.1.2. Conditions aux limites.....	97
III.4.1.3. Choix de calcul pour le coefficient volumétrique de transfert de matière.....	97

<u>III. 4.2. Géométrie, maillage et sensibilité au maillage</u>	99
<u>III.4.2.1. Cas de la bulle de forme simplifiée</u>	99
<u>III.4.2.2. Cas de la bulle de forme réaliste et importée dans le domaine de calcul</u>	100
<u>III.4.3. Résultats concernant le transfert de masse (avec réaction en paroi)</u>	101
<u>III.4.3.1. Champs de concentration en oxygène dissous</u>	102
<u>III.4.3.2. Caractéristiques du transfert de masse dans le cas de référence considéré</u>	104
<u>III.4.3.3. Influence de la valeur de différence de pression imposée sur le domaine de calcul</u>	104
<u>III.4.3.4. Contributions au transfert de masse des différentes zones de l'interface</u>	104
<u>III.4.3.6. Influence de la vitesse de réaction en paroi</u>	106
<u>III.4.3.7. Influence de la forme de la bulle sur le transfert de masse</u>	107
<u>III.4.3.8. Confrontation avec les corrélations disponibles dans la littérature</u>	110
<u>III.5. CONCLUSION</u>	114

III. 1. Objectifs du chapitre et cas d'étude

L'objectif de ce chapitre est la mise en place d'une stratégie robuste pour la simulation numérique de l'écoulement de Taylor au sein d'un canal réactif appartenant à un réacteur monolithe. Cette problématique faisant appel à des échelles diverses, allant de celle des bulles et des bouchons de liquide vers celle du réacteur dans son intégralité, l'outil de CFD COMSOL Multiphysics® a été naturellement envisagé, car il est particulièrement bien adapté aux problèmes présentant des couplages entre physiques de natures différentes et entre échelles distinctes. Les versions logicielles utilisées dans ce travail sont COMSOL Multiphysics® 5.1 et 5.2.

L'objectif central est donc ici de pouvoir atteindre, grâce à ces simulations, une estimation fiable du coefficient d'échange de masse entre phases dans le canal, et du taux de conversion en sortie de canal pour la réaction catalytique envisagée.

Outre cet objectif central, cette étude doit également permettre une meilleure compréhension des phénomènes couplés dans l'écoulement de Taylor à l'échelle des inclusions (bulles et bouchons), et l'identification des résistances majeures au transfert de masse. Les modèles disponibles dans la littérature pourront être confrontés à ces données, et discriminés. Cette étude s'attachera également à répondre aux questions soulevées par l'analyse de la bibliographie sur la modélisation des écoulements de Taylor et du transfert de masse associé.

Pour mettre l'étude en place, un cas de référence est choisi (détaillé dans le tableau III.1). Il s'agit d'un des cas d'étude décrits dans l'article de van Baten et Krishna (2004), article qui est souvent cité dans les travaux numériques dédiés aux écoulements de Taylor. Il s'agit d'un écoulement ascendant, incompressible, laminaire ($Re_L = 840$), et isotherme. Les fluides considérés sont l'air et l'eau aux conditions ambiantes, avec transfert de l'oxygène des bulles vers l'eau. La solubilité de l'oxygène dans l'eau étant faible, le transfert de masse entre les phases induit des changements négligeables de leurs propriétés ; les phénomènes liés à l'écoulement et au transfert sont donc découplés et peuvent être résolus l'un après l'autre. La géométrie utilisée par van Baten et Krishna est celle représentée en figure III.1. Comme le nombre capillaire associé à l'écoulement est modéré ($Ca = 3,85 \times 10^{-3}$ pour le cas choisi), les bulles ont été modélisées par les auteurs comme ayant une forme simple constituée d'un corps cylindrique et de 2 extrémités hémisphériques.

Tableau III.1 - Description du cas d'étude de van Baten et Krishna (2004), servant de référence pour les présents travaux.

d_c	L_{UC}	ε_G	L_f	δ_f	U_B	ρ_L	μ_L	Kc	c^*	D	u_{TP}	Q_L
mm	mm	-	mm	μm	m/s	kg/m^3	$\text{Pa}\cdot\text{s}$	m/s	mol/m^3	m^2/s	m/s	mL/s
3	40,0	0,17	5,32	48	0,3	998,2	0,001	$6 \cdot 10^{-5}$	1,3	$1 \cdot 10^{-9}$	0,28	1,62

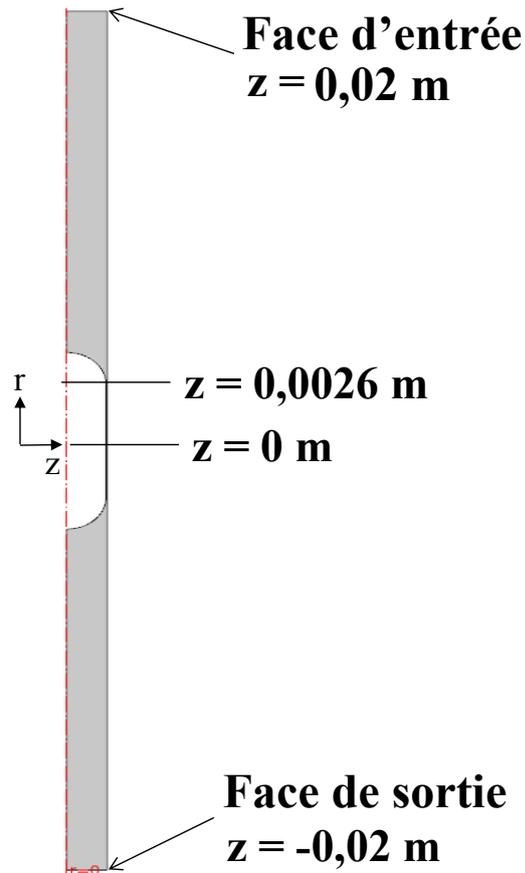


Figure III.1 - Domaine de calcul du cas d'étude de van Baten et Krishna (2004), servant de référence pour les présents travaux.

On vérifie que la valeur de u_{TP} obtenue numériquement par les auteurs est en bon accord avec la corrélation de Bretherton (1961) (équation (II.10), section II.2.1.5).

III.2. Démarche générale de résolution adoptée dans l'étude

III.2.1. Environnement général de calcul, plateforme logicielle

La plateforme logicielle COMSOL Multiphysics® permet de résoudre des systèmes d'équations différentielles partielles (EDP) au moyen de la méthode des éléments finis. Elle offre plus de 30 modules spécifiques adaptés à des problématiques physiques différentes (génie électrique, mécanique, fluide, chimique...), qui peuvent être couplés. Pour la plupart des problèmes physiques abordés par COMSOL Multiphysics®, la modélisation mathématique est basée sur les éléments finis de Lagrange (ou éléments finis nodaux isoparamétriques). Pour les cas relevant de la mécanique des fluides, le logiciel utilise également des éléments spécialisés et des schémas de stabilisation numérique.

On rappelle que la méthode des éléments finis consiste à rechercher une solution approchée de l'équation différentielle considérée sous la forme, pour la variable à résoudre, d'un champ défini par morceaux sur des sous-domaines Ω_i du domaine global Ω . Les sous-domaines ne doivent pas s'interpoler et leur juxtaposition doit reconstituer le domaine total à traiter. Les champs définis sur chaque sous-domaine sont des champs choisis parmi une famille arbitraire de champs (généralement polynômiaux, par exemple les polynômes de Lagrange d'ordre n , notés P_n). Le champ dans chaque sous-domaine Ω_i est déterminé par un nombre fini de valeurs du champ (ou de valeurs de ses dérivées)

en des points choisis arbitrairement dans le sous domaine, et appelés « nœuds ». Le champ local est une interpolation entre les valeurs aux nœuds et le sous-domaine muni de son interpolation est appelé « élément ».

Chercher une solution par éléments finis consiste ainsi à déterminer quel champ local on peut attribuer à chaque sous-domaine pour que le champ global obtenu par juxtaposition de ces champs locaux soit proche de la solution physique du problème (phase d'assemblage). La résolution de l'EDP se transforme alors en celle d'un problème discret équivalent, consistant en un système d'équations algébriques, pour définir la solution approchée sur le domaine. Après linéarisation éventuelle, cela équivaut à rechercher le vecteur-solution d'un problème matriciel.

La définition des équations à résoudre est faite à travers une interface dédiée à la physique du cas considéré. Plusieurs modèles d'EDP facilitent la modélisation des systèmes d'équations linéaires du second ordre ou d'équations non-linéaires. La définition d'équations auxiliaires permet également de modéliser des équations différentielles d'un ordre plus élevé, et des modules complémentaires permettent d'effectuer des analyses personnalisées, ou de type couplage fort, si besoin. Grâce à cette fonctionnalité, l'écriture de sous-programmes n'est que rarement nécessaire pour personnaliser les équations, les propriétés des matériaux, les conditions aux limites ou les termes source. COMSOL Multiphysics® offre également un ensemble de modèles pour les EDP classiques : équation de Laplace, équation de Poisson, équation d'onde, équation de Helmholtz, équation de la chaleur et équation de type convection-diffusion.

L'approche multiphysique de COMSOL Multiphysics® consiste à discrétiser en petits éléments géométriques (« mailles ») le domaine sur lequel s'inscrit le phénomène ; cette opération se fait à travers une interface spécifique, dédiée au dessin de la géométrie et à son maillage. La forme de la géométrie des mailles (en 3D : tétraédrique, prismatique, hexaédrique, pyramidale ; en 2D : quadrangulaire ou triangulaire) est liée aux éléments finis à l'aide des « fonctions de forme des éléments finis » : chaque forme géométrique utilise des fonctions de forme du premier, du deuxième ou du troisième ordre, et dans certains cas d'ordre supérieur, pour assurer la correspondance avec, respectivement, les éléments finis linéaires, quadratiques ou cubiques traditionnels. Différents types d'éléments finis sont disponibles et, pour les physiques couplées, les éléments sont générés automatiquement par le logiciel lors de la résolution.

Le logiciel exécute un calcul sur la base d'un contrôle des erreurs et, le cas échéant, avec un maillage adaptatif, à l'aide de différents solveurs numériques : solveurs directs ou itératifs de matrice creuse, méthodes multi-grilles algébriques et géométriques, et une grande variété de pré-conditionneurs. La configuration par défaut du solveur dépend des couplages physiques. L'utilisateur peut consulter cette configuration et définir manuellement les réglages de base.

COMSOL Multiphysics® intègre l'ensemble des outils nécessaires à la réalisation d'une simulation : le pré-traitement, la résolution et le post-traitement.

III.2.2. Approche numérique utilisée pour cette étude.

III.2.2.1 Approche générale

Le module « CFD » (de l'anglais *Computational Fluid Dynamics*) de COMSOL Multiphysics® fonctionne à l'aide d'interfaces physiques qui permettent de modéliser la plupart des écoulements, par exemple compressibles et incompressibles, isothermes et non-isothermes, newtoniens et non-newtoniens, monophasiques et diphasiques, en milieu libre ou poreux, le tout dans les régimes d'écoulement laminaire ou turbulent. Cet outil de simulation pour la mécanique des fluides peut être utilisé en association avec d'autres modules de la suite de produits COMSOL Multiphysics® dans le cadre de simulations multi-physiques où l'écoulement des fluides intervient.

L'interface graphique du module « CFD » donne accès à chacune des étapes-clés du processus de simulation, et en particulier :

- sélection de la description appropriée de l'écoulement, par exemple monophasique ou diphasique, laminaire ou turbulent ;
- création ou import de la géométrie du modèle ;
- définition des propriétés du fluide ;
- ajout des termes source et de diffusivité, ou modification des équations sous-jacentes du modèle de fluide (le cas échéant) ;
- sélection des éléments de maillage, contrôle global et local de la densité du maillage ;
- sélection et (si besoin) réglage des solveurs.

Dans la présente étude, les équations à résoudre, telles que définies à travers les interfaces du logiciel, sont : équation de conservation de la masse (dite équation de continuité), équations de conservation de la quantité de mouvement, et équations de conservation de variables scalaires ; toutes ces équations sont écrites pour le régime laminaire, en coordonnées cylindriques pour une configuration en 2D axisymétrique. L'interface du logiciel formule alors une forme stabilisée de ces équations, que COMSOL Multiphysics® peut utiliser afin de créer une discrétisation, par éléments finis pour l'espace, et par différences finies (selon un schéma de Gear) pour les dérivées temporelles dans le cadre de problèmes transitoires.

L'interface physique accueille ensuite la description des conditions aux limites. Celles-ci peuvent être de types très divers dans le logiciel ; dans le cas présent il s'agit de conditions aux limites de symétrie, de glissement ou de non-glissement, de la condition de paroi en mouvement, et, pour le transport des espèces, de conditions de Dirichlet (concentration imposée) ou de Neumann (flux imposé). Pour les entrées et les sorties du domaine de calcul, on configure selon les cas un profil imposé de vitesse, ou une condition aux limites de type périodique qui lie l'écoulement de sortie à celui de l'entrée.

Le module CFD fait alors appel à l'un des solveurs linéaires, non linéaires, paramétriques et temporels disponibles dans COMSOL Multiphysics®. Il s'agit notamment ici de solveurs directs (basés sur une factorisation matricielle) permettant de résoudre des modèles 2D qui convergent relativement facilement, et de solveurs itératifs conçus pour les modèles plus gourmands en ressource mémoire ou plus complexes. Dans ce travail, les calculs ont fait appel au solveur direct PARDISO. Le module CFD utilise aussi des éléments de différents ordres au sein de la même simulation; il peut appliquer des éléments d'ordre inférieur pour résoudre une variable, la pression notamment, et des éléments d'ordre supérieur pour résoudre les autres variables.

III.2.2.2 Ecoulement diphasique confiné en milli-canal

Les écoulements en micro- ou milli-canaux mettent en jeu des domaines de calcul de petite taille et abritent des phénomènes correspondant à des échelles inférieures à celles des écoulements macroscopiques. Par ailleurs, leur dynamique est plus rapide.

Le module *Microfluidics*® de COMSOL Multiphysics® est souvent appliqué dans le cas de ces écoulements, qu'ils soient monophasiques, diphasiques ou mis en œuvre en milieu poreux, car ses fonctionnalités générales sont particulièrement bien adaptées à la simulation de phénomènes prenant place à l'échelle d'interfaces ou de structures de très petite taille intervenant dans les dispositifs micro- ou milli-fluidiques.

Dans ces systèmes, le rapport entre surface et volume est très élevé. Comme l'échelle de longueur de l'écoulement est réduite, les propriétés qui dépendent de la surface du système deviennent alors comparativement plus importantes que celles qui sont liées au volume de l'écoulement. Ceci est particulièrement vrai en écoulement de Taylor, qui comporte des zones de lubrification, et où les forces visqueuses, produites par le cisaillement entre des surfaces se mouvant à des vitesses différentes, prennent le dessus sur les forces d'inertie. Le nombre de Reynolds, qui caractérise le

rapport de ces deux forces, est donc ici de valeur réduite, d'où un régime habituellement laminaire dans les cas traités par le module. Le transport transverse de masse dans les zones de lubrification, essentiellement diffusif, est généralement faible devant le transport convectif dans ces applications, donnant lieu à une couche de gradient massique très mince devant la zone de gradient de vitesse. Ceci a des répercussions sur la représentation du transport des espèces dans les systèmes micro- et millifluidiques. Une discrétisation très fine est alors nécessaire pour les zones du domaine comportant des couches de diffusion massique ou dynamique au voisinage d'une frontière, pour que ces couches puissent être capturées correctement lors du calcul. Diverses techniques spécifiques sont en outre disponibles pour optimiser la modélisation du transport d'espèces dans les dispositifs de petite taille. Le module *Microfluidics*® est spécifiquement conçu pour gérer la quantité de mouvement, le transport de masse et, le cas échéant, le transfert de chaleur, avec les considérations particulières en matière d'écoulement à micro-échelle.

Pour les écoulements diphasiques où les rétentions des deux phases sont peu contrastées, comme dans le cas de l'écoulement de Taylor, la localisation de l'interface est décrite pour que la modélisation représente correctement la structure et la dynamique de l'écoulement. Comme dit dans le chapitre II, des « méthodes numériques de capture d'interface » (MCI) peuvent alors être mises en œuvre. Cependant, le module *Microfluidics*® propose la méthode spécifique dite de « maillage mobile » : elle résout les équations décrivant l'écoulement dans un maillage qui se déforme avec les interfaces contenues dans le domaine de calcul, en association avec des conditions aux limites décrivant rigoureusement les phénomènes à ces interfaces. Dans le cas général du module *Microfluidics*® (option « Fluid-Fluid Interface »), deux systèmes d'équations de Navier-Stokes sont résolus (un pour chaque fluide présent dans le domaine de calcul) ; l'écriture de deux conditions à l'interface est donc nécessaire pour coupler les deux domaines. Ces équations seront détaillées plus loin. Pour cette approche, le module *Microfluidics*® inclut la description des forces de tension de surface, des forces capillaires, et éventuellement des effets Marangoni. Les équations spécifiques aux problèmes décrits avec un « maillage mobile » sont résolues pour la déformation du maillage au moyen de l'approche *Arbitrary Lagrangian-Eulerian* (ALE) (Donea et coll., 2004)

III.2.3. Choix pour la modélisation de l'écoulement de Taylor

Comme vu dans le chapitre précédent, la démarche la plus souvent adoptée en CFD pour les écoulements de Taylor, et permettant la réduction du domaine de calcul et des temps de simulation, est celle de la cellule unitaire unique considérée dans un repère lié à la bulle. C'est la démarche qui a été adoptée dans ce travail.

Le domaine de calcul comporte donc une bulle entière, séparée de la paroi par un film liquide et encadrée de deux demi-bouchons de liquide. Les canaux envisagés dans ce travail étant de section circulaire, la cellule unitaire est représentée en géométrie 2D axisymétrique (Figure II.24 du §II.2.3.2.1). On utilise un repère lié à la bulle : en conséquence, la paroi du domaine se déplace à une vitesse constante égale à $-U_B$. Une condition de périodicité est explicitée pour les frontières d'entrée et de sortie (cf. Figure III.1) du domaine : sur ces deux frontières, les vitesses sont considérées égales point par point ; pour la pression, un décalage fixe peut être imposé entre les deux frontières ; pour les concentrations enfin, l'égalité sur les deux frontières est supposée dans cette étude, ce qui est acceptable *a priori* tant qu'il n'y a pas d'accumulation significative d'espèce dans le domaine (la pertinence de ce point sera discutée plus loin). Comme dit précédemment, cette approche consiste à considérer cette cellule unitaire comme représentative de la majorité des autres cellules du canal ; elle est donc supposée se trouver loin des zones d'entrée et de sortie du canal.

Les calculs sont menés en mode stationnaire pour la description de l'écoulement. Une fois les champs de vitesse et de pression obtenus, la résolution des équations de transport des espèces est lancée, en utilisant les champs hydrodynamiques obtenus ; ces calculs sont en général effectués en mode instationnaire. Dans le cas particulier de la recherche d'un équilibre entre le flux de masse

transféré à l'interface de la bulle et le flux de masse consommé en paroi, la résolution des équations de transport des espèces est menée en mode stationnaire.

L'influence de la forme de la bulle sur l'hydrodynamique de la phase liquide est investiguée grâce à deux stratégies distinctes, qui sont décrites ci-après.

III.2.3.1. Bulle de forme simplifiée

Comme dit plus haut, lorsque le nombre capillaire associé à l'écoulement est faible (typiquement, $Ca < 0,001$), les bulles ont une forme simple (voir §II.2.1.5) qui peut être représentée par un corps cylindrique de rayon R_B , associé à deux hémisphères de même rayon. C'est la stratégie qui a été retenue par van Baten et Krishna (2004). Dans ce cas, l'épaisseur du film de lubrification a été estimée par la corrélation d'Aussilous et Quéré (2000) (équation II.11). De même, dans ce cas, si le taux de gaz (ou le volume de la bulle) dans la cellule unitaire, ε_G , est connu, la valeur de la vitesse superficielle de gaz permet de calculer la valeur de la vitesse qu'aurait la bulle dans le repère du laboratoire, et ainsi de renseigner la vitesse de la paroi défilante pour les simulations. De plus, une bulle immobile non-déformable n'a d'autre influence sur l'écoulement que de par l'obstacle qu'elle constitue pour la phase liquide, et le frottement qu'elle induit à son interface. Vu la très faible viscosité des gaz, celui-ci est le plus souvent négligeable : on peut considérer qu'il y a glissement parfait à l'interface.

Pour le transfert de masse, la phase gaz est supposée à l'équilibre thermodynamique avec le liquide à la température de réaction. On considère ici les bulles constituées de gaz pur et le liquide de tension de vapeur négligeable. Pour ces aspects on verra plus précisément au chapitre V, dans le cas de l'hydrogénation de l'alpha-pinène, que, pour les taux de conversion modérés qui seront considérés, on néglige l'effet de la composition du gaz, et plus précisément des variations de composition du liquide sur la pression partielle en réactif gazeux de la phase gaz. Aucune évolution de la composition des bulles n'est donc à attendre; une condition fixant la valeur de la concentration en gaz dissous à l'interface est suffisante pour décrire le problème physique d'intérêt. Ainsi, pour les études avec forme de bulle simplifiée, les équations de continuité, de conservation de la quantité de mouvement et de transport des espèces ne sont résolues que pour la phase liquide, et la bulle ne fait pas partie du domaine de calcul.

III.2.3.2. Bulle déformable

Les nombres capillaires rencontrés dans les réacteurs monolithes qui nous intéressent sont modérés du fait des propriétés des fluides envisagés pour les hydrogénations et des vitesses superficielles des phases (inférieures à 0,1 m/s), mais ils peuvent dépasser 10^{-3} . Par exemple, dans le cas de l'hydrogénation de l'alpha-pinène à 103°C, en canal de 2 mm et pour une vitesse superficielle diphasique de 0,1 m/s, Ca est proche de 0,003. De même, dans le cas d'étude qui a été choisi ici pour mettre en place la démarche de modélisation (cas proposé dans l'article de van Baten et Krishna (2004)), Ca vaut environ $3,85 \times 10^{-3}$. On peut alors s'attendre à ce que la forme des bulles s'approche de celle d'une « balle de fusil ». Pour quantifier l'effet de cette forme sur l'épaisseur du film de lubrification, sur l'hydrodynamique de la phase liquide au voisinage de l'interface, et donc sur le transfert de masse entre les phases, des simulations instationnaires ont été mises en place avec le module *Microfluidics*®, permettant de résoudre les équations de continuité et de conservation de la quantité de mouvement dans le liquide et dans la bulle également, et de calculer, grâce à l'option de maillage mobile disponible dans ce module, le déplacement des points définissant l'interface dans la cellule unitaire.

Dans le cas d'une bulle de forme non triviale, la vitesse de bulle U_B ne peut pas être connue *a priori*, car forme de bulle et vitesse de bulle sont étroitement couplées. Le calcul est alors lancé en

mode instationnaire, sur la base d'une forme initiale de bulle simplifiée (un cylindre et deux hémisphères : figure III.2a) pour laquelle U_B est connue et renseignée (au signe près) à la paroi, et pour laquelle l'épaisseur du film de lubrification est calculée classiquement. Au cours du calcul, sous l'action conjuguée des forces visqueuses et des forces de tension de surface, la forme de bulle change (Figure III.2b) – mais à taux de gaz conservé dans la cellule unitaire –, et en conséquence la bulle se déplace dans le domaine.

Lorsque la bulle s'approche d'une des frontières, la condition de périodicité sur la vitesse du liquide devient délicate à satisfaire. Pour éviter cette difficulté, les simulations sont menées, dans le cas de la bulle déformable, en cellule « ouverte », c'est-à-dire sans condition de périodicité mais en imposant un profil de vitesse de type Poiseuille (de vitesse moyenne $u_{TP} - U_B$, dans le repère de la bulle) sur la frontière d'entrée et en laissant l'écoulement en sortie libre sur la frontière de sortie du domaine.

De même, pour éviter que la bulle ne franchisse les frontières du domaine, le calcul est régulièrement interrompu pour pouvoir ajuster la vitesse de la paroi, et ce jusqu'à ce que la forme de la bulle soit stable (impliquant une position fixe de la bulle dans le domaine).

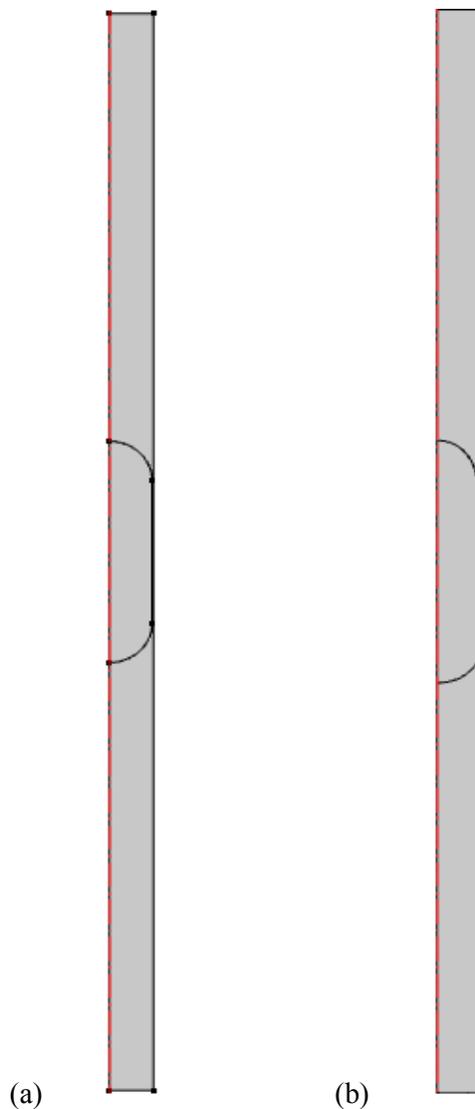


Figure III. 2 - Représentation de la bulle dans le domaine de calcul, dans le cas de la bulle déformable : (a) forme initiale ; (b) forme après convergence du calcul de l'hydrodynamique.

III.3. Simulation numérique de l'hydrodynamique pour le cas d'étude

III.3.1. Modèle mathématique utilisé

III.3.1.1. Cas monophasique : bulle de forme simplifiée

III.3.1.1.1. Equations résolues

Dans le cas de la bulle de forme simplifiée, celle-ci étant représentée comme un obstacle à l'écoulement du liquide, seule l'hydrodynamique de la phase liquide est considérée. Les équations résolues sont alors :

- Equation de continuité :

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (\text{III.1})$$

- Equations de conservation de la quantité de mouvement :

$$\rho_L (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p + \nabla \cdot [\mu_L (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T)] + \rho_L \mathbf{g} \quad (\text{III.2})$$

Pour une meilleure précision dans la résolution de ces équations, un schéma d'interpolation à ordre mixte P2-P1 a été utilisé, avec une approximation quadratique par morceaux des composantes de vitesse et une approximation linéaire par morceaux de la pression.

III. 3.1.1.2. Conditions aux limites

- *Conditions aux frontières externes du domaine*

Les conditions aux limites associées aux équations de Navier-Stokes sont ici : conditions de symétrie sur l'axe, condition de non glissement à la paroi (paroi mobile de vitesse $-U_B$), condition de glissement ou de non glissement à la surface de la bulle (détaillée plus loin), et condition de périodicité pour les frontières d'entrée et de sortie du domaine, où la frontière inférieure est indiquée *inf* et la frontière supérieure, *sup*.

Pour cette dernière condition, l'égalité des composantes de vitesse est imposée entre les 2 frontières (maille par maille), et un écart de pression global $\Delta p = p_{inf} - p_{sup}$ est également imposé. Cet écart comptabilise donc les contributions de la friction en paroi (voire à la surface de la bulle) et de l'hydrostatique pour le liquide seul. A noter qu'aucun profil de vitesse, ni aucun débit, ne sont imposés *a priori* à la frontière d'entrée-du domaine. Ces caractéristiques seront des résultats du calcul et sont liées à la valeur de Δp . Celle-ci est donc importante : elle doit être suffisamment proche de la valeur « réelle » pour que la condition de périodicité n'affecte pas la résolution des équations de conservation de la quantité de mouvement. Or elle est délicate à évaluer, car elle dépend fortement du frottement visqueux dans la zone de lubrification. Dans la littérature (et en particulier dans le travail de van Baten et Krishna), Δp est souvent pris égal à zéro. Cette hypothèse semble critiquable, car on peut supposer que le frottement visqueux lié aux gradients de vitesse dans les zones proches de la paroi rend la dissipation d'énergie non négligeable dans la cellule unitaire.

Dans cette étude, pour évaluer Δp au plus juste, un calcul monophasique non périodique a été mis en place, où la bulle représente un obstacle à l'écoulement du liquide, et où la vitesse débitante du liquide a été imposée à u_{TP} (voir tableau III.1) selon un profil de Poiseuille. Rappelons ici qu'en écoulement de Taylor la vitesse superficielle de gaz u_{GS} , la vitesse de bulle U_B , et le taux de gaz dans

la cellule ε_G , sont intimement liés par la relation-bilan $u_{GS} = \varepsilon_G U_B$; donc ε_G , u_{TP} et U_B ne sont pas des variables indépendantes. La variation de pression ainsi calculée est comprise, pour la cellule de 40 mm de long comportant un film de 5,32 mm de long, entre 324 et 381 Pa, selon les calculs les plus précis (la variation de pression variant en fonction du nombre de mailles comme expliqué plus loin).

La valeur de 324 Pa a été utilisée pour la condition de pression aux bornes du domaine pour le calcul périodique de référence (cela sera justifié plus loin). La stratégie en cellule non périodique a donc pour unique objectif l'évaluation de la perte de charge dans la cellule, alors que la stratégie en cellule périodique permet la modélisation exacte de l'écoulement de Taylor loin des extrémités du canal.

- *Conditions à l'interface gaz-liquide*

Dans l'écoulement réel, les contraintes et les vitesses tangentielles sont égales sur l'interface dans les deux phases, la vitesse normale à l'interface est localement nulle. Dans l'hypothèse où la relaxation de l'interface vers un état d'équilibre thermodynamique est suffisamment rapide, les contraintes normales sont reliées par le saut de Laplace (force capillaire). Ces conditions peuvent être satisfaites dans les calculs basés sur une bulle déformable, pour lesquels l'écoulement est résolu pour la phase liquide mais aussi dans la bulle.

Dans les calculs basés sur une bulle indéformable de forme simplifiée, où aucune équation n'est résolue pour la phase gazeuse, les conditions possibles pour la vitesse du liquide, à l'interface, sont le glissement parfait ou le non-glissement. Dans l'étude, ces deux conditions seront donc testées et comparées au profil de vitesse obtenu, pour une bulle de forme similaire, par le modèle semi-analytique d'Abiev (2008), explicité en annexe A.

III.3.1.2. Cas diphasique : bulle déformable

Comme dit plus haut, dans ce cas deux systèmes d'équations de Navier-Stokes sont résolus, à savoir un pour chaque fluide présent dans le domaine de calcul, les propriétés du gaz (masse volumique et viscosité) étant alors utilisées dans la partie correspondante du domaine. Les conditions à l'interface nécessaires pour coupler les deux domaines sont les suivantes :

$$\mathbf{u}_L = \mathbf{u}_G + \left(\frac{1}{\rho_L} + \frac{1}{\rho_G} \right) M_f \mathbf{n}_i \quad (\text{III.3})$$

$$\mathbf{n}_i \cdot \boldsymbol{\tau}_G = \mathbf{n}_i \cdot \boldsymbol{\tau}_L + \mathbf{f}_{st} \quad (\text{III.4})$$

$$\mathbf{u}_{maillage} = \left(\mathbf{u}_L \cdot \mathbf{n}_i - \frac{M_f}{\rho_L} \right) \mathbf{n}_i \quad (\text{III.5})$$

où u_L et u_G sont les vecteurs vitesse des phases liquide et gaz, respectivement, et où $u_{maillage}$ est la vitesse du maillage à l'interface, n_i est le vecteur unitaire normal à l'interface (sortant du domaine liquide), τ_L et τ_G les tenseurs de contrainte totale dans les domaines du liquide et du gaz (respectivement), f_{st} est la force de tension interfaciale par unité de surface, et M_f est la densité de flux de masse à travers l'interface.

En l'absence de transfert de masse à l'interface, les équations (III.3) et (III.5) impliquent que la vitesse de l'interface est localement égale à celle des fluides. L'équation (III.4) exprime, via les tenseurs de contrainte, le bilan des forces appliquées à l'interface entre les deux fluides ; la force résultante n'est en général pas normale à l'interface. La force due aux effets de tension interfaciale peut s'exprimer de façon simple comme suit :

$$f_{st} = \sigma(\nabla_S \cdot \mathbf{n}_i)\mathbf{n}_i - \nabla_S \cdot \sigma \quad (\text{III.6})$$

où ∇_S est l'opérateur de gradient de surface. La quantité $\nabla_S \cdot \mathbf{n}_i$ est liée à la courbure locale de l'interface, qui en 2D n'intervient que dans la région des calottes de la bulle. Le premier terme à droite de l'équation (III.6) exprime donc la force normale (par unité de surface) agissant sur l'interface et due à la tension de surface entre les deux fluides. Le second terme représente le gradient de la tension de surface le long de l'interface, et exprime donc la force tangentielle agissant sur l'interface (Figure III.3), désignée par l'effet Marangoni.

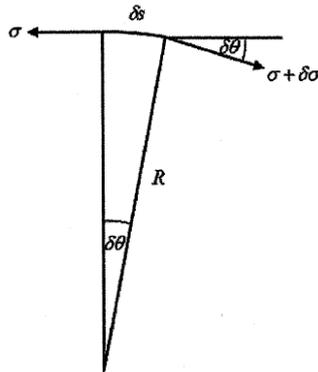


Figure III.3 - Représentation schématique du gradient de tension de surface à l'interface.

Dans le cas de la bulle déformable, la résolution de ces équations supplémentaires permet donc la localisation de l'interface et la déformation du maillage autour de l'interface.

III. 3.2. Géométrie, maillage et sensibilité au maillage

III.3.2.1. Cas monophasique et bulle de forme simple

Pour les écoulements de Taylor réalisés expérimentalement en capillaire unique, les tailles des bulles et des bouchons – et donc la longueur de cellule unitaire – sont déterminées par les débits imposés aux deux phases, par les propriétés des fluides et par le système d'injection utilisé. Ces grandeurs sont difficiles à estimer *a priori*, malgré l'existence, dans la littérature, de quelques corrélations empiriques (Laborie et coll., 1999; Kreutzer, 2003; Qian et Lawal, 2006; Liu et coll., 2005) : celles-ci sont restreintes aux conditions de leur établissement, et peuvent s'écarter de plus de 50% d'écart relatif sur la prédiction de la taille de bulle, pour l'exemple de référence choisi dans ce chapitre. De plus, dans le cas d'un monolithe, on observe que les tailles de bulles et de bouchons peuvent varier le long d'un même canal (Zhou et coll., 2012).

Pour un même taux de gaz, mais pour différentes valeurs de longueur de cellule unitaire (L_{UC}), on constate des valeurs différentes pour l'aire interfaciale volumétrique, ce qui peut impacter l'efficacité du transfert de masse. Par ailleurs, l'existence de bulles ou de bouchons très courts peut empêcher le développement des profils de vitesse dans les films de lubrification ou dans les bouchons, respectivement.

Afin de quantifier ces phénomènes, trois valeurs de L_{UC} sont testées dans ce travail (13,3 mm, 20 mm et 40 mm), la valeur de référence utilisée par van Baten et Krishna (2004) étant de 40 mm. Pour ces trois cas, le taux de gaz est le même (17%), ainsi que l'épaisseur du film de lubrification (48 μm). Les géométries associées à ces trois cas de calcul sont représentées en figure III.4 et leurs caractéristiques sont listées dans le tableau III.2.

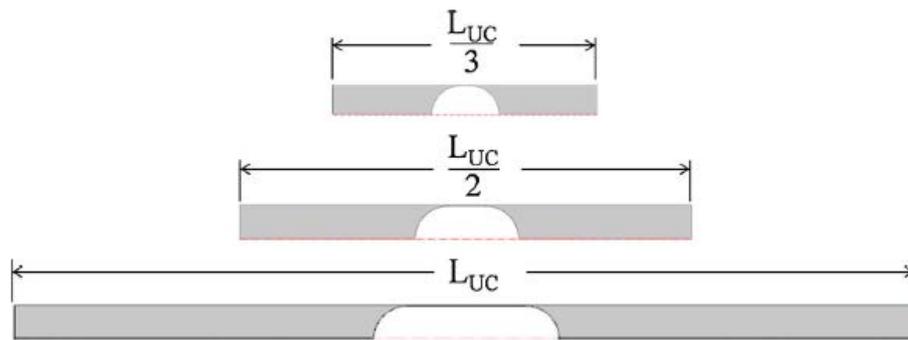


Figure III.4 - Représentation des trois géométries de cellule unitaire testées pour le cas de référence considéré (cas défini dans le tableau III.2).

Tableau III.2 - Caractéristiques des géométries pour les trois cas envisagés.

Cas	Paramètres d'entrée				
	d_c (m)	L_{UC} (m)	ε_G (-)	L_f (m)	δ_f (m)
1 : réf	3×10^{-3}	$40,0 \times 10^{-3}$	0,17	$5,320 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-5}$
2	3×10^{-3}	$20,0 \times 10^{-3}$	0,17	$1,692 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-5}$
3	3×10^{-3}	$13,3 \times 10^{-3}$	0,17	$0,483 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-5}$

Le maillage de la géométrie est une étape cruciale de l'étude numérique. Les règles et recommandations disponibles dans la littérature pour l'approche de la cellule unitaire en repère lié à la bulle (voir section §II.2.3.2.2) ont été suivies scrupuleusement dans ce travail. En particulier, la taille minimale et le rapport d'aspect des mailles ont été contrôlés avec un soin particulier pour permettre un calcul satisfaisant des gradients raides de vitesse ou de concentration, en particulier dans le film de lubrification (Tableau III.3). Vu les frontières courbes de la bulle, un maillage non-structuré, basé sur des mailles triangulaires, a été choisi (Figure III.5). Cependant, les zones de gradients abrupts, près de l'interface et près de la paroi, sont maillées en quadrangles (voir zone zoomée sur la figure III.5) pour permettre une meilleure précision des calculs (maillage dit de « couche limite » dans la chaîne logicielle COMSOL Multiphysics®).

Tableau III.3 - Spécification utilisées pour bâtir le maillage destiné au calcul monophasique en bulle de forme simple.

<i>Spécifications générales pour le domaine :</i>		
Plage de variation de la taille des mailles (μm)	Taux de croissance maximal	Facteur de courbure
1,5 - 155	1,1	0,3
<i>Spécifications pour la frontière définissant l'interface et la paroi :</i>		
Plage de variation de la taille des mailles (μm)	Taux de croissance maximal	Facteur de courbure
0,2 - 20	1,08	0,25
<i>Spécifications pour les « couches limites » (quadrangles) à l'interface et à la paroi :</i>		
Nombre d'éléments dans l'épaisseur de la couche limite	Taux de croissance	Taille du 1 ^{er} élément de la couche limite (m)
8	1,2	1×10^{-6}

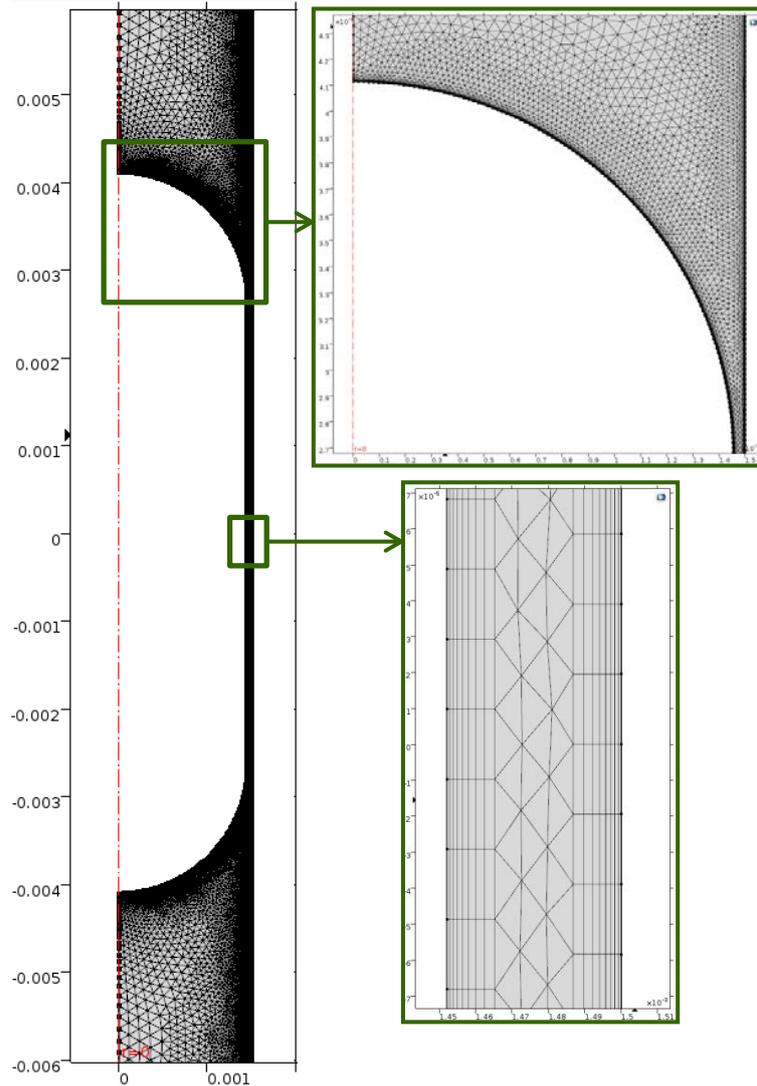


Figure III.5 - Maillage utilisé pour résoudre l'hydrodynamique de la phase liquide dans la cellule unitaire, pour la configuration de référence ($L_{UC} = 40$ mm) ; zoom sur la zone au nez de la bulle et sur le film de lubrification.

Pour s'assurer que le maillage utilisé permet des résultats suffisamment précis, une étude de sensibilité des résultats au maillage a été menée pour le cas de la bulle de forme simplifiée (maillage fixe) avec un profil de vitesse imposé à la frontière d'entrée (cellule dite « ouverte »). Lors de cette étude, la taille minimale des mailles a été testée dans l'intervalle 0,2 – 3 μm , leur taille maximale dans l'intervalle 67 – 155 μm , et le nombre total de mailles a varié entre 33000 et 227000 (Tableau III.4).

Tableau III.4 - Paramètres de l'étude de sensibilité au maillage pour la bulle de forme simple.

	<i>Nombre total de mailles</i>	<i>Taille minimale de maille (m)</i>	<i>Taille maximale de maille (m)</i>	<i>Nombre de mailles dans le film</i>	$\Delta p_{\text{cell.ouv.}}$ (Pa)
1	33347	$3,0 \times 10^{-6}$	$1,55 \times 10^{-4}$	17	283
2	77318	$8,0 \times 10^{-7}$	$1,55 \times 10^{-4}$	19	324
3	151616	$2,0 \times 10^{-7}$	$8,70 \times 10^{-5}$	22	331
4	226798	$2,0 \times 10^{-7}$	$6,70 \times 10^{-5}$	22	325

Selon un compromis entre la durée de calcul (les calculs, réalisés avec un processeur Intel(R) Xeon ES-1607 0 et 3 Go de RAM, prennent, selon leur complexité, 7 secondes à 1 minute pour converger) et la précision du résultat (critère choisi ici : valeur de Δp sur la cellule), un maillage de 77318 mailles (maillage 2 du tableau III.4), dont les éléments les plus fins ont une taille de $0,8 \mu\text{m}$, a été retenu pour la configuration de référence. Pour comparaison, dans leurs travaux van Baten et Krishna (2004) avaient utilisé un maillage de 72890 mailles de taille minimale $1 \mu\text{m}$. Le maillage retenu comporte 56837 mailles triangulaires, et 20475 mailles quadrangles dans les « couches limites ». La sensibilité aux nombres de mailles triangulaires et de maille quadrangles a été étudiée mais la valeur de Δp s'est avérée peu sensible à ces paramètres, dès que ces nombres de mailles sont suffisamment élevés (supérieurs à 9000 et 2600, respectivement).

Ainsi, pour le cas de calcul de référence, les maillages 2 et 4 du tableau III.4 engendrent moins de 2% d'écart sur l'évaluation de la variation de pression en cellule non périodique. Pour les cellules unitaires de longueurs différentes, des maillages sont bâtis avec les mêmes spécificités que celles du maillage 2 décrit ci-dessus.

Une étude dédiée à la sensibilité au maillage sera reconduite spécifiquement lors de la modélisation du transfert de masse entre l'interface de la bulle et la phase liquide.

III.3.2.2. Cas diphasique : bulle déformable

La surface relative occupée par la bulle dans la cellule unitaire étant la même dans le cas de la bulle de forme fixe et dans celui de la bulle déformable, un maillage similaire a été adopté pour les calculs avec maillage déformable, mais plus précis (bâti selon les spécifications données en tableau III.5, et donnant 130 000 mailles au total) et sans couches de quadrangles (Figure III.6), car ceux-ci ne sont pas adaptés à la déformation du maillage. Ce maillage, spécifié autour d'une bulle de forme simple, constitue le point de départ de la simulation et se déforme au fur et à mesure de l'avancement du calcul de l'hydrodynamique. La forme des mailles et leur taille minimale sont conservées tout au long du calcul.

La figure III.7 montre, pour le cas de calcul de référence, l'aspect du maillage obtenu lorsque la forme de la bulle n'évolue plus (temps physique correspondant à la simulation : supérieur à 10 s).

Tableau III.5 - Spécification utilisées pour bâtir le maillage destiné au calcul, avec le module Microfluidics®, de la forme précise de la bulle.

<i>Zone/frontière dans la cellule unitaire (UC)</i>	<i>Taille maximale de maille (m)</i>	<i>Taille minimale de maille (m)</i>	<i>Taux de croissance maximal</i>	<i>Facteur de courbure</i>
Domaine liquide (spécifications générales)	$1,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-6}$	1,17	0,3
Domaine gazeux (intérieur de la bulle)	$1,0 \times 10^{-4}$	$4,5 \times 10^{-6}$	1,20	0,4
Frontières définissant l'interface et la paroi du canal qui lui fait face	$8,0 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$	1,13	0,3
Paroi du canal faisant face aux bouchons	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-6}$	1,15	0,3

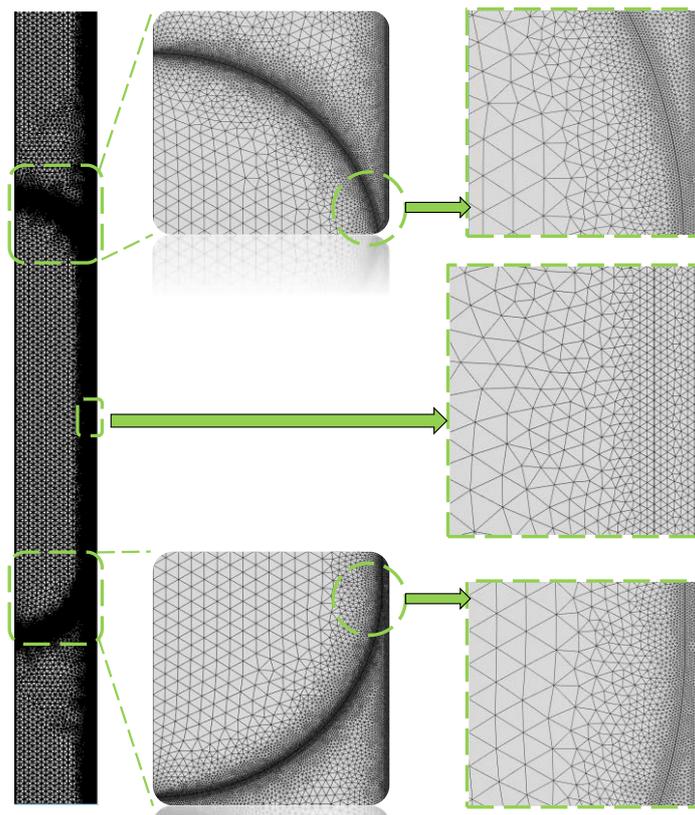


Figure III.6 - Aspects du maillage initial utilisé pour les calculs avec maillage mobile (cas de calcul de référence : $L_{UC} = 40$ mm).

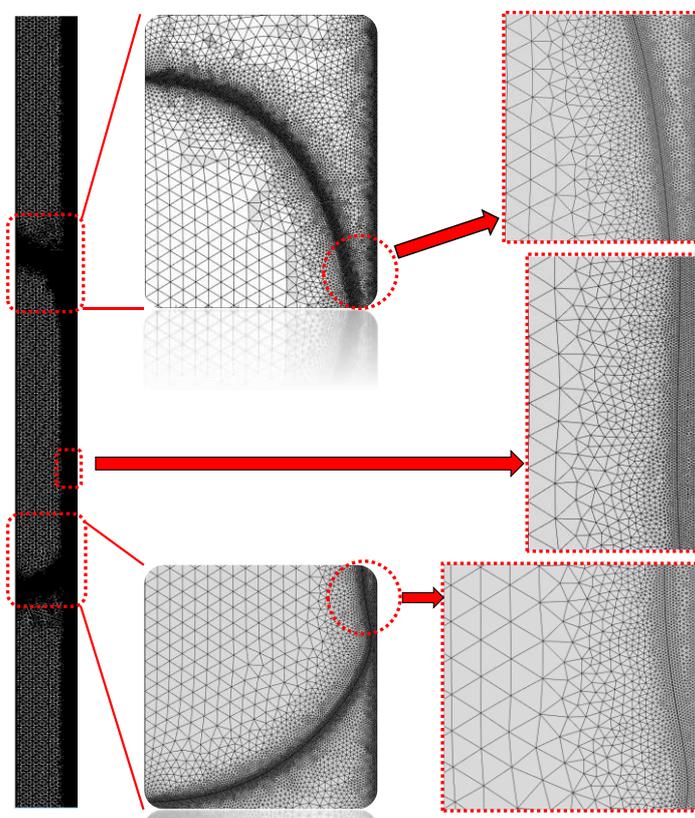


Figure III.7 - Aspects du maillage après stabilisation de la forme de la bulle (cas de calcul de référence, maillage initial de 130000 mailles, $L_{UC} = 40$ mm).

On rappelle que le calcul est arrêté dès que la bulle s'approche d'une des frontières du domaine, puis relancé avec une valeur de U_B adaptée. Lorsque la bulle s'immobilise dans le domaine, on détient avec une bonne précision une forme réaliste pour la bulle, ainsi que la valeur associée de U_B .

III.3.2.3. Cas monophasique avec bulle de forme réaliste

Les calculs effectués avec le maillage mobile et l'écoulement diphasique sont coûteux en temps de calcul car ils sont effectués en mode instationnaire et nécessitent des arrêts et des reprises du calcul avant stabilisation de la bulle dans le domaine. Le déplacement de la bulle dans la cellule interdit également l'utilisation de la condition de périodicité.

En conséquence, la forme de bulle, obtenue par un calcul diphasique avec un maillage précis (comme décrit au paragraphe précédent), a été extraite des simulations avec la valeur de U_B correspondante (0,307 m/s pour le cas considéré), et importée en tant que bulle de forme fixe dans un calcul monophasique, stationnaire et périodique. Cela permet l'utilisation d'une zone de quadrangles dans le maillage pour améliorer la précision des calculs près de l'interface et de la paroi, la vérification rigoureuse de l'influence de la condition de glissement à l'interface (en excluant cette fois l'influence de l'épaisseur du film), et surtout des calculs moins lourds, qui rendent possible une étude de sensibilité au maillage dans le cas de la forme de bulle réaliste.

Pour ces calculs, six maillages ont été élaborés, où varient le nombre de mailles quadrangulaires de « couche limite » ainsi que le nombre de mailles triangulaires présentes dans le reste du domaine de calcul. Les spécificités ayant guidé la construction de ces maillages sont précisées dans le tableau III.6.

On a fait varier la taille minimale des mailles quadrangulaires (dans les « couches limites » près de l'interface et de la paroi), et celle des mailles triangulaires présentes dans le reste du domaine. Pour les six maillages testés, les « couches limites » ont une épaisseur commune d'environ 16 μm . Comme dans le cas de la bulle de forme simple, l'étude de sensibilité au maillage a été menée sur le critère de la variation globale de pression sur le domaine, Δp , calculée en cellule non périodique, et reportée dans le tableau III.6.

Tableau III.6 - Etude de la sensibilité au maillage des calculs monophasiques réalisés (pour le cas de référence) avec une forme de bulle réaliste importée dans la géométrie : spécificités des maillages testés et critère de sensibilité (Δp).

Cas	Nombre de mailles			Taille du 1 ^{er} quadrangle à la frontière	Taille min des triangles (près des quadrangles)	Taille max dans le domaine	Δp Pa
	Quadrangles	Triangles	Total	μm	μm	μm	
Maillage 1	5150	58225	63375	4,90	0,22	155	370
Maillage 2	10300	58225	68525	2,00	0,22	155	370
Maillage 3	20600	58225	78825	1,00	0,22	155	370
Maillage 4	41200	58225	99425	0,50	0,22	155	370
Maillage 5	32144	42861	75005	2,00	0,22	400	224
Maillage 6	80320	153176	233496	2,00	0,10	155	370

On observe que les maillages testés conduisent à une valeur unanime de Δp (370 Pa) dès que le nombre de mailles triangulaires (donc leur finesse) est suffisant dans le domaine représenté. On remarque également que le calcul est peu sensible au nombre de mailles quadrangulaires dans les « couches limites ». On peut donc conserver, pour la suite de l'étude hydrodynamique, le maillage n°1,

puisqu'il offre un bon compromis entre la précision du calcul de Δp et le nombre de mailles. Cependant, l'étude de la sensibilité du calcul des flux de matière, qui sera détaillée plus loin, montrera que le maillage n°3 est en fait le plus pertinent. C'est celui qui est utilisé pour tout ce qui suit, concernant les calculs avec forme de bulle réaliste importée ; il est montré en figure III.8.

La valeur obtenue pour Δp , qui sera utilisée dans les calculs qui suivront – calculs périodiques avec bulle importée et de forme réaliste –, est donc de 370 Pa. Cette valeur, proche de celle de l'étude de sensibilité faite pour les calculs non périodiques avec une bulle de forme simplifiée (324 Pa), montre que le frottement visqueux dans le liquide est peu modifié par la forme de l'obstacle et laisse supposer que l'essentiel du frottement a lieu au niveau des bouchons.

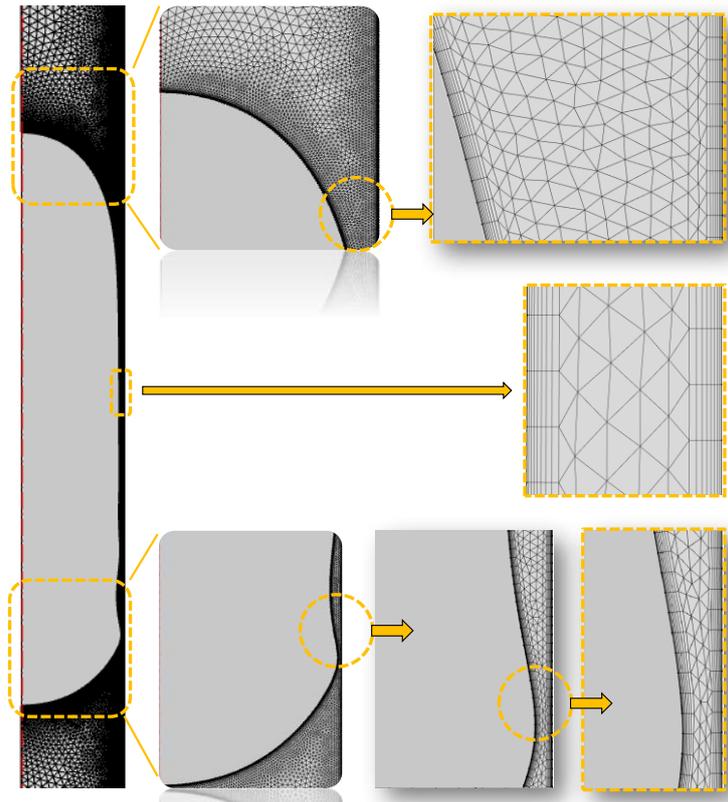


Figure III.8 - Représentation du maillage retenu pour les calculs monophasiques stationnaires avec forme de bulle réaliste importée.

III.3.3. Résultats obtenus pour la description de l'écoulement

Dans cette section on détaillera uniquement l'hydrodynamique du cas de référence dans la cellule unitaire de 40 mm de long, les autres longueurs de cellule unitaire donnant des caractéristiques hydrodynamiques extrêmement proches. Les phénomènes sont décrits dans un repère se déplaçant avec la bulle, et correspondent à un écoulement co-courant ascendant dans le repère du laboratoire.

On rappelle que le maillage n° 2 du tableau III.4 est utilisé pour tous les résultats qui seront décrits ici, et que, pour une meilleure précision des résultats, un schéma d'interpolation à ordre mixte P2-P1 a été utilisé, avec une approximation quadratique par morceaux des composantes de vitesse et une approximation linéaire par morceaux de la pression.

Dans le cas de la bulle de forme simple et fixe (corps cylindriques associé à deux hémisphères), les calculs sont menés en mode stationnaire ; dans le cas de la bulle déformable les calculs sont instationnaires, comme imposé par la méthode de résolution du module *Microfluidics*®.

III.3.3.1. Hydrodynamique de la phase liquide pour la bulle de forme simple

Pour ce cas les calculs prennent environ 30 s avec le processeur qui a été utilisé dans cette étude (Intel(R) Xeon CPU ES-1607 0).

a) Champ de vitesse pour la phase liquide dans la cellule unitaire

La figure III.9 montre le champ de vitesse obtenu pour la phase liquide, pour le cas de la bulle de forme fixe et dans le cas de la condition de glissement à l'interface de la bulle.

En figure III.9a sont représentées les lignes de courant dans le bouchon de liquide. Des recirculations sont induites par les effets visqueux en paroi ; on observe que leur centre (point de vitesse nulle) se trouve relativement proche de la paroi. La figure III.9b montre le champ de vitesse correspondant, dans le demi-bouchon supérieur (au nez de la bulle). Comme vu dans le chapitre II, l'existence de ces recirculations dans les bouchons des écoulements de Taylor est connue et bien décrite dans la littérature. Elle est à l'origine de l'efficacité du mélange local, ainsi que de celle des transferts de masse et de chaleur, observées dans ce régime.

En figure III.9c, un zoom sur la zone de lubrification montre que l'écoulement s'établit rapidement dans le film ; on évalue que le profil local de vitesse n'évolue plus à partir d'une distance de 0,2 mm après l'entrée du film (dont la longueur totale est 5,32 mm).

Lorsqu'on transpose le champ de vitesse de la figure III.9b dans un repère lié au laboratoire (Figure III.10), on vérifie qu'un profil de Hagen-Poiseuille existe dans la majeure partie des bouchons. Le profil est identique à celui obtenu par van Baten et Krishna (2004). Dans ce repère, la vitesse moyenne de la phase liquide dans les bouchons est égale à u_{TP} (somme des vitesses superficielles des deux phases, ici 0,28 m/s). On remarque que les simulations menées sans condition de périodicité aux frontières, mais en imposant un profil de Poiseuille (de vitesse moyenne égale à u_{TP}) à l'entrée de la cellule, génèrent un profil de sortie identique à celui obtenu en conditions de périodicité. On a pu constater que l'équivalence hydrodynamique de la cellule « ouverte » et de la cellule périodique reste vraie tant que les demi-bouchons sont suffisamment longs pour que l'écoulement de Poiseuille soit établi loin de la bulle.

Comme observé et montré par de nombreux auteurs, en écoulement de Taylor la bulle se déplace en moyenne légèrement plus vite que le liquide ($U_B > u_{TP}$, ici $U_B = 0,30$ m/s). Pour satisfaire la conservation du débit des phases, ceci implique, pour les écoulements à co-courant ascendant comportant des films de lubrification suffisamment minces, un mouvement en sens opposé de la bulle et du liquide dans le film de lubrification, comme constaté ici.

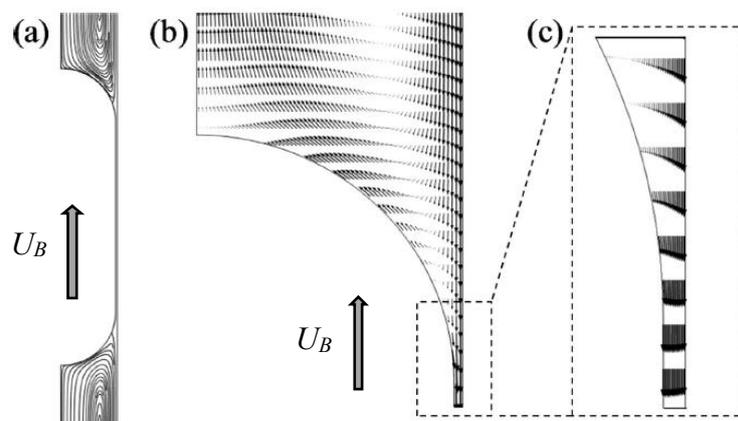


Figure III.9 - Description de l'écoulement de la phase liquide dans la cellule unitaire contenant une bulle de forme simple non déformable ; condition à l'interface de la bulle : glissement parfait. (a) Lignes de courant dans le bouchon de liquide, (b) champ de vitesse près du nez de la bulle et (c) zoom dans la zone de lubrification.

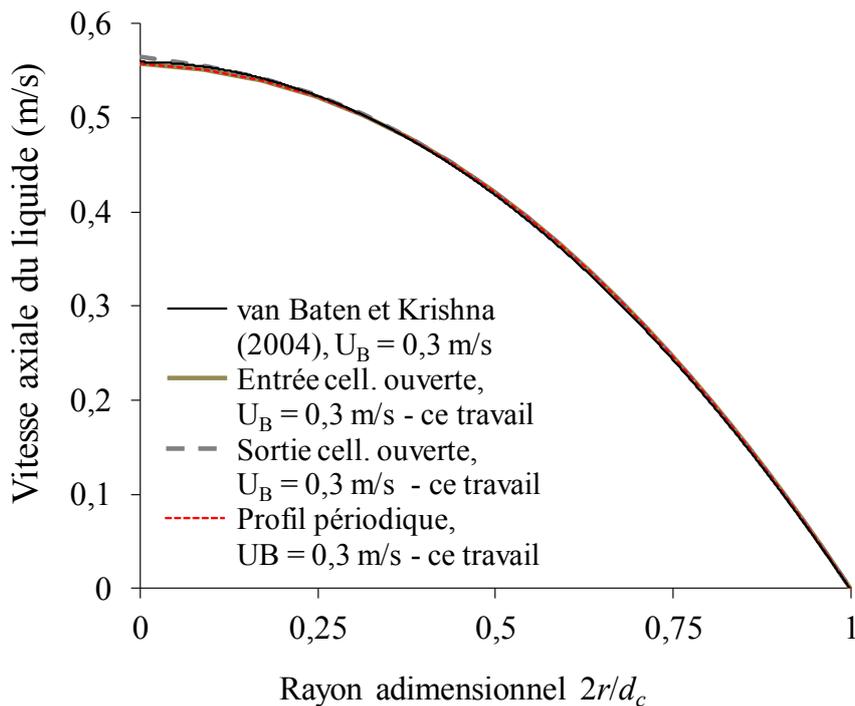


Figure III.10 - Profil de vitesse loin de la bulle, tracé dans un repère lié au laboratoire, pour le cas de référence ; condition à l'interface de la bulle : glissement parfait.

b) Influence de la variation de pression imposée en conditions périodiques aux bornes de la cellule unitaire

Bien que de nombreux travaux de simulation des écoulements de Taylor aient été menés avec la stratégie de la cellule unitaire en conditions de périodicité, la valeur de la variation de pression imposée aux bornes de la cellule unitaire périodique, Δp , est rarement évoquée. Dans le travail de Shao et coll. (2010), par exemple, les effets gravitationnels sont négligés parce que le canal est horizontal, et la perte de charge due au frottement visqueux est négligée ($p_{\text{entrée}} = p_{\text{sortie}}$). Dans le travail de van Baten et Krishna (2004), correspondant à notre cas d'étude, seule la pression hydrostatique semble avoir été prise en compte.

Pour mieux appréhender l'importance de cette différence de pression, la sensibilité à la valeur de Δp du profil de vitesse dans la zone de sortie du film (zone fortement impactée par les frottements visqueux) a été examinée, dans le cas de la bulle de forme simple et pour une condition de glissement parfait à l'interface. On peut observer sur la figure III.11 que le profil de vitesse à la sortie du film est en excellent accord avec celui qu'ont publié van Baten et Krishna (2004) quand on impose, comme eux, $\Delta p = 0$; en particulier, une valeur de $-0,32$ m/s est trouvée pour la vitesse du liquide à l'interface. En revanche, lorsqu'on donne à Δp la valeur calculée en cellule unitaire non périodique (ici 324 Pa : voir §III.3.1.2), le liquide s'écoule un peu plus vite dans le film, montrant une vitesse de $-0,33$ m/s à l'interface. Ceci représente un écart relatif de 3% entre les valeurs de vitesse à l'interface ; pour les vitesses au sein du bouchon, en revanche, la différence est plus faible (moins de 0,84% de différence sur l'axe).

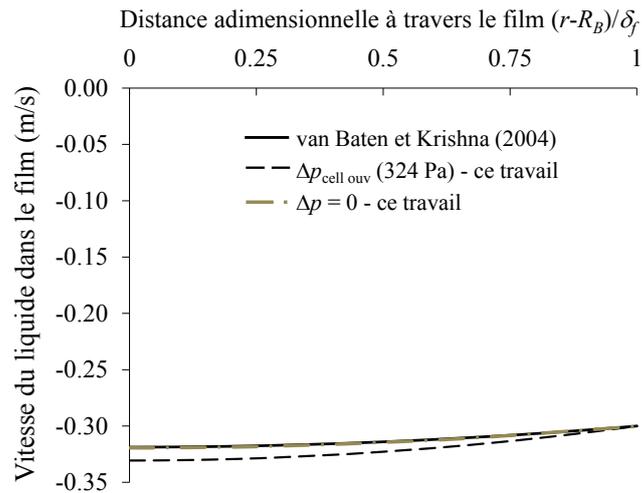


Figure III.11 - Profils de vitesse dans le film pour des valeurs contrastées de la perte de charge imposée aux frontières de la cellule unitaire ; cas de la bulle de forme simple, et condition de glissement parfait à l'interface.

Ces résultats expliquent et justifient le peu d'importance donnée à Δp dans les travaux de simulation en cellule unitaire : en ce qui concerne l'hydrodynamique, tout du moins, ce paramètre n'a que très peu d'influence sur les résultats.

c) Validation de la condition sur la vitesse à l'interface

Pour tester plus avant la pertinence des simulations réalisées dans ce travail, l'influence du type de condition en vitesse à l'interface de la bulle est questionnée. Le profil de vitesse au sein du film de lubrification, obtenu avec COMSOL Multiphysics®, est comparé au profil issu du modèle semi-analytique d'Abiev (2008) (voir section §II.2.3.1). On peut voir en figure III.12 que le profil de vitesse obtenu avec le logiciel dans le cas d'une condition de glissement parfait à l'interface (vitesse à l'interface de $-0,33$ m/s) est proche du profil semi-analytique (vitesse à l'interface de $-0,31$ m/s) : les valeurs de vitesse à l'interface diffèrent de 6% seulement. Dans le cas d'une condition de non glissement, comme attendu, l'accord est clairement non pertinent.

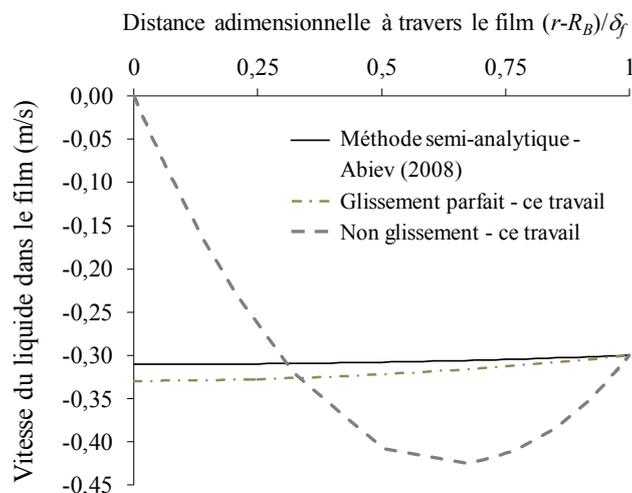


Figure III.12 - Profils de vitesse dans le film selon les calculs réalisés avec COMSOL Multiphysics® (bulle non déformable de forme simple) avec, sur l'interface de la bulle, la condition de glissement parfait ou la condition de non glissement, et profil selon le modèle semi-analytique d'Abiev (2008).

d) Champ de pression dans la phase liquide

Le champ de pression dans la cellule unitaire est montré en figure III.13. Le point de référence pour le calcul de la pression ($p = 0$) se trouve sur la frontière inférieure du domaine.

La signification de ce champ doit être précisée : seules les équations liées au mouvement de la phase liquide dans la cellule unitaire étant résolues, ce qui est représenté ici correspond au champ de pression dans un écoulement périodique monophasique liquide en canal, contournant un obstacle (le canal entier comporte donc une succession d'obstacles régulièrement espacés), et pour lequel la condition limite à la surface de l'obstacle est décrite par un glissement parfait. Il ne s'agit donc pas de la pression qu'on mesurerait dans un écoulement diphasique réel, et, en particulier, l'équilibre de pression entre l'écoulement liquide et la bulle n'est pas traduit par le calcul.

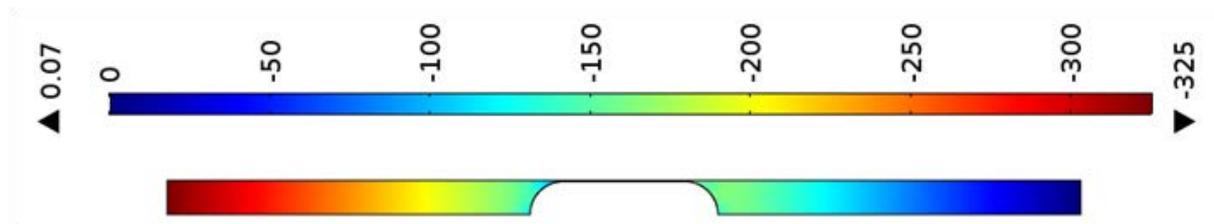


Figure III.13 - Champ de pression (Pa) pour l'écoulement résolu dans la cellule unitaire périodique (cas de référence, glissement parfait à l'interface).

Ainsi, quand on trace le profil axial de pression le long de la cellule unitaire, pour une cote radiale donnée et située sur l'axe ou près de la paroi (Figure III.14), on retrouve, en ordonnée et aux bornes de la cellule unitaire, la valeur $\Delta p = 324$ Pa imposée dans le calcul. Pour le profil sur l'axe, on remarque l'augmentation de pression dans la zone d'arrêt de l'écoulement, juste avant l'obstacle. Dans la zone de lubrification, on observe l'inversion du gradient axial de pression, correspondant à l'inversion du sens de circulation de la phase liquide dans cette zone. La différence de pression à la paroi aux frontières d'entrée et de sortie du film est d'environ 20 Pa.

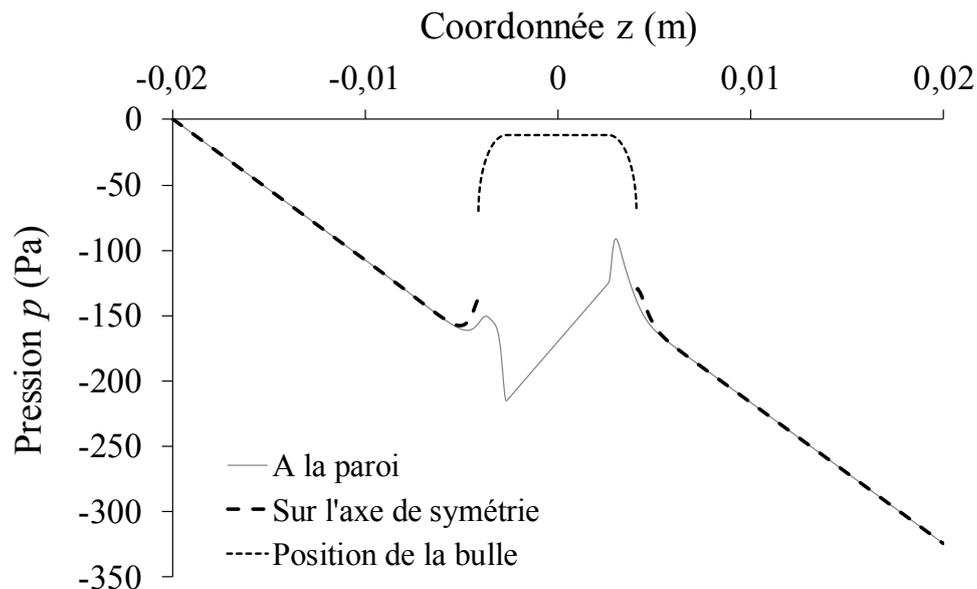


Figure III.14 - Profil axial de pression sur l'axe de la cellule et en paroi (cas de référence, glissement parfait à l'interface).

III.3.3.2. Influence de la forme de bulle sur l'hydrodynamique dans la cellule unitaire

a) Résolution diphasique

On interroge ici l'influence de la forme de bulle sur l'hydrodynamique de la phase liquide.

On rappelle que, pour la prise en compte d'une forme réaliste de bulle, les équations de continuité et de conservation de la quantité de mouvement sont résolues dans toute la cellule unitaire – y compris dans la zone occupée par la bulle –, en association avec une méthode de localisation des points décrivant l'interface. Les calculs sont menés en mode instationnaire, en utilisant une géométrie initiale identique au cas de la bulle de forme simple, mais avec un maillage plus raffiné et des conditions aux frontières non périodiques. Le maillage est déformé avec la bulle. On rappelle également que le calcul doit être interrompu et relancé tant que la vitesse de bulle (imposée au signe près au mouvement de la paroi) n'est pas exactement identifiée, et que le déplacement de la bulle dans la cellule n'a pas permis l'utilisation de la condition de périodicité sur le domaine de calcul. Les simulations présentées ci-après ont donc été réalisées en « cellule ouverte », c'est-à-dire avec un profil de Poiseuille imposé sur la section d'entrée de la cellule unitaire.

Pour atteindre la convergence de ces calculs, un temps de simulation d'environ 40 s (de temps physique) est nécessaire. La vitesse U_B obtenue est de 0,307 m/s, donc très proche de la valeur prédite par le modèle semi-analytique d'Abiev (0,31 m/s).

On constate tout d'abord que la forme de bulle obtenue est en très bon accord avec les formes de référence répertoriées dans la littérature pour les ordres de grandeur des nombres Ca et Re de l'étude, par exemple dans les travaux de Triplett et coll. (1999) montrant les écoulements de Taylor obtenus en canal de 1 mm environ pour le système air-eau (figure III.15). Cette forme fait apparaître un nez de bulle de forme plus allongée que celle de la bulle simplifiée, un culot plus plat, et deux « vaguelettes » sur l'interface à l'arrière de la zone lubrifiée (voir figure III.2b). Le film n'a plus une épaisseur uniforme : son épaisseur varie de 36 μm à 103 μm .

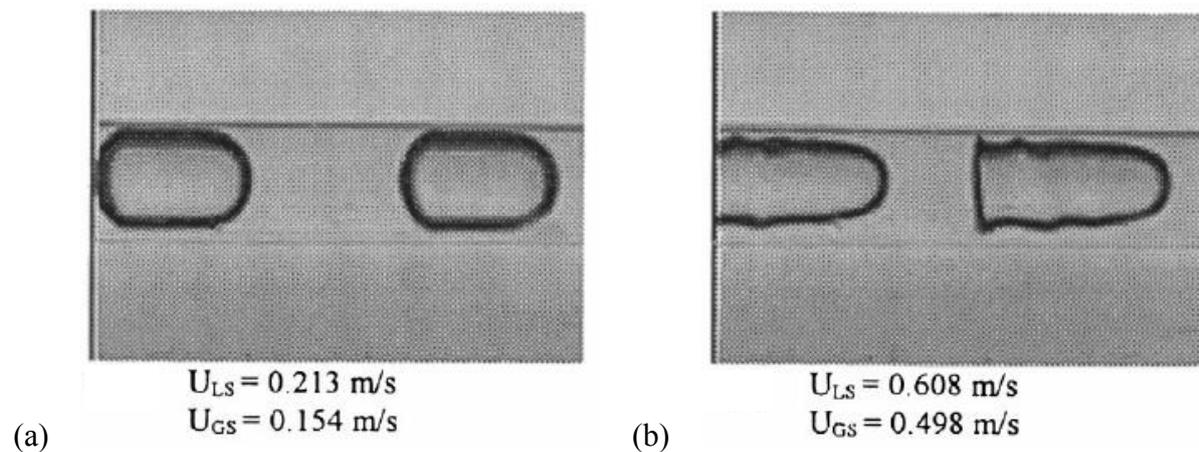


Figure III.15 - Formes caractéristiques de bulle obtenues par Triplett et coll. (1999) avec le système air-eau en capillaire de section ronde et de diamètre 1,097 mm ; a) cas $Re = 400$ et $Ca = 0,005$; b) cas $Re = 1200$ et $Ca = 0,015$.

Les lignes de courant, montrées en figure III.16, prouvent comme attendu que les recirculations sont conservées au sein des bouchons, et mettent en lumière l'écoulement du gaz à l'intérieur de la bulle : on voit en figure III.16b que des recirculations sont développées près du nez de la bulle, près du culot, et près de l'interface en face de la zone de lubrification.

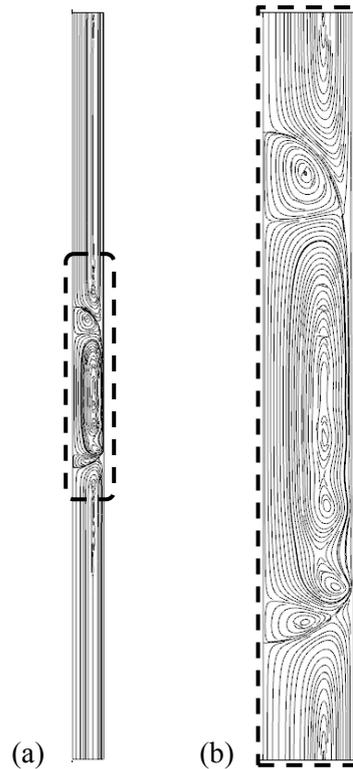


Figure III.16 - Lignes de courant dans la bulle et dans le bouchon, dans le cas de la bulle déformée (cas de calcul de référence) : a) cellule unitaire complète, b) zoom sur la bulle.

Le profil radial de vitesse obtenu sur la section de sortie de la cellule (frontière inférieure sur la figure III.16a) est comparé, sur la figure III.17, au profil imposé en entrée dans ce calcul, et également au profil obtenu par le calcul périodique stationnaire avec bulle simplifiée. Bien que la valeur de U_B soit différente pour ces deux calculs ($U_B = 0,30$ m/s pour le calcul monophasique et $0,307$ m/s pour le calcul diphasique), et que les conditions imposées à l'écoulement à l'interface soient différentes également (glissement pour le cas monophasique, continuité des vitesses et des contraintes pour le cas diphasique), ces deux profils sont très proches.

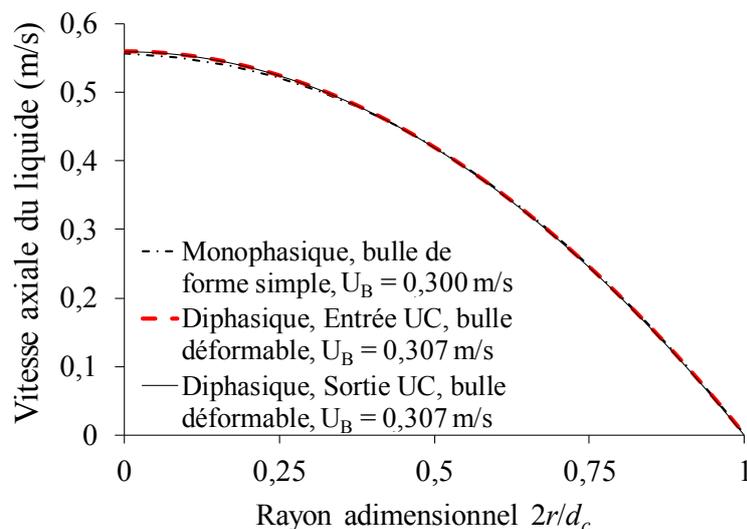


Figure III.17 - Profil radial de vitesse axiale en sortie de cellule unitaire, pour la simulation monophasique périodique et stationnaire en bulle de forme simplifiée, et pour le calcul diphasique instationnaire avec bulle déformable (conditions de calcul de référence).

Dans la configuration étudiée ici, le champ global de pression dans la cellule unitaire simulée en diphasique (Figure III.18) est également très proche de celui obtenu par un calcul monophasique avec bulle simplifiée (Figure III.13).

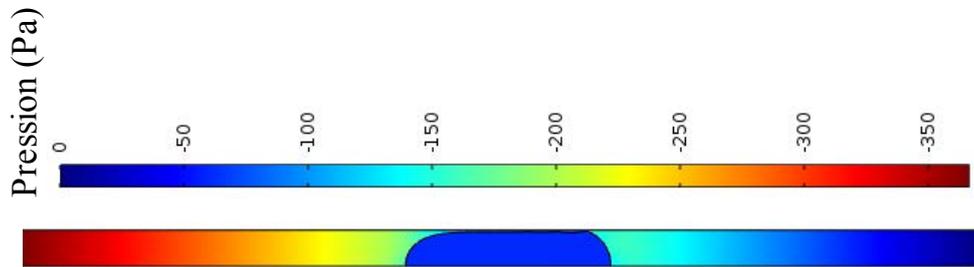


Figure III.18 - Champ de pression dans la cellule unitaire selon la simulation diphasique avec maillage mobile (cas de calcul de référence).

Dans le film de lubrification, l'écoulement est modifié par la forme de bulle. Il n'y a plus de zone dans le film où l'écoulement puisse être considéré comme établi. La comparaison du profil radial de vitesse, pris au milieu de la zone de lubrification pour le cas de la bulle de forme simplifiée comme pour la bulle déformée (Figure III.19), met en lumière des différences qui sont imputables à la fois aux épaisseurs du film et au type de condition imposé à l'interface pour le calcul de la vitesse : pour la bulle déformée, la vitesse du liquide à l'interface vaut $-0,325$ m/s, ce qui est proche mais différent de la prédiction du modèle semi-analytique de Abiev ($0,31$ m/s), et ce qui reste très proche de la valeur obtenue ($0,33$ m/s) avec la bulle de forme simplifiée et la condition de glissement à l'interface.

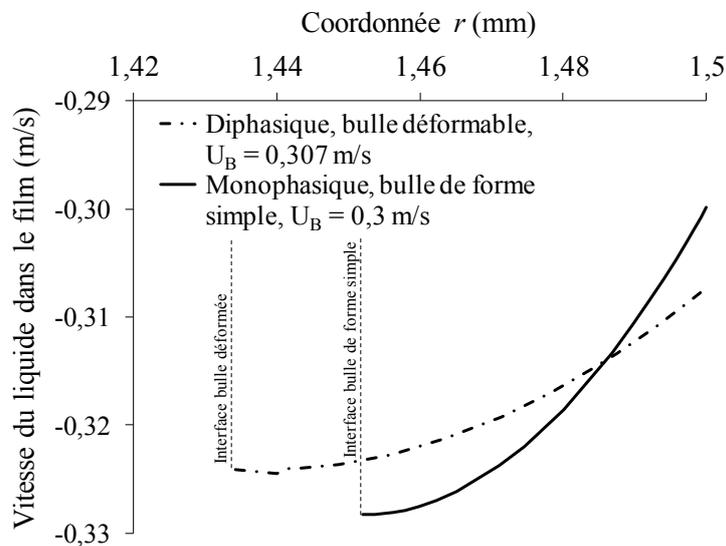


Figure III.19 - Profils radiaux de vitesse au milieu de la zone de lubrification : cas de la bulle simplifiée et de la bulle déformée (conditions de calcul de référence).

En revanche, les débits de liquide dans le film, calculés au milieu de la zone de lubrification, diffèrent : le débit dans le film près de la bulle à interface déformée excède de 30% celui du film de la bulle simplifiée, essentiellement en raison de la plus grande largeur du film et d'une plus grande vitesse en paroi ($0,307$ m/s au lieu de $0,30$ m/s).

A la hauteur des vaguelettes, l'écoulement subit un rétrécissement et donc une accélération, que l'on voit nettement grâce au champ de vecteurs représenté en figure III.20 pour les deux formes de

bulle. Parallèlement, le profil de pression local montre les variations d'intensité du frottement visqueux le long de la zone de lubrification (Figure III.21).

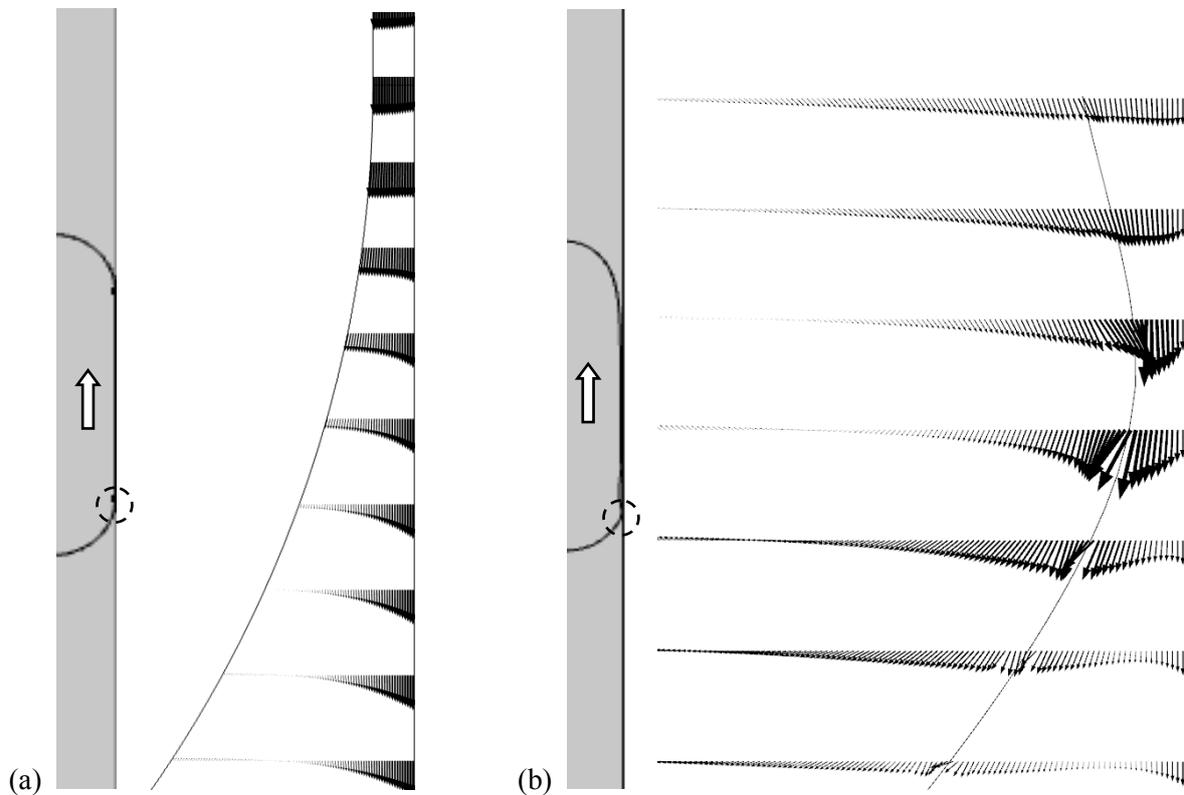


Figure III.20 - Champ de vitesse en sortie de zone de lubrification ; (a) cas de la bulle simplifiée ; (b) cas de la bulle déformée (conditions de calcul de référence).

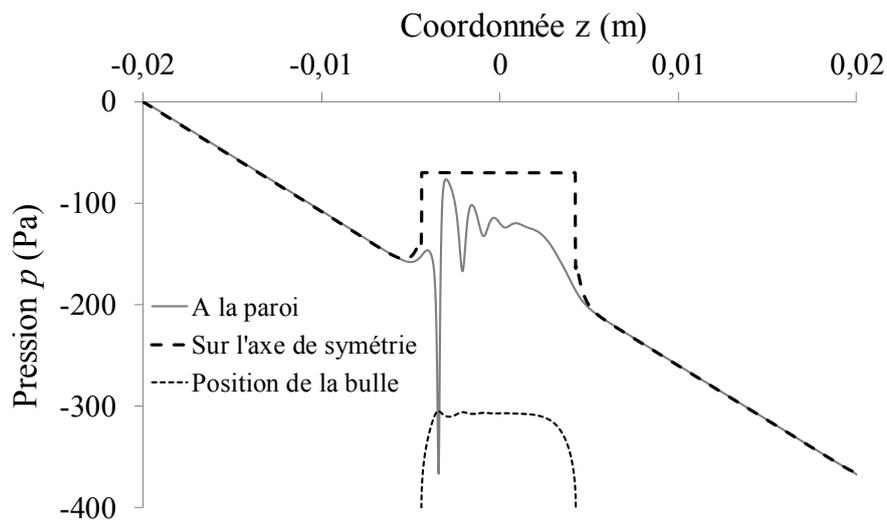


Figure III.21 - Profil axial de pression le long de la cellule unitaire dans le cas de la bulle déformée (cas de référence).

Malgré ces différences locales, on rappelle que le profil de vitesse du liquide au sein des bouchons, loin des bulles, montre toujours un comportement de type Poiseuille, et est quasiment identique au profil obtenu avec une forme de bulle simplifiée, comme montré en figure III.17.

b) Résolution monophasique avec une forme de bulle réaliste

Les calculs réalisés en mode périodique avec une forme importée de la bulle (issue du calcul diphasique précis, donnant $U_B = 0,307$ m/s) donnent lieu à des champs de vitesse identiques à celui obtenu par calcul diphasique ; ces résultats ne sont donc pas décrits. On montre uniquement, pour les calculs monophasique et diphasique avec la bulle de forme non triviale, la comparaison des profils radiaux de vitesse au milieu du bouchon (c'est-à-dire aux frontières d'entrée et de sortie du domaine, figure III.22) et celle des profils radiaux de vitesse au milieu de la zone de lubrification (Figure III.23).

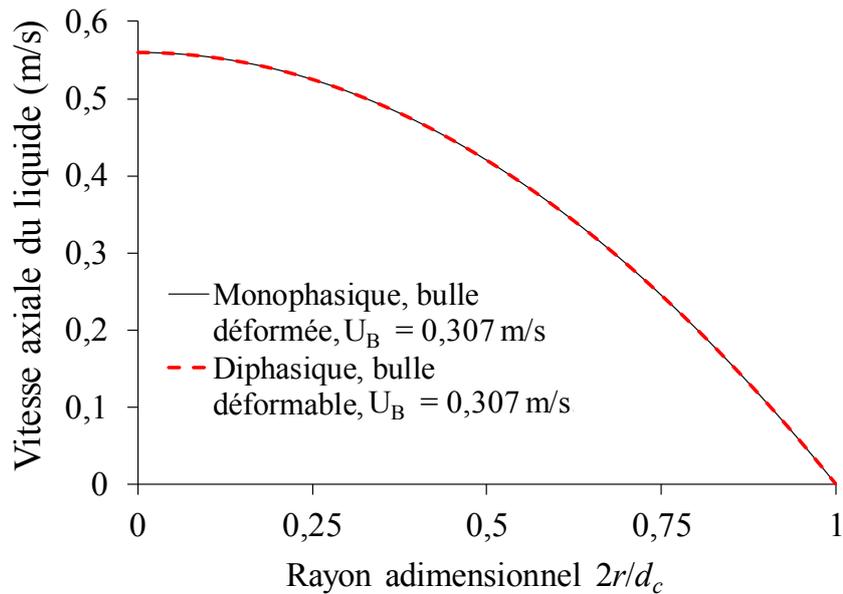


Figure III.22 - Profils radiaux de vitesse au milieu du bouchon : cas de la bulle déformée selon un calcul monophasique ou diphasique (conditions de calcul de référence, repère de la bulle).

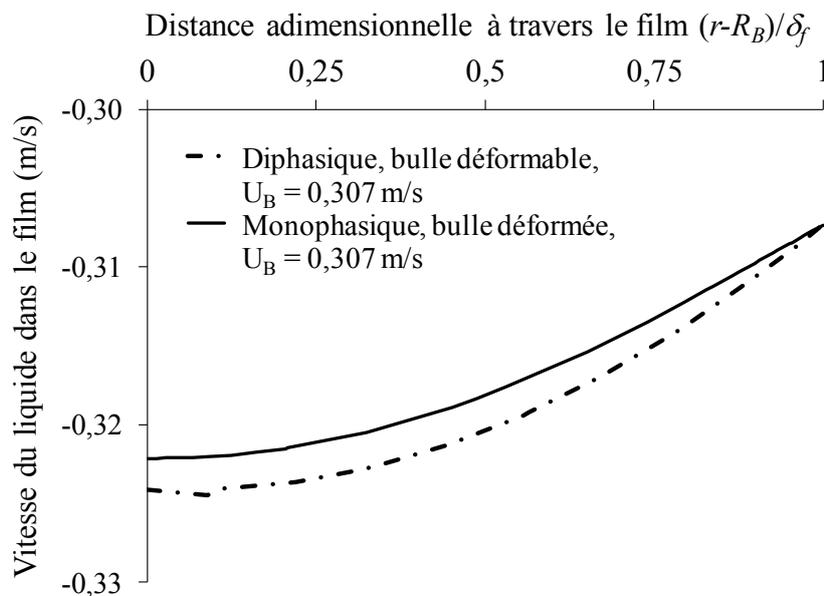


Figure III.23 - Profils radiaux de vitesse au milieu de la zone de lubrification : cas de la bulle déformée selon un calcul monophasique ou diphasique (conditions de calcul de référence, repère de la bulle).

On constate la très bonne correspondance des profils de Poiseuille obtenus au sein des bouchons par les deux calculs, et la faible influence de la condition de glissement utilisée dans le calcul monophasique sur l'écoulement dans la zone de lubrification.

Ces résultats valident pleinement l'approche monophasique périodique avec forme de bulle réaliste importée pour le calcul de l'hydrodynamique.

c) Synthèse

Des champs de vitesses de la phase liquide ont été calculés selon des conditions de simulation contrastés : monophasique ou diphasique, avec une forme de bulle simple ou complexe, avec des conditions diverses à l'interface. La grande similitude constatée pour ces champs de vitesse permet *a priori* de présager que l'utilisation d'une forme de bulle simplifiée et d'une condition de glissement à l'interface permet une modélisation fiable de l'hydrodynamique dans la cellule unitaire, et n'aura pas d'incidence sur le transport des espèces et donc sur l'évaluation des champs de concentration, même dans la zone de sortie du film de lubrification où les concentrations en gaz dissous peuvent *a priori* être élevées. Ce point va être abordé dans la section suivante.

III. 4. Simulation numérique du transfert d'oxygène dans l'eau (avec consommation du gaz dissous en paroi)

III. 4.1. Modèle mathématique utilisé

La résolution du transfert de matière gaz-liquide est ici réalisée en condition périodique et stationnaire, en imposant un terme « puits » de masse à la paroi du tube. Cela préfigure le cas de la réaction catalytique d'hydrogénation du pinène qui sera étudiée par la suite, et où l'hydrogène est effectivement consommé dans la couche de catalyseur déposée en paroi.

Dans cette partie, les calculs sont bien sûr toujours menés dans la cellule unitaire et dans le repère lié à la bulle. Le transfert de masse entre la bulle et le liquide, ainsi que celui lié à la réaction imposée en paroi, sont modélisés en utilisant le champ de vitesse obtenu. Deux géométries sont utilisées ici : celle de la bulle de forme simplifiée, celle de la bulle de forme réaliste.

Cependant, les calculs de transfert de masse menés avec un maillage déformable (selon le module *Microfluidics*® de COMSOL Multiphysics®, avec prise en compte de l'écoulement et du transport dans la bulle) n'ont pas abouti, car des difficultés sont apparues à l'issue des calculs lorsqu'il a été question de vérifier l'évaluation des flux transférés à l'interface de la bulle et de les comparer au flux consommé par la réaction à la paroi : ces calculs sont non conservatifs en terme de quantité de gaz transférée. Le service technique de COMSOL Multiphysics®, alerté, n'a pas à ce jour identifié l'origine de ce problème.

En conséquence, pour les deux géométries envisagées, les équations de transport de concentration sont, dans ce travail, résolues dans la phase liquide uniquement, la bulle étant considérée comme un obstacle dont la surface est source de gaz dissous. Logiquement, le champ de vitesse utilisé dans l'équation de transport est celui qui a été obtenu en mode stationnaire et en considérant seulement le liquide s'écoulant autour de la bulle. Ainsi, les comparaisons entre les divers résultats obtenus feront apparaître exclusivement l'influence de la forme de bulle sur le transfert de masse, via les différences locales de vitesse et d'aire interfaciale.

III. 4.1.1. Equations résolues

L'équation stationnaire de convection-diffusion est utilisée pour décrire le transport de l'oxygène dissous dans la phase liquide :

$$\nabla \cdot (-D\nabla c_L) + \mathbf{u} \cdot \nabla c_L = 0 \quad (\text{III.7})$$

Cette équation est résolue en configuration 2D axisymétrique. Pour une meilleure précision dans la résolution de cette équation, un schéma d'interpolation à ordre mixte de type P3 a été utilisé.

Notons que l'utilisation d'une réaction en paroi, outre son intérêt crucial pour ce travail, permet d'éviter la solution stationnaire triviale d'une cellule unitaire totalement saturée en gaz dissous.

III. 4.1.2. Conditions aux limites

Sur l'axe de la cellule unitaire, en dehors de la zone occupée par la bulle, une condition de symétrie axiale est naturellement appliquée. A la surface de la bulle, une condition de Dirichlet est appliquée, imposant la concentration à saturation en oxygène dissous, notée c^* (calculée à 1 atm et 20°C, soit $c^* = 1,3 \text{ mol/m}^3$).

A la paroi du canal, la réaction de consommation est exprimée selon une loi cinétique surfacique du premier ordre en oxygène dissous. Pour la majorité des calculs, la constante cinétique (K_C) est prise égale à $6 \times 10^{-5} \text{ m/s}$. La valeur de diffusivité moléculaire D est fixée à $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (soit un nombre de Schmidt Sc égal à 1000).

Dans ces conditions, on vérifie, en cellule unitaire non-périodique, que les flux de masse échangés à la surface de la bulle et à la paroi sont inférieurs de trois ordres de grandeurs aux flux de masse convectés à l'entrée et à la sortie de la cellule. Ce constat autorise des calculs avec condition de périodicité pour la résolution de la concentration en oxygène dissous, condition qui implique des profils radiaux de concentration identiques aux deux frontières du domaine de calcul.

III. 4.1.3. Choix de calcul pour le coefficient volumétrique de transfert de matière

L'obtention d'un champ de concentration stationnaire dans la zone occupée par le liquide dans la cellule unitaire se traduit par l'égalité du flux d'oxygène transféré à la surface de la bulle, N_B , et du flux d'oxygène consommé par la réaction à la paroi (N_R). Le flux N_B est calculé par intégration du gradient diffusif de concentration le long de l'interface de la bulle (Ω) :

$$N_B = \iint_{\Omega} -D \left(\frac{\partial c}{\partial z} \cdot n_z + \frac{\partial c}{\partial r} \cdot n_r \right) dS \quad (\text{III.8})$$

On peut alors calculer un coefficient volumétrique de transfert de masse pour cette situation ; on choisit ici de le définir à l'aide de la concentration moyenne dans la phase liquide de la cellule unitaire, comme l'on fait van Baten et Krishna (2004) dans leur analyse du transfert de masse en régime transitoire sans réaction en paroi en s'assurant d'être en condition de films de lubrification non saturés. Il vient :

$$N_{TDM} = N_R = [k_L a]_{abs} (c^* - c_{moy}) V_{UC} \quad (\text{III.9})$$

où V_{UC} représente la totalité du volume de la cellule unitaire, et c_{moy} la moyenne volumique de la concentration en gaz dissous dans le volume V_L de liquide dans la cellule :

$$c_{moy} = \frac{\iiint_{V_L} c \, dV}{\iiint_{V_L} dV} \quad (\text{III.10})$$

Ainsi défini, $[k_L a]_{abs}$ représente un coefficient de transfert gaz-liquide, qui intègre à la fois les résistances au transfert aux calottes et dans le film (en cohérence avec les notations définies dans le chapitre II).

De la même façon, on définit des coefficients de transfert de masse relatifs aux différentes zones de la surface de la bulle, afin de comparer les diverses contributions au transfert de masse ; pour le transfert aux extrémités de la bulle, on utilise par commodité la valeur globale c_{moy} , car il a été constaté qu'elle est très proche de la concentration moyenne dans les bouchons :

$$[k_L a]_{caps} = \frac{N_{caps}}{(c^* - c_{moy})V_{UC}} \quad (\text{III.11})$$

$$N_{caps} = \iint_{S_{caps}} -D \left(\frac{\partial c}{\partial z} \cdot n_z + \frac{\partial c}{\partial r} \cdot n_r \right) dS \quad (\text{III.12})$$

$$k_{GS} a_{GS} = \frac{N_{film}}{(c^* - c_{paroi})V_{UC}} \quad (\text{III.13})$$

avec c_{paroi} la concentration en gaz dissous à la paroi, et :

$$N_{film} = \iint_{S_{film}} -D \left(\frac{\partial c}{\partial z} \cdot n_z + \frac{\partial c}{\partial r} \cdot n_r \right) dS \quad (\text{III.14})$$

La figure III.24 montre les surfaces S_{film} et S_{caps} utilisées pour le calcul des flux par zones.

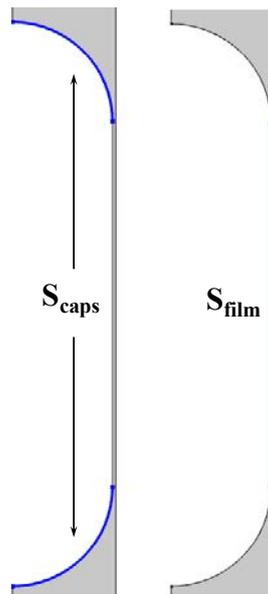


Figure III.24 - Définition des zones de transfert local considérées dans ce travail (cas de la bulle de forme simplifiée).

A travers ces définitions, on remarque que le coefficient de transfert défini dans la zone de lubrification désigne la résistance totale au transfert dans cette zone, de même que $[k_L a]_{caps}$ correspond au transfert gaz-liquide dans la zone des bouchons :

$$[k_L a]_{caps} = k_{GL} a_{GL} \quad (III.15)$$

III. 4.2. Géométrie, maillage et sensibilité au maillage

On précise dans cette section les maillages utilisés pour les calculs liés au transfert de masse.

III.4.2.1. Cas de la bulle de forme simplifiée

Pour le calcul du cas de référence (issu de van Baten et Krishna, 2004), on envisage très naturellement d'initialiser l'étude de sensibilité au maillage avec celui utilisé pour l'hydrodynamique (décrit en III.3.2).

Ce maillage a été validé, dans le cas de la bulle de forme simplifiée, par une étude de l'influence du maillage sur la variation de pression calculée aux bornes de la cellule unitaire non périodique. De façon analogue, on prend soin ici de vérifier si ce maillage est pertinent pour le calcul du champ de concentration en oxygène dissous (vu la valeur élevée de Sc), en étudiant la sensibilité de la valeur de $[k_L a]_{abs}$ à la finesse du maillage utilisé. Les figures III.25 et III.26 montrent, respectivement, l'influence sur la valeur de $[k_L a]_{abs}$ du nombre de mailles quadrangles dans les « couches-limites » et celle du nombre de triangles pour différentes tailles minimales des quadrangles. On constate que le maillage de 77300 mailles, comportant 20472 quadrangles de taille comprise entre 1 et 3,6 μm , et 56835 triangles, est également pertinent pour l'étude du transfert de masse.

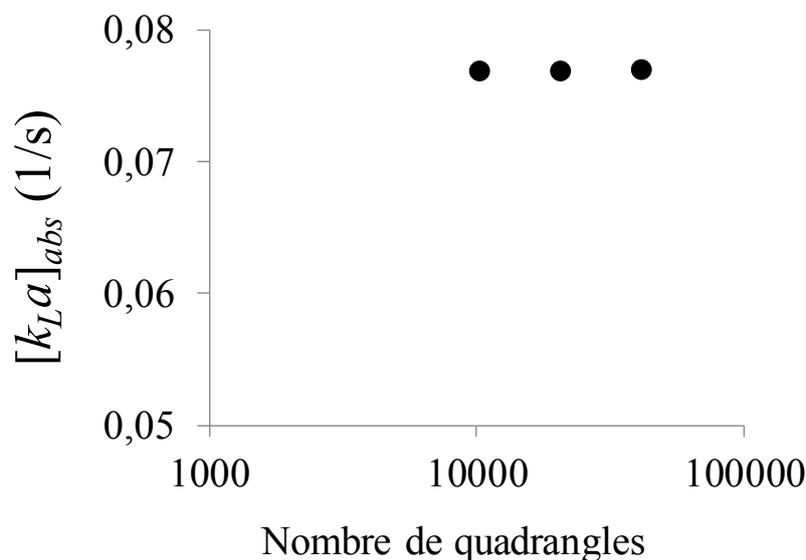


Figure III.25 - Influence du nombre de quadrangles sur la valeur de $[k_L a]_{abs}$ pour un maillage comportant 56835 triangles.

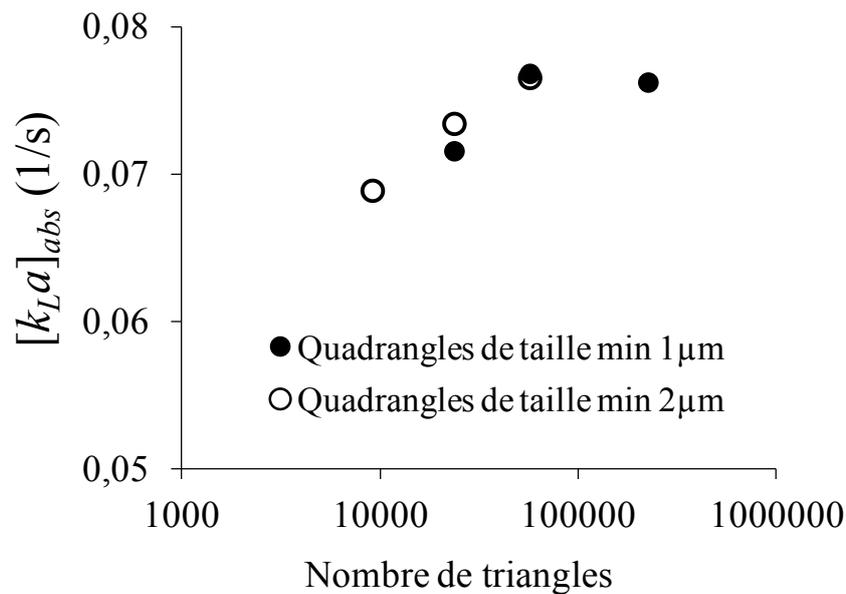


Figure III.26 - Influence du nombre de mailles triangulaires et de la taille minimale des quadrangles sur la valeur de $[kLa]_{abs}$ (pour un maillage comportant au plus 20472 quadrangles).

Sur les mêmes critères que ceux utilisés pour construire ce maillage, on bâtit des maillages adaptés aux cas des cellules unitaires de 20 et 13 mm de longueur, qu'on désigne par 'cas 2' et 'cas 3', respectivement.

III.4.2.2. Cas de la bulle de forme réaliste et importée dans le domaine de calcul

Pour les simulations menées avec une bulle de forme réaliste et importée dans le domaine de calcul, on revisite les six maillages qui ont été comparés lors de l'étude de sensibilité de Δp au raffinement du maillage (§ III.3.2.3) ; seul le sixième maillage est légèrement différent. Ces maillages sont détaillés dans le tableau III.7. On rappelle qu'ils sont construits autour de la forme importée de la bulle, en y incluant des zones de mailles quadrangles près de l'interface et près de la paroi. Leur comparaison est cette fois basée sur la valeur de $[kLa]_{abs}$ obtenue.

Tableau III.7 - Maillages testés pour l'étude du transfert de masse avec forme de bulle réaliste et importée dans le domaine de calcul.

Cas	Nombre de mailles			Taille du 1 ^{er} quadrangle à la frontière μm	Taille min des triangles (près des quadrangles) μm	Taille max dans le domaine μm	kLa 1/s
	Quadrangles	Triangles	Total				
Maillage 1	5150	58225	63375	4,90	0,22	155	0,06522
Maillage 2	10300	58225	68525	2,00	0,22	155	0,06524
Maillage 3	20600	58225	78825	1,00	0,22	155	0,06578
Maillage 4	41200	58225	99425	0,50	0,22	155	0,06450
Maillage 5	32144	42861	75005	2,00	0,22	400	0,06456
Maillage 6	80320	153176	233496	2,00	0,10	155	0,06593

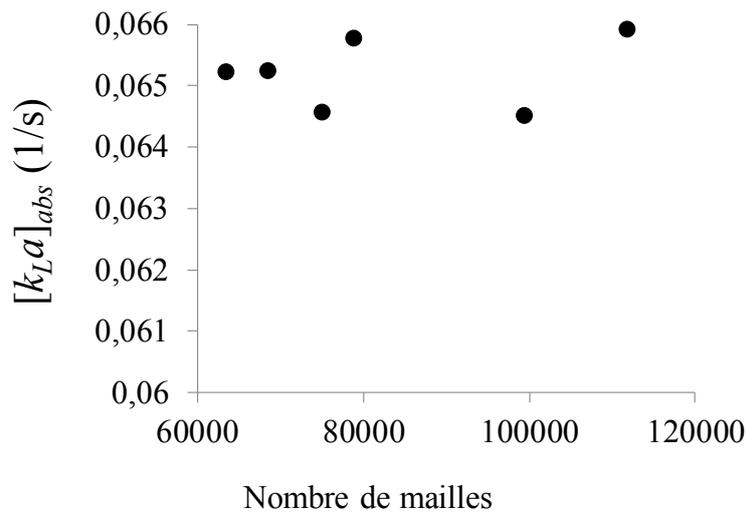


Figure III.27 - Influence du nombre total de mailles sur la valeur calculée de $[k_L a]_{abs}$ (cas de référence).

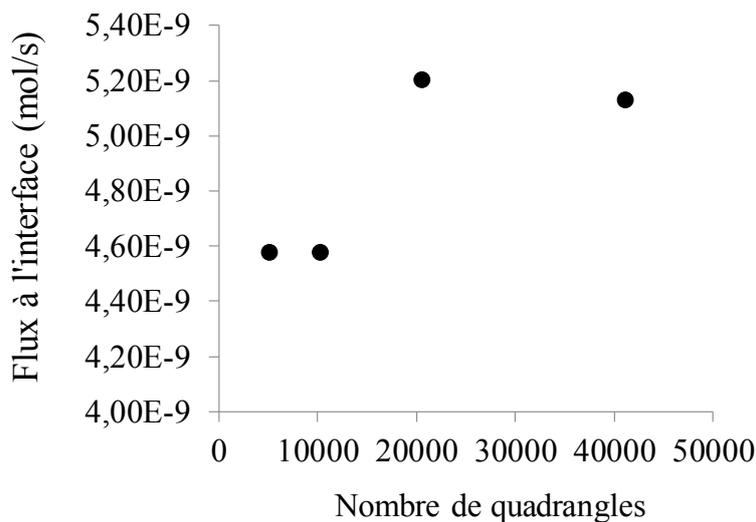


Figure III.28 - Influence du nombre de quadrangles dans les couches limites sur la valeur du flux transféré à l'interface de la bulle (cas de référence, maillages comportant 58224 triangles).

On remarque à l'aide des figures III.27 et III.28 que les valeurs caractéristiques du transfert sont très sensibles au raffinement des couches limites. Il apparaît qu'un maillage de 75000 mailles au total, mais comportant au moins 20000 quadrangles dans les couches limites, est nécessaire pour une bonne fiabilité des calculs.

Le maillage de travail conservé pour la suite est le maillage 3 du tableau III.7, qui contient au total 78825 mailles dont 20600 quadrangles de taille minimale 1 μm , et 58225 triangles.

III.4.3. Résultats concernant le transfert de masse (avec réaction en paroi)

Le premier objectif de cette section est de comprendre les différents mécanismes de transfert impliqués, de comparer leurs contributions, et de quantifier leur sensibilité à divers paramètres, et en particulier à la taille de la cellule unitaire – paramètre impossible à maîtriser *a priori*, voire à évaluer,

dans un réacteur - et à la vitesse de la réaction en paroi; pour cette étude de sensibilité tous les résultats seront évalués par écart à ceux du cas de référence choisi.

Le second objectif est d'interroger les corrélations disponibles dans la littérature et de répertorier les plus pertinentes pour le cas décrit, en vue de la sélection d'outils simples et fiables de dimensionnement d'un réacteur monolithe.

Enfin, on s'interrogera sur l'influence de la forme de la bulle sur le transfert de masse dans la cellule unitaire, afin de valider – ou non – la démarche basée sur l'utilisation d'une forme de bulle simplifiée dans les simulations.

Le cas de référence désigne, dans tout ce qui suit, le cas basé sur les caractéristiques hydrodynamiques décrites dans le tableau III.1 (système air-eau, $u_{TP} = 0,28$ m/s, $\varepsilon_G = 0,17$), avec une cellule unitaire de 40 mm de long, et une vitesse de réaction en paroi quantifiée par $K_C = 6 \times 10^{-5}$ m/s et une diffusivité moléculaire D fixée à 10^{-9} m²/s.

III.4.3.1. Champs de concentration en oxygène dissous

On montre en figures III.29 et III.30 le champ de concentration en oxygène dissous dans la phase liquide située dans la cellule unitaire, tel que résolu dans le cas de référence pour la bulle de forme simple et la bulle déformée. Le bouchon de liquide (Figures III.29a et III.30a) présente une concentration quasi-uniforme en oxygène dissous, dont on évalue, par intégration, la valeur moyenne à 85% de c^* . Cependant, sur les grossissements présentés en figures III.29b et III.30b, on voit que certaines zones de faible épaisseur sont proches de la saturation en oxygène dissous : une zone à l'interface de la bulle, et une zone sur l'axe du canal, où l'oxygène dissous, issu de l'interface, est advecté par les vitesses localement fortes.

En zoomant sur la zone de lubrification (Figures III.29c et III.30c), on observe un gradient de concentration s'établissant entre l'interface et la paroi. Ce gradient est quasiment linéaire, comme le montre le profil radial montré en Figure III.31. La valeur modérée de la vitesse de réaction génère à la paroi une valeur faible, mais non nulle, de la concentration en gaz dissous, d'environ 20% de c^* .

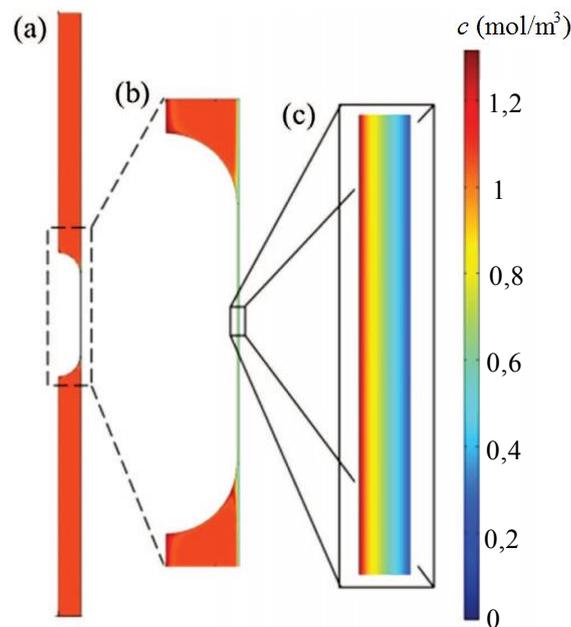


Figure III. 29 - Champ de concentration en oxygène dissous pour le cas référence et la bulle de forme simplifiée ; a) cellule unitaire ; b) zoom sur les zones des bouchons proches de la bulle ; c) zoom sur la zone de lubrification.

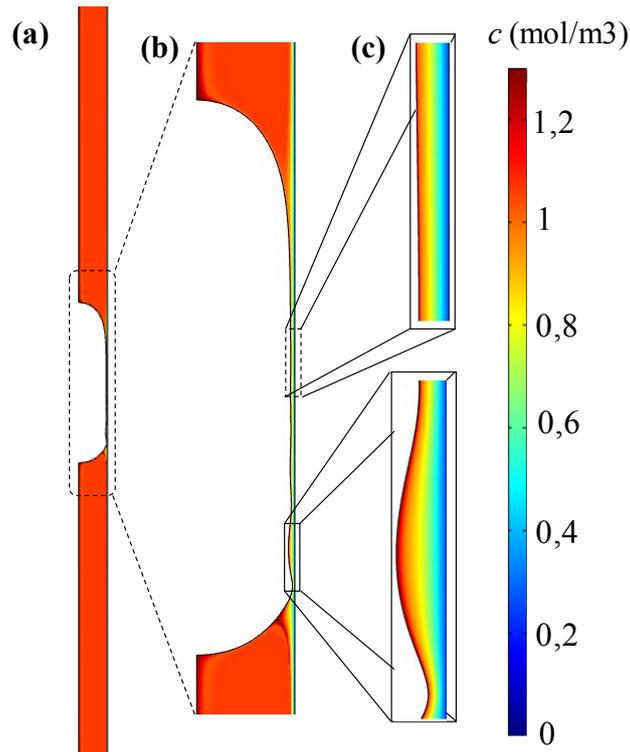


Figure III.30 - Champ de concentration en oxygène dissous pour le cas référence et la bulle déformée ; a) cellule unitaire ; b) zoom sur les zones des bouchons proches de la bulle ; c) zoom sur la zone de lubrification.

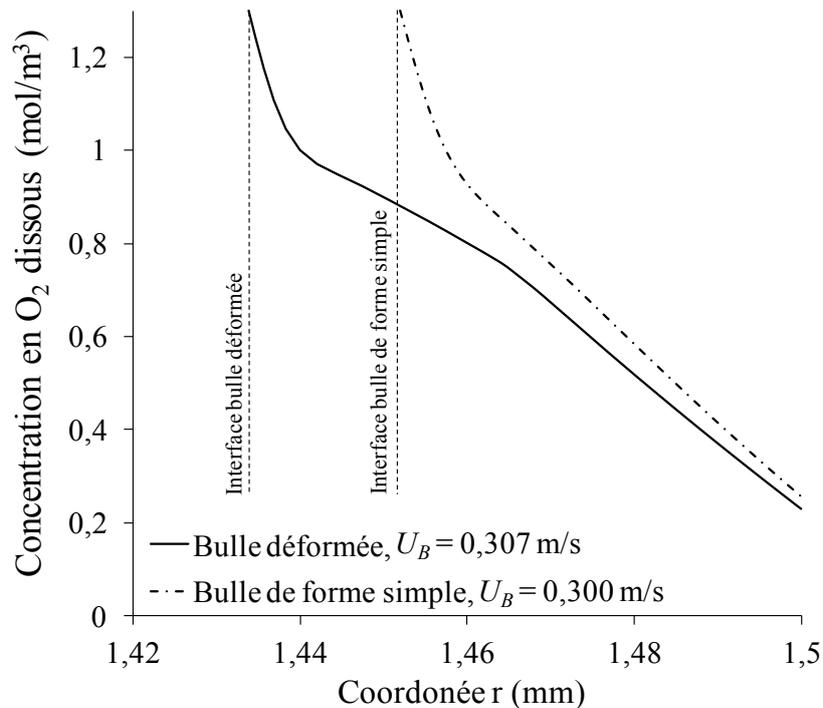


Figure III.31 - Profil radial de concentration en gaz dissous dans le film de lubrification (cote axiale correspondant au milieu de la bulle : $z = 0$), pour le cas de la bulle de forme simplifiée et pour celui de la bulle déformée.

III.4.3.2. Caractéristiques du transfert de masse dans le cas de référence considéré

Comme expliqué plus haut, le coefficient volumétrique de transfert de masse dans la cellule unitaire, $[k_L a]_{abs}$, est calculé à partir du champ de concentration en gaz dissous dans la phase liquide.

On obtient dans le cas de référence et avec la bulle de forme simplifiée une valeur de $[k_L a]_{abs}$ de $0,08 \text{ m}^3_L/\text{m}^3_{UC}/\text{s}$ (ce qui équivaut à $0,09 \text{ s}^{-1}$ par référence au volume de liquide). Dans ce cas, la bulle offre une surface de transfert de $7,50 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ (soit $265,36 \text{ m}^2/\text{m}^3_L$), pour une cellule unitaire de volume $2,83 \times 10^{-7} \text{ m}^3$.

Il faut noter que ces calculs, menés en conditions de périodicité pour la cellule unitaire, ne peuvent pas prendre en compte le transfert de masse qui a lieu, en situations expérimentales, à l'entrée du canal, et en particulier dans la zone de formation des bulles et des bouchons. Cette contribution au transfert global peut être non négligeable, comme l'ont montré Yang et coll. (2016), dans des conditions de transfert sans réaction. En conséquence, la valeur de $[k_L a]_{abs}$ estimée numériquement en cellule périodique sous-estime certainement la valeur réelle. Cependant, la distance d'établissement d'un champ de concentration stable dans la cellule unitaire est probablement courte : comme décrit par Shao et coll. (2010) via des travaux de simulation dynamique de transfert de masse en canal avec une réaction chimique homogène dans la phase liquide, cette distance correspond approximativement au temps nécessaire au liquide pour s'enrichir près du nez et du culot de la bulle, et à réaliser un cycle de circulation complet au sein du bouchon de liquide. Pour le présent travail, cette distance est évaluée à moins de $2L_{UC}$.

III.4.3.3. Influence de la valeur de différence de pression imposée sur le domaine de calcul

Le calcul de référence, dans le cas de la forme de bulle simplifiée, a été mené avec et sans prise en compte d'une variation de pression aux bornes du domaine de calcul. On constate que la concentration volumique moyenne en gaz dissous dans la cellule unitaire, c_{moy} , et le coefficient de transfert global $[k_L a]_{abs}$, varient de 0,6 et 1,1% seulement (respectivement). Cela prouve que les légères différences induites par la valeur de Δp imposée aux bornes du domaine de calcul sur le champ de vitesse et donc sur le transport de gaz dissous n'ont pas d'influence significative sur la modélisation du transfert de masse.

Cela valide définitivement les choix faits dans certaines études numériques de négliger Δp sur la cellule unitaire.

III.4.3.4. Contributions au transfert de masse des différentes zones de l'interface

Le tableau III.8 ci-dessous synthétise les résultats obtenus, dans le cas de référence et pour une forme de bulle simplifiée, concernant les différentes zones de contribution au transfert de masse. Pour rappel, ces zones ont été définies en figure III.24 (section III.4.1.3.).

Tableau III.8 - Comparaison en termes de surface, de flux molaire transféré et de coefficient de transfert dans la cellule unitaire (cas de référence).

	<i>Nez de la bulle</i>	<i>Film</i>	<i>Culot de la bulle</i>	<i>Cellule unitaire</i>
Surface, m^2	$1,32 \times 10^{-5}$ 18%	$4,85 \times 10^{-5}$ 64%	$1,32 \times 10^{-5}$ 18%	$7,50 \times 10^{-5}$
Flux molaire, mol/s	$1,70 \times 10^{-9}$ 29%	$3,71 \times 10^{-9}$ 64%	$4,08 \times 10^{-10}$ 7%	$5,82 \times 10^{-9}$
$k_L a$, $\text{m}^3_L/\text{m}^3_{UC}/\text{s}$	0,02	0,01	0,01	0,08

On observe que, pour le cas étudié, l'interface de la bulle dans la zone de lubrification représente 64% de la surface totale de la bulle. On constate également que, comme attendu pour une situation où le gaz dissous est consommé par une réaction à la paroi, le flux transféré dans la zone du film de lubrification est la contribution prépondérante au transfert global (64%).

La surface de chaque extrémité de la bulle représente 18% de la surface totale, mais le nez de la bulle est 4 fois plus contribuant que le culot (29% et 7% du flux total, respectivement). Ceci s'explique par les vitesses observées dans le liquide près de l'interface : plus faibles près du culot que près du nez (Figure III.32), elles drainent moins efficacement le gaz dissous vers le sein du bouchon.

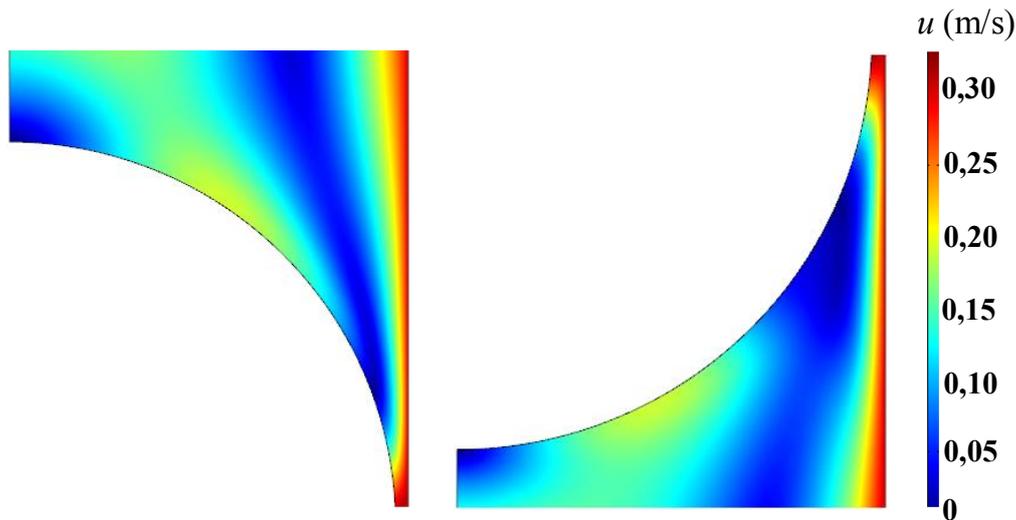


Figure III.32 - Champ de vitesse au nez (à gauche) et au culot (à droite) de la bulle.

Lorsqu'on compare les coefficients de transfert définis par zone, on constate que le plus élevé est celui correspondant au nez de la bulle : il est deux fois plus élevé que celui de la zone du culot et celui de la zone du film. On rappelle ici que le coefficient de la zone du film est défini en utilisant un potentiel de transfert de $(c^* - c_{paroi})$, ce qui le pénalise. La comparaison des coefficients de transfert par zones est donc délicate. Cependant, quel que soit le potentiel de transfert utilisé pour définir le coefficient dans la zone du film, ceux liés aux calottes restent non négligeables.

III.4.3.5. Influence de la taille de la cellule unitaire sur le transfert de masse

Comme dit plus haut, on examine dans cette section l'influence de la taille de la cellule unitaire sur l'efficacité du transfert de masse dans le canal, ce paramètre n'étant pas maîtrisable, voire non mesurable dans les réacteurs de type monolithe en opération, et pouvant potentiellement induire des erreurs de dimensionnement.

Les cas de calcul n°2 et 3, caractérisés respectivement par des valeurs de 20 mm et 13,3 mm pour la cellule unitaire (Figure III.4, §III.3.2.), correspondent à une fréquence de passage de bulle de 14 et de 21 Hz dans le canal, c'est-à-dire 2 et 3 fois plus importante (respectivement) que dans le cas de référence décrit jusqu'ici. Les surfaces de bulles valent respectivement 56% et 41% de la surface de bulle du cas de référence. Cependant, à taux de gaz fixé (ici 17%), le volume de la cellule unitaire décroît plus vite que la valeur de la surface de bulle. En conséquence, l'aire interfaciale volumétrique (par unité de volume de canal) est plus importante dans les cas de calcul n° 2 et 3 que dans le cas de référence.

Le tableau III.9 résume les résultats obtenus, en différenciant le transfert par zones.

Tableau III.9 - Contributions au transfert de masse pour les trois tailles de cellule unitaire testées.

		<i>Nez</i>	<i>Film</i>	<i>Culot</i>	<i>Cellule unitaire</i>	c_{moy} mol/m^3_L	c_{paroi} mol/m^3_L
Cas de référence	Surface (m ²)	1,32×10 ⁻⁵ 18%	4,85×10 ⁻⁵ 64%	1,32×10 ⁻⁵ 18%	7,50×10 ⁻⁵		
	Flux molaire, (mol/s)	1,70×10 ⁻⁹ 29%	3,71×10 ⁻⁹ 64%	4,07×10 ⁻¹⁰ 7%	5,82×10 ⁻⁹	1,03	0,26
	k_{La} (m ³ _L /m ³ _{UC} /s)	0,02	0,01	0,01	0,08		
Cas 2	Surface (m ²)	1,32×10 ⁻⁵ 32%	1,54×10 ⁻⁵ 36%	1,32×10 ⁻⁵ 32%	4,19×10 ⁻⁵		
	Flux molaire, (mol/s)	1,31×10 ⁻⁹ 44%	1,35×10 ⁻⁹ 45%	3,47×10 ⁻¹⁰ 12%	3,01×10 ⁻⁹	1,09	0,27
	k_{La} (m ³ _L /m ³ _{UC} /s)	0,04	0,01	0,01	0,10		
Cas 3	Surface (m ²)	1,32×10 ⁻⁵ 43%	4,40×10 ⁻⁶ 14%	1,32×10 ⁻⁵ 43%	3,09×10 ⁻⁵		
	Flux molaire, (mol/s)	1,58×10 ⁻⁹ 59%	5,81×10 ⁻¹⁰ 22%	5,14×10 ⁻¹⁰ 19%	2,68×10 ⁻⁹	1,03	0,36
	k_{La} (m ³ _L /m ³ _{UC} /s)	0,06	0,01	0,02	0,11		

On observe que le coefficient global de transfert augmente de 35% lorsque la fréquence de bullage est triplée ($[k_{La}]_{abs}$ atteint alors 0,11 m³_L/m³_{UC}/s) ; cela ne peut pas être expliqué par la seule augmentation de l'aire interfaciale, qui n'est que de 21%. Il est probable que le mélange soit plus intense dans les bouchons plus courts, engendrant un transport plus efficace du gaz dissous. Ce phénomène a été expérimentalement prouvé par Butler et coll. (2016).

Dans les cellules courtes, le culot de la bulle reste faiblement contributif, et la contribution de la zone de lubrification, dont l'interface ne représente plus que 14% de la surface totale de la bulle dans le cas n°3, voit également sa contribution au transfert global chuter : 22% contre 64% dans le cas de référence. Ainsi, même en termes de flux transféré, la contribution du film cède le pas à celle des extrémités de la bulle lorsque la fréquence de passage de bulle augmente.

III.4.3.6. Influence de la vitesse de réaction en paroi

Pour étudier l'influence de la valeur de K_C , il faut prendre la précaution de ne pas sortir du domaine où l'utilisation des conditions de périodicité sur la cellule est pertinente, c'est-à-dire que la somme des flux entrant dans la cellule est proche de la somme des flux sortant, ce qui est vérifié en général dans cette étude. En revanche, pour pouvoir calculer correctement les coefficients de transfert, il faut que le potentiel d'échange $c^* - c_{moy}$ ait une valeur suffisamment élevée devant la tolérance du calcul des concentrations, c'est-à-dire que K_C soit significatif.

Pour cette étude, on vérifie que la valeur de référence choisie pour K_C satisfait ces conditions en reproduisant le calcul dans une large plage autour de cette valeur. Ainsi, la valeur de K_C de référence a été divisée par 50 (cas 1'), multipliée par 5 (cas 2') et portée à l'infini (cas 3') ; ce dernier cas a été représenté dans les calculs par $c_{paroi} = 0$. Pour les quatre cas à comparer, la taille de la cellule unitaire ($L_{UC} = 40$ mm), la surface de la bulle, et les conditions opératoires sont les mêmes. Les résultats obtenus en termes de concentration moyenne de gaz dissous dans le bouchon $c_{moy,bouchon}$, de concentration à la paroi, de coefficient de transfert global ou par zones, sont rassemblés dans le tableau III.10.

Tableau III.10 - Résultats de l'étude de l'influence de la constante de vitesse de réaction.

		<i>Nez</i>	<i>Film</i>	<i>Culot</i>	<i>Cellule unitaire</i>
Cas (1')	Flux molaire, mol/s	$1,59 \times 10^{-10}$	$3,48 \times 10^{-10}$	$3,65 \times 10^{-11}$	$5,44 \times 10^{-10}$
	$c_{moy,bouchon}$, mol/m ³ _L	1,27	-	1,27	1,27
	c_{paroi} , mol/m ³ _L	1,20	1,20	1,20	1,20
	k_{LA} , m ³ _L /m ³ _{UC} /s	0,02	0,01	0,01	0,08
Cas (2')	Flux molaire, mol/s	$2,02 \times 10^{-9}$	$4,41 \times 10^{-9}$	$4,84 \times 10^{-10}$	$6,92 \times 10^{-9}$
	$c_{moy,bouchon}$, mol/m ³ _L	0,99	-	0,99	0,99
	c_{paroi} , mol/m ³ _L	0,06	0,06	0,06	0,06
	k_{LA} , m ³ _L /m ³ _{UC} /s	0,02	0,01	0,01	0,08
Cas (3')	Flux molaire, mol/s	$2,12 \times 10^{-9}$	$4,63 \times 10^{-9}$	$5,08 \times 10^{-10}$	$7,26 \times 10^{-9}$
	$c_{moy,bouchon}$, mol/m ³ _L	0,97	-	0,97	0,97
	c_{paroi} , mol/m ³ _L	0	0	0	0
	k_{LA} , m ³ _L /m ³ _{UC} /s	0,02	0,01	0,01	0,08

Comme attendu, les valeurs de $c_{moy,bouchon}$ et de c_{paroi} diminuent quand K_C augmente. On remarque que, dans chaque cas, la concentration moyenne est la même dans les deux demi-bouchons (au nez et au culot de la bulle). Pour le cas de vitesse de réaction lente (cas 1'), la concentration en gaz dissous dans les bouchons atteint 98% de c^* , alors qu'elle ne vaut que 74,8% de c^* pour la réaction de vitesse infinie. Le flux transféré par la bulle augmente rapidement avec K_C , mais pas de manière linéaire car la valeur de c_{moy} diminue au fur et à mesure que K_C augmente. La valeur minimale de c_{moy} , correspondant au flux maximal de transfert (valeur de K_C infinie), garde cependant une valeur significative devant c^* .

Enfin, on observe que les contributions relatives du film et des extrémités de la bulle ne varient pas avec K_C . On en conclut que, pour des films courts et non saturés, le flux de masse échangé entre la bulle et la paroi catalytique peut dépendre des conditions opératoires et de la taille de la cellule unitaire, mais pas de la vitesse de réaction.

III.4.3.7. Influence de la forme de la bulle sur le transfert de masse

La simulation du cas de référence ($L_{UC} = 40$ mm et $K_C = 6 \times 10^{-5}$ m/s) est menée en mode stationnaire et périodique, pour un domaine de calcul comportant une bulle de forme réaliste, et en utilisant le champ de vitesse liquide convergé obtenu à l'étape de la simulation de l'écoulement. Comme pour l'étude hydrodynamique, on prend soin ici de choisir une vitesse U_B cohérente avec la forme de bulle ($U_B = 0,307$ m/s).

La distribution résultante de la concentration en gaz dissous dans la cellule unitaire est très similaire à celle obtenue avec la bulle de forme simplifiée, même dans le film de lubrification (Figure III.33).

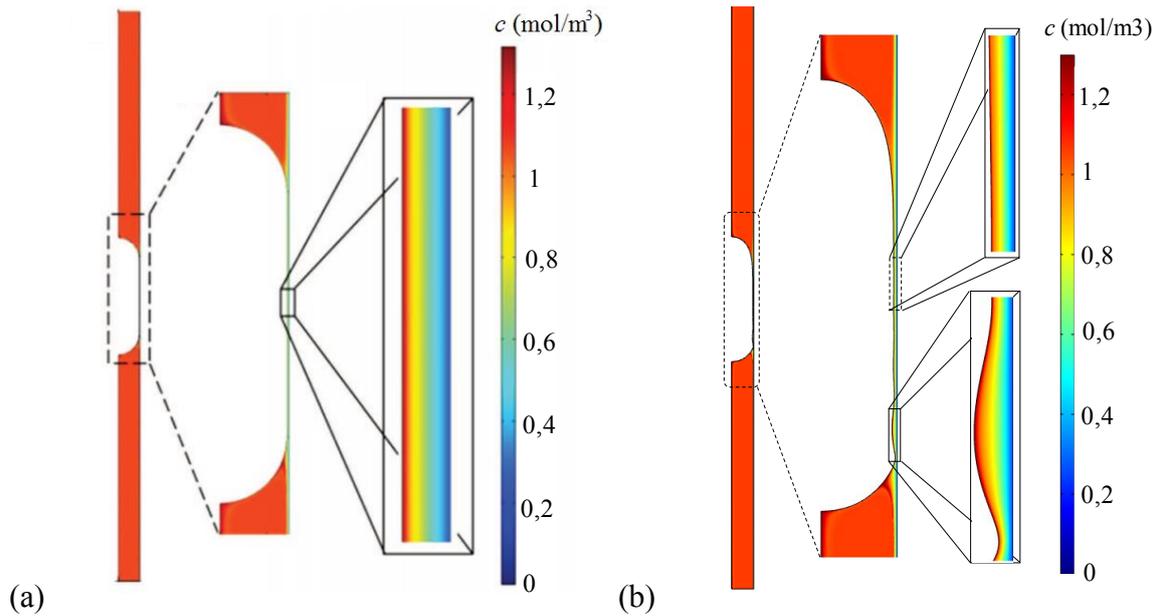


Figure III.33 - Champ de concentration dans la cellule unitaire et zoom sur la zone de lubrification ; a) cas de la bulle simplifiée (cas de référence, simulations stationnaires et périodiques, $U_B = 0,300$ m/s) ; b) cas de la bulle de forme réaliste (cas de référence, simulations stationnaires et périodiques, $U_B = 0,307$ m/s).

Le tableau III.11 permet de comparer les caractéristiques du transfert de masse obtenues pour les deux formes de bulles. Il faut noter ici qu'on ne peut pas comparer les flux de transfert pour les différentes zones de l'interface, car celles-ci sont difficiles à définir sur la bulle de forme non triviale ; en particulier, le choix d'une ligne de transition entre la zone du nez de la bulle et l'entrée du film de lubrification serait totalement arbitraire ici. En revanche, les surfaces des deux bulles sont proches : à peine 2% de surface supplémentaire pour la bulle de forme réaliste.

On constate que les concentrations en gaz dissous dans la cellule sont également proches (à 1% près) pour les deux études, mais que le flux de gaz dissous transféré à la surface de la bulle importée est inférieur de 11% à celui issu de la bulle simplifiée. En conséquence, les coefficients $[k_{La}]_{abs}$ diffèrent : le coefficient issu de la simulation avec bulle importée est inférieur de 15% à celui obtenu avec la bulle simplifiée.

En figure III.34 est tracée l'évolution, le long de l'interface, du flux diffusif de gaz dissous. On constate que ce flux, dans la zone du film, est de même ordre de grandeur pour les deux formes de bulles - y compris à l'arrière de la bulle où le rétrécissement du film près des vaguelettes laissait pourtant présager des perturbations de ce flux -, mais pas dans la zone de transition entre le nez de la bulle et le film de lubrification : à cet endroit, l'accélération de l'écoulement est particulièrement forte dans le cas de la bulle simplifiée, impliquant un transport rapide de la concentration en gaz dissous et donc un gradient moyen plus raide entre l'interface et la paroi ; ceci est bien visible en figure III.35 qui permet de comparer les gradients locaux de concentration. C'est donc à l'entrée de la zone de lubrification que la forme de la bulle a le plus d'impact sur le transfert de masse. Il a été montré dans le cas de la bulle simplifiée que cette zone est en effet plus contributive au transfert que le culot de la bulle.

Le tableau III.11 montre également que la valeur de U_B a une influence sur la valeur du coefficient $[k_{La}]_{abs}$: les calculs menés avec la bulle simplifiée pour $U_B = 0,300$ m/s et $U_B = 0,307$ m/s engendrent un écart de 6% sur les coefficients de transfert.

Tableau III.11 - Comparaison des caractéristiques du transfert de masse dans la cellule unitaire pour les calculs monophasiques en bulle simplifiée et en bulle importée de forme non triviale (cas de calcul de référence).

Cas d'étude	Surface de la bulle m^2	$[k_L a]_{abs}$ $m^3/l/m^3 uc/s$	Flux molaire à l'interface mol/s	c_{moy} mol/m^3	c_{paroi} mol/m^3
Bulle simplifiée $U_B = 0,300$ m/s	$7,503 \times 10^{-5}$	0,077	$5,823 \times 10^{-9}$	1,031	0,260
Bulle simplifiée $U_B = 0,307$ m/s	$7,503 \times 10^{-5}$	0,082	$5,681 \times 10^{-9}$	1,055	0,220
Bulle importée $U_B = 0,307$ m/s	$7,623 \times 10^{-5}$	0,066	$5,204 \times 10^{-9}$	1,020	0,230

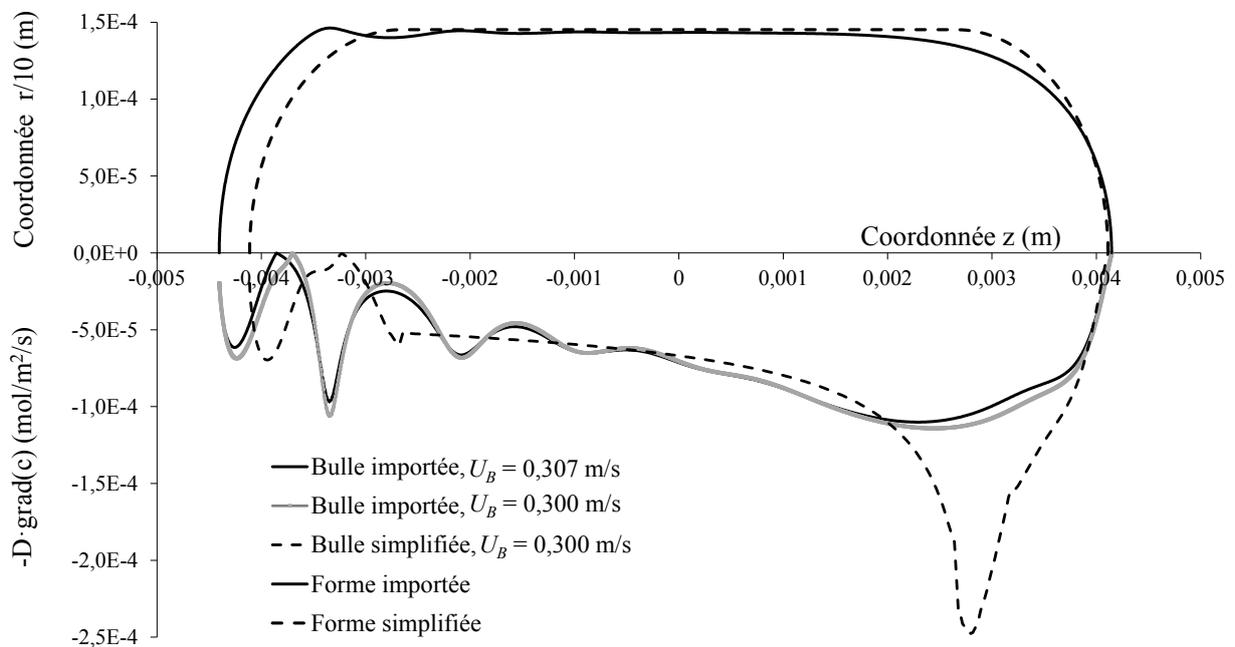


Figure III.34 - Evolution du flux diffusif à la surface de la bulle, pour le cas d'une bulle de forme simplifiée ($U_B = 0,300$ m/s) et d'une bulle de forme réaliste ($U_B = 0,307$ m/s) - cas de calcul de référence, mode stationnaire et périodique, situation monophasique.

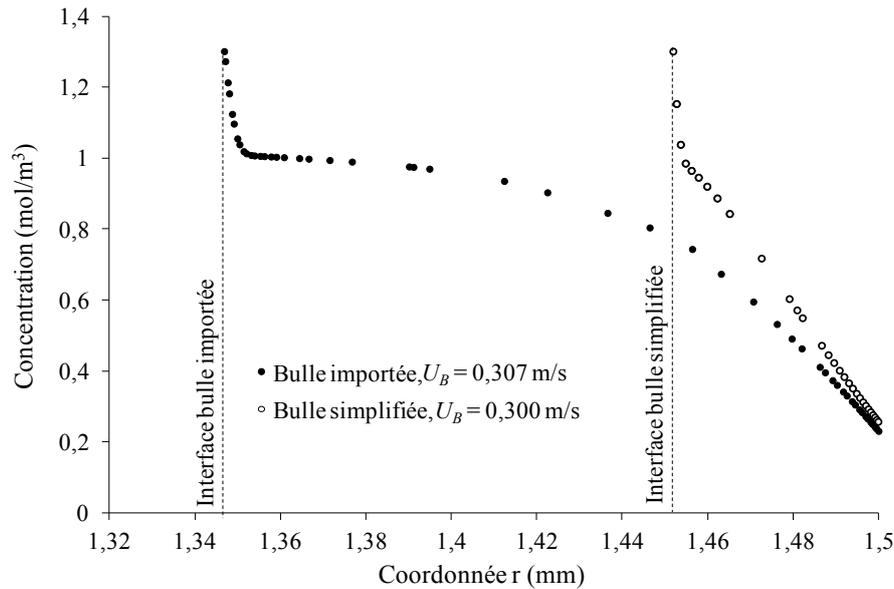


Figure III.35 - Evolution radiale de la concentration en gaz dissous à l'entrée de la zone de lubrification en $z = 0,0026$ m (référence : $z = 0$ au centre de la cellule unitaire), pour le cas d'une bulle de forme simplifiée et d'une bulle de forme réaliste (cas de calcul de référence, mode stationnaire et périodique, situation monophasique).

On peut donc conclure que le transfert de masse dans la cellule unitaire est sensible à la valeur de U_B , car le transport convectif dans la cellule influe directement sur la concentration en gaz dissous moyenne dans la phase liquide ; il est également sensible à la forme du nez de la bulle qui joue fortement sur le gradient local de concentration dans la zone de lubrification.

Cependant, l'écart relatif constaté sur la valeur $[k_L a]_{abs}$ pour les deux formes de bulle, lorsque les valeurs correspondantes de U_B sont respectées, reste modéré. Ce constat autorise l'utilisation d'une forme de bulle simplifiée pour modéliser le transfert de masse en écoulement de Taylor par l'approche de la cellule unitaire : elle permet d'estimer correctement les grandeurs-clés du transfert. En outre elle définit clairement les zones d'intérêt à la surface de la bulle (au nez et au culot, le long du film de lubrification), rendant possible la confrontation et la discrimination des modèles proposés dans la littérature (basés sur cette géométrie simplifiée) pour le transfert de masse en écoulement de Taylor.

III.4.3.8. Confrontation avec les corrélations disponibles dans la littérature

Les valeurs obtenues pour $[k_L a]_{abs}$ avec la bulle simplifiée sont comparées aux prédictions de quelques corrélations de la littérature, généralement basées elles-aussi sur une géométrie de bulle simple. Les corrélations ont été choisies parmi des travaux les plus souvent référencés dans la littérature (chapitre II), qu'ils soient numériques ou expérimentaux. Ce sont des travaux réalisés en conditions d'absorption physique (Berčić et Pintar, 1997; van Baten et Krishna, 2004; Vandu et coll., 2005) ou d'absorption réactive (Yue et coll., 2009 ; Shao et coll., 2010). Les valeurs issues de ces corrélations s'apparentent donc à un coefficient $[k_L a]_{abs}$, ou même directement à $k_{GL} a_{GL}$ ou $k_{GS} a_{GS}$, mais résultent dans tous les cas de l'utilisation d'un même potentiel d'échange basé sur une concentration moyenne de cellule ; ceci rend les corrélations directement utilisables dans des modèles phénoménologiques monodimensionnels. Pour ces cas précis, les corrélations sont confrontées aux résultats issus de l'analyse numérique des contributions au transfert des différentes zones de l'interface.

Notons que le modèle proposé par Butler et coll. (2016) ne peut pas être utilisé ici car il nécessite de connaître la longueur du canal étudié. En outre ce modèle, plus sophistiqué que les précédents, considère deux zones distinctes : une zone de liquide en paroi supposée en écoulement « piston », et une zone au cœur des bouchons, parfaitement mélangée.

Les corrélations utilisées sont rassemblées dans le tableau III.12 ci-dessous ; la corrélation de van Baten et Krishna (2004) peut être explicitée avec des paramètres précis (L_f , d_B , etc) ou à l'aide des valeurs approchées de ces mêmes paramètres (respectivement : ε_G , L_{UC} , d_c , etc.) :

Tableau III.12 - Corrélations utilisées pour le calcul de coefficient de transfert en vue d'une comparaison à la valeur de $[k_{LA}]_{abs}$ obtenue dans ce travail.

Auteurs	Corrélation	Coefficient estimé
Berčić & Pintar (1997)	$k_L a = 0.111 \frac{u_{TP}^{1.19}}{[(1 - \varepsilon_G)L_{UC}]^{0.57}} \sqrt{\frac{D}{D_{CH_4/eau}}}$	(A) $[k_{LA}]_{caps}$
van Baten & Krishna (2004)	$k_L a = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \sqrt{\frac{DU_B}{d_c} \frac{4d_B^2}{L_{UC}d_c^2}} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{DU_B}{L_f} \frac{4d_B L_f}{d_c^2 L_{UC}}}$	(B) $[k_{LA}]_{caps} + k_{GS}a_{GS}$
van Baten & Krishna (2004)	$k_L a = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \sqrt{\frac{DU_B}{d_c} \frac{4}{L_{UC}}} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{DU_B}{\varepsilon_G L_{UC}} \frac{4\varepsilon_G}{d_c}}$	(C) $[k_{LA}]_{caps} + k_{GS}a_{GS}$
Vandu et coll. (2005)	$k_L a = 4.5 \sqrt{\frac{Du_{GS}}{L_{UC}}} \frac{1}{d_c}$	(D) $k_{GS}a_{GS}$
Yue et coll. (2009)	$k_L a = \frac{2}{d_c} \sqrt{\frac{DU_B}{L_B + L_S}} \sqrt{\frac{L_B}{L_B + L_S}}$	(E) $k_{GS}a_{GS}$
Shao et coll. (2010)	$k_L a = 3 \sqrt{\frac{Du_{GS}}{L_{UC}}} \frac{1}{d_c}$	(F) $k_{GS}a_{GS}$

- Transfert de masse issu de la totalité de la bulle :

En ce qui concerne le transfert de masse global dans la cellule unitaire, le résultat des comparaisons est montré sur le graphe de la figure III.36.

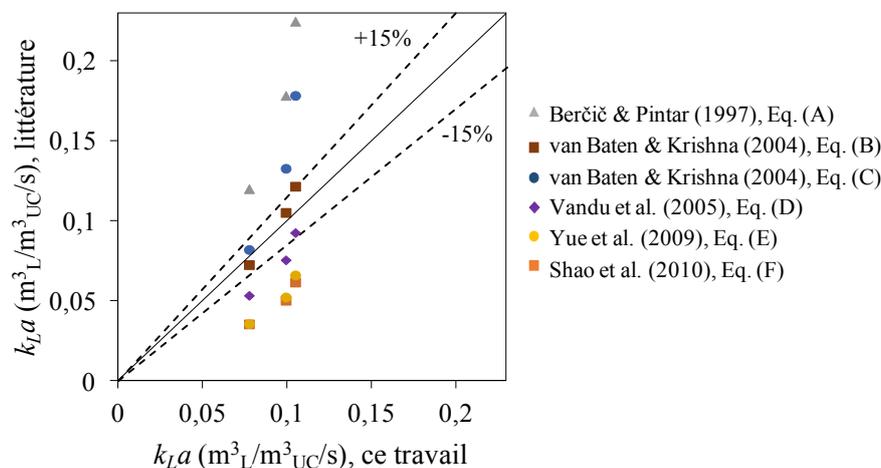


Figure III.36 - Comparaison des valeurs de $[k_{LA}]_{abs}$ obtenues dans ce travail avec celles de coefficients de transfert estimés en utilisant les corrélations du tableau III.12.

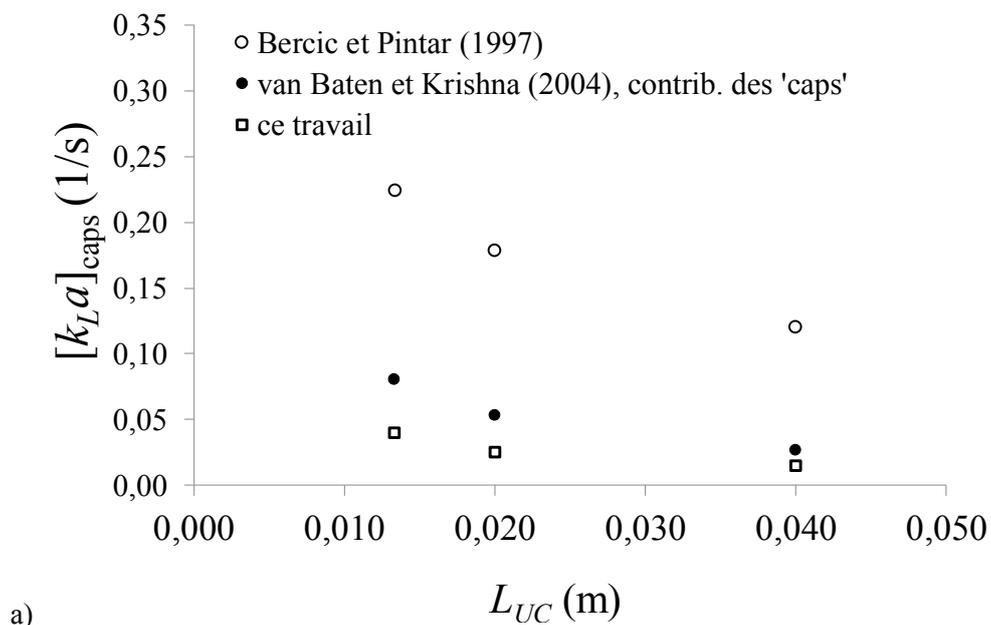
Comme attendu, les deux corrélations (exacte ou simplifiée) proposées par van Baten et Krishna (2004) donnent des résultats proches de ceux de notre étude, puisqu'elle a été mise en place sur un des cas décrits dans le travail de ces auteurs, caractérisés par un temps de contact bulle-film court. Pour le cas de référence ($L_{UC} = 40$ mm), les corrélations exacte et simplifiée de van Baten et Krishna donnent un écart de 7,0% et de 5,3% (respectivement) avec notre valeur de $0,08 \text{ m}^3\text{L}/\text{m}^3\text{UC}/\text{s}$. Ces deux corrélations donnent de moins bons résultats lorsque la longueur de la cellule unitaire est réduite (cas de calcul n°2 et 3, donnant des valeurs plus fortes pour coefficient de transfert) : pour le cas de calcul n°3 (cas du coefficient de transfert le plus élevé), la corrélation exacte montre un écart relatif à nos résultats de 13,5%, contre 41,0% pour la corrélation simplifiée.

Les corrélations de Vandu et Shao, correspondant à une situation où la contribution des films est supposée prépondérante, sous-estiment le coefficient de transfert dans la cellule ; ces corrélations, bâties à l'aide du modèle du film tombant seulement corrigé par un coefficient multiplicatif, souffrent sans doute de l'absence d'un coefficient de transfert associé aux extrémités de la bulle, comme montré en III.4.3.4. Au contraire, la corrélation de Berčić et Pintar, correspondant à une situation de films saturés, le surestime ; de manière surprenante, elle semble très mal adaptée aux cellules unitaires courtes (elle surestime le coefficient de transfert de 85% dans le cas de calcul n°3), alors que les bouchons courts sont majoritairement contributifs au transfert global, comme montré en §III.4.3.5, et devraient donc rendre la situation proche des conditions d'établissement de cette corrélation. Enfin, la relation de Yue sous-estime le coefficient de transfert, sans doute parce qu'elle a été établie pour des canaux fins (1 mm) et pour de grandes valeurs de u_{TP} ($1 \text{ m/s} < u_{TP} < 12 \text{ m/s}$).

- Transfert de masse issu des différentes zones de l'interface :

On a vu que, parmi les corrélations établies en conditions d'absorption qui ont été testées au paragraphe précédent, celle de Berčić et Pintar (1997) correspond à une situation où la contribution prépondérante attendue est $[k_{LA}]_{caps}$, celles de Vandu et coll. (2005) et de Shao et coll. (2010) décrivent *a priori* $k_{GSA GS}$, et celles proposées par van Baten et Krishna (2004) permettent de corréler séparément les contributions $k_{GLA GL}$ et $k_{GSA GS}$.

Ces différentes relations sont donc comparées directement aux valeurs obtenues numériquement pour $[k_{LA}]_{caps}$ et pour $k_{GSA GS}$ en figure III.37a et III.37b, respectivement. Les valeurs de $[k_{LA}]_{caps}$, pour notre étude, sont évaluées en moyennant les valeurs correspondant à chaque extrémité de la bulle.



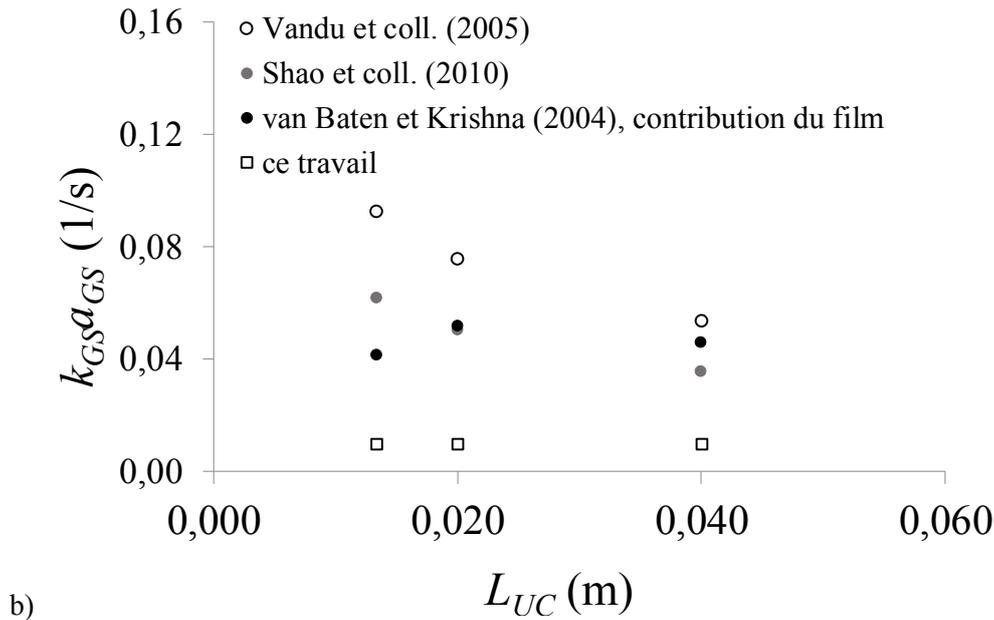


Figure III.37 - Comparaison des valeurs de coefficient de transfert par zones estimées par des corrélations ou calculées numériquement (cas de référence et cas 1 et 2) : a) $[k_{LA}]_{caps}$; b) $k_{GS}a_{GS}$.

On observe en figure III.37a que les deux relations de la littérature permettant d'évaluer $[k_{LA}]_{caps}$ le surestiment et, de par leurs expressions en $(L_{UC})^n$, décrivent une diminution de ce paramètre avec L_{UC} . Les valeurs calculées numériquement dans ce travail diminuent également légèrement quand L_{UC} augmente, ce qui peut être interprété par la moindre importance relative des surfaces (constantes) liées au nez et au culot de la bulle dans une cellule de volume croissant. Cependant, en examinant les différentes valeurs de plus près, pour les trois cas envisagés, il n'y a pas ici de variation monotone avec L_{UC} du flux transféré par les deux extrémités de la bulle ni de l'écart de concentration ($c^* - c_{moy}$) (voir tableau III.9).

On remarque en figure III.37b que la contribution du film, $k_{GS}a_{GS}$, est largement surestimée par les trois relations testées. Ceci est lié au fait que les relations issues de la littérature sont définies à travers le flux transféré dans la zone du film et rapporté à l'écart de concentration ($c^* - c_{moy}$), alors que la valeur de $k_{GS}a_{GS}$ issue des simulations est, elle, calculée par référence à la différence de concentration locale ($c^* - c_{paroi}$). Les relations de Vandu et Shao, qui utilisent exclusivement les grandeurs approchées des caractéristiques géométriques des objets dans la cellule unitaire, et qui sont inversement proportionnelles à $(L_{UC})^{0,5}$, prédisent que $k_{GS}a_{GS}$ diminue quand la taille de la cellule unitaire augmente. Au contraire, les valeurs issues de l'expression littérale de la contribution du film selon van Baten et Krishna, et la valeur calculée numériquement dans cette étude, varient peu (voire pas) avec L_{UC} . En effet, dans la relation de van Baten et Krishna, le seul paramètre variable pour cette étude est $(L_f)^{0,5}/L_{UC}$, qui varie peu ici. Dans le cas des simulations, l'augmentation du flux transféré par le film est totalement compensée, pour les 3 cas étudiés, par celle du gradient local ($c^* - c_{paroi}$), lorsque la taille de la cellule unitaire augmente (voir tableau III.9).

Pour s'affranchir des différences de définition des coefficients $k_{GS}a_{GS}$, on trace en figure III.38 la variation du flux transféré par la bulle dans la zone du film en fonction de L_{UC} . On remarque que l'augmentation de ce flux avec la taille de la cellule unitaire est prédite presque unanimement par les différents calculs. Cependant, la relation de Vandu surestime ce flux. La corrélation proposée par van Baten et Krishna donne les résultats les plus proches de ce ceux issus des simulations.

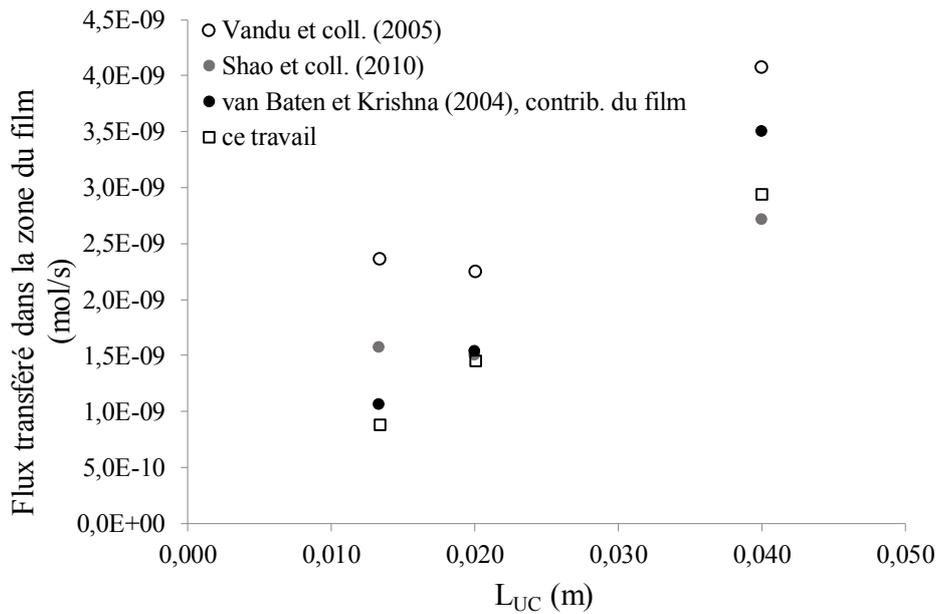


Figure III.38 - Comparaison des flux transférés à l'interface vers la zone de lubrification de la bulle, calculés avec des corrélations de la littérature ou issus de ce travail (cas de référence et cas 1 et 2).

Ces observations montrent les limites de la plupart des corrélations proposées dans la littérature pour évaluer les différentes contributions au transfert de masse en écoulement de Taylor lorsqu'une réaction a lieu à la paroi : les gradients locaux de concentration, qui résultent d'un équilibre entre le transfert à la bulle et la réaction à la paroi, et qui modifient les efficacités locales de transfert, ne sont pas pris en compte par ces modèles puisqu'ils sont basés sur un écoulement de type 'piston' et donc sur l'uniformité de la concentration en gaz dissous dans la section du canal. En revanche, réunies, les deux relations proposées par van Baten et Krishna pour les contributions du film d'une part, et celle des extrémités de bulle d'autre part, permettent d'estimer correctement l'ordre de grandeur de $[k_{LA}]_{abs}$ car, dans leur modèle, $k_{GSA_{GS}}$ est pondéré par $(c^* - c_{moy})$, ce qui compense sa surestimation. On souligne ici également qu'il faut prendre grand soin d'utiliser les relations proposées pour les coefficients de transfert avec les gradients de concentrations précis qui ont sous-tendu la définition de ces coefficients.

III.5. Conclusion

Les simulations présentées dans ce chapitre avaient pour objectif de revisiter les hypothèses classiquement faites pour le calcul de l'hydrodynamique et du transfert de masse des transferts dans une cellule unitaire de Taylor, notamment l'application des conditions de périodicité, d'une bulle de forme simplifiée, et d'un glissement parfait à l'interface. Du fait de la faible évolution des variables à cette échelle élémentaire, une résolution stationnaire avec périodicité stricte (égalité des vitesses, pression et concentration sur les faces d'entrée et de sortie de la cellule) n'affecte pas la précision des paramètres estimés tant qu'elle n'implique pas un calcul proche des tolérances sur les variables (cas de la cellule quasi-saturée). A valeur modérée du nombre capillaire, (ici $Ca \sim 0,004$), la simplification de la forme de bulle conduit en fait à une légère surestimation du coefficient de transfert gaz-liquide, mais qui n'excède pas 15% dans le cas présenté ($Ca \sim 0,004$), du fait d'une transition artificiellement abrupte de l'écoulement entre le bouchon et le film de lubrification. Enfin, pour la forme de bulle la plus réaliste, la comparaison des simulations diphasiques et monophasiques avec glissement parfait à

l'interface montre que cette dernière condition permet, comme attendu, de bien décrire l'écoulement dans la zone de lubrification.

L'étude des contributions au transfert de masse issues de différentes zones de l'interface de la bulle a permis des constatations instructives. Tout d'abord, même lorsque le nez et le culot de la bulle sont modélisés avec la même forme (calottes sphériques), le culot contribue au transfert global 3 à 4 fois moins que le nez de la bulle, de par des vitesses plus faibles à proximité de l'interface dans cette zone. Cependant, cette différence doit être *a priori* atténuée pour une forme de bulle réaliste pour laquelle les gradients de concentration en gaz dissous sont moins raides au nez de la bulle.

Concernant l'interface dans la zone de lubrification, sa contribution devient minoritaire devant celle du nez de la bulle pour les bulles courtes. Ce point est à souligner car, dans les travaux de la littérature traitant de films non saturés en gaz dissous et où les différentes contributions au transfert n'ont pas été évaluées, la contribution par les films de lubrification est supposée dominante (Vandu et coll., 2005 ; Shao et coll., 2010). En revanche le transfert global par unité de volume de cellule varie modérément avec la taille de cette dernière (à taux de gaz donné), du fait d'une variation relative également modérée de la surface d'échange par unité de volume.

Les coefficients de transfert gaz-liquide, ainsi calculés, sur la base d'hypothèses vérifiées et avec une forme de bulle simplifiée, ont été comparés aux valeurs données par les corrélations « globales » de la littérature. Pour le cas d'étude choisi, qui est assimilable au cas d'une absorption physique de gaz dans un écoulement de Taylor avec films non saturés, on a trouvé un coefficient volumétrique global de transfert $[k_L a]_{abs}$ de $0,08 \text{ m}^3_L/\text{m}^3_{UC}/\text{s}$, ce qui est en bon accord avec les prédictions des travaux de van Baten et Krishna (2004) dont est issu ce cas d'étude. Cet ordre de grandeur est également en bon accord avec les valeurs trouvées dans les travaux expérimentaux répertoriés dans la littérature et consacrés au transfert de masse en réacteurs monolithe triphasiques ($0,1 - 1 \text{ s}^{-1}$). Enfin, ces valeurs se comparent de façon satisfaisante à celles obtenues en cuves agitées ($0,003 - 0,8 \text{ s}^{-1}$), en colonne à bulles ($0,005 - 0,12 \text{ s}^{-1}$), ou en réacteur à lit fixe ($0,0004 - 1 \text{ s}^{-1}$) (Roizard et coll., 1997). D'autres corrélations que celle de van Baten et Krishna ont été testées, et leurs limites ont clairement été démontrées, en particulier dans le cas où des zones de gradients très différenciées existent au niveau du film et des calottes des bulles. Une estimation adaptée au cas d'étude semble donc nécessaire en préalable au développement d'un outil de dimensionnement de réacteur monolithe, éventuellement plus simple.

Dans un chapitre à venir, la réaction d'intérêt (hydrogénation de l'alpha-pinène) sera alors modélisée selon une approche analogue, et sera confrontée à des mesures expérimentales réalisées en monotube.

Chapitre IV :

MATÉRIEL ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

SOMMAIRE

CHAPITRE IV : MATÉRIEL ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	117
<u>IV.1 SYSTEME REACTIONNEL ETUDIE</u>	118
<i>IV.1.1 Alpha-pinène</i>	118
IV.1.1.1 Origine et applications	118
IV.1.1.2 Hydrogénation de l'alpha-pinène	119
IV.1.1.3 Prétraitement et stockage des charges	119
IV.1.1.4 Propriétés physico-chimiques	120
<i>IV.1.2 Hydrogène</i>	121
IV.1.2.1 Pureté.....	121
IV.1.2.2 Propriétés physico-chimiques	121
<i>IV.1.3 Catalyseur</i>	122
IV.1.3.1 Nature du catalyseur.....	122
IV.1.3.2 Préparation des tubes catalytiques.....	123
IV.1.3.3 Propriétés des catalyseurs.....	124
<u>IV.2 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX</u>	124
<i>IV.2.1 Pilote continu d'hydrogénation en monocanal</i>	124
IV.2.1.1 Circuit principal des réactifs	125
IV.2.1.2 Circuit de contrôle de la température (« circuit chaudière CC »).....	125
IV.2.1.3 Système de mesures et d'acquisition des données	126
IV.2.1.4 Sécurités sur l'installation	126
<i>IV.2.2 Réacteur autoclave d'hydrogénation batch</i>	129
<u>IV.3 PROTOCOLE OPERATOIRE DU PILOTE CONTINU D'HYDROGENATION EN MONOCANAL</u> ...	130
<i>IV.3.1 Montage des tubes catalytiques et tests préliminaires</i>	130
<i>IV.3.2 Activation du catalyseur</i>	130
<i>IV.3.3 Démarrage de la réaction</i>	131
<i>IV.3.4 Procédure d'arrêt</i>	131
<u>IV.4 OUTILS ANALYTIQUES</u>	131
<i>IV.4.1 Chromatographie en phase gaz</i>	131
<i>IV.4.2 Spectroscopie en proche infrarouge (mesure en ligne)</i>	133
IV.4.2.1 Appareillage de mesure et intégration au pilote sous pression.....	133
IV.4.2.2 Etalonnage de la sonde et modèle de prédiction développé (chimiométrie)	134
<u>IV.5 CONDITIONS OPERATOIRES DES TESTS D'HYDROGENATION</u>	135
<u>IV.6 SYNTHÈSE</u>	136

Le second cas d'étude traité dans cette thèse concerne **l'hydrogénation d'un composé biosourcé, l'alpha-pinène**. En préalable à l'étude du réacteur-échangeur, les prédictions du modèle développé à l'échelle d'un canal unique de monolithe sont confrontées à des mesures expérimentales réalisées sur des monotubes catalytiques refroidis, montés en série. Cette configuration permet à la fois de s'affranchir de la maldistribution inévitable en tête d'un monolithe complet, et de limiter le débit en réactif, donc le dégagement de chaleur dans le réacteur, assurant un fonctionnement quasi-isotherme à l'aide d'un simple refroidissement par double-enveloppe. Elle est donc la mieux adaptée à la validation de la « brique élémentaire » de l'outil de dimensionnement proposé.

La conception du **pilote continu d'hydrogénation** a fait partie intégrante de ce travail de thèse, avec pour objectif qu'il puisse répondre, avec un minimum de modifications, aux besoins de l'étude en monotubes et à ceux de futurs travaux sur le réacteur-échangeur. Elle a notamment intégré une étude de sécurité, liée à l'utilisation d'hydrogène sous 21 bar de pression, et la sélection d'une instrumentation et de métrologies adaptées pour contrôler les conditions opératoires et analyser précisément les performances du réacteur.

Ce chapitre décrit à la fois le système étudié (réactifs, catalyseur), les dispositifs expérimentaux utilisés (réacteur « monotube » et autoclave pour l'étude cinétique) et les protocoles opératoires associés, ainsi que les outils analytiques mis en œuvre pour analyser la conversion de l'alpha-pinène et la concentration des différents produits formés (chromatographie en phase gaz et analyse en ligne par spectroscopie en proche infrarouge).

IV.1 Système réactionnel étudié

IV.1.1 Alpha-pinène

IV.1.1.1 Origine et applications

L'alpha-pinène ($C_{10}H_{16}$), représenté figure IV.1, est un monoterpène bicyclique. Il s'agit de l'un des composés principaux de l'essence de térébenthine, produite par distillation de la résine extraite d'arbres tels que les pins. Il possède un isomère de configuration, le bêta-pinène, et chacun se présente sous deux formes énantiomériques. C'est un liquide incolore, facilement inflammable.

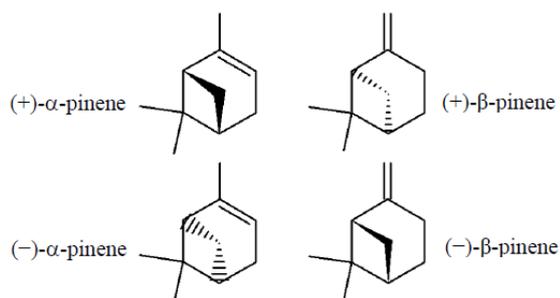


Figure IV.1 - Structure moléculaire de l'alpha-pinène et de ses isomères (Rivas da Silva et coll., 2012).

L'alpha-pinène est utilisé comme intermédiaire pour la production de bases de parfums, d'insecticides, de camphre ou de solvants. Industriellement, il est principalement hydrogéné en pinane,

dont l'oxydation est à la base de la synthèse du linalol (Figure IV.2), utilisé pour la production de la vitamine E et de diverses fragrances, dont le nérol et le géraniole.

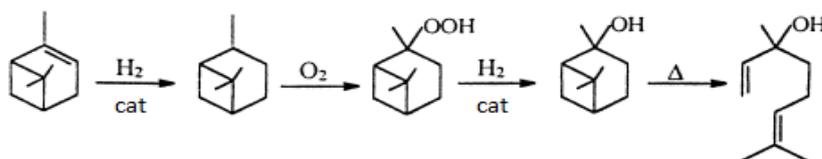


Figure IV.2 - Synthèse du linalol à partir de l'alpha-pinène (d'après Semikolenov et coll., 2001).

L'alpha-pinène utilisé au cours de cette étude a été fourni par la société DRT, avec une qualité $\geq 98\%$, la principale impureté étant le bêta-pinène.

IV.1.1.2 Hydrogénation de l'alpha-pinène

L'hydrogénation de l'alpha-pinène (Figure IV.3) conduit à deux stéréoisomères : le *cis*-pinane et le *trans*-pinane. Parmi ces deux produits, le *cis*-pinane est préféré car son oxydation en hydroperoxyde (précurseur du linalol) est plus rapide (Wang et coll., 2015). Le rendement en *cis*-pinane peut varier entre 48,5 et 98,5% selon les conditions opératoires (température, pression d'hydrogène) et le catalyseur utilisé (Semikolenov et coll., 2001). L'hydrogénation de l'alpha-pinène s'accompagne également de son isomérisation en composé bêta.

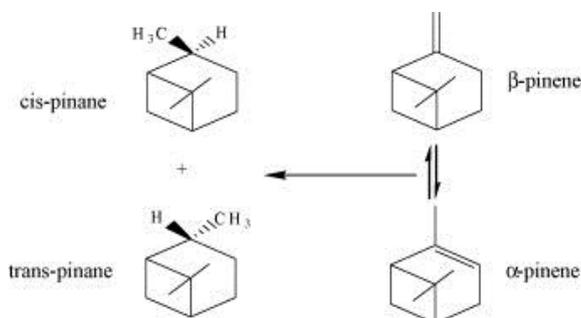


Figure IV.3 - Schéma réactionnel de l'hydrogénation de l'alpha-pinène (d'après Simakova et coll., 2009).

L'enthalpie de la réaction d'hydrogénation de l'alpha-pinène vaut -131 kJ/mol (Rappoport et Liebman, 2005).

IV.1.1.3 Prétraitement et stockage des charges

Un point critique qui est apparu au cours de cette étude concerne la pureté de l'alpha-pinène utilisé. Les premiers essais réalisés en réacteur autoclave avec la charge livrée par le fournisseur ont en effet mis en évidence une désactivation significative des catalyseurs à base de métal noble utilisés ; cette désactivation a été constatée via l'activité du catalyseur de recyclage en recyclage, mais aussi au travers de l'effondrement de la vitesse de réaction au cours-même de l'hydrogénation. Pour y remédier, différents prétraitements du pinène « brut » ont été mis en œuvre : adsorption des impuretés

sur deux types de catalyseurs sacrificiels au nickel (des composés soufrés étant initialement soupçonnés), sur du charbon actif ou du tamis moléculaire, puis distillation multi-étagée en colonne discontinue sous pression réduite. Seule cette dernière méthode de purification s'est révélée concluante et a été retenue par la suite, que ce soit pour l'étude cinétique en réacteur autoclave ou pour les essais en pilote continu.

Les analyses de teneur en soufre des charges (avant et après les divers traitements) ont montré des valeurs inférieures à 0,4 ppm, mettant *a priori* sa présence hors de cause. Les profils chromatographiques obtenus par GC/MS ont indiqué l'élimination partielle par distillation d'impuretés issues de l'oxydation du pinène, en particulier les pinénol, *cis*-verbénol, carvéol, myrténol et leurs dérivés carbonylés (aldéhydes ou cétones). Un contact prolongé de la charge distillée avec l'air conduit à la reformation de ces produits et à des performances catalytiques réduites. Bien que leur rôle sur la désactivation n'ait pas été clairement identifié, nous avons donc limité autant que possible leur réapparition en maintenant la charge traitée dans des fûts fermés, inertés à l'azote.

IV.1.1.4 Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques clés de l'alpha-pinène (densité, viscosité et tension de surface) ont été mesurées au Service Analyse et Procédés du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse. Les expressions ci-dessous, obtenues par régression des valeurs expérimentales selon des lois adaptées, indiquent leur dépendance à la température. Elles ont été établies à des températures inférieures à 100°C et seront donc extrapolées pour les besoins de la modélisation.

Masse volumique

$$\rho_p = 1083,9 - 0,711 T \quad (IV.1)$$

ρ_p en kg/m³ ; T en K

Domaine de mesure : $T = 293 - 313$ K

Viscosité

Le pinène a un comportement newtonien dans toute la plage de température de mesure :

$$\ln \mu_p = \left(-10,97 + \frac{1324,0}{T} \right) \quad (IV.2)$$

μ_p en Pa.s ; T en K

Domaine de mesure : $T = 293 - 369$ K

Tension de surface

$$\sigma_p = (54,151 - 0,0936 T) \times 10^{-3} \quad (IV.3)$$

σ_p en N/m ; T en K

Domaine de mesure : $T = 293 - 353$ K

D'autres propriétés ont été obtenues à partir de données ou corrélations issues de la littérature.

Pression de vapeur

La loi d'Antoine a été appliquée, avec les coefficients recommandés par l'institut NIST³ :

³ <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C80568&Mask=4>

$$\log_{10}(P_{vP}) = 3,92161 - \left(\frac{1411,869}{T - 68,817} \right) \quad (\text{IV.4})$$

P_{vP} en bar ; T en K

Domaine de validité : $T = 293 - 429$ K

Coefficient de diffusion moléculaire

Le coefficient d'autodiffusion du pinène étant inconnu, la corrélation de Wilke et Chang a été utilisée pour en obtenir un ordre de grandeur, sachant que, comme montré dans le chapitre V, le transfert externe de ce réactif ne devient limitant qu'en fin de réaction. Cette relation, donnant la diffusivité moléculaire de i dans j à dilution infinie, prend la forme suivante (Reid et coll., 1987) :

$$D_{m(i-j)} = 7,4 \times 10^{-12} \left[\frac{T(\phi M_j)^{0,5}}{\mu_j \tilde{V}_i^{0,6}} \right] \quad (\text{IV.5})$$

$D_{m(i-j)}$ en m^2/s ; T en K, μ_j en cP

\tilde{V}_i : volume molaire de i à son point normal d'ébullition (cm^3/mol) ; pour le pinène : $\tilde{V}_i = 180,8$ cm^3/mol

M_j : masse molaire de j (g/mol) ; pour le pinène : $M_j = 136,2$ g/mol

ϕ : facteur d'association du solvant (ici $\phi = 1$)

IV.1.2 Hydrogène

IV.1.2.1 Pureté

Les bouteilles d'hydrogène ont été achetées auprès de la société Air Liquide, le gaz présentant une pureté de 99,95% (hydrogène U).

IV.1.2.2 Propriétés physico-chimiques

Les propriétés en phase gaz sont issues de recueils ou de calculs thermodynamiques. Les propriétés de l'hydrogène dissous dans le pinène ont été obtenues par des mesures dédiées ou estimées par des corrélations.

Masse volumique de H_2 gaz

Elle peut être calculée par la loi des gaz parfaits pour $p_{\text{H}_2} \leq 50$ bar, le facteur de compressibilité Z déterminé à partir de l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (SRK) étant compris entre 1,00 et 1,03 entre 1 et 50 bar ($T = 298-433$ K).

Viscosité de H_2 gaz

Dans la gamme de pression 1-20 bar, elle est essentiellement fonction de la température (Hilsenrath 1960) selon :

$$\mu_{H_2} = 8,418 \times 10^{-6}(0,46278 + 2,0714 \times 10^{-3} T) \quad (IV.6)$$

μ_{H_2} en Pa.s ; T en K

Domaine de validité : $p_{H_2} = 1 - 20$ bar
 $T = 298 - 470$ K

Solubilité de H_2 dans l'alpha-pinène : constante de Henry

La solubilité de l'hydrogène dans l'alpha-pinène a été déterminée à différentes températures par absorption dynamique du gaz dans le liquide (jusqu'à atteindre l'équilibre). Ces mesures ont été réalisées en réacteur autoclave par suivi de la chute de pression dans le ciel gazeux du réacteur, suite à des variations de pression successives. L'hydrogène étant faiblement soluble, on a vérifié la linéarité entre la pression à l'équilibre et la concentration à saturation sur la gamme de p_{H_2} étudiée (5 à 30 bar).

En régressant les valeurs de constante de Henry H_{H_2} mesurées à différentes températures selon une loi de type Van't Hoff, on a obtenu l'expression suivante :

$$H_{H_2} = 0,0566 e^{\left(\frac{5234,9}{8,314 T}\right)} \quad (IV.7)$$

H_{H_2} en bar.m³.mol⁻¹ ; T en K

Domaine de mesure : $p_{H_2} = 5 - 30$ bar
 $T = 373 - 433$ K

Diffusivité moléculaire de H_2 à dilution infinie dans le pinène

Elle a été estimée à partir de la corrélation de Díaz et coll. (1987), adaptée au calcul des diffusivités de petites molécules de gaz dans les liquides :

$$(D_{m(i-j)})_T = 4,996 \times 10^3 (D_{m(i-j)})_{25^\circ C} e^{\left(\frac{-2539}{T}\right)} \quad (IV.8a)$$

$$(D_{m(i-j)})_{25^\circ C} = 6,02 \times 10^{-9} \left(\frac{\tilde{V}_j^{0.36}}{\mu_j^{0.61} \tilde{V}_i^{0.64}} \right) \quad (IV.8b)$$

$D_{m(i-j)}$ en m²/s ; T en K, μ_j en cP

\tilde{V}_i : volume molaire du soluté i à son point normal d'ébullition (cm³/mol) ; pour H_2 , l'estimation de Le Bas a été utilisée : $\tilde{V}_i = 14,3$ cm³/mol (Wild et Charpentier, 1987).

IV.1.3 Catalyseur

IV.1.3.1 Nature du catalyseur

Industriellement, l'hydrogénation de l'alpha-pinène est réalisée sur un catalyseur à base de nickel, autour de 150°C et entre 2 et 10 MPa de pression d'hydrogène (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Terpenes, 2000). Dans cette étude, nous avons préféré utiliser des catalyseurs à base de métaux nobles, plus actifs et plus sélectifs. Ces catalyseurs ont été préparés par Pierre Alphonse et Marion Kreczman-Brun au CIRIMAT Toulouse, laboratoire partenaire du projet ANR HYDROMoRe.

La sélection du catalyseur a fait l'objet d'un travail préliminaire dans le cadre d'un contrat avec la société Total, puis du projet HYDROMoRe. De petites plaquettes métalliques ont été imprégnées de dépôt catalytique et testées en réacteur autoclave. L'effet des paramètres suivants sur

l'activité et la stabilité du catalyseur a été étudié : nature de la couche poreuse (Al_2O_3 ou TiO_2), du métal actif (palladium Pd, ruthénium Ru, platine Pt), du précurseur métallique (acétylacétonate de Pd ou $\text{Pd}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4$), teneur en métal de la couche (0,5-5%), méthode d'incorporation (directement dans le sol ou par post-imprégnation de la couche préformée) et méthode de traitement thermique et d'activation.

A l'issue de cette étude, un catalyseur à 1,7% Pd/ Al_2O_3 a été sélectionné pour les dépôts en monotube, ainsi que la méthode de préparation décrite ci-dessous.

Pour l'étude cinétique en réacteur autoclave, de la poudre de catalyseur a été préparée selon une technique similaire (le sol étant alors versé dans une boîte de Pétri pour le séchage, puis le film résultant fragmenté avant calcination et broyage fin).

IV.1.3.2 Préparation des tubes catalytiques

Les monotubes en alliage AlSi10Mg utilisés dans le pilote continu d'hydrogénation ont été réalisés par la technique de fusion laser par la société Fusia. Chaque tube, de 2 mm de diamètre interne (d_c) et de 200 mm de longueur (l_c), est muni d'une double-enveloppe (Figure IV.4).

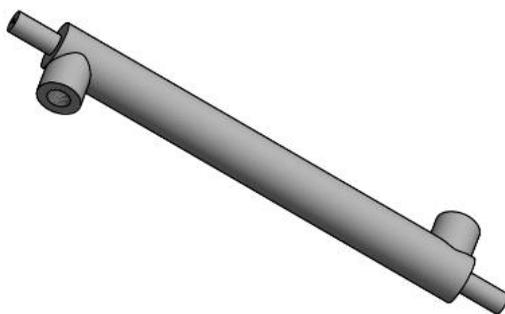


Figure IV.4 - Monotube avec double-enveloppe utilisé dans le pilote d'hydrogénation continu.

Le catalyseur est déposé sur la paroi interne des monotubes sous la forme d'une mince couche poreuse (ou *washcoat*) contenant le métal actif.

Le protocole de dépôt du catalyseur, développé par le CIRIMAT, se déroule en cinq étapes principales, succinctement détaillées ci-après :

- a) préparation de la surface du substrat, qui comprend elle-même 3 opérations, séparées par des lavages à l'eau : un dégraissage dans l'acétone, un décapage par une solution alcaline et une neutralisation par une solution faiblement acide. Le tube est ensuite rincé à l'éthanol, puis séché sous flux de gaz sec ;
- b) dépôt d'une couche de AlOOH à partir d'une suspension colloïdale dans l'eau ; ce dépôt est séché sous courant de gaz sec ;
- c) transformation de la couche de AlOOH en alumine de transition ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), par un traitement thermique sous air, à 500°C pendant 2 h ;
- d) imprégnation de la couche poreuse, pendant 1 min, par une solution d'un précurseur de palladium (acétylacétonate de Pd) dans le toluène ;
- e) décomposition du précurseur en nanoparticules de palladium métallique par traitement thermique sous hydrogène à 250°C pendant 30 min.

IV.1.3.3 Propriétés des catalyseurs

Le *washcoat* ainsi préparé présente une épaisseur allant de 10 à 20 μm , et atténue légèrement la rugosité de paroi, due à la présence de microparticules d'alliage métallique (Figure IV.5) qui ont été partiellement fondues lors de la fabrication du tube par fusion laser.

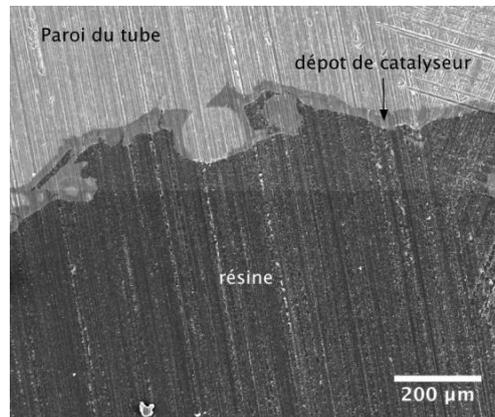


Figure IV.5 - Image par microscopie à balayage d'une coupe transversale d'un monotube Fusia revêtu d'une couche de catalyseur puis rempli de résine époxy (reproduite avec l'aimable autorisation de P. Alphonse, CIRIMAT).

Les caractéristiques principales des dépôts réalisés sur les deux monotubes catalytiques utilisés dans le pilote d'hydrogénation sont répertoriées dans le tableau IV.1. Notons que ses caractéristiques texturales et la dispersion du métal actif ne peuvent être connues qu'en sacrifiant un monotube pour avoir accès au dépôt. Ceci n'a pas pu être réalisé faute de temps. Dans le tableau IV.1, la porosité du dépôt a été prise égale à celle de la poudre de catalyseur.

Tableau IV.1 - Caractéristiques principales des dépôts catalytiques sur les monotubes.

	<i>Monotube #1</i>	<i>Monotube #2</i>
Densité vraie, ρ_{wc} [kg/m^3]		3000
Porosité, ε_{wc} [-]		0,75
Masse déposée, m_{wc} [kg]	$7,0 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-5}$
Épaisseur moyenne*, δ_{wc} [m]	$\sim 7,5 \times 10^{-6}$	$\sim 1,5 \times 10^{-5}$
Teneur un Pd [%]		$\sim 1,7$

*Calculée à partir de la masse de dépôt : $\delta_{wc} = m_{wc} / [\pi \times \rho_{wc} \times (1 - \varepsilon_{wc}) \times d_c \times l_c]$

IV.2 Dispositifs expérimentaux

IV.2.1 Pilote continu d'hydrogénation en monocanal

Le pilote d'hydrogénation monocanal, destiné à un écoulement à co-courant descendant des phases, a été conçu lors des premières années du projet HYDROMoRe. Son montage a été réalisé par l'équipe technique du LGC.

Ce dispositif expérimental comprend deux parties distinctes : le circuit principal des réactifs (hydrogène et terpène) et le dispositif de contrôle de la température du réacteur (assuré par la circulation d'une huile thermique), tel que représenté sur la figure IV.6.

IV.2.1.1 Circuit principal des réactifs

L'élément central du pilote, le « réacteur monocanal », est constitué des deux monotubes catalytiques montés en série **(1)**, dont les caractéristiques sont décrites dans le tableau IV.1 ci-dessus. Un troisième monotube avec double-enveloppe, mais sans dépôt catalytique (« monotube préchauffeur », **(2)**), est placé en amont afin d'amener les réactifs à la température désirée à l'entrée du réacteur. L'ensemble de ces réacteurs est calorifugé. Des raccords en « T » en acier inox, permettent l'assemblage vertical des 3 monotubes et l'insertion de sondes de température de type Pt 100 **(3)**, perpendiculairement à l'écoulement des fluides.

Le gaz et le liquide s'écoulent en co-courant descendant dans les tubes, et sont désengagés dans une jauge de niveau magnétique en acier inox (Houdec instrument type 810) qui fait office de séparateur gaz-liquide **(4)**. Cette chambre est équipée d'un manomètre (Baumer MEX2, 0-60 bar) **(8)** et l'indicateur de niveau est associé à deux seuils d'alarme (« niveau haut » et « niveau bas ») sur le panneau de commande, déclenchant l'ouverture ou la fermeture de la vanne en fond de jauge. A la fin de l'expérience, le liquide restant dans le séparateur est vidangé et stocké dans des bidons en plastiques **(5)**. Le gaz et les vapeurs éventuelles passent dans un échangeur à plaques en acier inox brasées par fusion (AlfaNova 14, Alfa Laval, surface d'échange = 0,23 m²) **(6)** refroidi par de l'eau réfrigérée, puis dans un dévésiculateur (filtre à cartouche Classic Filters) **(7)** pour piéger/retenir les vapeurs condensées et les séparer du gaz. Ce dernier est finalement envoyé vers l'évent pour être rejeté à l'extérieur du bâtiment. Afin de contrôler les sens de circulation des fluides, plusieurs clapets antiretour **(33)** sont installés sur les circuits d'alimentation et de sortie.

L'alimentation liquide est assurée par une pompe HPLC mono-piston (MX040SFT1A, $p_{\max} = 62$ bar, débit_{max} = 40 mL/min) **(9)**. Le débit est ajusté par réglage de la consigne sur l'afficheur de la pompe et est mesuré par un débitmètre massique Coriolis (MicroMotion, débit_{max} = 10 L/h, incertitude 0,1% de la mesure) **(10)**. Le gaz (azote ou d'hydrogène) est fourni par des bouteilles sous pression (200 bar) situées à l'extérieur du laboratoire **(34)**. Le débit d'hydrogène en entrée est fixé à l'aide d'un contrôleur de débit massique (Brooks SLA5860S, précision $\pm 1\%$ du débit entre 20 et 100% de l'échelle, $\pm 2\%$ en dessous de 20%) **(11)**. Un rotamètre à flotteur sphérique **(12)** permet de régler le débit d'azote, qui est utilisé pour chasser l'oxygène contenu dans les tubes catalytiques avant leur activation sous hydrogène.

La régulation de la pression du système se fait par ajustement manuel de l'ouverture d'un déverseur à membrane (Tescom, 7-48 bar, capacité de débit Cv = 0,1) **(20)**. La pression maximale de fonctionnement est fixée à 24,5 bar et la température maximale à 200°C en réaction (300°C pour l'activation du catalyseur utilisant un circuit dédié).

IV.2.1.2 Circuit de contrôle de la température (« circuit chaudière CC »)

Le contrôle thermique du fluide caloporteur (Marlotherm SH) circulant à contre-courant dans la double-enveloppe des monotubes (circuit de chauffe CC) est assuré par un bain thermostaté industriel (Lauda ITH 150) de 15 L de volume **(13)**. Celui-ci dispose d'une puissance de chauffe de 6 kW ($T_{\max} = 350^{\circ}\text{C}$) et il est muni d'un module de refroidissement à eau d'une puissance de 90 kW à 200°C et d'un vase d'expansion de 30 L. La régulation de la température est faite par un contrôleur PID intégré (Lauda SR500), avec une précision de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Une pompe à entraînement magnétique

(14) ($p_{\text{opération}} = 10 \text{ bar}$, $\text{débit}_{\text{min}} = 0,5 \text{ m}^3/\text{h}$) fait circuler l'huile thermique à débit élevé dans la double-enveloppe des tubes, assurant une température quasi-uniforme en paroi.

Enfin, un cordon chauffant (30) est disposé autour de la canalisation d'entrée du liquide pour le préchauffer avant mélange avec le gaz. Ainsi, le mélange diphasique atteint sans difficulté la température de réaction à l'issue du premier monotube.

IV.2.1.3 Système de mesures et d'acquisition des données

Mesures en ligne

- **Pression** : la pression à l'entrée du réacteur est mesurée par un transmetteur de pression piézo-résistif (Keller, 0-100 bar, précision 0,01%) (19).
- **Température** : des sondes de type Pt 100 (3) sont utilisées pour la mesure de la température à l'entrée du monotube-préchauffeur, puis en entrée / sortie de chaque tube catalytique.
- **Débit** : les débits d'alimentation de pinène et d'hydrogène sont mesurés par des débitmètres massiques, décrits au-dessus ((10) et (11), respectivement).
- **Conversion** : une mesure en ligne de la conversion du pinène est effectuée par spectrométrie en proche infrarouge (SPIR) en sortie du réacteur (cf. § IV.4.2). Un dispositif particulier permet d'intégrer la sonde SPIR (31) en sortie du réacteur en assurant que l'élément de mesure soit entièrement dans le liquide. En complément, des prélèvements de liquide sont effectués à l'aide d'un système d'échantillonnage (32) situé sous la sonde SPIR, et analysés par chromatographie en phase gaz (cf. § IV.4.1). Cette double analyse permet une grande fiabilité pour le suivi de la conversion de l'alpha-pinène au cours de l'expérience. En outre, la mise en place et le test d'une mesure en ligne (ici par analyse SPIR) aura un intérêt évident dans le cas du développement industriel d'un réacteur monolithe d'hydrogénation.

Affichage et acquisition de données

Les différentes mesures de températures, pressions et débits sont visualisées à l'aide d'afficheurs sur l'armoire de commande et retransmises à un enregistreur numérique Honeywell (16 voies). Les données sont ensuite récupérées sur une clé USB pour être traitées ultérieurement sur ordinateur. Les données spectrales obtenues par la sonde SPIR sont enregistrées sous la forme de fichiers individuels sur l'ordinateur de pilotage du système d'analyse.

IV.2.1.4 Sécurités sur l'installation

Risques liés à l'utilisation d'hydrogène sous pression

L'hydrogène est un gaz inflammable qui peut former des mélanges explosifs avec l'oxygène de l'air ; sa limite inférieure d'explosivité (LIE) dans l'air à 20°C est seulement de 4%. Très léger, il diffuse très facilement, augmentant le risque de fuites. Différentes sécurités ont donc été mises en place lors de la conception du pilote pour limiter les risques liés à l'utilisation de ce gaz et à la pression :

- l'installation est placée dans une enceinte fermée (munie de portes coulissantes), sous extraction (débit moyen de 900 m³/h) ;

- elle est équipée d'un arrêt d'urgence qui coupe l'arrivée d'hydrogène en fermant la vanne pneumatique d'alimentation en hydrogène **(26)**, arrête la pompe d'alimentation liquide, ainsi que la chaudière ;
- des capteurs et alarmes associées ont la même action que l'arrêt d'urgence en cas de :
 - défaut d'extraction (alarme « DEFAUT Extraction »),
 - détection d'hydrogène au-delà de 40% de la LIE par le détecteur fixe Dräger (Polytron SE Ex) **(21)**, placé à proximité de la zone de réaction (alarme « DETECTION H₂ »),
 - augmentation anormale du débit d'hydrogène due à un problème de détente du gaz bouteille (alarme « Débit Fort H₂ »),
 - surpression dans l'installation (alarme « PSHaute Entrée », avec $p_{H_2,max} = 22$ bar) ;
- le pilote est équipé d'un disque de rupture **(22)**, taré à 24,5 bar, qui permet, en cas de surpression, l'évacuation rapide du gaz vers l'extérieur *via* une canalisation de grand diamètre;
- cette canalisation, ainsi que celle de l'évent, sont inertées par de l'azote à un débit fixé à 5 NL/h, à l'aide des rotamètres à flotteur sphérique **(23)** et **(24)** ; l'évent est équipé d'un pare-flammes **(25)** évitant tout risque de propagation d'une déflagration éventuelle au moment du relargage de l'hydrogène à l'atmosphère ;
- si la bouteille d'azote est vide, l'alarme de pression limite basse sur N₂ « PSL N₂ » est déclenchée, dont l'action unique est l'arrêt de l'alimentation en hydrogène ;
- le séparateur gaz-liquide est muni d'alarmes supplémentaires de « niveau très bas » et « niveau très haut », pour respectivement éviter le risque d'échappement de l'hydrogène par la vanne de vidange du séparateur et assurer un volume de ciel gazeux suffisant pour le désengagement des phases.

La pression de l'huile thermique est aussi contrôlée grâce à un manomètre numérique à seuils (dV-2 PS, Keller-Druck) **(27)** situé en sortie des double-enveloppes. En cas de surpression sur ce circuit, l'alarme de pression limite haute « PSH Caloporteur » est déclenchée, qui a la même action que l'arrêt d'urgence.

Risques liés à l'emballement thermique de la réaction

On a vu que le réacteur monocanal est équipé de sondes de température, en sortie de chacun des monotubes, pour détecter toute élévation anormale de la température. Les afficheurs associés (WEST 6700+) disposent d'un module d'alarme, dont le seuil est réglé à 10°C au-dessus de la température de réaction. Ces alarmes (« TSH Milieu Lit » et « TSH Sortie Lit ») mettent en marche la pompe **(16)** placée sur le circuit de refroidissement d'urgence (CRU) parallèle à celui de la chaudière. Elles actionnent simultanément les vannes 3 voies **(17)** et **(18)** faisant passer le fluide caloporteur dans ce circuit, pour le refroidir directement au travers d'un échangeur à plaques **(15)** (CB60-20H, Alfa Laval).

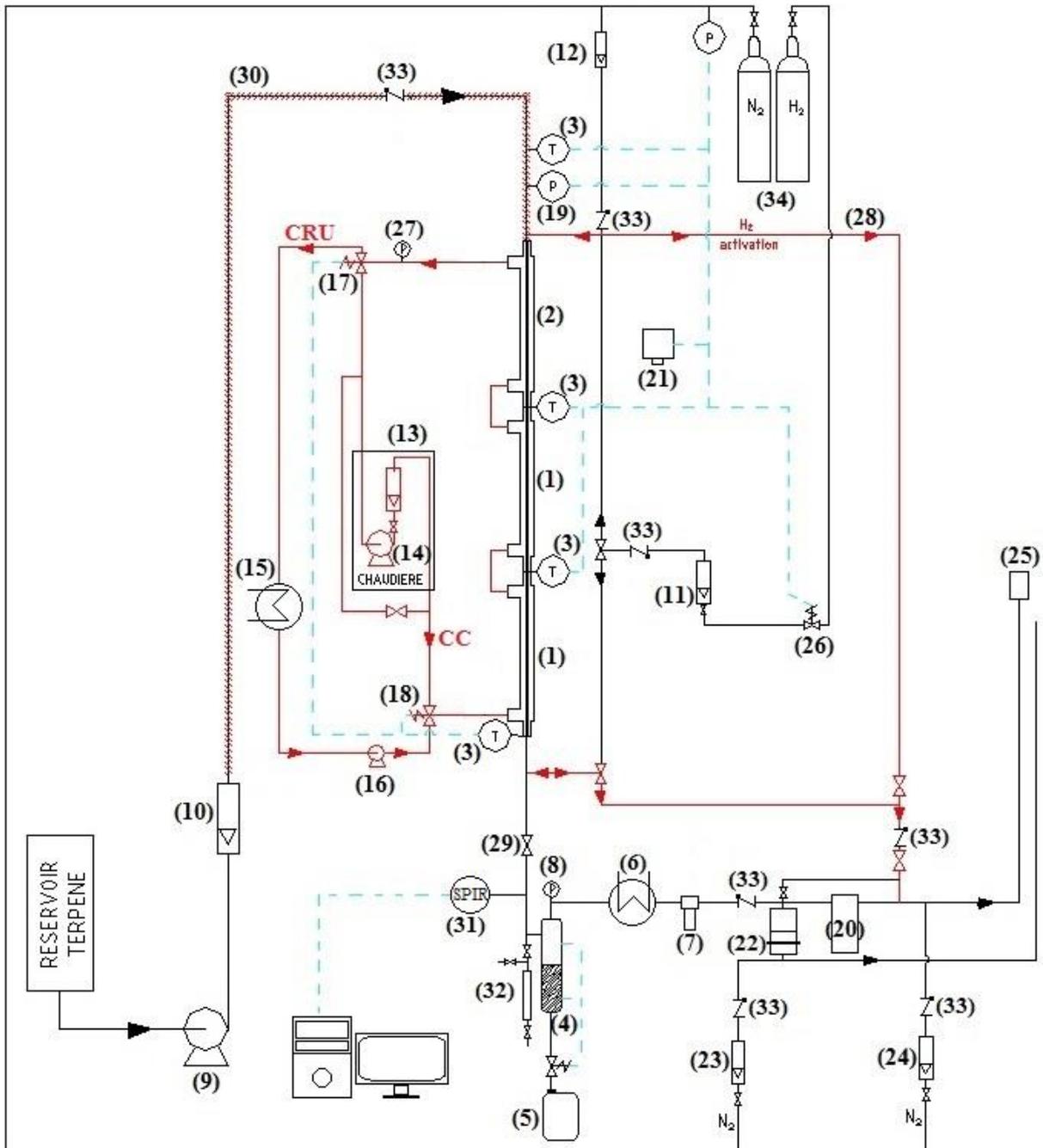


Figure IV.6 - Schéma du pilote d'hydrogénation monocanal à co-courant descendant.

L'ensemble des alarmes et des mises en sécurité associées est résumé sur la figure IV.7.

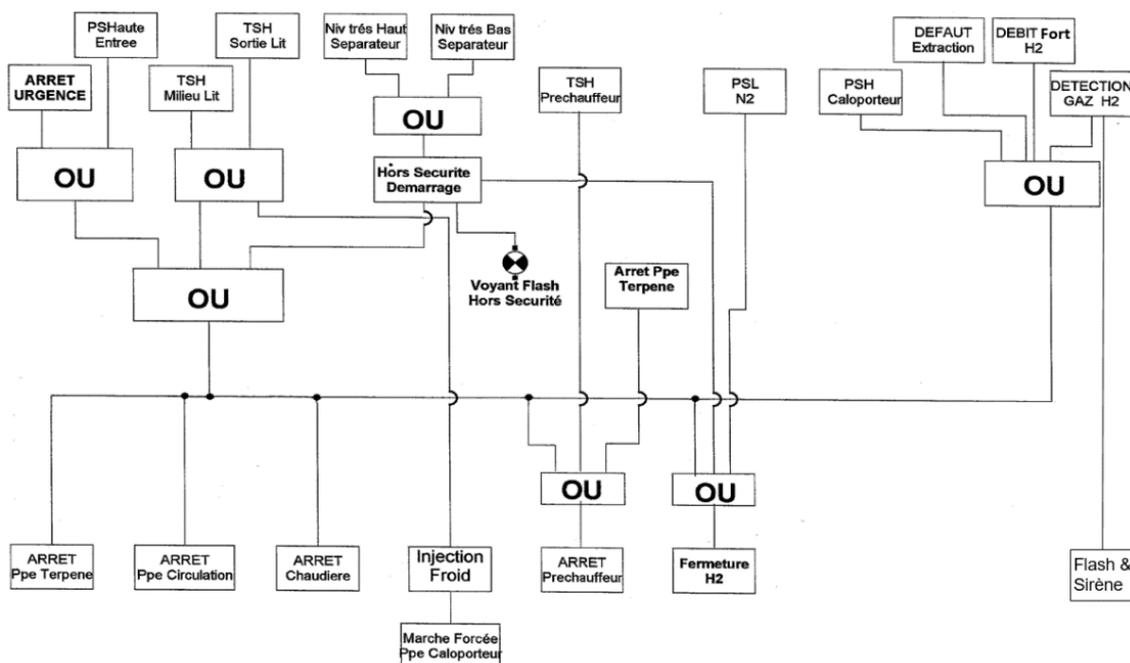


Figure IV.7 - Synoptique de la politique de sécurité (« détection/réponse ») du pilote continu d'hydrogénation.

IV.2.2 Réacteur autoclave d'hydrogénation batch

Nous ne décrivons ici que très brièvement ce réacteur qui a été utilisé pour l'étude cinétique de l'hydrogénation de l'alpha-pinène en utilisant le catalyseur de Pd/Al₂O₃ de l'étude, mais sous forme de poudre.

Ce réacteur en inox 316, d'une capacité de 135 mL et entièrement instrumenté (cf. illustration en annexe B), a été fourni par la société Autoclave Maxitech (réacteur Amar equipments) ; il fonctionne jusqu'à 200 bar et 250°C. Il est agité par une turbine à auto-dispersion de gaz montée sur un arbre creux, qui permet de disperser efficacement le gaz dans le liquide lorsque la vitesse d'agitation est suffisante. Il est également équipé d'un système de contrôle de température : la température du liquide est maintenue à ±1°C près à l'aide d'un régulateur PID qui contrôle la puissance de chauffe du four annulaire et l'ouverture de l'électrovanne alimentant en eau réfrigérée un serpentin interne. Un tube plongeant équipé d'un fritté (diamètre de pores de 2 µm) permet de prélever des échantillons de liquide en cours de réaction et de vidanger le réacteur en fin d'essai. Une capacité sous pression (de 98 mL de volume) alimente le réacteur à pression constante à l'aide d'un détendeur, et le suivi de la consommation instantanée d'hydrogène par la réaction se fait par la mesure de la variation de pression dans la capacité. Les pressions et températures du réacteur et de la capacité sont enregistrées en continu à une fréquence de 50 Hz.

L'installation est placée dans une enceinte fermée sous aspiration, et comporte différentes sécurités (bouton d'arrêt d'urgence coupant l'admission d'hydrogène, capteur de dépression ayant la même action, disques de rupture, alarme haute de température au niveau du four pour couper la chauffe).

Après introduction du catalyseur pré-activé et de la charge liquide (50 mL), un test d'étanchéité sous azote est effectué, puis l'ensemble est chauffé sous faible pression d'hydrogène (2 bar) et sous faible agitation (200 rpm, en dessous de la vitesse d'auto-aspiration du gaz) pour éviter le démarrage de la réaction durant la phase de mise en température. Une fois la température souhaitée atteinte (et stabilisée), l'agitation est arrêtée, le réacteur gonflé à la pression désirée et un premier échantillon est prélevé. Le temps zéro de la réaction correspond au redémarrage de l'agitation, à une vitesse suffisante pour assurer la dispersion du gaz (typiquement, 1200 rpm). Les prélèvements réalisés en complément du suivi de pression (et température) dans la capacité sont analysés par chromatographie en phase gaz.

IV.3 Protocole opératoire du pilote continu d'hydrogénation en monocanal

IV.3.1 Montage des tubes catalytiques et tests préliminaires

La zone réactive du pilote comporte deux monotubes catalytiques. Une fois le dépôt réalisé au CIRIMAT, ils sont montés en série avec le monotube-préchauffeur sur une plaque isolante de laine de céramique (Figure IV.8a), cette dernière préalablement installée sur le pilote. Les double-enveloppes des tubes sont reliées au circuit de la chaudière, et la deuxième plaque de calorifuge vient compléter l'isolation des réacteurs en les enserrant en « sandwich » (Figure IV.8b).

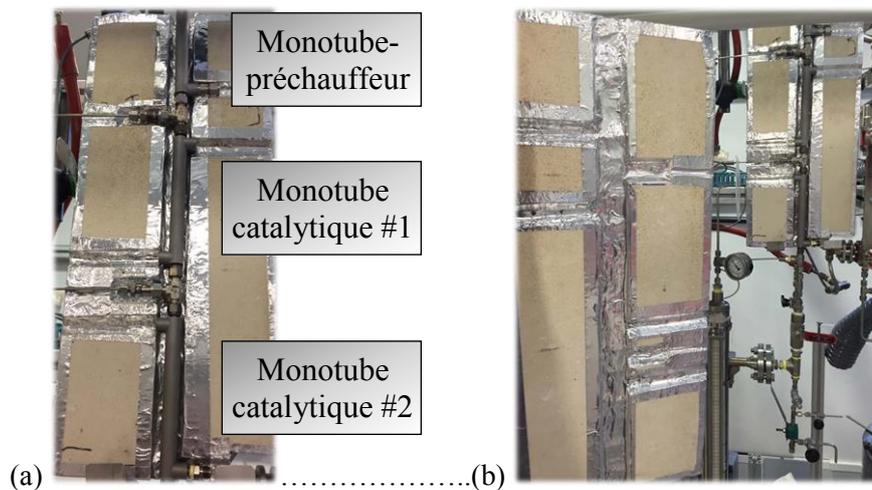


Figure IV.8 – Système de calorifugeage en « sandwich » des monotubes : (a) zoom sur la plaque fixe accueillant la série de monotubes, (b) vue de l'ensemble.

On vérifie ensuite l'étanchéité du réacteur en le mettant sous pression d'azote, puis d'hydrogène, et en mesurant l'évolution de pression sur 30 min et sur 2 h, respectivement.

IV.3.2 Activation du catalyseur

Même si le dépôt catalytique des tubes a été préalablement activé au CIRIMAT, une nouvelle activation est réalisée *in situ* sous 1 NL/h de H₂ à 250°C pendant 1h30, en utilisant un circuit dédié (28) relié à l'évent (inerté sous azote). Ce circuit est isolé par la vanne (29) de la sonde SPIR, du

séparateur gaz-liquide, et du circuit de refroidissement des gaz, ces différents éléments ne supportant pas une température aussi élevée.

L'activation n'est réalisée que lors du montage de nouveaux tubes, l'installation étant maintenue sous hydrogène (à 3 bar) pendant les phases d'arrêt.

IV.3.3 Démarrage de la réaction

On démarre la chaudière et on ajuste la consigne de température. On allume également le cordon chauffant. Ensuite, on fait circuler l'huile thermique dans la double-enveloppe jusqu'à ce que la température du réacteur atteigne la température désirée. En parallèle, on met l'installation sous pression d'hydrogène et on règle le débit de gaz à l'aide du débitmètre régulateur **(11)**.

Une fois que la température et la pression dans le réacteur sont stables, on met en marche la pompe HPLC. Le temps zéro de l'expérience correspond à l'arrivée du liquide au niveau du premier monotube catalytique. Il est clairement identifiable car la température augmente de 2°C en quelques secondes.

Durant l'essai, l'évolution de la conversion est suivie à l'aide des mesures faites par la sonde SPIR (toutes les 2 minutes). En complément, des prélèvements de liquide sont effectués en sortie du réacteur, d'abord toutes les 3 minutes pendant une dizaine de minutes, puis à intervalles de temps plus espacés lorsque le régime stationnaire est atteint d'après la mesure SPIR. Avant chaque prélèvement, le dispositif d'échantillonnage **(32)** est entièrement purgé. Ces échantillons sont analysés par chromatographie en phase gaz après l'expérience (cf. § IV.4.1).

IV.3.4 Procédure d'arrêt

On coupe l'alimentation d'hydrogène et d'alpha-pinène, on éteint le cordon chauffant et on change la consigne de la chaudière pour refroidir le réacteur. On diminue progressivement la pression de l'installation jusqu'à atteindre 5 bar et on vide le liquide restant dans le séparateur gaz-liquide. Enfin, on arrête la circulation d'azote utilisée pour l'inertage des circuits de rejet du gaz.

IV.4 Outils analytiques

IV.4.1 Chromatographie en phase gaz

Les échantillons de liquide prélevés en sortie des monotubes au cours de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gaz. Cela permet de vérifier le taux de conversion calculé par l'analyse des spectres en proche infrarouge et de quantifier les différents produits et sous-produits de réaction obtenus : *cis*-pinane et *trans*-pinane, ainsi que bêta-pinène (produit d'isomérisation).

Ces analyses ont été effectuées sur un chromatographe Trace GC 2000 (ThermoFisher), équipé d'un détecteur FID. Les séparations sont réalisées sur une colonne capillaire de type CB-CPWAX 52 (25 m × 0,25 mm ; épaisseur de film 0,2 µm) en utilisant l'hélium comme gaz vecteur. L'enregistrement et le traitement des chromatogrammes (intégration de l'aire des pics) sont réalisés grâce au logiciel *ChromoleonTM Chromatography*.

Les conditions d'analyse sont répertoriées dans le tableau IV.2, et les temps de rétention associés aux différents constituants du mélange réactionnel sont indiqués dans le tableau IV.3. Les

échantillons liquides prélevés sont dilués dans l'octane (avec un facteur de dilution égal à 40 environ) avant d'être injectés dans la colonne de séparation ; ceci permet d'éviter la saturation des pics correspondant aux espèces à doser et d'assurer ainsi une réponse linéaire du détecteur.

Le chromatographe étant équipé d'un injecteur automatique qui assure un volume injecté précis et répétable, une méthode d'étalonnage externe est utilisée, c'est-à-dire que pour chacune des espèces on établit, puis on utilise des courbes de calibration reliant la concentration massique à l'aire du pic. Une vérification de la répétabilité de l'injecteur sur 5 injections successives a montré un coefficient de variation de $\pm 4,0\%$ sur l'aire des pics, qui est tout à fait acceptable. Les solutions pour l'étalonnage sont préparées à partir de mélanges contenant différentes proportions d'alpha-pinène et de *cis*-pinane (produit majoritaire attendu lors de la réaction). Les compositions sont choisies pour correspondre à différents taux d'hydrogénation. Les mélanges de bêta-pinène et *trans*-pinane sont réalisés pour des gammes de concentrations plus faibles, choisies d'après les valeurs de sélectivité indiquées dans la littérature. Les courbes d'étalonnage sont montrées en annexe C, et font apparaître comme attendu des coefficients de réponse très voisins pour ces espèces.

Tableau IV.2 - Conditions d'analyse par GC/FID des produits d'hydrogénation de l'alpha-pinène.

<i>Elément/Section</i>	<i>Conditions associées à la méthode</i>
Four	60°C pendant 4,2 min. Gradient de 100°C/min jusqu'à 237°C, palier de 10 min
Injection	Rinçage par l'éther diéthylique avant et par de l'octane après chaque injection ; température de l'injecteur = 240°C ; temps de vaporisation dans la seringue de l'injecteur = 3 s ; volume injecté = 1 µL ; ratio de split = 50 ; débit de split = 60 mL/min.
Détection (FID)	Température du détecteur = 250°C.
Gaz vecteur	Hélium à un débit de 1,2 mL/min.

Tableau IV.3 - Temps de rétention obtenus pour les différentes espèces (conditions du tableau IV.2).

<i>Corps pur</i>	<i>Type</i>	<i>Temps de rétention (min)</i>
Octane	solvant de GC	1,80
alpha-pinène	réactif	2,68
<i>trans</i> -pinane	produit d'hydrogénation	2,85
<i>cis</i> -pinane	produit d'hydrogénation	2,97
bêta-pinène	sous-produit d'isomérisation	3,58

Chaque échantillon est injecté quatre fois pour s'assurer de la répétabilité du résultat et on prend la moyenne des aires de pic pour chaque produit.

Le taux d'hydrogénation du pinène (X) et la sélectivité en *cis*-pinane (S_{cis-p}) sont définis à partir des fractions molaires (x) des deux isomères saturés dans le mélange :

$$X = 100(x_{cis-p} + x_{trans-p}) \quad (IV.9)$$

$$S_{cis-p} = 100 \left(\frac{x_{cis-p}}{x_{cis-p} + x_{trans-p}} \right) \quad (IV.10)$$

IV.4.2 Spectroscopie en proche infrarouge (mesure en ligne)

La sélection de la sonde SPIR et le développement de la méthode de chimiométrie associée ont été réalisés par Brigitte Dubreuil au LCA Toulouse, laboratoire partenaire du projet ANR HYDROMoRe.

IV.4.2.1 Appareillage de mesure et intégration au pilote sous pression

La mesure de conversion en ligne utilise une sonde SPIR fonctionnant en transflection (Falcata, Hellma Analytics), de 6 mm de diamètre avec un trajet optique de 2 mm, et un spectromètre (Antaris MX, Thermo Fisher Scientific) fonctionnant dans une gamme spectrale comprise entre 4000 et 10000 cm^{-1} (Figure IV.9).

La figure IV.10 montre la localisation de la sonde SPIR sur le pilote et en particulier la pièce d'adaptation utilisée pour assurer qu'elle soit bien irriguée par le flux de liquide sortant du réacteur.

La mesure de conversion est réalisée toutes les 2 minutes : l'appareil fait l'acquisition du bruit de fond (détecteur interne sur le canal 0) puis réalise 10 scans (canal 1 de la sonde) dans la zone spectrale 4000-9000 cm^{-1} , avec une résolution de 8 cm^{-1} . Le logiciel RESULT (Thermo Scientific) fait la moyenne de ces spectres, et calcule le taux de conversion de l'alpha-pinène correspondant à l'aide d'un modèle préalablement établi par chimiométrie.



Figure IV.9 – Dispositif pour la mesure en ligne de la conversion d'alpha-pinène : (a) spectromètre proche infrarouge, (b) sonde à transflection.

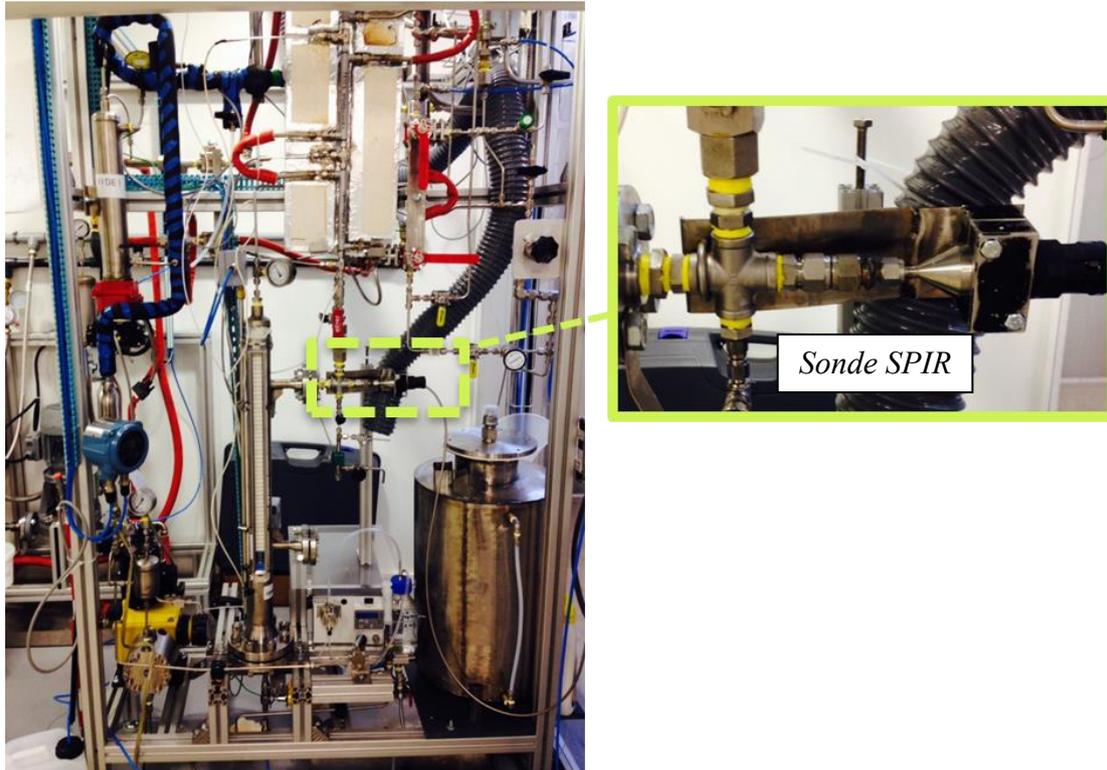


Figure IV.10 – Intégration de la sonde SPIR sur le pilote continu d'hydrogénation monocanal.

IV.4.2.2 Etalonnage de la sonde et modèle de prédiction développé (chimiométrie)

21 mélanges synthétiques ont été préparés avec différentes proportions d'alpha-pinène à 98% (réf : P45702, Sigma Aldrich Chimie Sarl, 81% de pureté optique) et de pinane à 99,2% (réf : 8.14657.1000, Merck Chimie S.A.S) afin de mimer l'évolution du milieu réactionnel au cours de l'hydrogénation.

L'étalonnage de la sonde a d'abord été réalisé sur ces mélanges étalons à température ambiante, en réalisant sur chacun 3 analyses à l'aide de la sonde SPIR.

Le modèle de prédiction du taux de conversion de l'alpha-pinène a été construit par analyse des données spectrales correspondantes, plus précisément de la dérivée première des spectres, en utilisant une régression des moindres carrés ou méthode « PLS » (*Partial Least Square*) à l'aide du logiciel TQ-Analyst version 8.5.21 (ThermoFisher Scientific). Il s'agit ici d'une PLS1 simple, une seule variable étant à prédire. La description du principe de la méthode est détaillée en annexe D. Trois composantes (ou variables latentes) ont été construites successivement pour « corrélérer » le taux de conversion du pinène aux données spectrales, chacune permettant d'apporter un niveau d'explication supplémentaire à la relation entre ces données.

Pour optimiser le modèle de prédiction, différents techniques ont été appliquées :

- *sélection de la gamme spectrale* : la gamme $4389 - 6047 \text{ cm}^{-1}$ est ici exploitée ;
- *sélection d'un prétraitement des données* pour réduire le bruit aléatoire ou des déformations de la ligne de base : on utilise pour la dérivée première un lissage Savitzky-Golay sur 7 points avec un polynôme d'ordre 2. Une méthode de normalisation individuelle des spectres (méthode SNV pour *Standard Normal Variate*) permet de réduire les différences de dispersion de la lumière et de compenser les différences dans le trajet optique de l'échantillon. Pour

chaque point du spectre, la méthode soustrait la valeur moyenne et divise par l'écart type, permettant de mettre les spectres à la même échelle. Enfin, une correction de la ligne de base est effectuée par régression quadratique ;

- *enrichissement de la base de données* (étalons supplémentaires) : le modèle développé à partir des mesures sur les 21 étalons surestime le taux de conversion mesuré en conditions réactionnelles, avec une erreur quadratique RMSE inférieure à 5% (racine carrée de la moyenne arithmétique des carrés des écarts entre les prévisions et les observations). L'intégration de données spectrales enregistrées en ligne (en temps réel et dans les conditions de réaction), corrélées au taux de conversion déterminé par GC/FID sur les échantillons prélevés simultanément, a permis d'améliorer les performances du modèle (RMSE < 2%).

Le modèle final est ainsi construit à partir de 60 échantillons pour l'étalonnage et 28 échantillons pour la validation (cf. annexe E).

IV.5 Conditions opératoires des tests d'hydrogénation

L'impact des paramètres clés de la réaction, tels que la température et la pression d'hydrogène, a été examiné dans les gammes suivantes : température entre 103 et 163°C, pression d'hydrogène entre 11 et 21 bar. Les vitesses superficielles de chaque phase ont été choisies d'après les cartographies de la littérature (cf. § II.2.1.2) pour se placer dans le régime de Taylor, comme le montre la figure IV.11. Au cours de la campagne d'essais, les expériences aux températures extrêmes ont été répétées pour évaluer la perte d'activité éventuelle du catalyseur. Enfin, on a doublé la vitesse de gaz (à vitesse superficielle de liquide inchangée) pour évaluer l'effet des résistances externes.

Il est important de mentionner que, dans les conditions de l'étude, l'hydrogène est le réactif limitant et la conversion maximale d'alpha-pinène réalisable est de 45%.

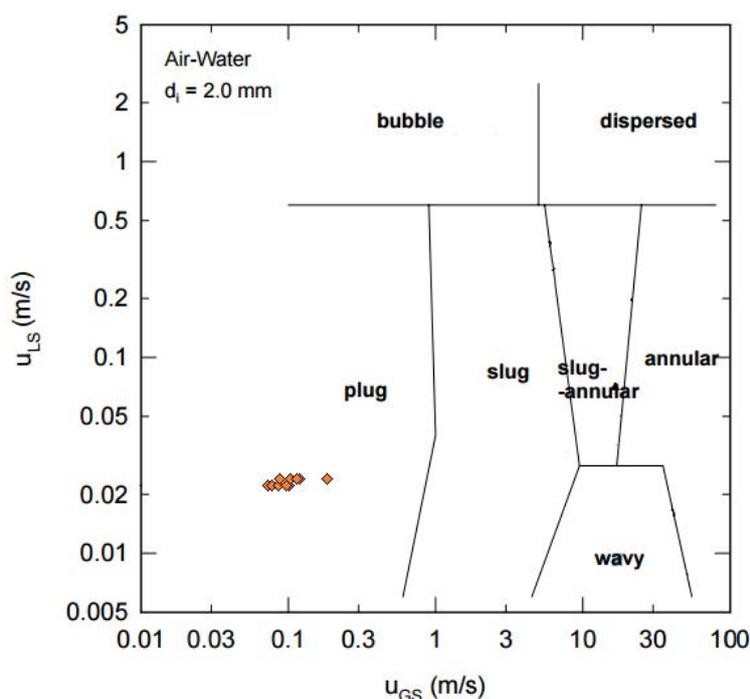


Figure IV.11 - Conditions des essais réalisés par rapport à la cartographie de Yang et Shieh (2001).

IV.6 Synthèse

Pour valider le modèle de monocanal développé, un pilote continu sous pression a été conçu, réalisé puis appliqué à l'hydrogénation de l'alpha-pinène. La sécurité a joué un rôle majeur lors de sa conception. De ce fait, différents dispositifs de sécurité ont été associés à ce pilote et un protocole opératoire rigoureux a été suivi lors de la réalisation des essais. La loi cinétique réactionnelle utilisée dans le modèle a, quant à elle, été identifiée à partir d'essais réalisés dans un réacteur séparé, de type agité discontinu, pour s'affranchir des limitations au transfert de matière.

Par ailleurs, deux techniques analytiques différentes ont été développées pour le suivi de la réaction : mesure en ligne par spectroscopie en proche infrarouge (pour le pilote continu) et méthode chromatographique.

Le chapitre suivant compare les résultats de conversion de pinène obtenus lors des différents essais aux prédictions du modèle développé.

Chapitre V :

APPLICATION DU MODÈLE DE RÉACTEUR À UNE RÉACTION D'HYDROGÉNATION ET VALIDATION EXPÉRIMENTALE

SOMMAIRE

<u>CHAPITRE V : APPLICATION DU MODELE DE REACTEUR A UNE REACTION D'HYDROGENATION ET VALIDATION EXPERIMENTALE</u>	137
<u>V.1 MODELISATION DU REACTEUR-ECHANGEUR DE TYPE MONOLITHE : JUSTIFICATION D'UN MODELE A « CANAUX SEPARÉS » EN REGIME DE TAYLOR</u>	139
<i>V.1.1 Simulation du champ de température dans une section de monolithe refroidi</i>	139
<i>V.1.2 Prise en compte de la maldistribution des fluides et régime d'écoulement dans les canaux</i>	141
<u>V.2 RESULTATS DES ESSAIS D'HYDROGENATION EN MONOTUBE REFROIDI</u>	142
<u>V.3 MODELE DE REACTEUR CAPILLAIRE (BASE SUR UNE CELLULE UNITAIRE DE TAYLOR)</u>	145
<i>V.3.1 Hypothèses du modèle</i>	145
<i>V.3.2 Equations résolues et conditions aux limites</i>	147
<i>V.3.3 Calculs préliminaires</i>	149
<i>V.3.4 Paramètres du modèle</i>	150
V.3.4.1 Propriétés physico-chimiques.....	150
V.3.4.2 Loi cinétique intrinsèque	150
<i>V.3.5 Géométries et maillages utilisés pour les expériences de référence</i>	152
V.3.5.1 Cas du calcul correspondant à l'expérience E1	152
V.3.5.2 Cas de calcul correspondant à l'expérience E2	153
<u>V.4 RESULTATS DU MODELE DE CELLULE UNITAIRE</u>	154
<i>V.4.1 Champs de concentration pour le cas de calcul E2 ($T = 163^{\circ}\text{C}$, $P = 21$ bar, $u_{TP} = 0,132$ m/s) avec tube de préchauffage</i>	155
<i>V.4.2 Influence de la température : cas de calcul E1 ($T = 103^{\circ}\text{C}$, $P = 21$ bar, $u_{TP} = 0,112$ m/s), avec tube de préchauffage</i>	157
<i>V.4.3 Influence des conditions de saturation du liquide en entrée</i>	159
<i>V.4.4 Influence de la consommation de l'hydrogène le long du réacteur</i>	160
<u>V.5 EVALUATION D'UN MODELE SIMPLIFIE DE TYPE « PISTON »</u>	161
<i>V.5.1 Hypothèses et équations résolues</i>	161
<i>V.5.2 Paramètres du modèle</i>	163

<u>V.5.2.1</u> <u>Corrélations de la littérature</u>	164
<u>V.5.2.2</u> <u>Détermination des coefficients volumétriques de transfert à partir de la simulation en cellule unitaire</u>	165
<u>V.5.3</u> <u>Comparaison des prédictions des modèles piston et de cellule unitaire</u>	168
<u>V.5.3.1</u> <u>Prédictions du modèle « piston » pour le cas où seul le transfert de H₂ est limitant</u> ..	168
<u>V.5.3.2</u> <u>Prédictions du modèle « piston » considérant les résistances au transfert externe des deux réactifs</u>	169
<u>V.5.4</u> <u>Effet de la consommation de gaz</u>	171
<u>V.5.5</u> <u>Effet de la désactivation du catalyseur</u>	173
<u>V.6 APPLICATION DU MODELE SIMPLIFIE DE TYPE « PISTON » A LA MODELISATION DE L'HYDROGENATION EN REACTEUR MONOLITHE</u>	175
<u>V.7 SYNTHESE</u>	177

L'objectif de cette partie est de développer un outil de dimensionnement d'un réacteur-échangeur de type monolithe applicable à des réactions exothermiques comme les hydrogénations. Dans une première étape, nous évaluons la pertinence de construire cet outil sur la base de la modélisation d'un canal unique.

Puis, dans une optique de validation de ce modèle, nous présentons les résultats d'une étude complète menée pour le cas de l'hydrogénation de l'alpha-pinène, en suivant une approche triple :

- une *étude expérimentale* réalisée dans un tube capillaire recouvert d'un dépôt catalytique ;
- une *approche numérique « directe »* par résolution des champs de vitesse et de concentration dans le canal. Dans le chapitre III, l'étude des phénomènes de transfert faite pour une cellule unitaire de l'écoulement de Taylor a montré qu'il est difficile de les découpler et donc *a priori* nécessaire de conserver cette échelle de description pour la modélisation du canal unique. Très naturellement, ce modèle de cellule unitaire est donc adapté au cas de l'hydrogénation étudiée et ses résultats confrontés aux expériences menées ;
- une *approche de modélisation de type « génie chimique »*, basée sur un modèle hydrodynamique « piston » et sur l'identification des coefficients clés d'échange faite à partir de corrélations existantes ou des résultats de la simulation directe. Cet outil plus simple d'utilisation permet de réaliser une étude de sensibilité pour évaluer les effets des résistances au transfert externe des réactifs, de la consommation du réactif gazeux le long du canal et de l'activité effective du catalyseur.

Enfin, une première tentative de modélisation d'un réacteur monolithe complet est réalisée à l'aide de ce modèle simplifié.

V.1 Modélisation du réacteur-échangeur de type monolithe : justification d'un modèle à « canaux séparés » en régime de Taylor

Pour les réacteurs monolithes, l'existence d'une maldistribution des fluides en entrée des canaux et celle de possibles gradients thermiques (axiaux et/ou radiaux) du fait de l'exothermicité de la réaction interrogent sur la représentativité d'un canal unique. Le dernier point est le plus critique car si le refroidissement au sein de la structure monolithique n'est pas suffisamment efficace, des zones chaudes pourraient se propager d'un canal (par exemple mal irrigué) à un autre, limitant la portée d'une modélisation par canaux séparés.

V.1.1 Simulation du champ de température dans une section de monolithe refroidi

Pour le vérifier, on utilise l'exemple d'un réacteur monolithe à l'étude dans le laboratoire, construit en aluminium par fusion laser. Il comporte des canaux catalytiques organisés en 7 rangées et 12 colonnes, ainsi que des inserts placés verticalement, en alternance, pour le passage du fluide caloporteur. Pour ce réacteur, une estimation des gradients thermiques au sein d'une section de monolithe refroidi a été réalisée à l'aide de l'outil COMSOL Multiphysics® 5.1. La figure V.1 montre la coupe du réacteur envisagé faisant apparaître les canaux catalytiques et les inserts intercalés. La simulation a été réalisée pour une température de fluide caloporteur égale à la valeur maximale de la gamme d'étude (160°C). Sa vitesse de circulation est supposée suffisamment élevée pour lui assurer

une température uniforme. On a ici envisagé une élévation de température de 20°C dans les tubes par rapport à cette température de référence et calculé à partir de la loi de vitesse intrinsèque (cf. § V.3.4.2) le flux dégagé par la réaction catalytique, ramené ici en W/m². Cette production de chaleur a été en fait surestimée car on a utilisé la concentration des réactifs (pinène et hydrogène) en entrée. Compte-tenu de l'épaisseur moyenne de dépôt catalytique (δ_{wc} autour de 11 μm), le calcul conduit à une densité de flux de chaleur proche de 40 kW/m², qui a été appliquée à la paroi interne des tubes. Enfin la paroi externe du réacteur est supposée parfaitement calorifugée. Le champ de température au sein de la pièce en aluminium (de conductivité 111 W/m/K) a été obtenu en résolvant l'équation de propagation de la chaleur par conduction. La figure V.1 montre que la température du métal reste parfaitement uniforme, l'écart par rapport au fluide caloporteur n'excédant pas 1°C. Cela légitime donc une simulation par canaux séparés du point de vue de la thermique.

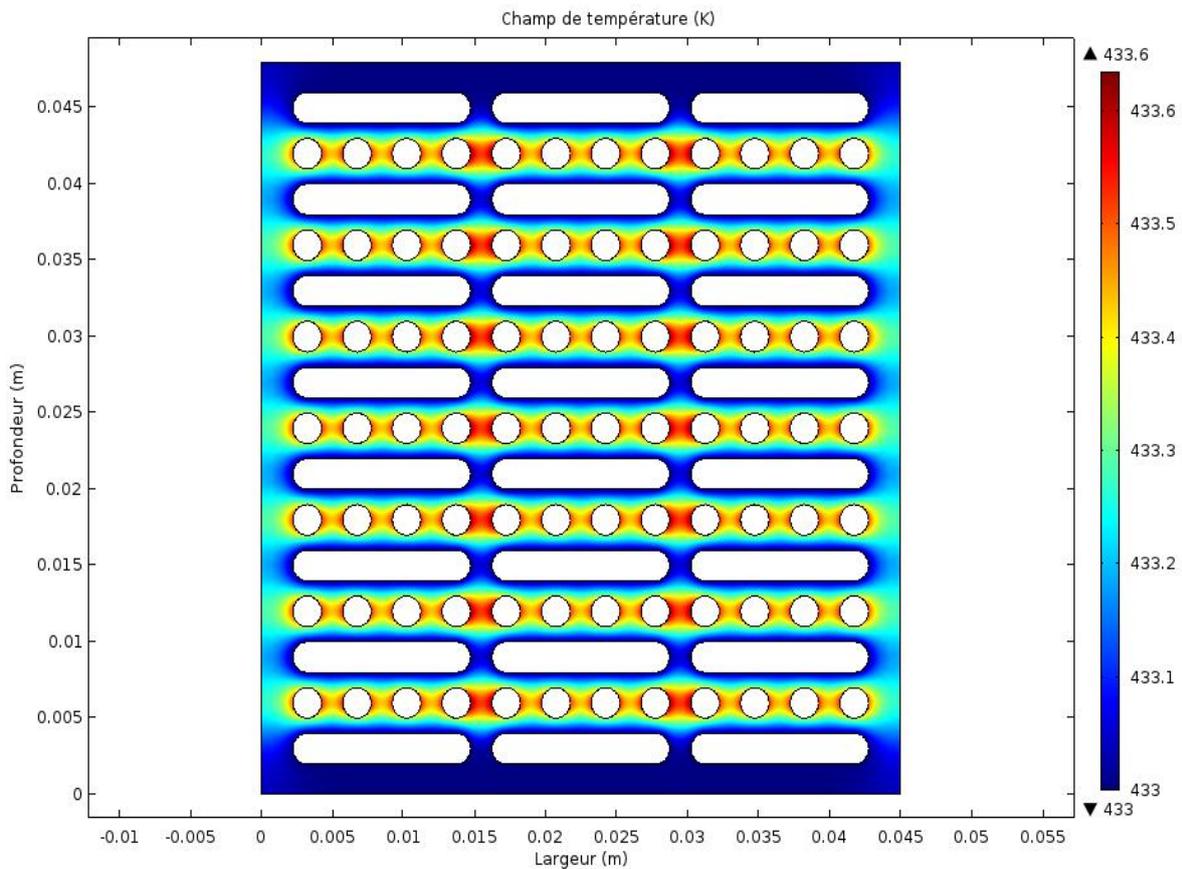


Figure V.1 – Champ de température au sein du réacteur monolithe refroidi ($T_{caloporteur} = 160^\circ\text{C}$) suite à un dégagement de chaleur en paroi des tubes catalytiques ($q_s \sim 40 \text{ kW/m}^2$).

V.1.2 Prise en compte de la maldistribution des fluides et régime d'écoulement dans les canaux

Par ailleurs, pour évaluer les disparités d'écoulement dans les différents canaux, des essais ont été réalisés en dehors de ces travaux de thèse, sur une maquette froide du monolithe équipée d'un distributeur courant dans l'industrie (buse d'aspersion). Ils ont montré le plus souvent une répartition du liquide en forme de « W » sur la section droite, avec quelques effets de bord pour les canaux placés aux « coins » du bloc (Figure V.2). Cela permet donc d'envisager en première approximation un découpage du monolithe en quelques sections pour lesquelles uniquement un canal représentatif serait modélisé. La concentration moyenne en sortie du réacteur serait alors calculée en réunissant dans un module de mélange les flux issus de ces canaux représentatifs (pondérés par le nombre de canaux correspondants). Un exemple sera illustré à la fin de ce chapitre.

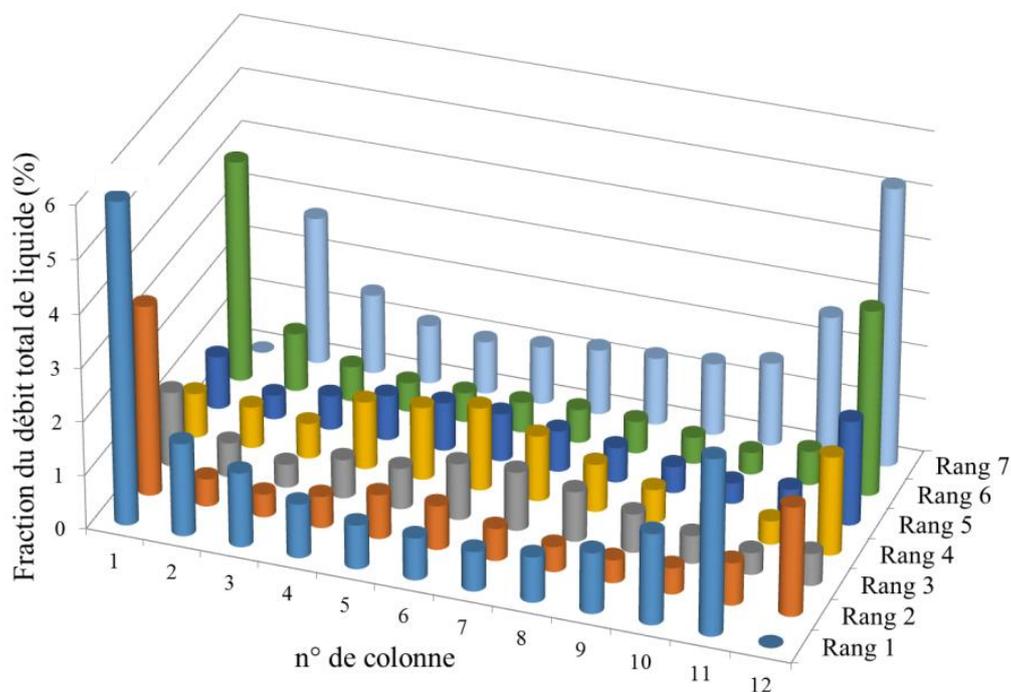


Figure V.2 – Exemple de répartition spatiale des débits issus des 84 canaux* d'un bloc monolithe (système eau-air).

*2 canaux en périphérie ont été obstrués pour aligner les blocs lors de l'assemblage

De plus, cette étude en maquette froide a également permis de déterminer une plage de fonctionnement (en termes de vitesses superficielles moyennes) pour laquelle non seulement un canal unique serait en régime de Taylor, mais aussi la plupart des canaux du monolithe, compte tenu de cette maldistribution des fluides en entrée. Pour ce faire, 5 canaux situés à différentes positions radiales ont été équipés de 2 fils (ou électrodes) en cuivre, insérés en paroi de canal, permettant ainsi d'enregistrer le passage des bulles. Différents traitements du signal ont été appliqués, et une analyse statistique de ces données a permis de définir des critères pertinents pour discriminer les différents régimes d'écoulement (validés par visualisation dans les canaux périphériques d'un bloc transparent). La figure V.3a montre la disposition de ces capteurs et la figure V.3b met en évidence les zones communes du régime de Taylor ainsi identifiées pour ces canaux. Le modèle de monolithe proposé, basé sur

l'existence de ce régime dans chacun d'entre eux, sera donc plus particulièrement applicable à cette plage de fonctionnement.

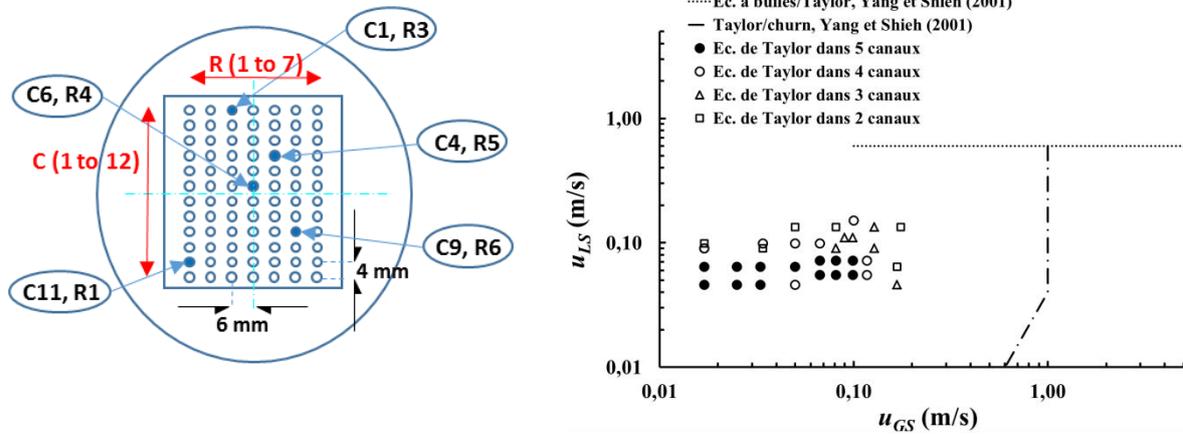


Figure V.3 – Cartographie des régimes d'écoulement dans le monolithe : occurrence du régime de Taylor dans plusieurs canaux simultanément (système eau-air).

Pour valider en présence d'une réaction catalytique, le modèle de canal unique qui en constitue donc la brique élémentaire, des essais d'hydrogénation de l'alpha-pinène ont été réalisés dans des monotubes avec dépôt de Pd/Al₂O₃ en paroi, montés en série et refroidis par double-enveloppe. Le pilote correspondant est décrit en détail dans le chapitre IV du manuscrit, ainsi que les techniques analytiques (spectroscopie en proche infrarouge SPIR et chromatographie en phase gaz) mises en œuvre pour suivre la conversion du réactif liquide. Les essais ont été menés en choisissant, pour les vitesses superficielles de gaz et de liquide en canal, des valeurs comprises dans la plage de vitesses où l'écoulement de Taylor sera attendu dans tous les canaux du monolithe, à savoir $u_{GS} < 0,08$ m/s et $u_{LS} < 0,1$ m/s (figure V.3b).

V.2 Résultats des essais d'hydrogénation en monotube refroidi

La figure V.4 compare d'abord les mesures faites par les deux techniques analytiques pour l'essai de référence (163°C, 21 bar) et un essai à plus basse température (103°C), montrant une excellente concordance. Outre son intérêt dans le cadre d'un développement industriel, la mesure en ligne par SPIR permet de donner des informations sur la mise en régime du réacteur. Sachant que l'acquisition a démarré dès l'arrivée du liquide dans le premier monotube, il apparaît ici que le temps nécessaire à l'établissement du régime est de 10 à 20 min, bien plus long que le temps de séjour moyen des bouchons de liquide dans les 2 monotube catalytiques, ($\tau_p = L_R / u_{TP}$) qui n'excède pas 4 secondes. On peut penser que la réaction se poursuit dans le dépôt catalytique lors de l'arrêt des fluides en fin d'essai, et que le pinane formé se mélange progressivement au liquide au démarrage de l'expérience suivante.

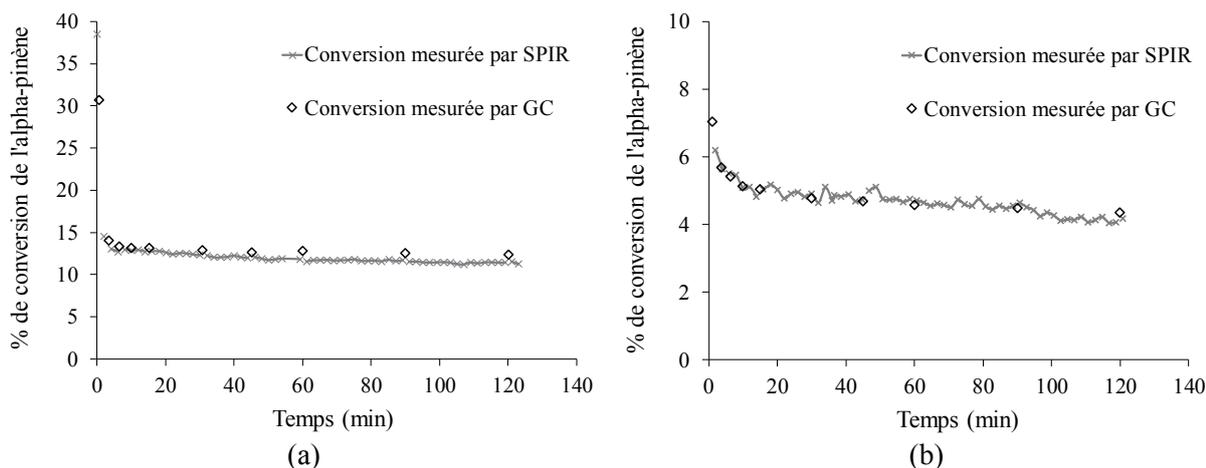


Figure V.4 – Comparaison des mesures de conversion du pinène faites par SPIR en ligne et par analyse chromatographique d'échantillons prélevés en sortie lors de la mise en régime des réacteurs monotubes : (a) essai E2 à 163°C, (b) essai E1 à 103°C (voir conditions détaillées de ces essais dans le tableau V.1).

Le tableau V.1 récapitule les conditions des différents essais selon l'ordre chronologique dans lequel ils ont été réalisés, ainsi que les performances obtenues en régime permanent, en termes de conversion de l'alpha-pinène, mais aussi de sélectivité en *cis*-pinane (le produit recherché, cf. §IV.1.1.2) et d'évolution de température le long du réacteur.

Notons que la température T_s , qui correspond à la température en sortie du deuxième tube catalytique, est mesurée par un thermocouple placé en dessous de la zone isolée par le calorifuge, et n'est donc pas représentative de la température régnant réellement dans les tubes. En revanche, les températures mesurées à l'entrée du premier tube catalytique et entre les deux tubes catalytiques (respectivement), sont fiables. Elles montrent que, les conversions de pinène étant ici très modérées ($X < 15\%$), l'augmentation de température mesurée n'excède pas 2°C, ce qui suggère qu'un modèle isotherme pourrait être adapté à sa description.

La répétition des essais aux conditions de 103°C et 21 bar (entrées **E1**, **E6** et **E10**) et de 163°C et 21 bar (**E2**, **E7** et **E11**), répertoriés dans le tableau V.1, fait apparaître une désactivation notable du catalyseur malgré les précautions prises pour le traitement (et le stockage) de la charge. Elle est cependant plus marquée en tout début de campagne, comme on peut le voir aussi sur la sélectivité.

A partir des valeurs de conversion, une vitesse apparente de réaction peut être calculée qui rend compte à la fois de la réaction intrinsèque et des différentes limitations au transfert de matière (dernière colonne du tableau V.1). Cette vitesse moyennée sur le réacteur est ici proche de la vitesse initiale du fait de la faible consommation de pinène. En régressant les valeurs obtenues pour les essais E2 à E6 réalisés à température décroissante (Figure V.5), on obtient une énergie d'activation apparente de 31 kJ/mol. Cette dernière est significativement plus faible que celle donnée par les mesures réalisées en réacteur autoclave en régime chimique, constatée autour de 41 kJ/mol sur la base de quelques essais (cf. annexe F). Cela indique la présence de limitations au transfert de matière, plus probablement au transfert externe vu que l'épaisseur moyenne de la couche catalytique est proche de la dimension caractéristique (moyenne) des particules pour laquelle le régime chimique a été vérifié en réacteur autoclave ($L = d_p / 6 \sim 10 \mu\text{m}$). Les essais **E8** et **E12** semblent confirmer la limitation par les transferts externes car ils montrent, à même vitesse superficielle de liquide, une augmentation de la conversion de pinène à vitesse de gaz croissante.

Tableau V.1 – Conditions opératoires et résultats des essais d'hydrogénation en monotubes refroidis.

<i>Essai</i>	T_e^* (K)	T_m^* (K)	T_s^* (K)	p_{totale} (bar)	$F_{L,e}$ (mol/s)	$F_{G,e}$ (mol/s)	u_{LS}^{**} (m/s)	u_{GS}^{**} (m/s)	X^\dagger (%)	S_{cis-p}^\dagger (%)	$R_{app}^{\dagger\dagger}$ (mol/kg _{cata} /s)
E1	376	376	360	21	$4,4 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	0,024	0,088	4,7	68	1,00
E2	435	436	400	21	$4,4 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	0,025	0,107	12,8	44,4	2,68
E3	424	425	402	21	$4,5 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	0,025	0,102	10,5	43,5	2,23
E4	413	414	391	21	$4,5 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	0,025	0,098	7,9	45,1	1,69
E5	402	403	384	21	$4,4 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	0,024	0,095	6	46,1	1,25
E6	373	375	359	21	$4,4 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	0,024	0,087	3,1	50,8	0,65
E7	436	436	411	21	$4,5 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	0,025	0,107	9,3	40	1,99
E8	440	435	414	11	$4,5 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	0,025	0,215	4,9	35,7	1,06
E9	395	396	369	21	$4,4 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	0,024	0,092	4,2	47,8	0,88
E10	375	375	356	21	$4,4 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	0,024	0,087	2,5	51,8	0,52
E11	436	436	400	21	$4,5 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	0,025	0,107	8,5	42,2	1,95
E12	436	437	400	11	$4,5 \times 10^{-4}$	$8,5 \times 10^{-5}$	0,025	0,095	3,7	36	0,79

* T_e , T_m et T_s désignent la température d'entrée dans le premier tube réactif, la température mesurée entre les 2 tubes réactifs, et la température de sortie du second tube réactif, respectivement.

** u_{LS} et u_{GS} correspondent aux vitesses de liquide et de gaz calculées aux conditions de réaction, en tenant compte de la vaporisation de pinène

† X et S_{cis-p} désignent respectivement le taux de conversion du pinène et la sélectivité en *cis*-pinane ; X correspond à la moyenne du taux de conversion expérimental après la période d'établissement du régime.

†† Les valeurs de R_{app} sont calculées sur la base du taux de conversion X , de la quantité de catalyseur présent en paroi des tubes, et du temps de passage du liquide dans l'ensemble des 2 tubes réactifs.

L'effet de la pression d'hydrogène peut être estimé au travers des essais **E11** et **E12**, suggérant un ordre apparent proche de 1 (qui peut être aussi le résultat de ces limitations au transfert externe).

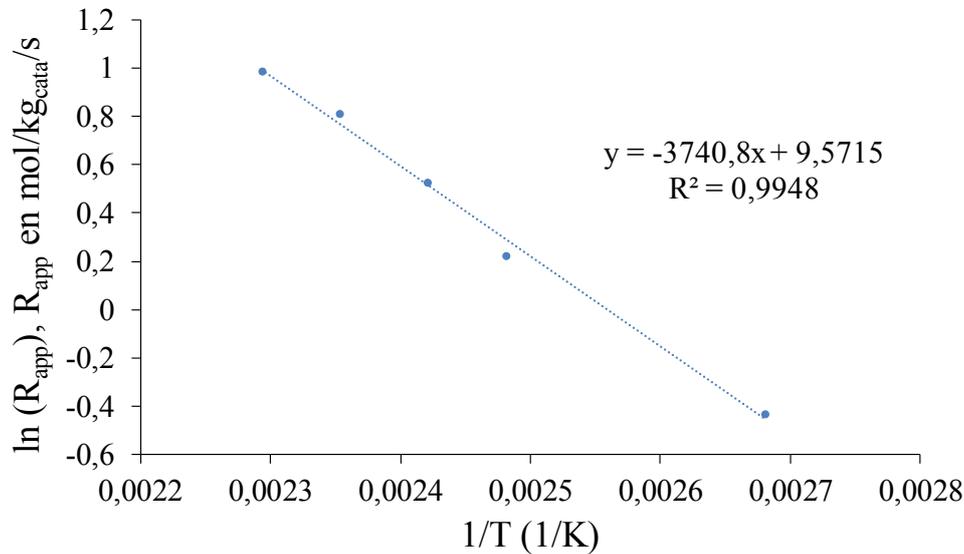


Figure V.5 – Représentation d'Arrhenius des vitesses apparentes mesurées sur les monotubes refroidis (essais E2 à E6).

Enfin, la sélectivité en *cis*-pinane est comprise entre 35 et 70% sur la plage opératoire considérée. Elle diminue (ici quasiment linéairement) avec l'augmentation de température, mais est favorisée par une augmentation de la pression d'hydrogène (**E11** vs **E12**). Ces tendances sont en accord avec celles observées durant l'étude cinétique en réacteur autoclave et avec la littérature. En ce qui concerne l'effet de la température, cela s'explique par une énergie d'activation plus élevée pour la formation de *trans*-pinane par rapport à celle du *cis*-pinane (Simakova et coll., 2009 ; Wang et coll., 2015).

V.3 Modèle de réacteur capillaire (basé sur une cellule unitaire de Taylor)

V.3.1 Hypothèses du modèle

Les mesures réalisées sur le pilote d'hydrogénation montrent une faible évolution axiale de la température, mais elles correspondent à des taux de conversion inférieurs à 15%. Pour valider l'utilisation d'un modèle isotherme, une estimation du maximum de température a été réalisée pour le réacteur étudié.

Pour un modèle de type « piston », l'application du bilan thermique au maximum de température dans le réacteur conduit à l'égalité entre le flux de chaleur dégagé par la réaction et le flux transféré en paroi (puisque la dérivée de température des fluides est nulle). En estimant la production maximale de chaleur à ce point de fonctionnement (en utilisant encore une fois la concentration des réactifs en entrée) on peut ainsi évaluer le maximum de température T_{max} , selon :

$$q_v = U(T_p - T_{max}) \frac{4}{d_c} = \eta_s \rho_{cata} R_{m,H_2}(T_{max}) \frac{4\delta_{wc}(d_c - \delta_{wc})}{d_c^2} \Delta H_R \quad (V.1)$$

Avec $R_{m,H2}$ la vitesse chimique de la réaction (exprimée par unité de masse de catalyseur), η_s le facteur d'efficacité (ici pris égal à 1), δ_{wc} l'épaisseur de dépôt catalytique, ΔH_R l'enthalpie de la réaction, et U le coefficient d'échange en paroi qui pour le cas d'un *washcoat* des tubes correspond essentiellement au transfert par conduction dans l'épaisseur de métal e_{tube} (3 mm) séparant le tube catalytique de la double-enveloppe, soit :

$$U = \left(\frac{2\lambda}{d_c}\right) \frac{1}{\ln\left(\frac{d_c + 2e_{tube}}{d_c}\right)} \quad (V.2)$$

Si on néglige les effets de forme (au niveau du tube et du dépôt), l'écart max de température ne dépend donc pas de d_c et peut donc être estimé par :

$$(T_{max} - T_{paroi}) \sim R_{m,H2}(T_{max})\rho_{cata}\delta_{wc}\frac{e_{tube}}{\lambda}(-\Delta H_R) \approx 0,7^\circ C \quad (V.3)$$

Cela justifie pleinement l'hypothèse de **réacteur isotherme** qui sera donc utilisée pour le modèle.

Les autres hypothèses sont les suivantes :

- comme dans le chapitre III, le modèle de réacteur capillaire est basé sur la **représentation d'une cellule unitaire périodique**, mais la résolution des champs de concentration est effectuée en mode instationnaire pour suivre l'évolution de la consommation de pinène lors de la progression de la cellule unitaire le long du capillaire ;
- la **rétenction de gaz** (donc le volume de la bulle) est supposée **invariante** au cours du calcul. Dans les conditions de l'étude, l'hydrogène est le réactif limitant, mais la conversion limitée du pinène obtenue en sortie de réacteur autorise cette hypothèse simplificatrice. Son impact sera néanmoins examiné en effectuant le calcul sur la base de la rétenction de gaz en entrée et également sur celle de sortie. Dans le cadre d'un outil général de dimensionnement (pouvant être appliqué à des taux de conversion élevés), une solution serait de remettre à jour régulièrement le volume de bulle entre les itérations de calcul. Ici le **champ de vitesse** est obtenu par un calcul stationnaire et **n'est pas modifié** au cours de la progression de la réaction ;
- une **forme de bulle simplifiée** est utilisée, constituée d'un corps cylindrique entouré de 2 demi-sphères et on suppose un **glissement parfait** du liquide à la surface de la bulle ;
- le catalyseur déposé en paroi des monotubes est supposé être strictement le même que la poudre utilisée pour la détermination de la loi cinétique intrinsèque, puisqu'il a été préparé de façon similaire ; on supposera en particulier qu'il offre la même teneur en métal actif et la même dispersion catalytique. On néglige aussi la désactivation du catalyseur, si bien que **la loi de vitesse chimique considérée est celle obtenue en réacteur autoclave**. Celle-ci est exprimée par unité de surface de paroi pour pouvoir être utilisée comme condition aux limites du domaine ;
- l'**efficacité catalytique** du dépôt de Pd/Al₂O₃ est prise **égale à 1**. A noter que l'épaisseur (moyenne) de dépôt du second monotube est supérieure à celle du premier : 15 µm contre 7,5 µm, mais reste très proche de la dimension caractéristique des particules pour lesquelles le régime chimique a été identifié en réacteur autoclave (sur la base de cette valeur, le facteur d'efficacité pourrait être réduit à 0,9).

V.3.2 Equations résolues et conditions aux limites

Les équations sont les mêmes que celles décrites dans le chapitre III pour le cas du transfert d'oxygène avec une forme de bulle simplifiée (notamment seule la phase liquide est considérée). Cependant, pour le calcul des champs de concentration, la situation est différente de celle traitée précédemment. En effet, cette fois la réaction agissant en paroi consomme non seulement le gaz dissous (H_2) mais aussi le pinène liquide. La concentration en pinène diminue donc dans la cellule unitaire et ne bénéficie pas d'un terme source (comme celle de H_2). En conséquence, le problème évolue temporellement et la résolution des champs de concentration est réalisée en mode instationnaire de façon à suivre l'évolution de la conversion du pinène le long du réacteur. Notons que l'on considère ici le volume de liquide constant dans la cellule unitaire vu les très faibles écarts de volume molaire entre pinène et pinane.

Comme indiqué au-dessus, on effectue d'abord un calcul du champ de vitesse pour les zones liquides de la cellule unitaire, en résolvant les **équations de Navier-Stokes stationnaires** :

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (\text{V.4})$$

$$\rho_L (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\nabla p + \nabla \cdot [\mu_L (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T)] + \rho_L \mathbf{g} \quad (\text{V.5})$$

Les **conditions aux limites** suivantes sont appliquées :

- *Conditions de périodicité* pour les faces d'entrée et de sortie du domaine :

$$\mathbf{u}_{in} = \mathbf{u}_{out} \quad (\text{V.6})$$

$$\Delta p = p_{inf} - p_{sup} \quad (\text{V.7})$$

La valeur de Δp est aussi calculée selon une démarche similaire à celle adoptée dans le chapitre III, qui utilise une « cellule ouverte » où un champ de vitesse de Poiseuille est imposé en entrée et une condition de sortie libre est fixée en sortie (cf. § III. 3.1.1.2).

- *Glissement parfait à l'interface gaz-liquide* :

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (\text{V.8})$$

$$\mathbf{K} - (\mathbf{K} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} = \mathbf{0} , \quad \mathbf{K} = [\mu_L (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T)]\mathbf{n} \quad (\text{V.9})$$

- *Condition de non glissement en paroi* : la résolution étant faite dans le repère de la bulle, la paroi est mobile de vitesse verticale

$$u_z = -U_B \quad (\text{V.10})$$

Ici seule la valeur de la vitesse diphasique u_{TP} est en fait connue. Pour obtenir U_B , un calcul itératif basé sur le développement proposé par Abiev (2008) est utilisé, qui sera décrit dans le paragraphe suivant.

Sur la base de ce champ de vitesses, le calcul des concentrations en pinène et hydrogène le long du monotube est effectué par résolution de l'**équation de transport instationnaire** pour les 2 espèces :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = 0 \quad (\text{V.11})$$

avec les **conditions aux limites** suivantes :

- *Conditions de périodicité* pour les faces d'entrée et de sortie du domaine (égalité des densités de flux φ_i et des concentrations c_i) :

$$-\mathbf{n}_{in} \cdot \boldsymbol{\varphi}_{i,in} = -\mathbf{n}_{out} \cdot \boldsymbol{\varphi}_{i,out} \quad (\text{V.12})$$

$$c_{i,in} = c_{i,out} \quad (\text{V.13})$$

- *A l'interface gaz-liquide*, une condition de Dirichlet (*concentration à saturation*) est imposée pour l'hydrogène et une condition de flux nul pour le pinène. A noter que la phase gaz est supposée à l'équilibre thermodynamique avec le liquide à la température de réaction. Par contre, on néglige l'effet des variations de composition du liquide sur la pression partielle en hydrogène de la phase gaz, autrement dit on néglige l'écart de volatilité entre pinène et pinane (cf. § V.3.4.1), conduisant à une concentration à saturation d'hydrogène $c_{H_2}^*$ et une vitesse superficielle de liquide u_{LS} invariables :

$$c_{H_2} = c_{H_2}^* \quad (\text{V.14})$$

$$-\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\varphi}_P = 0 \quad (\text{V.15})$$

- *A la paroi*, une condition de flux est appliquée pour les réactifs, traduisant leur *consommation* par la réaction d'hydrogénation dans le dépôt catalytique :

$$-\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\varphi}_i = -R_{s,H_2} ; i = H_2, P \quad (\text{V.16})$$

où R_{s,H_2} est donc ici exprimée par unité de surface de dépôt. A noter qu'il s'agit ici d'une vitesse globale d'hydrogénation, ne différenciant pas *cis*- et *trans*-pinane ; son expression est fournie au paragraphe V.3.4.2.

Le calcul est effectué jusqu'à un temps correspondant au temps de séjour de la cellule unitaire dans le réacteur :

$$t = \tau_p = \frac{L_R}{u_{TP}} \quad (\text{V.17})$$

La concentration en pinène en sortie de réacteur correspond alors à la concentration moyenne dans le volume V_L de liquide contenu dans la cellule, calculée au temps final :

$$c_{moyP} = \frac{\iiint_{V_L} c_P dV}{\iiint_{V_L} dV} \quad (\text{V.18})$$

C'est en effet l'évolution temporelle de cette grandeur qui caractérise l'avancement de la réaction : la cellule unitaire simulée en conditions périodiques et en mode instationnaire se comporte exactement comme un réacteur fermé, sans flux de masse transporté par convection aux frontières du

domaine, et donc sans échange de matière avec les cellules voisines. On souligne que cette transposition temporelle d'une problématique spatiale, avec périodicité aux frontières, est très similaire à une représentation de réacteur à écoulement « piston », sans toutefois nécessiter l'uniformité de la concentration dans la cellule unitaire.

Différentes **conditions « initiales » de saturation** en hydrogène du liquide sont utilisées, selon les cas : pas de gaz dissous en entrée, ou au contraire liquide saturé, ou encore une situation intermédiaire tenant compte d'une éventuelle saturation partielle préliminaire du liquide alimentant le pilote (obtenue par calcul sur un tronçon de 20 cm en l'absence de réaction, correspondant au monotube de préchauffage). Dans tous les cas, on suppose le pinène en équilibre avec sa vapeur à la température de réaction.

V.3.3 Calculs préliminaires

Un algorithme de calcul basé sur celui proposé par Abiev (2008) a été utilisé pour calculer la vitesse de bulle U_B à partir de la vitesse diphasique u_{TP} . Les équations de Navier-Stokes sont résolues dans la bulle et au niveau du film de lubrification en supposant un écoulement complètement développé, conduisant au système d'équations décrit dans l'annexe A. Rappelons qu'il lie U_B , U_f (vitesse du centre de masse du film de lubrification) et le gradient de pression diphasique dp/dz , et que sa résolution permet d'exprimer ces grandeurs en fonction de u_{TP} , des rayons de bulle R_B et de canal R_c , et des propriétés physico-chimiques de gaz et de liquide.

On utilise ensuite une procédure itérative pour le calcul de U_B , qui est d'abord initialisée à u_{TP} . A partir de cette valeur, le nombre capillaire Ca est calculé, puis l'épaisseur du film de lubrification δ_f d'après la corrélation d'Aussilous et Quéré (2000) et le rayon de bulle R_B . Une nouvelle valeur de U_B est obtenue à partir de l'expression analytique précédemment développée et la procédure est répétée jusqu'à convergence (écart relatif entre 2 valeurs successives de U_B inférieur à 10^{-6}).

La géométrie de la bulle simplifiée est ensuite construite à partir des valeurs d'épaisseur de film δ_f et de rétention gazeuse ε_G . L'ensemble de ses caractéristiques sont indiquées dans le tableau V.2.

Tableau V.2 - Relations utilisées pour déterminer les caractéristiques de la bulle de Taylor

	Corrélation	Référence
δ_f (épaisseur du film de lubrification)	$\frac{\delta_f}{R_c} = \frac{1,34Ca^{2/3}}{1 + 1,34(2,5)Ca^{2/3}}$ avec $Ca = \frac{\mu_L U_B}{\sigma_L}$	Aussilous et Quéré (2000)
ε_G (rétention de gaz)	$\varepsilon_G = \left(\frac{u_{GS}}{U_B}\right)$	(-)
L_f (longueur de film)	$L_f = \frac{\varepsilon_G d_c^2 L_{UC} - \frac{2}{3}(d_c - 2\delta_f)^3}{(d_c - 2\delta_f)^2}$	(-)
d_B (diamètre de bulle)	$d_B = d_c - 2\delta_f$	(-)

V.3.4 Paramètres du modèle

V.3.4.1 Propriétés physico-chimiques

Les simulations ont été effectuées pour les conditions des essais **E1** et **E2**, à 103°C et 163°C respectivement (et 21 bar de pression totale). Le tableau V.3 rassemble les valeurs des propriétés physico-chimiques du système pinène-H₂ à ces températures et pression, obtenues d'après les expressions fournies dans le chapitre IV.

Tableau V.3 – Propriétés physico-chimiques du système pinène-H₂ à 21 bar et 103°C / 163°C.

Propriété	T = 103°C	T = 163°C
$\rho_L = \rho_P$ (kg/m ³)	794,0	747,7
$c_{P,o}$ (mol/m ³)	5830	5490
$\mu_L = \mu_P$ (Pa·s)	$5,8 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-4}$
P_{vP} (bar) (pinène)*	0,21	1,19
p_{H_2} (bar)	20,8	19,8
ρ_G (kg/m ³) (H ₂ + vapeur de pinène)	2,3	5,6
μ_G (Pa·s) (d'après μ_{H_2})	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$
$\sigma_{GL} = \sigma_P$ (N/m)	$1,9 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-2}$
H_{H_2} (bar·m ³ /mol)	0,30	0,24
$c^*_{H_2}$ (mol/m ³)	68,8	82,6
$D_{m(P-P)}$ (m ² /s) (phase liquide)	$2,5 \times 10^{-9}$	$4,6 \times 10^{-9}$
$D_{m(H_2-P)}$ (m ² /s) (phase liquide)	$3,3 \times 10^{-8}$	$8,3 \times 10^{-8}$

*Il a été vérifié que la tension de vapeur du pinane est toujours légèrement inférieure à celle de l'alpha-pinène dans les conditions considérées : 0,14 bar à 103°C, et 0,88 bar à 163°C (Wang et coll., 2003).

Grâce à ces propriétés, on évalue pour chaque espèce le produit de sa concentration maximale par sa diffusivité ; on obtient ainsi un rapport ($D_{m(H_2-P)} \cdot c^*_{H_2}$) / ($D_{m(P-P)} \cdot c_{P,o}$) de 0,16 à 103°C et de 0,27 à 163°C. On peut en conclure que le transfert de l'hydrogène est plus limitant que celui du pinène.

V.3.4.2 Loi cinétique intrinsèque

Dans le cadre du projet HYDROMoRe, une base de données de vitesses intrinsèques a été établie pour l'hydrogénation de l'alpha-pinène en fonction des conditions opératoires. Pour ce faire, les tests d'hydrogénation ont été réalisés dans un réacteur autoclave agité à dispersion de gaz, avec de la poudre de Pd/Al₂O₃ préparée selon une technique similaire au *washcoat* et de même teneur en métal actif (1,7%). La même charge d'alpha-pinène prétraitée a également été utilisée.

Comme indiqué au chapitre IV, le suivi de la réaction a été assuré par : 1) la mesure de la consommation instantanée d'hydrogène dans un réservoir alimentant le réacteur à pression constante, et 2) l'analyse chromatographique (GC/FID) de quelques échantillons liquides prélevés au cours du

temps. La première mesure permet notamment d'avoir accès à la vitesse initiale de la réaction (R_0), tandis que la seconde permet de valider la courbe d'évolution de la consommation de H_2 et aussi de connaître la sélectivité de la réaction (quantité d'isomère produite, rapport *cis/trans*-pinane).

Les conditions d'obtention du régime chimique ont été déterminées aux conditions les plus favorables de la réaction (160°C, 30 bar, pinène pur), en faisant varier la masse de poudre (de 5 à 50 mg) et le diamètre moyen des particules par tamisage (d_{43} entre 30 et 170 μm) pour une vitesse d'agitation fixée à 1200 rpm. Les tests correspondants sont fournis en annexe F, montrant que le transfert externe n'est pas limitant sur la plage de masses étudiée et que le régime chimique est atteint pour des particules de diamètre moyen inférieur à 55 μm .

Pour l'étude paramétrique, 25 mg de poudre de 30 μm de diamètre moyen ont été utilisés à chaque essai.

Les conditions opératoires ont été variées dans les gammes suivantes : $T = 100 - 160^\circ C$, $p_{H_2} = 10 - 30$ bar, $c_{P0} = 1,5 - 6$ mol/L (par dilution de l'alpha-pinène dans du pinane), 18 expériences ayant été réalisées au total.

L'analyse des vitesses initiales aux différentes températures a montré une énergie d'activation « apparente » autour de 41 kJ/mol (cf. annexe F), proche de la valeur rapportée par Il'ina et coll. (2000) pour un catalyseur de Pd/C. Les ordres apparents par rapport à la concentration (initiale) de pinène et à la pression d'hydrogène sont compris entre 0 et 1, plus élevés pour cette dernière.

En utilisant d'abord les vitesses initiales puis les courbes cinétiques complètes, différents modèles de type Langmuir-Hinshelwood ont été évalués pour représenter ces données expérimentales en terme de vitesse globale d'hydrogénation. On a donc d'abord identifié les paramètres d'expressions analytiques traduisant la loi de vitesse initiale $R_0 = f(T, p_{H_2}, c_{P0})$. Sur la base des erreurs d'estimation des modèles et des intervalles de confiance des paramètres, seuls les modèles les plus pertinents ont été conservés. Leur optimisation a été raffinée à partir des profils temporels de consommation de pinène (en couplant une intégration du bilan matière différentiel correspondant). Elle a été réalisée dans un premier temps de façon séparée pour les différentes températures de l'étude, pour estimer les chaleurs d'adsorption et énergie d'activation, puis sur l'ensemble des données. A l'issue de cette étude, la loi de vitesse suivante a été sélectionnée :

$$R_{m,H_2} = \frac{kK_{H_2-c}K_P c_{H_2} c_P}{(1 + \sqrt{K_{H_2-c} c_{H_2}} + K_P c_P)^3} \quad (V.19)$$

où R_{m,H_2} désigne la vitesse globale d'hydrogénation exprimée en mol/kg_{cata}/s, avec :

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (V.20)$$

$$K_i = K_{i0} \exp\left(\frac{-\Delta H_{ad,i}}{RT}\right) \quad (V.21)$$

Ce modèle correspond à une adsorption dissociative de l'hydrogène, avec la réaction de surface comme étape déterminante. Les paramètres en sont donnés en annexe F.

La vitesse par unité de surface de dépôt R_{s,H_2} est obtenue à partir de R_{m,H_2} selon :

$$R_{s,H_2} = R_{m,H_2} \rho_{cata} \left[\frac{\delta_{wc}(d_c - \delta_{wc})}{d_c} \right] \quad (V.22)$$

V.3.5 Géométries et maillages utilisés pour les expériences de référence

On décrit ci-dessous les géométries et les maillages utilisés pour les différentes simulations numériques. Dans tous les cas, la taille de la cellule unitaire est une inconnue qui ne peut être déterminée, ainsi que mentionné dans le chapitre III. La taille de cellule est ici choisie de façon à obtenir des bouchons de longueur suffisante ; l'établissement du profil de vitesse dans les bouchons est vérifié à l'issue de chaque calcul hydrodynamique. A partir des conditions opératoires des expériences, données dans le tableau V.1, sont déduites les caractéristiques géométriques et hydrodynamiques des simulations choisies (essais **E1** et **E2**), comme décrit dans la section V.3.3. Pour le cas **E2**, on réalise également une simulation basée sur la valeur du débit de gaz en sortie des deux tubes réactifs, afin d'investiguer l'impact de la taille de bulle sur les résultats de simulation. Ce cas de calcul sera nommé « cas **E2** à petites bulles ». Les caractéristiques des cas d'étude sont rassemblées dans le tableau V.4.

Tableau V.4 – Caractéristiques géométriques et hydrodynamiques correspondant aux expériences E1 ($T = 103^{\circ}\text{C}$, $p_{H_2} = 21$ bar, $u_{TP} = 0,112$ m/s), E2 ($T = 163^{\circ}\text{C}$, $p_{H_2} = 21$ bar, $u_{TP} = 0,132$ m/s), et E2 avec de plus petites bulles ($T = 163^{\circ}\text{C}$, $p = 21$ bar, $u_{TP} = 0,101$ m/s).

<i>Cas de calcul</i>	u_{LS} <i>m/s</i>	u_{GS} <i>m/s</i>	u_{TP} <i>m/s</i>	U_B <i>m/s</i>	ε_G -	R_B <i>mm</i>	δ_f μm	L_{UC} <i>mm</i>	L_f <i>mm</i>
E1	0,024	0,088	0,112	0,118	0,740	0,971	29	16,0	11,3
E2	0,025	0,107	0,132	0,139	0,766	0,970	30	16,0	11,7
E2 petites bulles	0,025	0,076	0,101	0,106	0,719	0,975	25	13,3	8,8

V.3.5.1 Cas du calcul correspondant à l'expérience **E1**

Sur la base des caractéristiques géométriques du cas de calcul **E1**, un dessin de la bulle et de la cellule unitaire est produit avec COMSOL Multiphysics® et un maillage est construit, en utilisant les mêmes règles et les mêmes critères que ceux qui ont été utilisés et validés dans le chapitre III. Le tableau V.5 résume ces critères et donne les nombres de mailles quadrangles et triangulaires résultant ; il indique également les valeurs de l'écart de pression entre la face d'entrée et celle de sortie pour la cellule unitaire (ces valeurs sont utilisées pour le calcul hydrodynamique périodique). Le maillage correspondant est montré en figure V.6.

Tableau V.5 – Critères de construction et nombres de mailles pour le cas de calcul E1.

<i>Cas de calcul</i>	<i>Nombre de mailles</i>			<i>Taille min quadrangles</i> μm	<i>Taille min triangles aux frontières</i> μm	<i>Taille max dans le domaine</i> μm	Δp <i>Pa</i>
	<i>Quadrangles</i>	<i>Triangles</i>	<i>Total</i>				
E1	18672	18026	36698	0,50	0,15	70	4

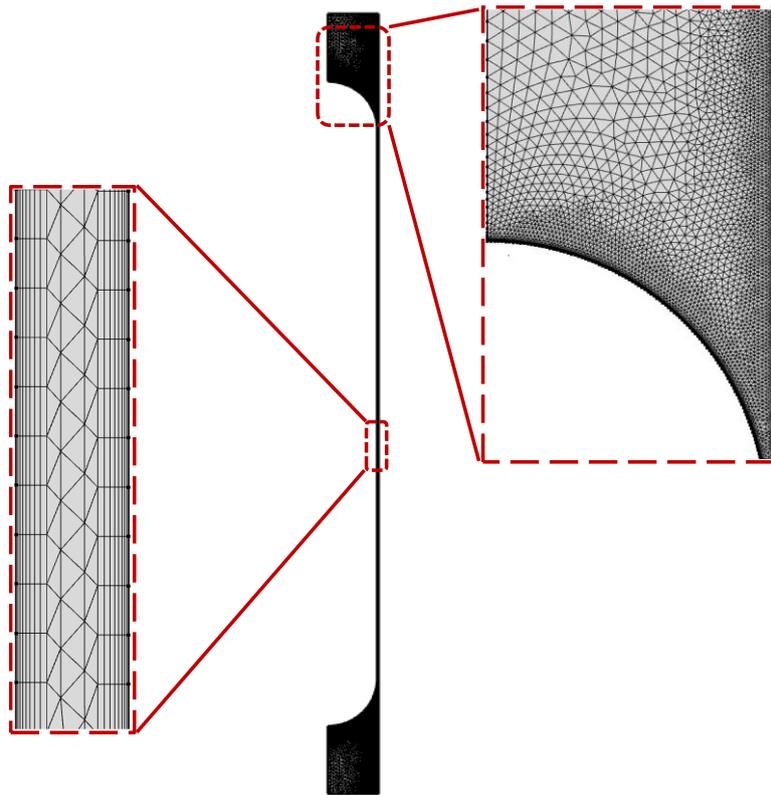


Figure V.6 - Illustration du maillage utilisé pour le cas de calcul E1.

V.3.5.2 Cas de calcul correspondant à l'expérience E2

De la même façon, l'expérience E2 est modélisée pour des tailles de bulle correspondant soit aux conditions d'entrée (« E2 »), soit aux conditions de sortie (« E2 petites bulles »). La figure V.7 compare les géométries correspondantes : pour les conditions de sortie du canal (« E2 petites bulles »), le volume des bouchons de liquide est conservé, et la diminution de ε_G (0,719 au lieu de 0,766) est répercutée sur la taille de la cellule unitaire.



Figure V.7 - Comparaison des géométries utilisées pour le cas de calcul E2 (en haut) et le cas de calcul E2 avec petites bulles (en bas).

Dans le tableau V.6 sont fournis les critères ayant guidé l'élaboration des deux maillages, et la figure V.8 montre celui du cas E2. Les géométries des cas E1 et E2 sont, elles, très similaires, les débits des phases étant proches. La différence de température opératoire modifie un peu le débit réel de gaz (et donc le taux de gaz dans la cellule unitaire, lui-même jouant sur U_B), et, dans une très faible mesure, les propriétés du liquide, impactant ainsi très peu l'épaisseur du film de lubrification.

Tableau V.6 – Critères de construction et nombres de mailles pour les cas de calcul E2 mis en œuvre.

Cas de calcul	Nombre de mailles			Taille min quadrangles μm	Taille min triangles aux frontières μm	Taille max dans le domaine μm	Δp Pa
	Quadrangles	Triangles	Total				
E2	18960	17190	36150	0,45	0,15	70	8
E2 petites bulles	17552	24748	42300	0,50	0,15	70	11

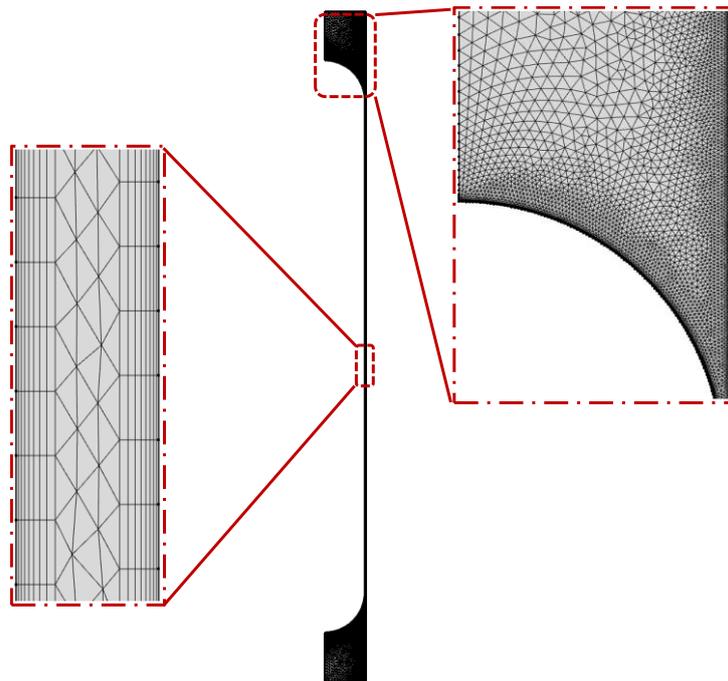


Figure V.8 - Illustration du maillage utilisé pour le cas de calcul E2 de référence.

V.4 Résultats du modèle de cellule unitaire

Pour tous les cas de calculs évoqués dans cette partie, la cohérence des résultats hydrodynamiques a été systématiquement vérifiée, et en particulier l'obtention d'un profil de vitesse de type Poiseuille au sein des bouchons de liquide. Les calculs de l'hydrodynamique en cellule unitaire périodique sont mis en place en mode stationnaire avec la valeur de la différence de pression obtenue aux frontières de la cellule *via* un calcul non périodique. A noter que, dans toutes les configurations étudiées, les bouchons de liquide sont courts et la différence de pression sur la cellule unitaire faible (entre 4 et 11 Pa). Les simulations de transfert de masse et réaction sont ensuite menées pour cette cellule unitaire en mode instationnaire, mais en utilisant le champ de vitesse établi.

Nous décrirons tout d'abord les champs de concentrations du pinène et de l'hydrogène dissous pour le cas de calcul **E2**, obtenus en prenant en compte la présence d'un monotube non réactif (présent sur le pilote pour le préchauffage des fluides) en préalable aux tubes réactifs. D'un point de vue pratique, ce tube est représenté par un temps de simulation correspondant au temps de passage dans ce tube, le terme de réaction en paroi étant remplacé par une condition de flux nul. Ce tube de

préchauffage induit une concentration en hydrogène dissous non nulle à l'entrée des tubes réactifs. Nous analyserons l'influence de divers paramètres par écart des résultats en regard de ce cas de simulation.

V.4.1 Champs de concentration pour le cas de calcul E2 ($T = 163^{\circ}\text{C}$, $p = 21 \text{ bar}$, $u_{TP} = 0,132 \text{ m/s}$) avec tube de préchauffage

La figure V.9 montre l'évolution temporelle des champs de concentration en hydrogène dissous et en pinène au cours du temps dans la cellule unitaire. Ces résultats correspondent donc à une cellule unitaire « voyageant » le long des tubes. On note t' le temps de vol de la cellule dans le tube de préchauffage ($0 < t' < 1,5 \text{ s}$), puis t le temps de passage de la cellule dans les tubes réactifs. Pour le cas E2, le temps $t = 3,0 \text{ s}$ correspond aux 40 cm de tubes réactifs présents dans le pilote ; pour cette valeur on peut donc comparer les résultats de la simulation aux résultats expérimentaux. On a poussé la simulation jusqu'à un temps final $t = 46 \text{ s}$, correspondant à un tube d'environ 6 m.

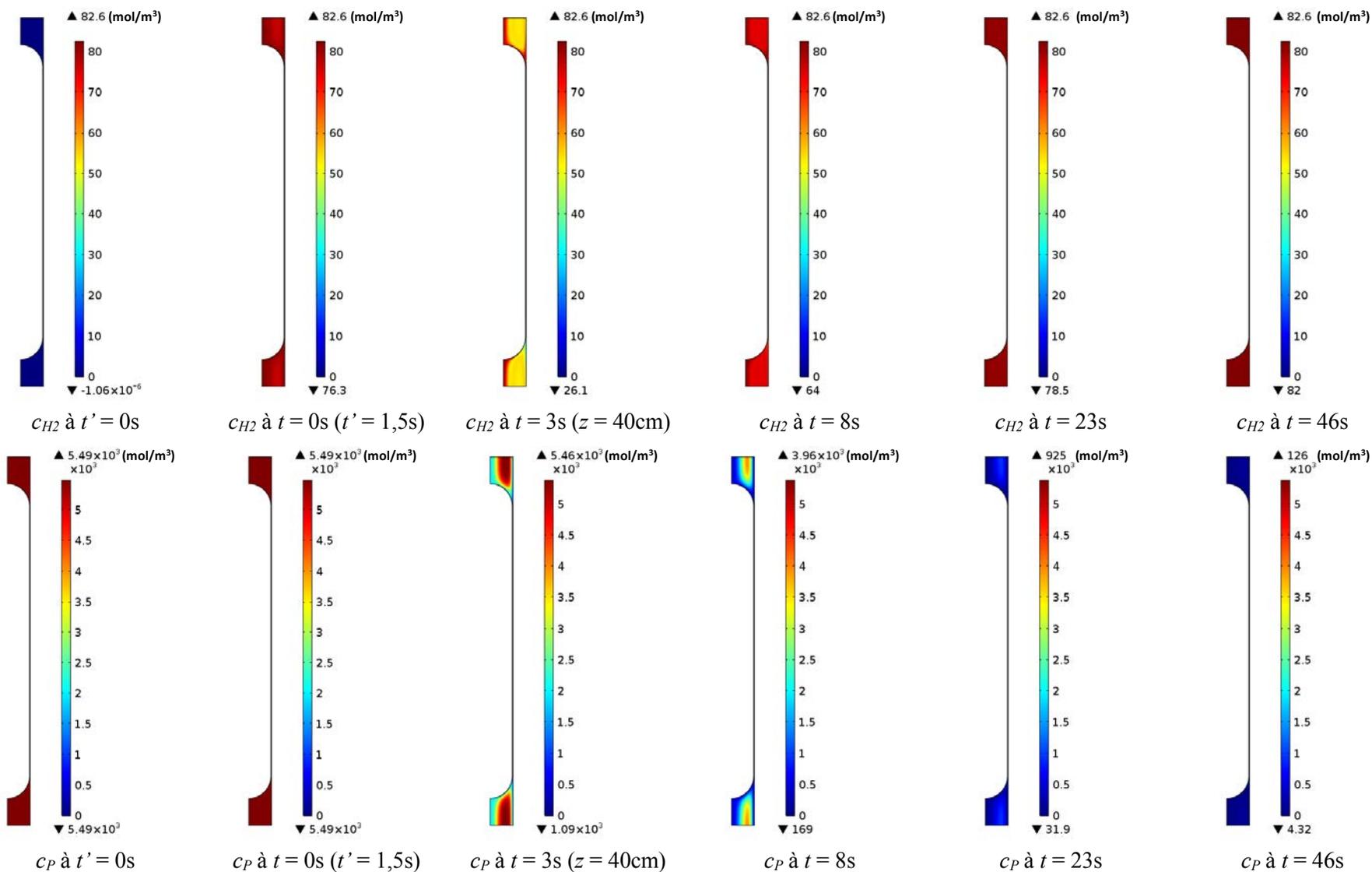


Figure V.9 - Champs de concentration en hydrogène dissous et en alpha-pinène dans la cellule unitaire, pour différents temps de simulation (cas de calcul E2 avec tube de préchauffage).

Ces résultats sont traduits de manière plus explicite sur le graphe de la figure V.10. Sur ce graphe les concentrations correspondent aux valeurs moyennes sur la cellule unitaire, puisque ce sont elles qui traduisent l'avancement de la réaction comme mentionné précédemment.

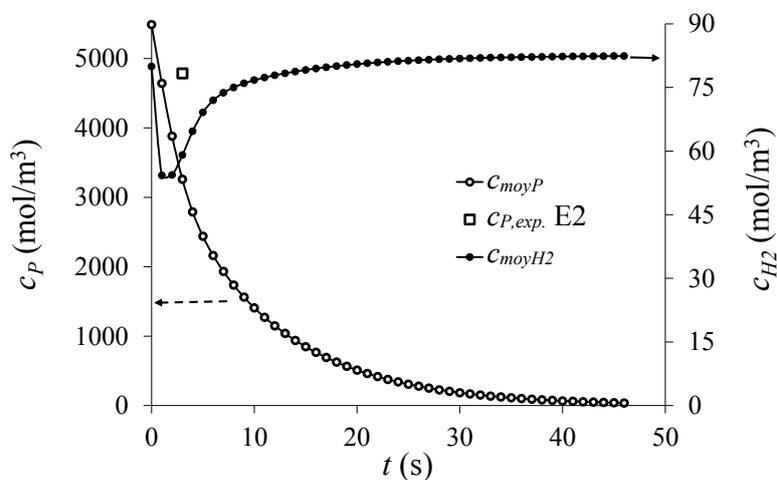


Figure V.10 - Evolution des concentrations en réactifs dans la cellule unitaire le long du canal réactif (cas de calcul E2 avec tube de préchauffage).

On constate que la distribution de l'hydrogène dissous obtenue dans la cellule unitaire en sortie de tube de préchauffage est modifiée par l'action de la réaction chimique, qui fait disparaître la couche saturée en hydrogène dissous près de la paroi. On observe sur le graphe que la réaction chimique en paroi, très rapide en entrée de tube catalytique du fait des valeurs élevées des concentrations en réactifs, engendre une chute rapide de la concentration en hydrogène en entrée de tube catalytique ; plus loin cette concentration ré-augmente du fait du ralentissement de la vitesse de réaction en paroi et de l'apport continu d'hydrogène à la surface de la bulle.

Concernant le pinène, on voit clairement, via les champs successifs de concentration comme sur la figure V.9, sa consommation progressive au fur et à mesure de l'avancée de la cellule le long des tubes réactifs. Après 40 cm de tube, sa concentration calculée par simulation correspond à un taux de conversion de 40,6%. Dans l'expérience (voir tableau V.1, expérience E2), un taux de conversion en pinène de 12,8% a été obtenu, correspondant à la concentration de pinène représentée par un symbole carré sur la figure V.10.

Ces résultats diffèrent du simple au triple. Cela peut être expliqué par les hypothèses fortes formulées lors de la mise en place de la simulation, et en particulier (i) par le postulat que l'écoulement dans le canal est de type Taylor (alors que la rugosité de paroi a peut-être un impact sur le régime effectivement établi), (ii) par la taille de la cellule unitaire choisie ici de façon arbitraire, et qui conditionne l'aire interfaciale volumétrique et donc le flux de transfert gaz-liquide, et (iii) par le postulat que le catalyseur déposé en paroi des tubes a les mêmes caractéristiques et la même activité que la poudre utilisée pour l'étude cinétique et n'a pas subi de désactivation significative.

V.4.2 Influence de la température : cas de calcul E1 ($T = 103$ °C, $p = 21$ bar, $u_{TP} = 0,112$ m/s), avec tube de préchauffage

Les résultats correspondant au cas de calcul E1 sont représentés en figures V.11 et V.12. Pour ce cas le temps de passage dans le tube de préchauffage du pilote est de 1,8 s et celui correspondant à la traversée des tubes catalytique est de 3,6 s.

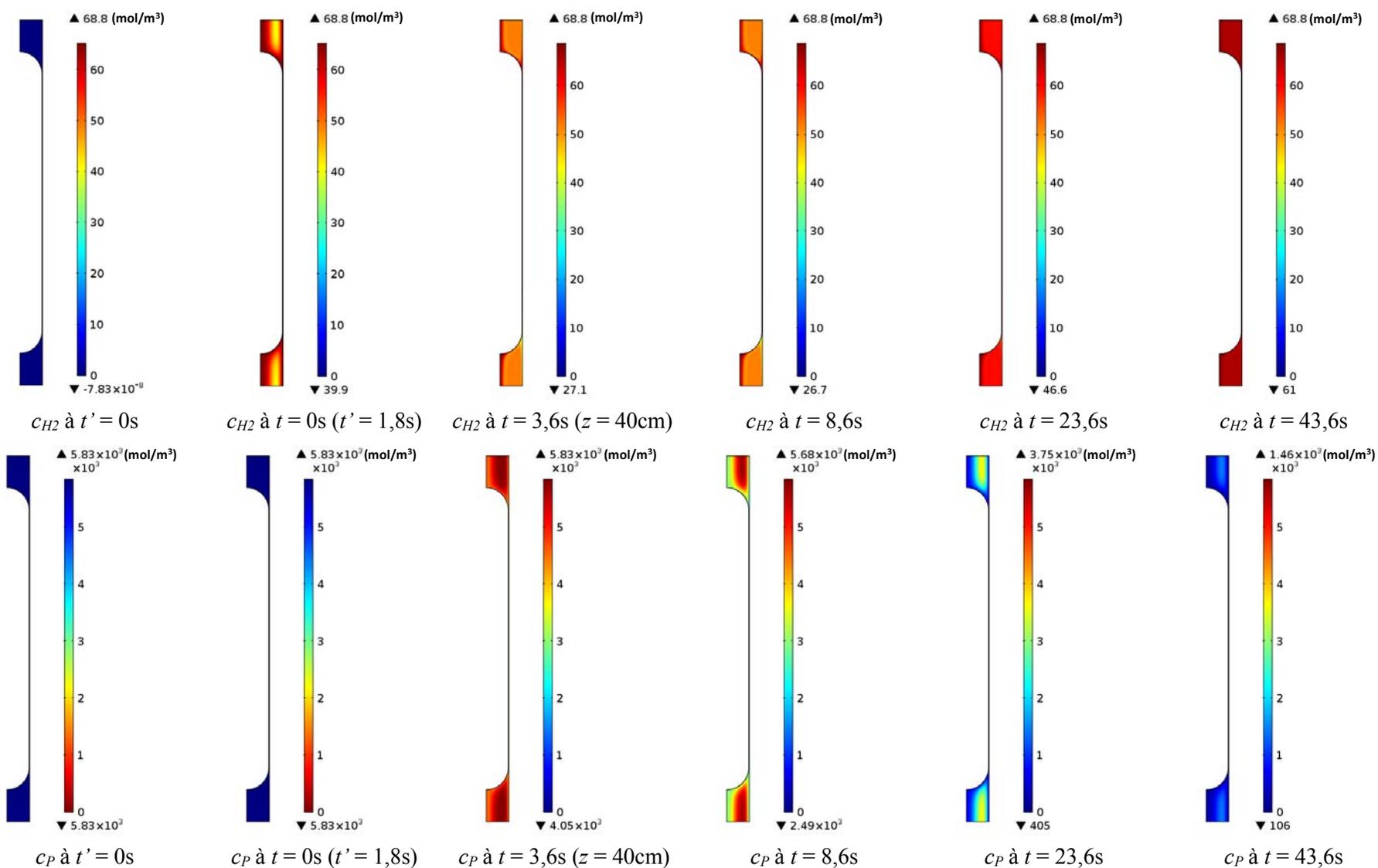


Figure V.11 - Champs de concentration en hydrogène dissous et en alpha-pinène dans la cellule unitaire, pour différents temps de de simulation (cas de calcul E1 avec tube de préchauffage).

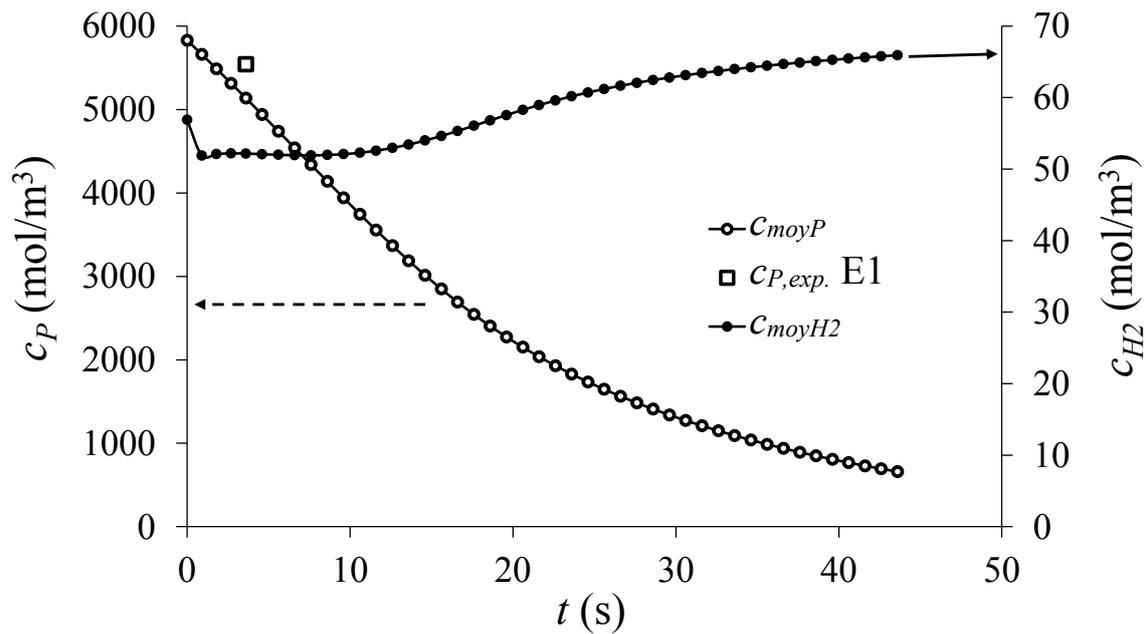


Figure V.12 - Evolution des concentrations en réactifs dans la cellule unitaire le long du canal réactif (cas de calcul E1 avec tube de préchauffage).

Le taux de conversion obtenu par simulation pour 40 cm de tube catalytique est de 11,9% alors que le taux de conversion expérimental est de 4,9%. La surestimation de la performance par la simulation est ici encore constatée.

Les valeurs de concentration en pinène estimées par les simulations pour les cas **E1** et **E2** permettent d'évaluer des vitesses de réaction apparentes. On trouve $R_{app} = 3,05$ mol/kg_{cata}/s pour le cas à 103°C et $R_{app} = 10,0$ mol/kg_{cata}/s pour le cas à 163°C, ce qui correspond à une énergie d'activation apparente E_{app} de 27 kJ/mol. Ce résultat est légèrement inférieur à l'énergie d'activation apparente issue des expériences **E2** à **E6** (31 kJ/mol), et illustre de la même façon une limitation de la réaction chimique par les transferts externes.

V.4.3 Influence des conditions de saturation du liquide en entrée

Pour le cas de calcul **E1**, la concentration en hydrogène dissous à l'entrée du premier tube catalytique a été modifiée. D'un point de vue pratique, il s'agit simplement de lancer le calcul en activant dès le départ la réaction chimique à la paroi, et en imposant la concentration initiale souhaitée pour l'hydrogène dissous dans la cellule unitaire.

Deux cas contrastés sont testés : une concentration initiale nulle en hydrogène dissous, et une concentration initiale à saturation. On peut voir en figure V.13 que la concentration en hydrogène dissous rejoint en moins de 6 s l'évolution de la concentration obtenue dans le cas du tube de préchauffage. L'évolution de la concentration en pinène est, elle, strictement inchangée (et n'a donc pas été tracée sur le graphe de la figure V.13).

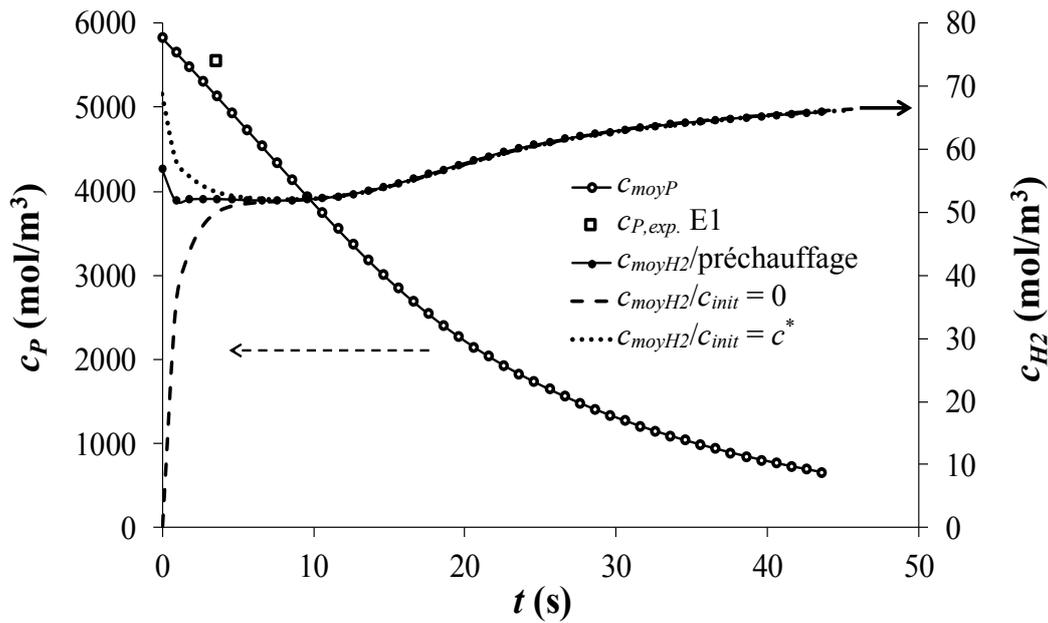


Figure V.13 - Influence de la concentration initiale en hydrogène dissous sur la modélisation des concentrations en réactifs dans la cellule unitaire, le long des tubes catalytiques (cas de calcul E1).

V.4.4 Influence de la consommation de l'hydrogène le long du réacteur

Comme dit plus haut, les simulations ne prennent pas en compte la variation du débit molaire de gaz le long du canal réactif. Pour quantifier l'effet de cette simplification, on se place dans le cas où cette variation de débit molaire est la plus importante, donc le cas correspondant à la vitesse de réaction la plus forte (cas **E2** : 163°C).

On détermine pour ce cas le débit molaire de l'hydrogène en sortie des 40 cm de tube catalytique du pilote d'après la conversion expérimentale, et on calcule, par la méthode à étapes successives décrites en section V.3.3, les valeurs correspondantes de u_{TP} , U_B , R_B , L_f , L_{UC} , ainsi que du taux de gaz dans la cellule unitaire et de l'épaisseur du film de lubrification. Les valeurs obtenues ont déjà été répertoriées dans le tableau V.4 et la nouvelle géométrie de la cellule unitaire montrée en figure V.7. A noter que le taux de gaz dans la cellule ne diminue que de 6,3% et la surface de bulle de 6,2%.

La figure V.14 compare le cas de calcul **E2** avec les bulles dites « grandes » (taille de bulle correspondant aux conditions d'entrée des tubes catalytiques), et avec les bulles dites « petites » (conditions de sortie). On constate tout d'abord que le calcul basé sur de plus petites bulles modifie très peu le profil de concentration en pinène dans le tube catalytique (Figure V.14b). La figure montre aussi qu'une plus grande taille des bulles dans la cellule unitaire, pour cet exemple, a peu d'influence sur la concentration en pinène, mais augmente sensiblement (jusqu'à 10%) les valeurs de la concentration en hydrogène dissous.

En effet, les bulles, plus petites, engendrent un flux de gaz réduit vers la cellule, limitant la vitesse de réaction et donc la consommation d'hydrogène. Cependant, aux longs temps de passage (ici $t > 30$ s), quand la vitesse de réaction est faible, cet effet n'est plus significatif (Figure V.14a).

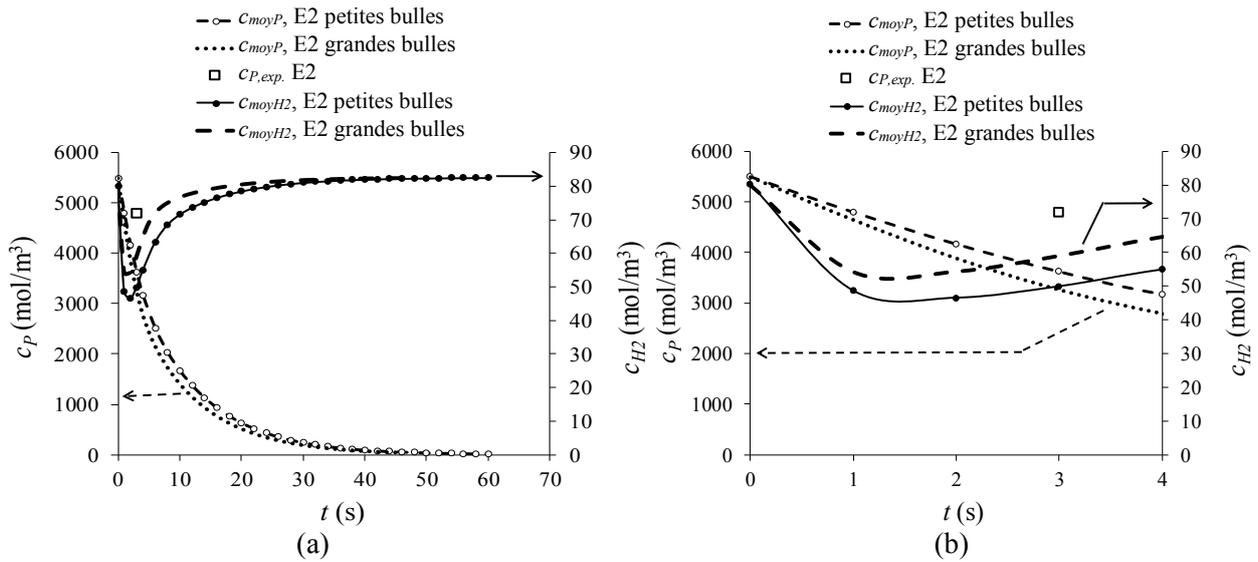


Figure V.14 - Influence de la variation de la taille de bulle avec la consommation d'hydrogène (cas de calcul E2, débit de gaz d'entrée ou de sortie de la zone catalytique) : a) pour un long temps de passage ($z = 6$ m), b) pour les temps de passages proches de l'expérience.

V.5 Evaluation d'un modèle simplifié de type « piston »

En complément du modèle de cellule unitaire développé pour représenter le réacteur capillaire en écoulement de Taylor, on a évalué les prédictions d'un modèle plus traditionnel de réacteur triphasique, basé sur une **hydrodynamique simplifiée de type « piston »**. Dans le cas d'étude traité ici, les bouchons de liquide sont relativement courts, et on a pu montrer dans le paragraphe précédent qu'ils étaient le siège de recirculations intenses propices à leur mélange ; il paraît donc légitime de considérer que leur succession conduise à une hydrodynamique globale proche de ce comportement idéal.

V.5.1 Hypothèses et équations résolues

Ce modèle simplifié néglige donc tout gradient radial de vitesses et de concentrations, ainsi que l'effet de la dispersion axiale résultant de l'existence de zones de liquide avec des vitesses différenciées (film de lubrification vs. bouchons de liquide).

Par ailleurs, comme précédemment, le **réacteur est supposé isotherme**, et le modèle utilise directement la loi de **vitesse intrinsèque d'hydrogénation** établie en réacteur autoclave, sans correction par rapport à d'éventuelles limitations au transfert interne (dans la couche de dépôt catalytique) ou à la désactivation du catalyseur. Le problème à résoudre est donc 1D stationnaire et seules les variations axiales de concentration sont considérées.

Les bilans de matière sont écrits pour les deux réactifs (hydrogène et pinène), et on suppose **dans un premier temps que seul le transfert externe de l'hydrogène est limitant**, impliquant pour ce dernier réactif uniquement un modèle de représentation hétérogène distinguant les phases liquide et solide. Celui-ci est transféré à la paroi catalytique, à la fois au travers du film de lubrification, conduisant à un transfert « direct » gaz-solide (associé au coefficient volumétrique k_{GSaGS}), et *via* les bouchons de liquide (selon un mécanisme en série, gaz-liquide puis liquide-solide, correspondant

respectivement aux coefficients volumétriques $k_{GLa_{GL}}$ et $k_{LSa_{LS}}$). La phase gaz est supposée à l'équilibre thermodynamique avec le liquide à la température de réaction. Par contre, comme pour le modèle précédent, on néglige l'effet des variations de composition du liquide sur la pression partielle en hydrogène de la phase gaz : $c_{H_2}^*$ et u_{LS} sont donc supposées invariantes.

Dans ces conditions, les équations de bilan à résoudre (exprimées par unité de volume de réacteur) sont les suivantes :

Pour l'hydrogène :

- en phase liquide

$$u_{LS} \frac{dc_{L,H_2}}{dz} + k_{GL} a_{GL} (c_{L,H_2} - c_{H_2}^*) + (k_{LS} a_{LS})_{H_2} (c_{L,H_2} - c_{S,H_2}) = 0 \quad (V.23)$$

- en phase solide

$$(k_{LS} a_{LS})_{H_2} (c_{L,H_2} - c_{S,H_2}) + k_{GS} a_{GS} (c_{H_2}^* - c_{S,H_2}) - \rho_{cata} \frac{[4\delta_{wc}(d_c - \delta_{wc})]}{d_c^2} \frac{k K_P K_{H_2-C} c_{L,P} c_{S,H_2}}{(1 + \sqrt{K_{H_2-C} c_{S,H_2}} + K_P c_{L,P})^3} = 0 \quad (V.24)$$

Pour le pinène :

$$u_{LS} \frac{dc_{L,P}}{dz} + \rho_{cata} \frac{[4\delta_{wc}(d_c - \delta_{wc})]}{d_c^2} \frac{k K_P K_{H_2-C} c_{L,P} c_{S,H_2}}{(1 + \sqrt{K_{H_2-C} c_{S,H_2}} + K_P c_{L,P})^3} = 0 \quad (V.25)$$

Pour tenir compte de la **résistance au transfert externe du pinène**, on ajoute la variable $c_{S,P}$ et on substitue aux équations (V.24) et (V.25) les équations (V.24bis), (V.25bis) et (V.26), l'équation (V.23) restant inchangée. Le système d'équations différentielles et algébriques prend alors la forme suivante :

Pour l'hydrogène :

- en phase liquide

$$u_{LS} \frac{dc_{L,H_2}}{dz} + k_{GL} a_{GL} (c_{L,H_2} - c_{H_2}^*) + (k_{LS} a_{LS})_{H_2} (c_{L,H_2} - c_{S,H_2}) = 0 \quad (V.23)$$

- en phase solide

$$(k_{LS} a_{LS})_{H_2} (c_{L,H_2} - c_{S,H_2}) + k_{GS} a_{GS} (c_{H_2}^* - c_{S,H_2}) - \rho_{cata} \frac{[4\delta_{wc}(d_c - \delta_{wc})]}{d_c^2} \frac{k K_P K_{H_2-C} c_{S,P} c_{S,H_2}}{(1 + \sqrt{K_{H_2-C} c_{S,H_2}} + K_P c_{S,P})^3} = 0 \quad (V.24bis)$$

Pour le pinène :

- en phase liquide

$$u_{LS} \frac{dc_{L,P}}{dz} + (k_{LS} a_{LS})_P (c_{L,P} - c_{S,P}) = 0 \quad (V.25bis)$$

- en phase solide

$$(k_{LS}a_{LS})_P(c_{L,P} - c_{S,P}) - \rho_{cata} \frac{[4\delta_{wc}(d_c - \delta_{wc})]}{d_c^2} \frac{kK_P K_{H_2-c} c_{S,P} c_{S,H_2}}{(1 + \sqrt{K_{H_2-c} c_{S,H_2}} + K_P c_{S,P})^3} = 0 \quad (V.26)$$

A l'entrée du réacteur (en $z = 0$), on considère différentes conditions de saturation du liquide en hydrogène (pas d'hydrogène dissous, pré-saturation partielle ou totale) et on applique :

$$c_{S,H_2} = c_{L,H_2} = c_{H_2,o} \quad (V.27)$$

$$c_{S,P} = c_{L,P} = c_{P,o} \quad (V.28)$$

sachant que les concentrations c_{S,H_2} et $c_{S,P}$ sont en fait recalculées en $z = 0$ par le solveur pour satisfaire aux équations algébriques correspondantes (V.24bis) et (V.26).

On calcule la consommation de l'hydrogène en phase gaz par bilan global entre une position axiale donnée z et l'entrée du réacteur, selon :

$$F_{H_2} = F_{H_2,0} - u_{LS} S_c (c_{P,o} - c_{L,P}) \quad (V.29)$$

avec F_{H_2} le débit molaire d'hydrogène et S_c la section droite du canal.

Deux « variantes » du modèle sont examinées pour la simulation :

- soit on néglige les variations de débit de gaz le long du réacteur - en supposant un réapprovisionnement régulier entre des tronçons successifs, et les différents paramètres du modèle sont calculés aux conditions d'entrée du réacteur et supposés invariants par la suite. C'est ce qui a été considéré précédemment pour la simulation de la cellule unitaire et on se placera donc dans ce cas pour comparer les prédictions des deux modèles (en utilisant une cellule unitaire de même longueur $L_{UC} = 16$ mm) ;
- soit on tient compte des variations de vitesse superficielle du gaz le long du réacteur selon :

$$u_{GS} = \frac{F_{H_2}}{S_c} \left(\frac{p_T}{p_T - p_{vP}} \right) \frac{M_G}{\rho_G} \quad (V.30)$$

avec F_{H_2} donné par l'équation (V.29) et en négligeant les variations induites par le changement de composition progressif du liquide de pinène à pinane.

La vitesse superficielle de la phase liquide u_{LS} est quant à elle supposée inchangée. La vitesse diphasique u_{TP} et les différents paramètres qui en dépendent (U_B, δ_j, \dots) sont alors remis à jour au fur et à mesure de la progression du calcul le long du réacteur. Ceci permettra d'évaluer l'impact de la consommation de gaz sur les coefficients de transfert et donc sur les performances du réacteur.

Par commodité, la résolution de ce modèle est effectuée en utilisant le solveur algèbro-différentiel temporel du logiciel COMSOL Multiphysics® (en substituant simplement le temps à la coordonnée axiale z).

V.5.2 Paramètres du modèle

Les équations de bilan précédentes font intervenir des coefficients de transfert de matière, qui sont calculés soit à partir de corrélations de la littérature, soit à partir des résultats des simulations en cellule unitaire.

V.5.2.1 Corrélations de la littérature

Les aires interfaciales sont calculées à partir des expressions données dans le chapitre II, à savoir que seule l'aire des calottes de bulles est considérée pour a_{GL} , tandis que a_{GS} et a_{LS} correspondent aux fractions de surface pariétale face au film de lubrification et face au bouchon de liquide (jusqu'à l'entrée du film de lubrification), respectivement.

La corrélation de van Baten et Krishna (2004) est choisie pour décrire le transfert de l'hydrogène de la bulle vers le bouchon de liquide, en assimilant k_{GL} à $k_{L,caps}$. On suppose que le film de lubrification est stagnant et on calcule le coefficient de transfert gaz-solide de H₂ selon $k_{GS} = D_{m(H_2-P)} / \delta_f$.

La corrélation de Kreutzer et coll. (2001) est utilisée pour déterminer le coefficient de transfert liquide-solide k_{LS} entre le bouchon de liquide et le catalyseur pour le cas de l'hydrogène. Cette relation considère un transfert en série, du bouchon de liquide vers un film stagnant en paroi (d'épaisseur prise égale à celle du film de lubrification), puis de ce film vers la paroi catalytique. Pour le pinène, on applique plutôt une corrélation développée à partir de l'étude de la dissolution d'une couche d'acide benzoïque en paroi : celle de Hatziantoniou et Andersson (1982), qui donne directement le coefficient volumétrique $k_{LS}a_{LS}$.

L'ensemble de ces corrélations de transfert (et aires interfaciales associées) sont récapitulées dans le tableau V.7.

Tableau V.7 - Corrélations utilisées pour déterminer les différentes contributions au transfert externe des réactifs

<i>Contribution au transfert</i>	<i>Corrélation</i>	<i>Référence</i>
gaz-solide « direct » (hydrogène)	$k_{GS} = \frac{D_{m(H_2-P)}}{\delta_f}$ $a_{GS} = \left(\frac{4d_B L_f}{d_c^2 L_{UC}} \right)$	(-)
gaz-bouchon (hydrogène)	$k_{GL} = k_{L,caps} = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \sqrt{\frac{D_{m(H_2-P)} U_B}{d_c}}$ $a_{GL} = \left(\frac{4d_B^2}{d_c^2 L_{UC}} \right)$	Van Baten et Krishna (2004)
bouchon-solide (hydrogène)	$(k_{LS})_{H_2} = \left[\frac{1}{20 \frac{D_{m(H_2-P)}}{d_c} \left[1 + 0,003 \left(\frac{L_{UC} - L_f}{d_c Re Sc} \right)^{-0,7} \right]} + \frac{\delta_f}{D_{m(H_2-P)}} \right]^{-1}$ $(a_{LS})_{H_2} = \frac{4}{d_c} \left(1 - \frac{L_f}{L_{UC}} \right)$	Kreutzer et coll. (2001)
liquide-solide (pinène)	$(k_{LS}a_{LS})_P = \frac{4Sh_P D_{m(P-P)}}{d_c^2}$ $Sh_P = 3,51 Re_P^{0,446} Sc_P^{0,441} \left(\frac{L_{UC}}{d_c} \right)^{-0,449} \left(\frac{L_{UC} - L_f}{d_c} \right)^{-0,087}$	Hatziantoniou et Andersson (1982)

Les corrélations utilisées font intervenir l'épaisseur du film de lubrification δ_f , les longueurs de cellule unitaire et de film (L_{UC} et L_f), le diamètre de bulle (d_B) et la vitesse de bulle U_B . Pour calculer cette dernière, on utilise la relation de Bretherton (1961) donnant la vitesse relative de bulle en fonction de la vitesse diphasique u_{TP} (éq. II.10) et on résout :

$$U_B [1 - 1,29(3Ca)^{2/3}] - u_{TP} = 0 \quad (V.31)$$

Les autres caractéristiques des bulles de Taylor sont alors déduites par des corrélations (pour δ_f) ou des considérations géométriques, de façon similaire à ce qui était montré dans le tableau V.2. Lorsque la consommation de gaz est prise en compte, la démarche adoptée est la suivante : on conserve le volume de liquide de la cellule unitaire, et la taille de celle-ci diminue progressivement en conséquence. On a donc :

$$L_{UC} = \frac{L_{UC,0}(1 - \varepsilon_{G0})}{1 - \varepsilon_G} \quad (V.32)$$

De plus, lorsque le film disparaît, le diamètre de bulle est alors recalculé par :

$$d_B = \sqrt[3]{1,5\varepsilon_G L_{UC} d_c^2} \quad (V.33)$$

Il faut cependant noter que les corrélations utilisées ne sont plus rigoureusement valides lorsque le diamètre de bulle devient significativement plus petit que celui du capillaire.

V.5.2.2 Détermination des coefficients volumétriques de transfert à partir de la simulation en cellule unitaire

On utilise une démarche analogue à celle appliquée au chapitre III pour obtenir les différentes contributions au transfert du réactif gazeux par zones.

Le flux d'hydrogène transféré des bulles vers la paroi à travers le film de lubrification N_{film,H_2} est calculé par intégration du gradient diffusif de concentration le long de la zone de film de la bulle :

$$N_{film,H_2} = \iint_{S_{film}} -D_{m(H_2-P)} \left(\frac{\partial c_{H_2}}{\partial z} \cdot n_z + \frac{\partial c_{H_2}}{\partial r} \cdot n_r \right) dS \quad (V.34)$$

On peut alors calculer le coefficient volumétrique de transfert de masse associé, selon :

$$k_{GS} a_{GS} = \frac{N_{film,H_2}}{(c_{H_2}^* - c_{paroi,H_2}) V_{UC}} \quad (V.35)$$

où V_{UC} représente la totalité du volume de la cellule unitaire, et c_{paroi,H_2} la concentration en gaz dissous à la paroi (moyenne sur la paroi de la cellule unitaire).

De même, pour la zone des calottes des bulles, on obtient le flux d'hydrogène transféré N_{caps,H_2} par :

$$N_{caps,H_2} = \iint_{S_{caps}} -D_{m(H_2-P)} \left(\frac{\partial c_{H_2}}{\partial z} \cdot n_z + \frac{\partial c_{H_2}}{\partial r} \cdot n_r \right) dS \quad (V.36)$$

puis le coefficient de transfert volumétrique correspondant :

$$k_{GL}a_{GL} = \frac{N_{caps,H_2}}{(c_{H_2}^* - c_{moyH_2})V_{UC}} \quad (V.37)$$

c_{moyH_2} est la moyenne volumique de la concentration en gaz dissous dans le volume V_L de liquide contenu dans la cellule :

$$c_{moyH_2} = \frac{\iiint_{V_L} c_{H_2} dV}{\iiint_{V_L} dV} \quad (V.38)$$

On peut enfin définir un coefficient global de transfert externe de la bulle vers la paroi, selon :

$$[k_L a]_{ov} = \frac{(N_{caps,H_2} + N_{film,H_2})}{(c_{H_2}^* - c_{paroi,H_2})V_{UC}} \quad (V.39)$$

On applique le même formalisme que suggéré par Kreutzer et coll. (2001) :

$$[k_L a]_{ov} = k_{GS}a_{GS} + \left(\frac{1}{k_{GL}a_{GL}} + \frac{1}{k_{LS}a_{LS}} \right)^{-1} \quad (V.40)$$

pour déduire la dernière contribution au transfert de l'hydrogène $(k_{LS}a_{LS})_{H_2}$. Dans le cas du pinène, on calcule le flux consommé en paroi :

$$N_{paroi,P} = \iint_{S_{paroi}} -D_{m(P-P)} \left(\frac{\partial c_P}{\partial z} \cdot n_z + \frac{\partial c_P}{\partial r} \cdot n_r \right) dS \quad (V.41)$$

puis

$$(k_{LS}a_{LS})_P = \frac{N_{paroi,P}}{(c_{moyP} - c_{paroi,P})V_{UC}} \quad (V.42)$$

La figure V.15 montre pour les conditions de l'expérience **E1** l'évolution des différents coefficients de transfert de l'hydrogène en fonction du temps de passage de la cellule dans les tubes réactifs, en partant d'une cellule entièrement saturée ou sans hydrogène dissous. On peut remarquer que l'on atteint rapidement une stabilisation des coefficients qui convergent vers la même valeur quel que soit le degré de saturation initiale du liquide. Ceci est en bon accord avec la figure V.13 qui montrait la superposition des profils de concentration d'hydrogène dissous en moins de 10 s en partant de conditions initiales différentes.

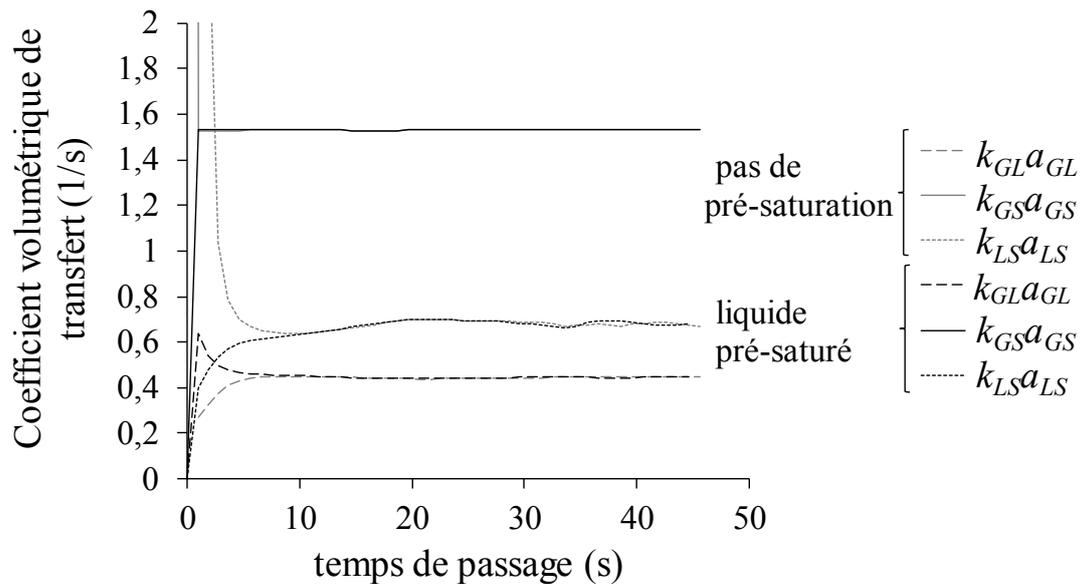


Figure V.15 – Evolution des différents coefficients volumétriques de transfert de l'hydrogène en fonction du temps de passage dans les tubes réactifs, pour différentes conditions de saturation initiale du liquide (conditions de l'essai E1).

Dans le cas du pinène, l'évolution du coefficient de transfert externe est plus lente, comme l'illustre la figure V.16 correspondant aux mêmes cas de pré-saturation que la figure V.15 : la stabilisation n'est ainsi obtenue qu'au-delà de 60% de conversion du pinène.

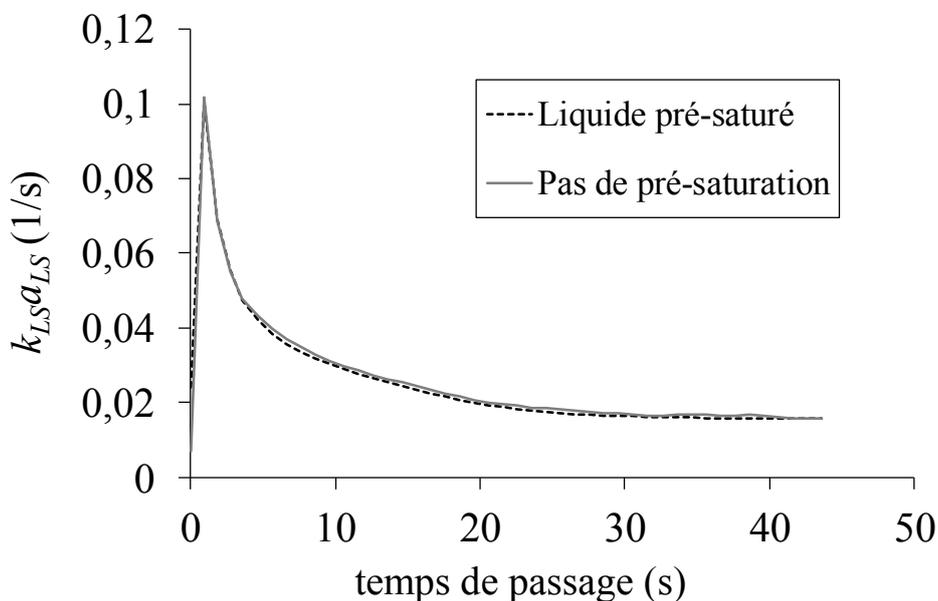


Figure V.16 – Evolution du coefficient de transfert liquide-solide du pinène en fonction du temps de passage dans les tubes réactifs, pour différentes conditions de saturation du liquide (conditions de l'essai E1).

Dans tous les cas, seules les valeurs des coefficients obtenues après stabilisation ont été utilisées dans le modèle « piston », de façon à comparer ses prédictions en termes de conversion de pinène à celles du modèle de cellule unitaire. On note ici que cette comparaison n'a donc en toute

rigueur de sens que pour des temps de passage supérieurs à 10 s (c'est-à-dire des longueurs de canal supérieures à 1 m environ), temps à partir duquel les variations des coefficients d'échange liquide-solide sont faibles.

V.5.3 Comparaison des prédictions des modèles piston et de cellule unitaire

On se place donc dans le cas décrit précédemment où l'on suppose que la consommation de gaz est régulièrement compensée par une alimentation étagée d'hydrogène.

V.5.3.1 Prédictions du modèle « piston » pour le cas où seul le transfert de H_2 est limitant

Dans un premier temps, on suppose que seul le transfert externe de l'hydrogène est limitant et on utilise les corrélations de la littérature pour en estimer les différentes contributions. Comme pour la simulation de la cellule unitaire, on s'intéresse d'abord à évaluer l'effet des conditions de pré-saturation du liquide sur l'évolution de la conversion de pinène et des profils en hydrogène dissous le long du tube. On traite les conditions de l'essai E1 à titre d'illustration.

Comme attendu par les résultats précédents, la figure V.17 montre que la présence d'hydrogène dissous à l'entrée du réacteur ne modifie en rien le profil de conversion du pinène : les concentrations en hydrogène sont en effet rapidement stabilisées dans le liquide et en surface du catalyseur (figure V.18), montrant un transfert efficace du réactif gazeux au sein du capillaire.

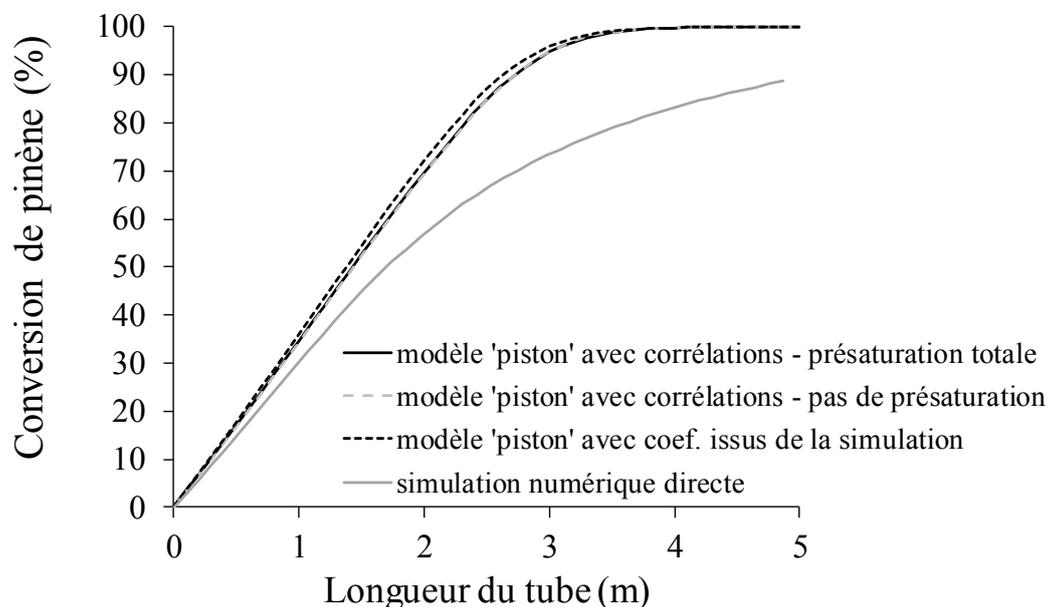


Figure V.17 – Prédictions de l'évolution du taux de conversion du pinène par le modèle piston (avec limitation par le transfert de H_2 seulement) : effet des conditions de pré-saturation et comparaison au modèle de cellule unitaire (conditions de l'essai E1).

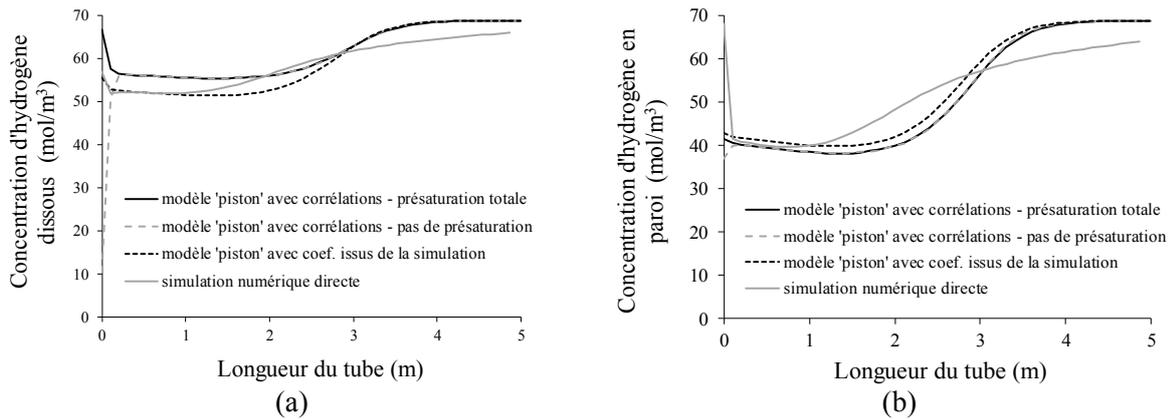


Figure V.18 – Prédiction de l'évolution de la concentration d'hydrogène (a) dissous et (b) en paroi par le modèle piston (avec limitation par le transfert de H₂ seulement) : effet des conditions de pré-saturation et comparaison au modèle de cellule unitaire (conditions de l'essai E1).

On remarque aussi figure V.17 une progression quasi-linéaire du taux de conversion du pinène le long du réacteur, autrement dit un comportement global proche d'un ordre zéro par rapport à ce réactif, jusqu'à près de 80% de conversion. Ce résultat est la conséquence d'une loi cinétique peu sensible à la concentration de pinène dans les conditions étudiées. Les prédictions du modèle « piston » s'écartent progressivement de celles du modèle de cellule unitaire, qui prédit plus tôt l'infléchissement du taux de conversion. Cette différence fait soupçonner que la limitation au transfert du pinène jouerait un rôle significatif avant la toute fin de réaction.

Lorsqu'on utilise pour les coefficients de transfert de l'hydrogène les valeurs issues de la simulation CFD, les prédictions du modèle « piston » sont peu modifiées. La comparaison des coefficients obtenus par les deux approches (corrélations et simulation directe) montre en effet des valeurs du même ordre, et en particulier quasiment identiques pour le transfert gaz-solide qui apparaît comme le mécanisme dominant (tableau V.8).

Tableau V.8 – Comparaison des coefficients volumétriques de transfert de l'hydrogène obtenus par les relations du tableau V.7 et par simulation directe (conditions de l'essai E1).

Coefficient	Corrélation	Simulation numérique directe
$k_{GS}a_{GS}$ (s ⁻¹)	1,51	1,53
$k_{GL}a_{GL}$ (s ⁻¹)	0,30	0,45
$k_{LS}a_{LS}$ (s ⁻¹)	0,23	0,67

V.5.3.2 Prédiction du modèle « piston » considérant les résistances au transfert externe des deux réactifs

On résout donc ici le système d'équations (V.23) à (V.26) en utilisant, pour estimer le coefficient volumétrique de transfert liquide-solide du pinène, soit la corrélation de Hatziantoniou et Andersson (1982), soit les résultats des calculs en cellule unitaire. On obtient respectivement 0,50 contre 0,017 s⁻¹, montrant ici plus d'un ordre de grandeur de différence. Cette valeur de 0,017 s⁻¹ calculée à partir du champ de concentration du pinène est aussi bien plus faible que celle obtenue pour l'hydrogène, compte tenu du rapport de diffusivité de ces espèces ($D_{m(H_2-P)} / D_{m(P-P)}$ égal à 13,4 à

103°C). Cela s'explique, figure V.19, par une couche de diffusion massive notablement plus épaisse pour le pinène que pour l'hydrogène, dans la zone des bouchons de liquide.

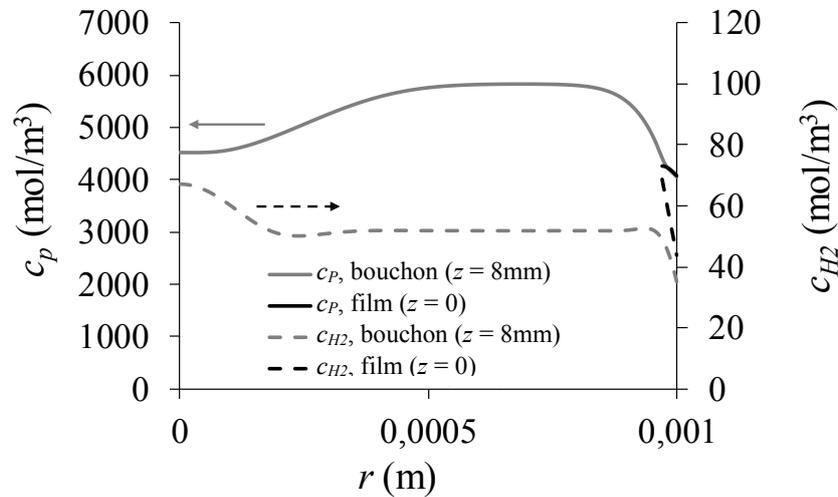


Figure V.19 – Profils radiaux de concentration de l'hydrogène et du pinène dans les bouchons de liquide et dans le film de lubrification, d'après la simulation en cellule unitaire dans les conditions de l'essai E1.

L'application de la corrélation de Hatziantoniou et Andersson (1982) conduit en fait à un profil de conversion du pinène, en figure V.20, quasiment inchangé par rapport à la figure V.17, donc à l'absence de limitation par ce réactif. Par contre, lorsque l'on utilise la valeur obtenue par la simulation, on observe bien un ralentissement de la conversion après 40% et le profil ainsi calculé est maintenant très proche de celui prédit par la simulation numérique directe avec COMSOL Multiphysics®.

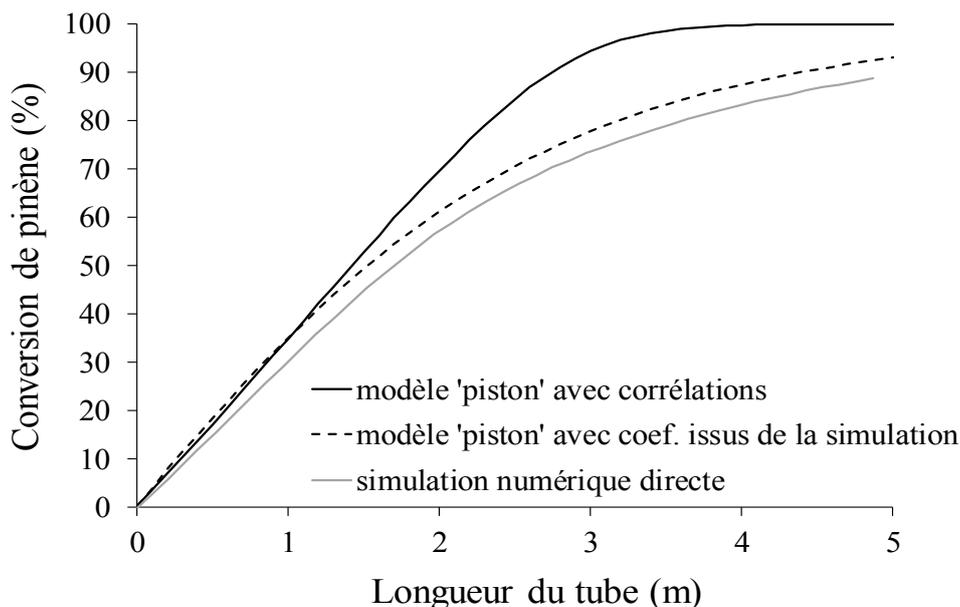


Figure V.20 – Prédictions de l'évolution du taux de conversion du pinène par le modèle piston (avec limitation possible par le transfert de H₂ et de pinène) : comparaison au modèle de cellule unitaire (conditions de l'essai E1).

Les mêmes conclusions s'appliquent aux conditions de l'essai **E2**, comme le montre le tableau V.9 qui compare les différentes valeurs des coefficients de transfert, et la figure V.21 les simulations correspondantes.

Tableau V.9 – Comparaison des coefficients volumétriques de transfert de l'hydrogène obtenus par les relations du tableau V.7 et par simulation directe (conditions de l'essai E2).

<i>Espèce</i>	<i>Coefficient</i>	<i>Corrélation</i>	<i>Simulation numérique directe</i>
<i>Hydrogène</i>	$k_{GS}a_{GS}$ (s ⁻¹)	3,91	3,63
	$k_{GL}a_{GL}$ (s ⁻¹)	0,51	0,89
	$k_{LS}a_{LS}$ (s ⁻¹)	0,47	2,59
<i>Pinène</i>	$k_{LS}a_{LS}$ (s ⁻¹)	0,77	0,027

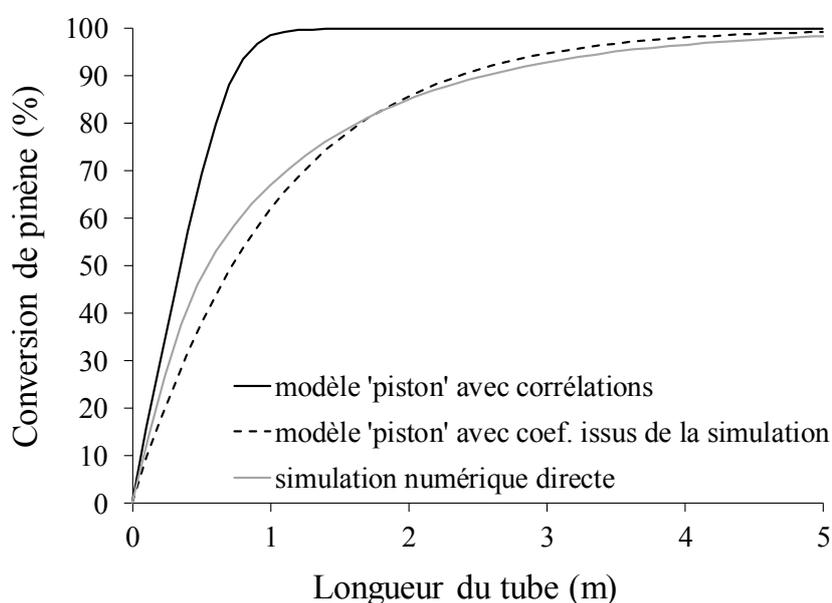


Figure V.21 – Prédictions de l'évolution du taux de conversion du pinène par le modèle piston (avec limitation possible par le transfert de H₂ et de pinène) : comparaison au modèle de cellule unitaire (conditions de l'essai E2).

V.5.4 Effet de la consommation de gaz

On s'intéresse à présent à évaluer comment la diminution du débit de gaz au cours de la transformation affecte les performances du réacteur, en modifiant les paramètres de transfert (estimés ici à partir de corrélations existantes). D'après les prédictions du modèle, la consommation de gaz ne pénalise en fait que très tardivement la conversion du pinène (Figure V.22) : ce n'est que lorsque le gaz a quasiment disparu (conduisant à une conversion maximale du pinène de 41%, d'après les débits molaires introduits) que le profil s'infléchirait brutalement. Ce résultat, qui confirme les observations faites lors des simulations du cas **E2** avec des bulles de taille réduite, s'explique par le fait que la diminution de la vitesse de gaz s'accompagne dans un premier temps d'une réduction de l'épaisseur du film autour des bulles, favorisant donc k_{GS} et compensant la perte de surface correspondante a_{GS} . Comme ce mécanisme est prédominant, le transfert d'hydrogène en paroi pâtit peu de la réduction de la contribution des calottes.

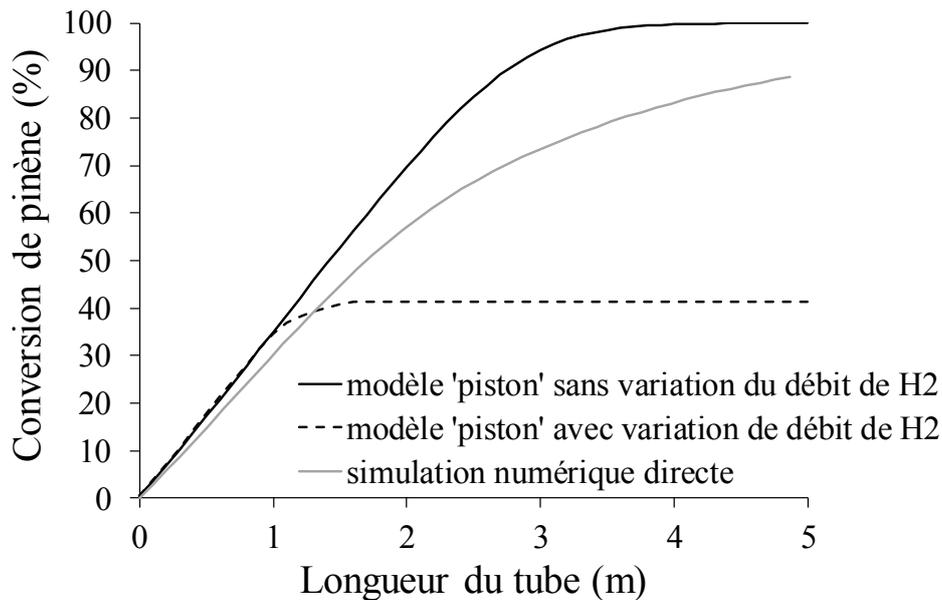


Figure V.22 – Prédictions de l'évolution du taux de conversion du pinène par le modèle piston (avec limitation possible par le transfert de H₂ et de pinène) : effet de la consommation de gaz le long du réacteur (conditions de l'essai E1).

L'évolution des différents coefficients volumétriques de transfert est illustrée figure V.23.

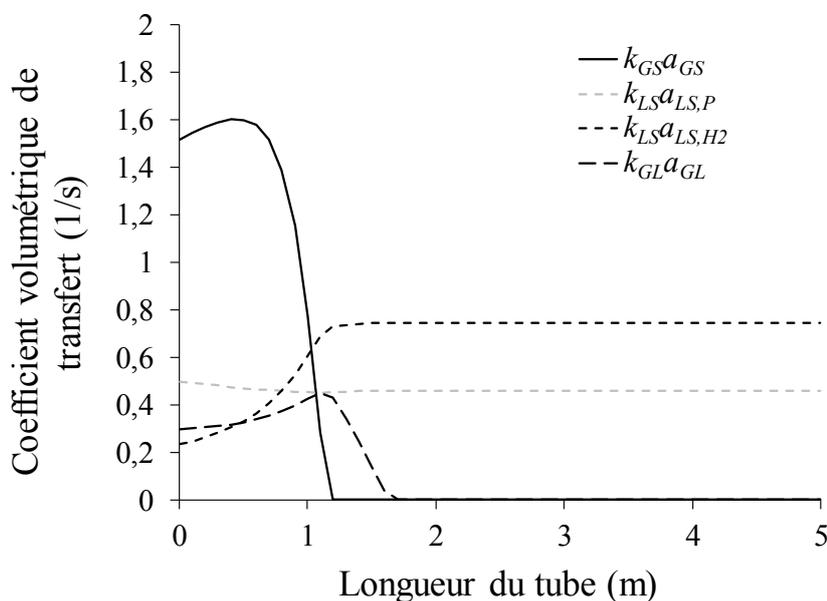


Figure V.23 – Prédictions de l'évolution des coefficients de transfert lorsque la consommation de gaz est prise en compte (conditions de l'essai E1).

Notons que la zone dans le tube où les bulles deviennent sphériques, voire bien plus fines que le canal (zone où les corrélations permettant de calculer les coefficients de transferts et les expressions des aires d'échange volumétriques arrivent en limite de validité) est extrêmement réduite ($1,2 < z < 1,4$ m).

Le modèle de type « piston » ainsi développé avec une représentation réaliste des phénomènes en jeu – et en particulier de la limitation liée au transfert externe du pinène -, permet désormais de représenter l'avancement de la réaction d'hydrogénation du pinène dans un canal catalytique aussi fidèlement que les simulations réalisées avec COMSOL Multiphysics®. La prise en compte de la consommation du gaz le long du canal complète la représentation en faisant apparaître clairement la limitation stœchiométrique.

V.5.5 Effet de l'activité du dépôt catalytique

Disposant, grâce au modèle « piston » développé ci-dessus, d'un outil fiable et relativement simple pour la modélisation du canal réactif, on peut revisiter la confrontation de la modélisation du canal avec les résultats expérimentaux décrits en section V.2. On a vu que les simulations (et donc les calculs issus du modèle « piston » également) surestiment la conversion obtenue pour 40 cm de tube catalytique.

On applique alors le modèle de type « piston » à une réaction de vitesse ralentie pour prendre en compte une possible différence d'activité entre le dépôt catalytique des monotubes et la poudre utilisée pour bâtir la loi cinétique, et/ou pour quantifier l'effet de la désactivation du catalyseur sur la performance du réacteur, et voir dans quelle mesure cela pourrait expliquer les écarts constatés entre prédictions et expériences. Un coefficient multiplicatif est appliqué à la loi cinétique de l'hydrogénation de l'alpha-pinène, telle qu'identifiée avec du catalyseur en poudre (annexe F) et telle qu'utilisée jusqu'ici. Le tableau V.1 a montré que les valeurs des vitesses apparentes de réactions obtenues lors des essais successifs s'écartent d'un facteur 2 au maximum. On fait alors varier la vitesse de réaction selon trois valeurs d'activité relative du catalyseur.

Pour le modèle de type « piston », tous les paramètres sont connus ou calculables comme décrit en section V.2, sauf le coefficient de transfert liquide-solide du pinène pour lequel on a montré qu'aucune corrélation pertinente ne permet de prédire une valeur suffisamment faible. Les seules valeurs satisfaisantes, utilisées dans le modèle de type « piston » pour les conditions des essais **E1** et **E2**, provenaient des simulations réalisées avec COMSOL Multiphysics®. On décide ici d'utiliser la corrélation de Hatziantoniou et Andersson (1982), comme précédemment, mais en la ramenant à l'ordre de grandeur du coefficient $(k_{LSaLS})_P$ issu de la simulation au moyen d'un coefficient multiplicatif γ . Cette démarche, bien qu'approximative, permet de conserver l'effet limitant du transfert externe du pinène tout en maintenant la sensibilité de ce phénomène aux grandeurs hydrodynamiques variables dans le problème (u_{TP} , LUC). Le tableau V.10 rapporte les valeurs du coefficient γ utilisées pour la modélisation des essais **E1** et **E2**.

Tableau V.10 – Corrections apportées à la corrélation de Hatziantoniou et Andersson (1982) pour le calcul du coefficient de transfert externe du pinène $(k_{LSaLS})_P$ dans le modèle piston (conditions des essais E1 et E2).

$(k_{LSaLS})_P$ s^{-1}	Hatziantoniou et Andersson (1982)	Simulation numérique directe	Coefficient multiplicatif γ adopté dans le modèle « piston »
E1	0,50	0,017	0,034
E2	0,77	0,027	0,035

En figures V.24 et V.25 sont tracées les évolutions de la conversion du pinène pour les conditions E1 et E2 (respectivement), selon trois valeurs du coefficient d'activité relative.

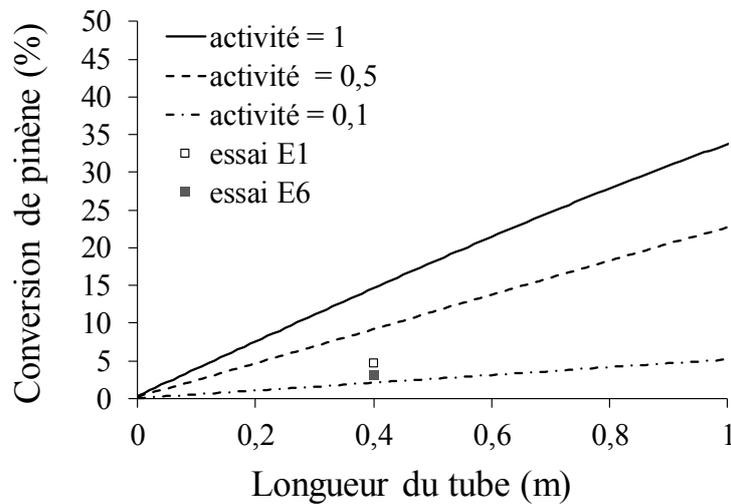


Figure V.24 – Prédictions de l'évolution du taux de conversion du pinène par le modèle « piston » (avec limitation possible par le transfert de H₂ et de pinène et effet de la consommation de gaz le long du réacteur) pour différentes activités relatives du catalyseur (conditions de l'essai E1*).

*L'essai E6 est une répétition de l'essai E1.

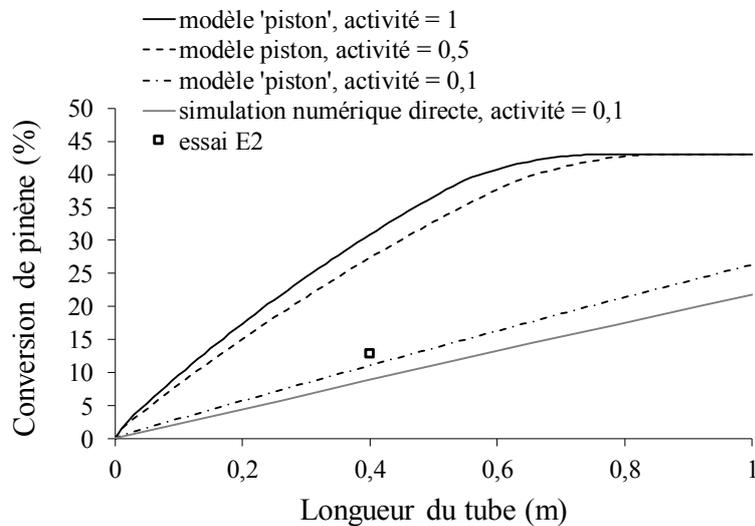


Figure V.25 – Prédictions de l'évolution du taux de conversion du pinène par le modèle « piston » (avec limitation possible par le transfert de H₂ et de pinène et effet de la consommation de gaz le long du réacteur) pour différentes activités relatives du catalyseur (conditions de l'essai E2).

On constate qu'il faut prendre en compte une activité catalytique réduite d'un facteur 10, par référence à celle observée avec de la poudre de catalyseur, pour mettre les prédictions en accord avec les résultats expérimentaux sur la base des coefficients de transfert utilisés ici. L'ordre de grandeur de ce facteur est confirmé par la simulation directe dont les résultats se rapprochent également de l'expérience pour une vitesse de réaction divisée par 10.

V.6 Application du modèle simplifié de type « piston » à la modélisation de l'hydrogénation en réacteur monolithe

L'outil de modélisation de type « piston » permet à présent d'envisager la modélisation de plusieurs canaux réactifs au sein d'un même corps de monolithe, ces canaux étant alimentés par des débits de fluides différents. On prend ici l'exemple d'une distribution du liquide obtenue expérimentalement pour un monolithe comportant potentiellement 84 canaux réactifs, montrée en figure V.2. On la rationalise par commodité en réunissant les canaux recevant des débits liquides similaires, et en créant ainsi cinq groupes de canaux, tel qu'illustré en figure V.26 et précisé en tableau V.11.

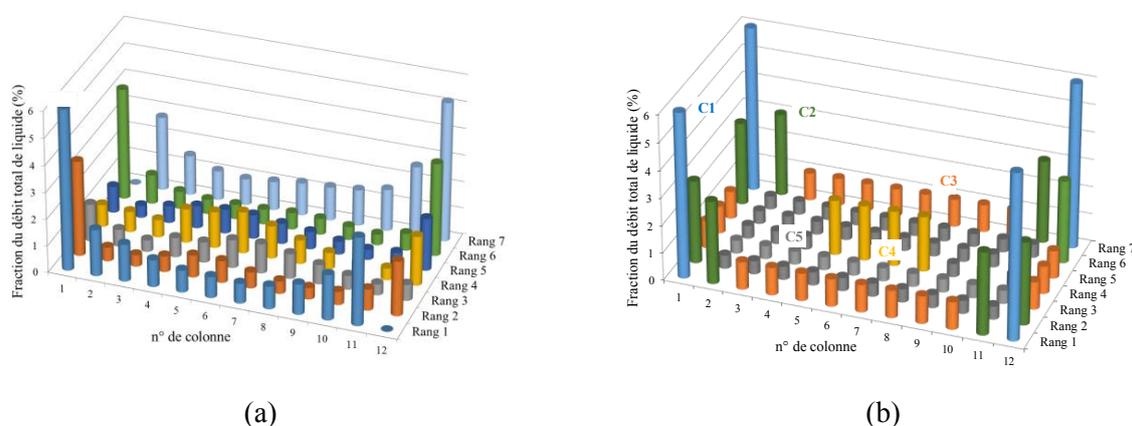


Figure V.26 – Représentation de la distribution du liquide pour un monolithe comportant potentiellement 7 rangées de 12 canaux catalytiques : a) obtenue expérimentalement, b) adaptée pour la modélisation.

Tableau V.11 – Vitesses superficielles de gaz et de liquide à l'entrée des canaux pour les cinq catégories distinguées dans la distribution expérimentale de la figure V.26.

	Groupe C1	Groupe C2	Groupe C3	Groupe C4	Groupe C5	Cas d'une distribution uniforme
u_{LS} (m/s)	0,122	0,061	0,020	0,041	0,0096	0,024
u_{GS} (m/s)	0,088	0,088	0,088	0,088	0,088	0,088
Nombre de canaux	4	8	22	4	46	84

Ces cinq groupes de canaux font donc l'objet de cinq modélisations distinctes avec l'outil de type « piston », prenant en compte les limitations par les transferts (y compris celle du pinène, comme dans la section précédente) et l'effet de la consommation du gaz. A défaut de mesure concernant les rétentions gazeuses dans les canaux, on considère ici, comme première approche, que tous reçoivent un débit de gaz équivalent. La réaction a lieu dans les conditions de l'essai E1 - $T = 103^{\circ}\text{C}$, $p = 21$

bars - avec des vitesses superficielles moyennes de liquide et de gaz égales à 0,024 m/s et 0,088m/s, respectivement.

Les concentrations en pinène à l'issue des canaux sont moyennées en les pondérant par la fraction de débit liquide total représentée par chaque groupe de canaux.

L'évolution de la conversion en pinène est montrée en figure V.27 pour trois groupes de canaux (montrant les comportements les plus contrastés), ainsi que l'évolution moyenne pour le monolithe, et que l'évolution unanime des canaux pour un monolithe alimenté de façon homogène en liquide.

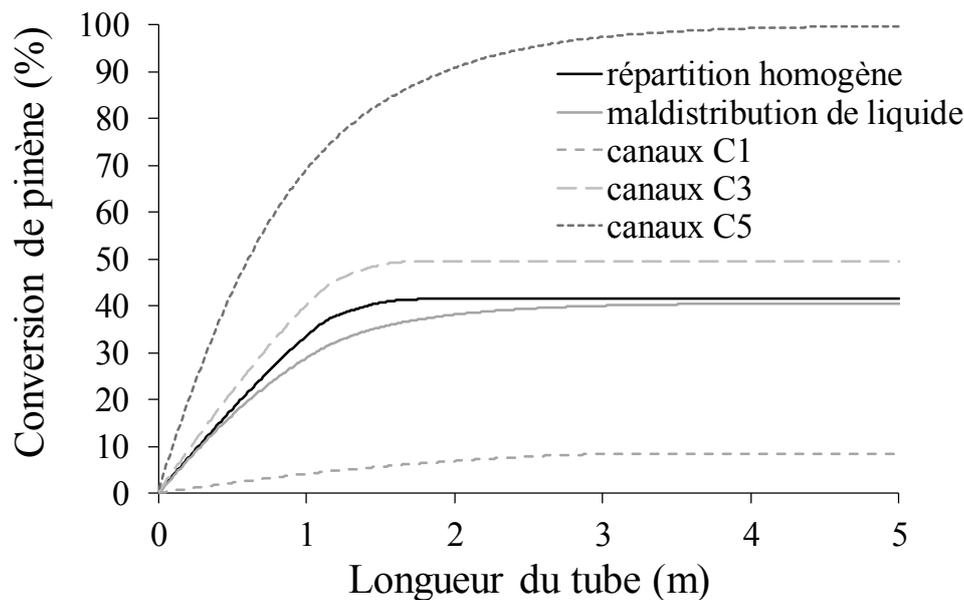


Figure V.27 – Evolution de la conversion en pinène le long des canaux d'un monolithe prédite par le modèle de type « piston », pour des canaux alimentés selon différents débits de liquide ; comparaison à l'évolution moyenne (sur tous les canaux) et à l'évolution correspondant à une distribution homogène du débit sur tous les canaux.

On constate que l'effet de la maldistribution se traduit par évolution plus lente de la conversion moyenne en pinène le long du réacteur (par référence au cas de la distribution uniforme des fluides) dès 20% de conversion.

Cette différence est atténuée lorsque la même modélisation est menée avec une faible résistance du transfert externe du pinène (coefficient $(k_{LSaLS})_P$, estimée ici par la corrélation non modifiée de Hatziantoniou et Andersson (1982)) : on observe en figure V.28 que dans ce cas le monolithe dans son ensemble se comporte comme s'il était alimenté de façon homogène. En effet, dans ce cas, l'ordre apparent du pinène pour la réaction, directement lié à la loi cinétique, est proche d'un ordre 0, et l'avancement de la réaction en pinène dépend alors essentiellement des vitesses du liquide dans chaque canal ; l'évolution de la conversion en pinène, obtenue par pondération par les vitesses des différentes conversions dans les canaux, reproduit naturellement le comportement d'un monolithe alimenté par une valeur unique (moyenne) de vitesse.

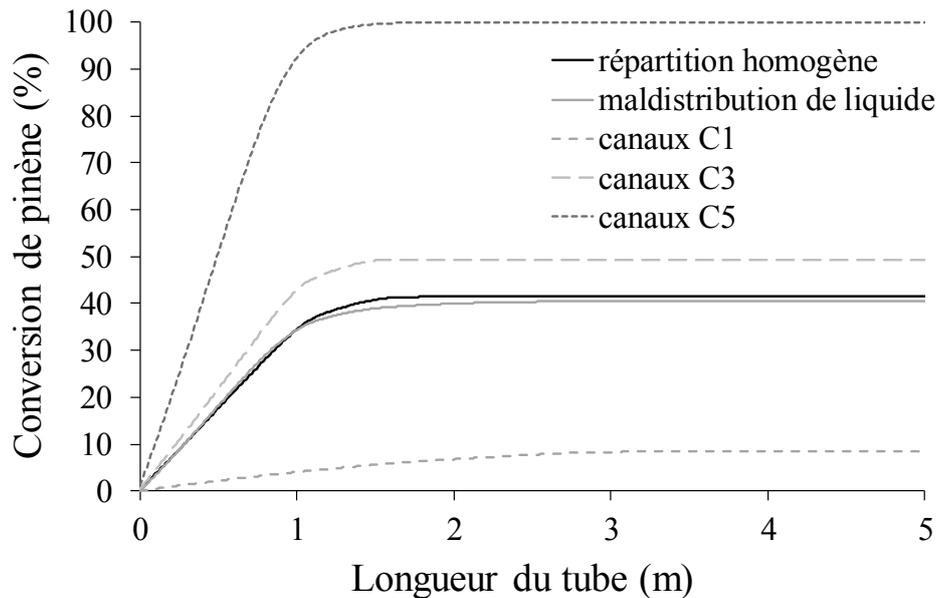


Figure V.28 – Evolution de la conversion en pinène le long des canaux d'un monolithe prédite par le modèle de type « piston » avec sous-estimation de la résistance par le transfert externe du pinène, pour des canaux alimentés selon différents débits de liquide ; comparaison à l'évolution moyenne (sur tous les canaux) et à l'évolution correspondant à une distribution homogène du débit sur tous les canaux.

Ce constat établit clairement l'effet non négligeable que peut avoir la maldistribution sur la performance d'un réacteur monolithe dans le cas d'une réaction apparente d'ordre partiel supérieur ou égal à 1 par rapport au réactif liquide. Ici la performance est jugée en termes de conversion, car on ne dispose pas d'une loi cinétique distinguant les isomères du pinane. Les conséquences de la maldistribution sur la sélectivité de la réaction nécessiteraient une étude spécifique.

V.7 Synthèse

Dans ce chapitre, la méthodologie précédemment développée pour la modélisation numérique des phénomènes en jeu dans un canal catalytique accueillant un écoulement de Taylor a été appliquée au cas de l'hydrogénation de l'alpha-pinène. Préalablement à tout calcul, l'hypothèse de l'isothermicité du canal, et celle de l'uniformité en température dans la section du bloc monolithe, ont été vérifiées.

Les résultats des simulations ont été confrontés à des mesures expérimentales réalisées dans un pilote comportant un canal réactif de 40 cm de long (précédé d'un canal de préchauffage des fluides), pour des conditions variables de température et de pression, et pour des vitesses superficielles des fluides permettant *a priori* l'existence du régime de Taylor dans le canal. Cette campagne d'expériences a permis de valider l'utilisation d'une mesure en ligne de la concentration en pinène par la technique *SPIR*. Elle a également permis d'observer l'existence de résistances au transfert sur la vitesse de réaction, et les essais en répétabilité ont montré une désactivation progressive du catalyseur.

Pour les simulations, la vitesse de réaction implémentée en paroi de canal a pour origine une étude cinétique spécifique réalisée avec un catalyseur en poudre mis au point de manière similaire à celle qui a conduit au dépôt de catalyseur en paroi des canaux. L'analyse comparée des résultats de simulation et des mesures expérimentales permet de penser que l'activité catalytique du dépôt en paroi

des canaux réactif est moins bonne que celle de la poudre de catalyseur. Les simulations numériques ont également montré que l'état de pré-saturation en hydrogène de la phase liquide n'a que très peu d'effet sur la performance du réacteur.

Un modèle de type classique en génie chimique, basé sur un écoulement « piston » du liquide et sur l'expression - via des coefficients volumétriques - des diverses résistances au transfert des réactifs, a été mis en place. Son utilisation a clairement démontré sous quelles conditions un tel modèle peut constituer un outil de dimensionnement fiable : la résistance externe au transport du réactif gazeux, mais aussi celle du réactif liquide, doivent être prises en compte. Cette dernière est largement sous-estimée par les corrélations disponibles dans la littérature. La simulation numérique directe des phénomènes par le modèle de la cellule unitaire périodique a donné accès à une valeur plus réaliste du coefficient de transfert liquide-solide pour le pinène, valeur qui a alors été implémentée dans le modèle de type génie chimique. Les coefficients volumétriques de transfert gaz-liquide, tels que proposés par van Baten et Krishna (2004), en revanche, prédisent correctement les différentes contributions. Par ailleurs, l'effet de la disparition progressive du gaz dans le canal est difficile à mettre en évidence par les simulations numériques directes monophasiques puisqu'elles sont réalisées avec un taux de gaz fixé dans la cellule unitaire. Rappelons que, comme dicté par la stœchiométrie, la conversion en pinène est limitée à un taux de conversion maximal, qui est autour de 40% dans l'exemple de l'expérience faite à 103°C, et que ceci implique la nécessité de réalimenter le réacteur en gaz à intervalles réguliers (1 m, dans l'exemple). Cependant, on montre, grâce au modèle de type génie chimique, que la consommation du gaz a peu d'effet sur le taux de conversion du pinène, et ce jusqu'à la disparition presque totale (85%) du gaz.

Enfin, la modélisation d'un réacteur monolithe complet est menée grâce au modèle de type génie chimique, en se basant sur un exemple de maldistribution (obtenu en maquette froide par ailleurs). Ce calcul permet de constater que la prise en compte de la maldistribution est nécessaire pour une prédiction réaliste de la conversion en sortie de monolithe, sauf si la dépendance des phénomènes à la concentration en pinène est faible, c'est-à-dire pour une loi cinétique d'ordre partiel en pinène proche de 0 et en l'absence de limitation par le transfert externe du pinène.

CONCLUSION

Au terme de ce travail, il convient d'en faire la synthèse et de s'interroger sur la portée des avancées réalisées.

L'analyse des connaissances dans le domaine des réacteurs monolithes a permis de montrer que cette technologie a été considérée prometteuse pour la mise en œuvre des réactions catalytiques gaz-liquide-solide dès les années 90. Par comparaison aux appareils traditionnels, cette technologie originale présente des aspects très différents, que l'on peut résumer en des avantages et inconvénients spécifiques. Ainsi, de par leurs principes de conception, les réacteurs monolithes assurent un mouillage total du catalyseur et une échelle de diffusion faible favorisant le régime chimique ; ils permettent un transfert de matière efficace entre les phases fluides – en particulier en présence d'un écoulement de Taylor - et des pertes de charges modérées ; enfin, l'hydrodynamique de la phase liquide est proche d'un écoulement « piston », favorisant l'avancement et, le cas échéant, la sélectivité de la réaction visée. La structuration des réacteurs monolithes en fins canaux parallèles autorise également un bon contrôle de la température dans l'appareil, même pour des réactions à thermicité forte, et rend possible, en cas d'augmentation suspecte de la température, l'arrêt rapide de la réaction par drainage des fluides. On trouve dans la littérature la description du fonctionnement de pilotes de réacteurs catalytiques triphasiques conventionnels et de type monolithe ; les comparaisons plaident en effet en grande majorité en faveur des réacteurs monolithes, en termes de productivité et de sélectivité. En revanche, l'alimentation homogène de tous les canaux en fluides réactifs est une des difficultés majeures pour l'opération de ces appareils. Par ailleurs, la complexité du couplage des phénomènes en jeu dans les canaux, et leur mise en œuvre dans une configuration très différente de celles des réacteurs à lit fixe ou à catalyseur en suspension, représente une difficulté pour la modélisation de ces réacteurs. A notre connaissance, aucun outil de dimensionnement n'existe à ce jour dans la littérature ouverte pour les réacteurs monolithes. Ceci peut expliquer que cette technologie soit aujourd'hui encore peu appliquée dans l'industrie.

Les méthodes proposées par la littérature concernant la modélisation des phénomènes couplés au sein d'un écoulement de Taylor ont donc été répertoriées et comparées. L'approche consistant à considérer l'évolution d'une cellule unitaire périodique, très utilisée par les auteurs du domaine, est pertinente tant que la réaction chimique en paroi du canal est suffisamment rapide pour rendre négligeable l'accumulation dans la cellule du gaz transféré par la bulle. Cette approche consiste en fait en une représentation de type « réacteur fermé » de la cellule unitaire, mais sans contrainte d'uniformité de concentration dans la phase liquide. Elle permet donc la description de toutes les voies de transport et de transfert de matière, et des gradients et champs de concentration. La méthode a été appliquée dans ce travail sur le cas d'un exemple tiré de la littérature ; chaque maillage utilisé, hypothèse formulée, simplification proposée ou condition appliquée aux limites du domaine ont été testés scrupuleusement. La méthode s'est avérée capable, pour des nombres capillaires ne dépassant pas l'ordre de 0,001, de représenter correctement les phénomènes en jeu dans la cellule unitaire, et plus largement dans un canal de monolithe (en faisant abstraction des conditions particulières liées aux zones d'entrée et de sortie du canal). L'hydrodynamique et le transfert de masse dans la cellule ont été investigués et les résultats ont été confrontés, respectivement, à un modèle semi-analytique de vitesse et aux caractéristiques de transfert de matière obtenues par d'autres auteurs pour le même exemple et selon une démarche similaire. Les contributions au transfert des différentes parties de l'interface de bulle ont été quantifiées et comparées. Il a ainsi été montré que les films de lubrification, non saturés dans le cas d'une réaction chimique en paroi, n'ont pas systématiquement un rôle prépondérant (en particulier pour les bulles courtes), et que le nez de la bulle transfère plus de gaz que le culot lorsque la forme de bulle est simplifiée en un corps cylindrique associé à deux hémisphères. L'effet de la forme de bulle, dans l'exemple traité, influe à hauteur de 15% sur la valeur du coefficient de transfert gaz-

liquide global dans la cellule unitaire. Concernant la prédiction des coefficients volumétriques de transfert gaz-liquide dans la cellule (globaux ou par zone), l'approche a permis d'interroger les corrélations disponibles dans la littérature: selon leurs expressions et leurs conditions d'établissement, les coefficients ont été revisités, discriminés et renommés; il a été constaté que les corrélations testées surestiment les coefficients de transfert, et traduisent mal leur variation avec la taille de la cellule unitaire. Seules les relations proposées par van Baten et Krishna (2004), établies selon une démarche numérique similaire à celle de ce travail, donnent des ordres de grandeur satisfaisants.

A l'issue de la mise en place de cette démarche de modélisation multi-échelle – qui part de la cellule unitaire et va jusqu'au réacteur monolithe –, une question majeure est soulevée : quelle est la taille pertinente à choisir pour la cellule unitaire représentée ? Cette cellule constitue en effet la brique élémentaire du modèle ; elle doit naturellement être petite devant la longueur du canal, mais elle doit comporter des bouchons de liquide suffisamment longs pour que le profil de vitesse puisse être établi loin de la bulle. On a montré que la taille de la cellule unitaire, pour un taux de gaz donné, conditionne la valeur de l'aire interfaciale volumétrique (jusqu'à 30% pour la présente étude), et par conséquent l'évaluation du flux de gaz transféré. Les relations permettant d'estimer *a priori* la taille des cellules unitaires dans un écoulement de Taylor, disponibles dans la littérature, n'étant pas extrapolables en dehors de leurs conditions d'application, et la fréquence de bulle dans les canaux des réacteurs étant très difficile à mesurer, la question de la taille pertinente à choisir pour la cellule unitaire reste totalement ouverte.

L'approche de la cellule unitaire périodique instationnaire a été appliquée au cas de l'hydrogénation catalytique de l'alpha-pinène. Pour le cas considéré, on s'est d'abord assuré que les canaux de l'appareil envisagé peuvent être considérés isothermes et fonctionnant à une température commune. La taille de la cellule unitaire a été choisie de façon à ce que l'écoulement au sein des bouchons soit établi. Les simulations ont été confrontées à des résultats expérimentaux obtenus pour diverses conditions opératoires dans un réacteur mono-canal catalytique de 40 cm de long. Sous l'hypothèse d'un régime de Taylor dans le monotube et d'une taille de cellule proche de la réalité, cette confrontation suggérerait que la cinétique intrinsèque de réaction, utilisée dans les calculs et issue d'une étude cinétique menée avec de la poudre de catalyseur, est surestimée : le *washcoat* serait donc environ 10 fois moins actif que la poudre. Les simulations ont en outre montré que la pré-saturation du liquide en hydrogène joue un rôle négligeable, et, extrapolées à des canaux longs (plus de 5 m), elles ont mis en perspective l'effet de la consommation d'hydrogène et celui de la consommation du pinène sur la performance du canal catalytique.

Un outil de modélisation simple et robuste est alors proposé : bâti sur une approche classique de génie chimique (écoulement « piston » et coefficients volumétriques de transfert), ce modèle reproduit de façon très satisfaisante les évolutions des concentrations le long du canal, telles que décrites par les simulations numériques 2D, à condition que la résistance au transfert externe de l'alpha-pinène soit prise en compte et que le coefficient de transfert associé soit correctement estimé. Pour ce dernier point, les corrélations issues de la littérature qui ont été testées ne sont manifestement pas adaptées. La mise en place d'une étude spécifique des phénomènes de transfert d'un réactif liquide vers une paroi catalytique semble nécessaire. Il faut souligner que la simulation numérique « directe » des phénomènes, telles que réalisée dans ce travail, reste donc pour le moment le seul moyen d'obtenir un ordre de grandeur pertinent pour ce coefficient.

Le modèle de type génie chimique, d'utilisation directe et exploitable plus rapidement, peut alors être appliqué à la modélisation de différents canaux pour un même corps de monolithe, en s'inspirant d'une distribution réelle du débit d'alimentation en liquide parmi les différents canaux. Un outil de pré-dimensionnement d'un réacteur monolithe est donc créé. Cet outil montre, dans une première approche, que la prise en compte de la maldistribution est incontournable dans le cas où le transfert du réactif liquide vers la paroi est limitant, et/ou dans le cas où la réaction chimique est d'ordre 1 ou plus. Ce modèle de réacteur demande maintenant à être confronté à des mesures réalisées en réacteur monolithe complet.

Conclusion

Grâce à l'outil développé, la modélisation d'un réacteur monolithe complet pourra également être affinée et extrapolée à d'autres cas de réactions catalytiques. Le modèle permettra la comparaison chiffrée des performances d'un réacteur monolithe et de réacteurs traditionnels. Enfin, la prédiction de la sélectivité moyenne de réaction obtenue dans un réacteur monolithe pourra être intégrée au modèle ; en particulier, les données de sélectivité recueillies dans cette thèse en pilote à mono-canal réactif pourront être exploitées si une loi cinétique intégrant la production de *cis*- et de *trans*-pinane est identifiée. Il s'agit là de perspectives majeures sur lesquelles ouvre ce travail de thèse.

D'autres perspectives, ou compléments d'études, se dégagent également de ce travail. On retient ici en particulier les questions suivantes:

Est-il possible d'obtenir la distribution de la phase liquide mais aussi celle de la phase gazeuse dans les canaux d'un monolithe, et si possible avec les fluides envisagés pour la réaction ? Pour ce point la mise en place, en sortie des canaux, de la caractérisation d'un mélange gaz -liquide par technique capacitive est une idée à suivre. Elle permettrait en outre d'ajuster, pour les fluides réactifs considérés, la cartographie des régimes d'écoulements en canal, qui est disponible à ce jour pour le système air-eau uniquement.

Peut-on avoir accès à la cinétique de réaction relative au *washcoat* déposé dans les canaux réactifs ? Ici l'utilisation, dans l'autoclave servant à l'étude cinétique, de plaquettes catalytiques - produites selon le même protocole que les canaux - est une piste à explorer.

Ces questions laissent présager d'intéressants travaux de recherche à venir.

ANNEXES

Annexe A – Développement d'un modèle hydrodynamique en écoulement de Taylor, pour la zone du film

A.1 Résolution des équations de Navier-Stokes

Le modèle diphasique détaillé ci-dessous est établi dans la zone où coexistent la bulle et le film de lubrification, pour le cas d'un écoulement descendant.

La bulle est suffisamment longue pour ignorer les effets de bord et l'épaisseur du film de lubrification δ_f est considérée comme uniforme. L'écoulement des fluides est stationnaire, incompressible et axisymétrique. Les profils de vitesse sont également supposés être complètement développés.

Les équations de Navier-Stokes se réduisent alors à :

$$0 = -\frac{dp_G}{dz} + \rho_G g + \mu_G \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{du_{Gz}}{dr} \right) \right] \quad (\text{A.1})$$

$$0 = -\frac{dp_L}{dz} + \rho_L g + \mu_L \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{du_{Lz}}{dr} \right) \right] \quad (\text{A.2})$$

On décompose les vitesses des phases selon :

$$u_{Gz} = U_B + u'_G \quad (\text{A.3})$$

$$u_{Lz} = U_f + u'_L \quad (\text{A.4})$$

avec U_B la vitesse de bulle et U_f la vitesse du centre de masse du film.

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$I) \text{ à } r = 0 : \frac{du_{Gz}}{dr} = 0 \rightarrow \frac{d(U_B + u'_G)}{dr} = 0 \rightarrow \frac{du'_G}{dr} = 0 \quad (\text{A.5})$$

(condition de symétrie)

$$III) \text{ à } r = R_B : U_B + u'_G = U_f + u'_L \quad (\text{A.6})$$

$$IV) \text{ à } r = R_B : \mu_G \frac{du_{Gz}}{dr} = \mu_L \frac{du_{Lz}}{dr} \rightarrow \mu_G \frac{du'_G}{dr} = \mu_L \frac{du'_L}{dr} \quad (\text{A.7})$$

$$V) \frac{dp_G}{dz} = \frac{dp_L}{dz} = \frac{dp}{dz} \quad (\text{A.8})$$

(égalité des vitesses, des contraintes tangentielles et des gradients axiaux de pression à l'interface gaz-liquide)

Par définition, on a également :

$$2\pi \int_0^{R_B} r u'_G dr = 0 \quad \text{et} \quad 2\pi \int_{R_B}^{R_C} r u'_L dr = 0 \quad (\text{A.9})$$

L'intégration des équations de Navier-Stokes permet d'obtenir les profils de u_{Gz} et u_{Lz} dans le film (en fonction de r) :

$$u_{Gz} = U_B + \frac{A_G R_B^2}{8\mu_G} \left[1 - 2 \left(\frac{r}{R_B} \right)^2 \right] \quad (\text{A.10})$$

$$u_{Lz} = U_f - \frac{A_L}{4\mu_L} r^2 + \frac{g R_B^2 \Delta \rho}{2\mu_L} \ln(r) + \frac{A_L (R_C^2 + R_B^2)}{8\mu_L} + \frac{g R_B^2 \Delta \rho}{4\mu_L} \left[1 - 2 \frac{R_C^2 \ln R_C - R_B^2 \ln R_B}{R_C^2 - R_B^2} \right] \quad (\text{A.11})$$

avec

$$\Delta \rho = \rho_L - \rho_G \quad (\text{A.12})$$

$$A_G = \rho_G g - \frac{dp}{dz} \quad \text{et} \quad A_L = \rho_L g - \frac{dp}{dz} \quad (\text{A.13})$$

$$U_f = \frac{2\pi \int_{R_B}^{R_C} r u_{Lz} dr}{\pi (R_C^2 - R_B^2)} \quad (\text{A.14})$$

A.2 Système d'équations algébriques

En appliquant les expressions précédentes en $r = R_C$ (où $u_{Lz} = 0$) et en $r = R_B$ (où $u_{Lz} = u_{Gz}$), on obtient :

$$\frac{dp}{dz} = \rho_L g - \frac{8\mu_L}{(R_C^2 - R_B^2)} \left\{ U_f + \frac{g R_B^2 \Delta \rho}{2\mu_L} \left[\frac{1}{2} - \frac{R_B^2 \ln(R_C/R_B)}{R_C^2 - R_B^2} \right] \right\} \quad (\text{A.15})$$

$$U_f = U_B + \frac{R_B^2}{8} \left(\frac{A_L}{\mu_L} - \frac{A_G}{\mu_G} \right) - \frac{A_L R_C^2}{8\mu_L} - \frac{g R_B^2 \Delta \rho}{2\mu_L} \left[\frac{1}{2} - \frac{R_C^2 \ln(R_C/R_B)}{R_C^2 - R_B^2} \right] \quad (\text{A.16})$$

De plus, on a par conservation du débit total :

$$U_B = \left(\frac{Q_T}{\pi R_B^2} \right) - \left(\frac{R_C^2 - R_B^2}{R_B^2} \right) U_f \quad (\text{A.17})$$

avec $Q_T = Q_G + Q_L$.

Ces 3 équations constituent donc un système d'équations algébriques liant U_B , U_f et dp/dz .

A.3 Expressions analytiques de U_B , U_f et dp/dz

La résolution de ce système par Mathematica® conduit aux expressions suivantes pour les 3 variables :

$$U_B = \frac{\frac{A_5}{\mu_G \mu_L} - \frac{A_1}{\mu_L (R_c^4 \mu_G + R_B^4 \Delta \mu)} \left\{ A_1 \left[A_5 - \frac{A_2}{4} A_3 \right] + A_2 \left[R_c^2 \mu_G \ln \left(\frac{R_B}{R_c} \right) + A_4 \cdot A_6 \right] \right\}}{8\pi R_B^2} \quad (\text{A.18})$$

$$\frac{dp}{dz} = - \frac{A_1 \cdot \{A_5 + \pi g [R_B^4 \rho_G A_3 - \mu_L \rho_L (R_B^4 + R_c^4)]\} + \frac{A_2}{R_B^2} R_c^2 \mu_G \left[R_B^2 \ln \left(\frac{R_B}{R_c} \right) + A_1 \cdot A_6 \right]}{\pi A_1 \cdot (R_c^4 \mu_G + R_B^4 \Delta \mu)} \quad (\text{A.19})$$

$$U_f = \frac{-A_1 \cdot \left(A_5 - \frac{A_2}{4} A_3 \right) + A_2 \cdot \left\{ R_c^2 \mu_G \ln \left(\frac{R_c}{R_B} \right) - A_4 \cdot A_6 \right\}}{8\pi \mu_L (R_c^4 \mu_G + R_B^4 \Delta \mu)} \quad (\text{A.20})$$

avec

$$A_1 = R_B^2 - R_c^2 \quad (\text{A.21})$$

$$A_2 = 4\pi g R_B^4 \Delta \rho \quad (\text{A.22})$$

$$A_3 = (2\mu_G - \mu_L) \quad (\text{A.23})$$

$$A_4 = R_c^2 \mu_G + R_B^2 \Delta \mu \quad (\text{A.24})$$

$$A_5 = 8\mu_G \mu_L (Q_L + Q_G) \quad (\text{A.25})$$

$$A_6 = \frac{1}{2} + \frac{R_B^2 \ln(R_c/R_B)}{R_B^2 - R_c^2} \quad (\text{A.26})$$

$$\Delta \mu = \mu_L - \mu_G \quad (\text{A.27})$$

Annexe B – Photographie et schéma du réacteur autoclave utilisé pour déterminer la cinétique d'hydrogénation de l'alpha-pinène



Figure B1 : Photographie du réacteur autoclave.

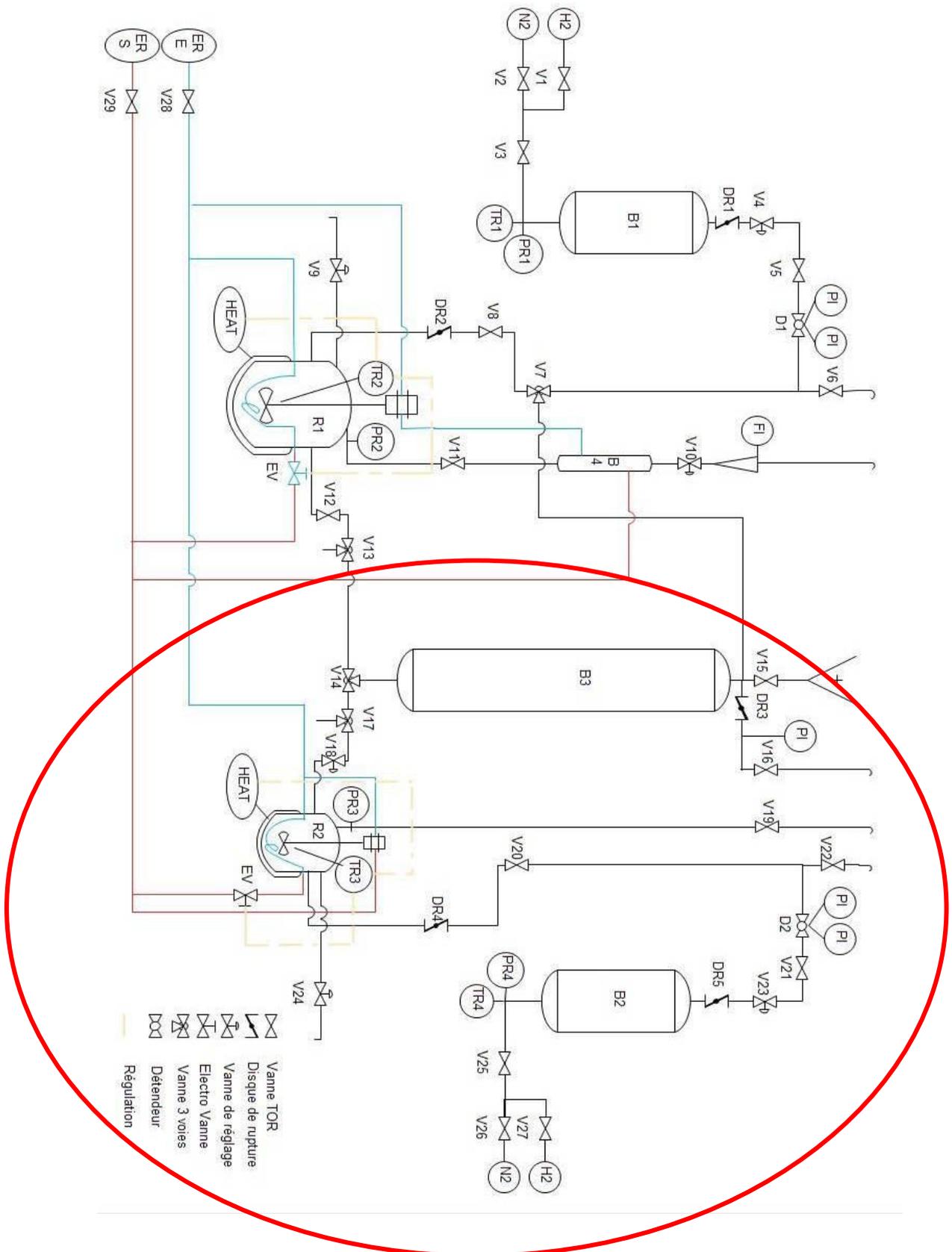


Figure B2 : Schéma de procédé de l'installation comportant 2 réacteurs autoclaves (celui de droite – R2 – a été utilisé).

Nomenclature du schéma de procédé	
B1	Capacité pressurisée 1
B2	Capacité pressurisée 2
B3	Ampoule de coulée
B4	Condenseur sur le gaz de sortie
D1	Détendeur pour B1, équipé de manomètres de Bourdon (amont et aval, 0-250 bar relatif)
D2	Détendeur pour B2, équipé de manomètres de Bourdon (amont et aval, 0-250 bar relatif)
DR1	Disque de rupture de la capacité B1, taré à 131 bar (1900 psig)
DR2	Disque de rupture du réacteur R1, taré à 75 bar
DR3	Disque de rupture de l'ampoule B3, taré à 138 bar (2000 psig)
DR4	Disque de rupture du réacteur R2, taré à 203 bar (2947,5 psig)
DR5	Disque de rupture de la capacité B2, taré 131 bar (1900 psig)
FI	Rotamètre, gamme de débit 0-177 l/h (H ₂)
PI	Manomètre à tube de Bourdon sur la capacité (0-100 bar relatif)
PR(1-4)	Capteurs de pression piézoélectriques 0-100 bar connectés au boîtier d'acquisition
R1	Réacteur 1
R2	Réacteur 2
TR(1-4)	Sondes de température Pt100, connectées au boîtier d'acquisition
V1	Vanne d'admission de H ₂ dans le circuit 1 (vanne Tout Ou Rien : « TOR »)
V2	Vanne d'admission de N ₂ dans le circuit 1 (vanne TOR)
V3	Vanne d'alimentation gaz de la capacité B1 (vanne TOR)
V4	Vanne de réglage (vanne à pointeau)
V5	Vanne d'isolement de la capacité B1 (vanne TOR)
V6	Vanne de purge de la capacité B1 (vanne TOR)
V7	Vanne 3 voies pour l'alimentation en gaz du réacteur R1 ou de l'ampoule de coulée
V8	Vanne d'alimentation gaz du réacteur R1 (vanne TOR)
V9	Vanne de prélèvement/purge liquide (vanne à pointeau)
V10	Vanne de réglage sur la sortie gaz du réacteur R1 (vanne à pointeau)
V11	Vanne de purge gaz du réacteur R1 (vanne TOR)
V12	Vanne d'alimentation liquide et d'isolement du réacteur R1 (vanne TOR)
V13	Vanne 3 voies pour l'alimentation en liquide du réacteur R1 ou la purge de l'ampoule de coulée
V14	Vanne 3 voies pour l'alimentation en liquide des réacteurs R1 ou R2
V15	Vanne d'alimentation en liquide de l'ampoule de coulée (vanne TOR)
V16	Vanne de purge gaz de l'ampoule de coulée (vanne TOR)
V17	Vanne 3 voies pour l'alimentation en liquide du réacteur R2 ou la purge de l'ampoule de coulée
V18	Vanne d'alimentation liquide du réacteur R2 (vanne pointeau)
V19	Vanne de purge du réacteur R2 (vanne TOR)
V20	Vanne d'alimentation en gaz du réacteur R2 (vanne TOR)
V21	Vanne d'isolement de la capacité B2 (vanne TOR)
V22	Vanne de purge de la capacité B2
V23	Vanne de réglage (vanne à pointeau)
V24	Vanne de prélèvement ou de purge de liquide (vanne à pointeau)
V25	Vanne d'alimentation gaz de la capacité B2 (vanne TOR)
V26	Vanne d'admission de N ₂ dans le circuit 2 (vanne TOR)
V27	Vanne d'admission de H ₂ dans le circuit 2 (vanne TOR)
V28	Vanne d'arrivée d'eau de refroidissement (vanne TOR)
V29	Vanne de sortie d'eau de refroidissement (vanne TOR)

Annexe C – Courbes d'étalonnage utilisées pour doser l'alpha-pinène et ses produits de réaction en GC/FID

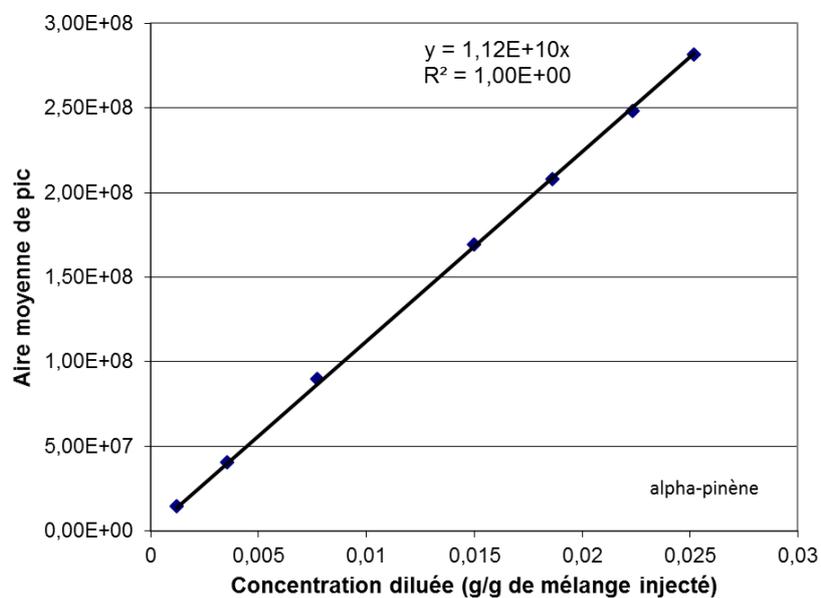


Figure C1 : Courbe d'étalonnage pour l'alpha-pinène.

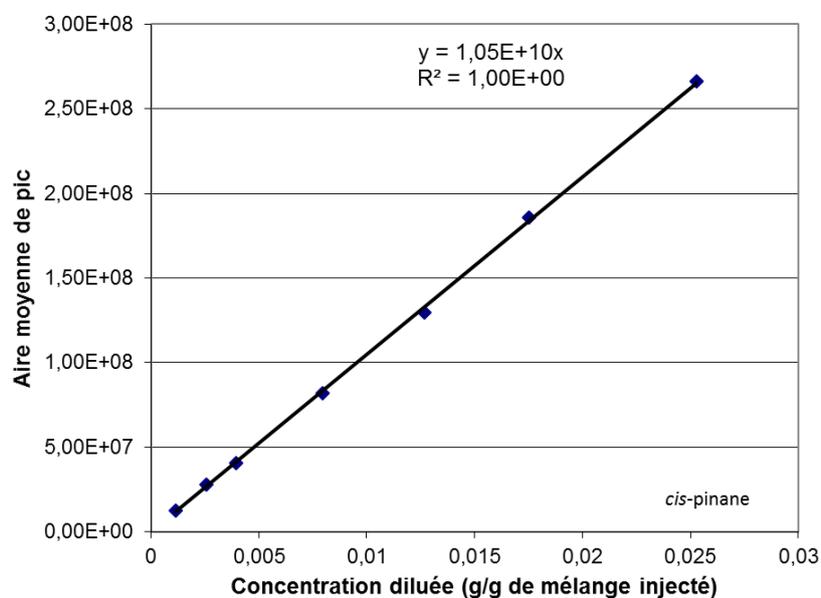


Figure C2 : Courbe d'étalonnage pour le cis-pinane.

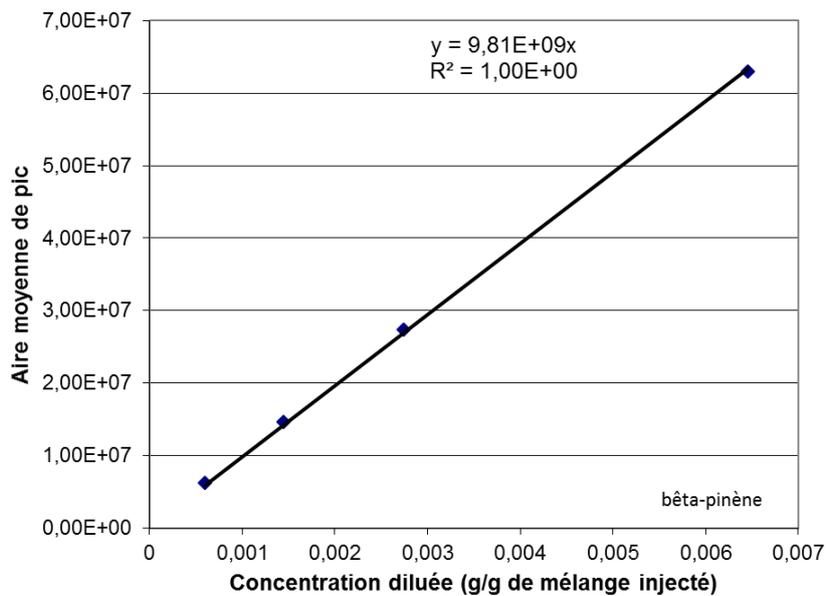


Figure C3 : Courbe d'étalonnage pour le bêta-pinène.

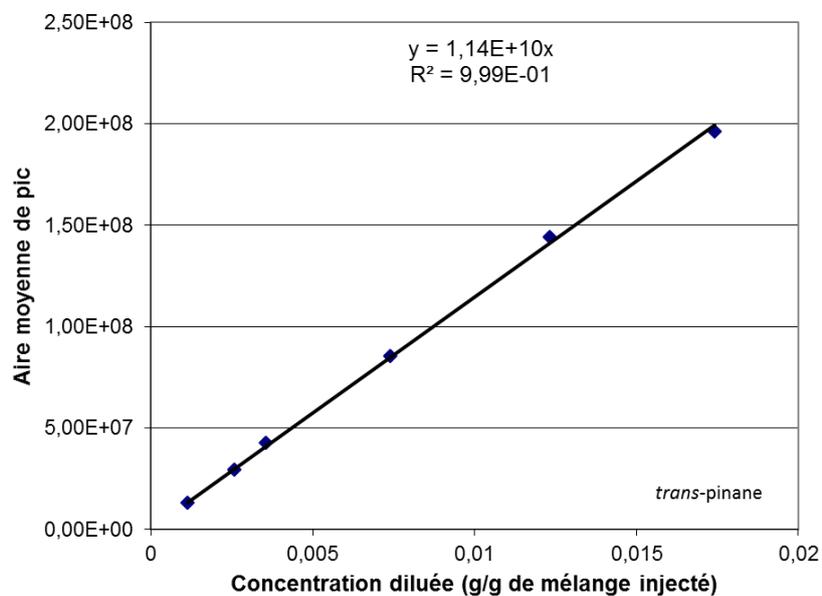


Figure C4 : Courbe d'étalonnage pour le *trans*-pinane.

Annexe D – Principe de la méthode « PLS » utilisée pour prédire le taux de conversion de l'alpha-pinène à partir des données spectrales en proche infrarouge

La méthode « PLS » (partial least square) ou régression des moindres carrés est la plus couramment appliquée pour l'analyse de données spectrales. La méthode développée est ici de type PLS1 simple.

A partir d'une matrice X constituée des valeurs d'absorbance aux différents nombres d'onde de la gamme spectrale sélectionnée et d'une valeur à prédire y, le calcul des composantes (ou variables latentes) de T se fait en prenant en compte la variable à prédire. Elle cherche à faire une double modélisation correspondant aux deux relations suivantes :

$$X = TP + R \tag{D.1}$$

$$y = Tq + g \tag{D.2}$$

R matrice des résidus associée à la prédiction de X

g vecteur des résidus associé à la prédiction de y.

La méthode PLS définit pas à pas des variables latentes t_i (procédure itérative) qui seront fortement liées à y.

La première variable latente est déterminée comme étant la combinaison linéaire des x_1 à x_m .

$$t_1 = \sum_{j=1}^m w_{1j} x_j = Xw_1 \tag{D.3}$$

où $w_1 = (w_{11}, \dots, w_{1m})$ est un vecteur normé : $\|w_1\| = 1$

Une covariance maximale entre y et t_1 est le critère d'optimisation pour déterminer w_1 et donc t_1 .

$$cov(y, t_1) = y^T t_1 = y^T Xw_1 \tag{D.4}$$

La valeur maximale est atteinte lorsque l'angle entre les vecteurs $y^T X$ et w_1 est nul (vecteurs colinéaires et de même sens), soit :

$$w_1 = \lambda y^T X \tag{D.5}$$

w_1 est normé, on a alors :

$$w_1 = \frac{y^T X}{\|y^T X\|} \tag{D.6}$$

Et plus précisément :

$$w_{1j} = \frac{\text{cov}(y, x_j)}{\sqrt{\sum_{j=1}^p \text{cov}^2(y, x_j)}} \quad (\text{D.7})$$

Le coefficient associé à x_j est proportionnel à la covariance entre y et X .

Avec cette première variable latente t_1 , on peut prédire y :

$$y = b_1 t_1 + e_1 \quad (\text{D.8})$$

La variable t_1 ne peut pas prendre en compte toute l'information de X pour prédire y , il est alors recommandé de déterminer la variable t_2 en recommençant les différentes étapes de calculs et en considérant la variable e_1 (non expliquée) à la place de la variable y et qui sera par construction non orthogonale (non corrélée) à t_1 .

Pour cela, une régression de chacune des variables x_1, x_2, \dots, x_m sur t_1 est effectuée :

$$x_j = a_j t_1 + f_j \quad (\text{D.9})$$

où a_j est le coefficient de régression linéaire simple de la variable x_j sur t_1 et f_j est le vecteur de résidus. L'information restante après extraction de la variable latente t_1 est contenue dans la matrice F dont les colonnes sont f_1, f_2, \dots, f_m .

$$y = b_1 t_1 + e_1 = b_1 t_1 + b_2 t_2 + e_2 \quad (\text{D.10})$$

b_2 est le coefficient de régression linéaire de e_1 sur t_2 .

Après chaque itération, on considère les résidus de la régression de y sur les variables latentes déjà déterminées aux étapes précédentes, et les résidus de la régression des variables x_1, x_2, \dots, x_m sur ces mêmes variables latentes sont utilisés comme variables prédictives. Ce processus est reconduit jusqu'à ce que la totalité des variables latentes soit extraite afin de déterminer le modèle de régression linéaire multiple.

L'intérêt de la méthode PLS est de s'arrêter à un nombre optimal de variables latentes par le biais d'une collection de données de validation constituée d'observations non utilisées dans l'étape d'étalonnage. Le modèle pourra ensuite être utilisé pour la prédiction de la variable à expliquer.

Annexe E – Calibration et validation du modèle développé pour la prédiction du taux de conversion de l'alpha-pinène à partir de données spectrales en proche infrarouge

Le modèle final développé utilise 60 échantillons en étalonnage et 28 en validation, dont les caractéristiques sont fournies dans le tableau E1. Parmi les données utilisées, 63 correspondent à des mesures réalisées à température ambiante sur des mélanges synthétiques de pinène et pinane (avec 21 compositions différentes mimant l'évolution du milieu réactionnel au cours de l'hydrogénation).

Tableau E1 : Analyses spectrales utilisées pour développer le modèle PLS et valeurs correspondantes (réelle / calculée) du taux de conversion

Index	Spectrum Title*	Usage	Actual	Calculated	Diff. x Path
1	m0-2	Calibration	0,00	1,07	1,07
2	m20_1mm_NS_3	Calibration	100,00	99,15	-0,85
3	m20_1mm_NS_2	Calibration	100,00	97,79	-2,21
4	m20_1mm_NS_1	Calibration	100,00	98,59	-1,41
5	m19_1mm_NS_3	Validation	94,34	94,09	-0,25
6	m19_1mm_NS_2	Validation	94,34	93,92	-0,42
7	m19_1mm_NS_1	Validation	94,34	91,86	-2,48
8	m18_1mm_NS_3	Calibration	89,98	88,10	-1,88
9	m18_1mm_NS_2	Calibration	89,98	90,31	0,33
10	m18_1mm_NS_1	Calibration	89,98	88,95	-1,03
11	m17_1mm_NS_3	Validation	84,70	83,75	-0,95
12	m17_1mm_NS_2	Validation	84,70	85,36	0,66
13	m17_1mm_NS_1	Validation	84,70	84,95	0,25
14	m16_1mm_NS_3	Calibration	80,00	79,08	-0,92
15	m16_1mm_NS_2	Calibration	80,00	81,51	1,51
16	m16_1mm_NS_1	Calibration	80,00	80,84	0,84
17	m15_1mm_NS_3	Validation	75,00	74,10	-0,90
18	m15_1mm_NS_2	Validation	75,00	75,91	0,91
19	m15_1mm_NS_1	Validation	75,00	74,50	-0,50
20	m14_1mm_NS_3	Calibration	69,97	70,29	0,32
21	m14_1mm_NS_2	Calibration	69,97	71,37	1,40
22	m14_1mm_NS_1	Calibration	69,97	70,06	0,09
23	m13_1mm_NS_3	Calibration	64,96	65,75	0,79
24	m13_1mm_NS_1	Calibration	64,96	65,08	0,12
25	m13_1mm_NS_2	Calibration	64,96	65,07	0,11
26	m12_1mm_NS_3	Validation	58,06	58,96	0,90
27	m12_1mm_NS_2	Validation	58,06	59,51	1,45
28	m12_1mm_NS_1	Validation	58,06	58,50	0,44
29	m11_1mm_NS_3	Calibration	54,97	56,23	1,26
30	m11_1mm_NS_2	Calibration	54,97	56,97	2,00
31	m11_1mm_NS_1	Calibration	54,97	55,44	0,47
32	m10_1mm_NS_3	Calibration	49,99	49,71	-0,28
33	m10_1mm_NS_2	Calibration	49,99	50,27	0,28
34	m10_1mm_NS_1	Calibration	49,99	50,48	0,49
35	m9_1mm_NS_3	Calibration	45,00	44,79	-0,21
36	m9_1mm_NS_2	Calibration	45,00	45,91	0,91
37	m9_1mm_NS_1	Calibration	45,00	44,83	-0,17
38	m8_1mm_NS_3	Validation	39,97	38,40	-1,57
39	m8_1mm_NS_2	Validation	39,97	39,04	-0,93
40	m8_1mm_NS_1	Validation	39,97	38,55	-1,42
41	m7_1mm_NS_3	Calibration	34,99	34,16	-0,83
42	m7_1mm_NS_2	Calibration	34,99	35,15	0,16

Réacteur-échangeur de type monolithe – stratégie de modélisation et description des phénomènes à l'échelle d'un canal catalytique unique

43	m7 1mm NS 1	Calibration	34,99	35,15	0,16
44	m6 1mm NS 3	Calibration	29,99	30,67	0,68
45	m6 1mm NS 2	Calibration	29,99	30,01	0,02
46	m6 1mm NS 1	Calibration	29,99	29,96	-0,03
47	m5 1mm NS 3	Validation	25,00	24,92	-0,08
48	m5 1mm NS 2	Validation	25,00	25,20	0,20
49	m5 1mm NS 1	Validation	25,00	24,75	-0,25
50	m4 1mm NS 3	Calibration	20,00	19,89	-0,11
51	m4 1mm NS 2	Calibration	20,00	19,95	-0,05
52	m4 1mm NS 1	Calibration	20,00	19,49	-0,51
53	m3 1mm NS 3	Calibration	15,01	15,29	0,28
54	m3 1mm NS 2	Calibration	15,01	15,29	0,28
55	m3 1mm NS 1	Calibration	15,01	14,80	-0,21
56	m0-1mm-NS 1	Calibration	0,00	1,08	1,08
57	m1 1mm NS 3	Validation	5,01	5,75	0,74
58	m1 1mm NS 2	Validation	5,01	5,69	0,68
59	m1 1mm NS 1	Validation	5,01	5,78	0,77
60	m2 1mm NS 3	Calibration	9,99	9,57	-0,42
61	m2 1mm NS 2	Calibration	9,99	9,45	-0,54
62	m2 1mm NS 1	Calibration	9,99	9,43	-0,56
63	m0 1mm NS 3	Calibration	0,00	0,99	0,99
66	hydrogenation 30-06-2016 12:07:13	Calibration	12,88	14,19	1,31
71	hydrogenation 30-06-2016 11:42:13	Calibration	9,00	7,96	-1,04
76	hydrogenation 30-06-2016 11:17:11	Calibration	6,00	4,80	-1,20
82	hydrogenation 30-06-2016 10:47:11	Calibration	6,10	4,66	-1,44
88	hydrogenation 30-06-2016 10:17:11	Validation	6,20	4,89	-1,31
94	hydrogenation 30-06-2016 09:47:07	Calibration	6,19	4,95	-1,23
99	hydrogenation 30-06-2016 09:22:05	Validation	5,89	5,08	-0,81
105	hydrogenation 30-06-2016 08:52:01	Calibration	6,72	6,07	-0,65
121	hydrogenation 19-07-2016 09:10:03	Validation	6,02	3,15	-2,87
124	hydrogenation 19-07-2016 09:25:02	Calibration	4,20	2,52	-1,68
127	hydrogenation 19-07-2016 09:40:02	Calibration	3,86	2,59	-1,27
130	hydrogenation 19-07-2016 09:55:02	Calibration	3,65	2,72	-0,93
133	hydrogenation 19-07-2016 10:10:02	Calibration	3,53	3,25	-0,28
136	hydrogenation 19-07-2016 10:25:02	Validation	3,54	3,03	-0,50
139	hydrogenation 19-07-2016 10:40:02	Validation	3,39	3,34	-0,05
146	hydrogenation 21-07-2016 07:50:19	Calibration	17,32	22,98	5,66
153	hydrogenation 21-07-2016 08:04:18	Validation	12,60	12,05	-0,55
161	hydrogenation 21-07-2016 08:20:18	Calibration	11,64	11,50	-0,14
168	hydrogenation 21-07-2016 08:34:17	Calibration	9,45	11,22	1,77
183	hydrogenation 21-07-2016 09:04:14	Validation	10,34	10,48	0,14
191	hydrogenation 21-07-2016 09:20:12	Calibration	10,29	9,82	-0,47
198	hydrogenation 21-07-2016 09:34:12	Calibration	10,03	9,56	-0,47
213	hydrogenation 21-07-2016 10:04:13	Calibration	9,43	9,04	-0,39
221	hydrogenation 21-07-2016 10:20:13	Calibration	9,13	9,78	0,65
231	hydrogenation 21-07-2016 10:40:11	Calibration	8,70	7,07	-1,63

* 1 mm correspond à la distance entre le miroir et la surface du liquide (le trajet optique est donc le double en transflexion)

La figure E1 compare les prédictions du modèle aux valeurs théoriques des mélanges synthétiques et valeurs obtenues par GC/FID sur les milieux réactionnels.

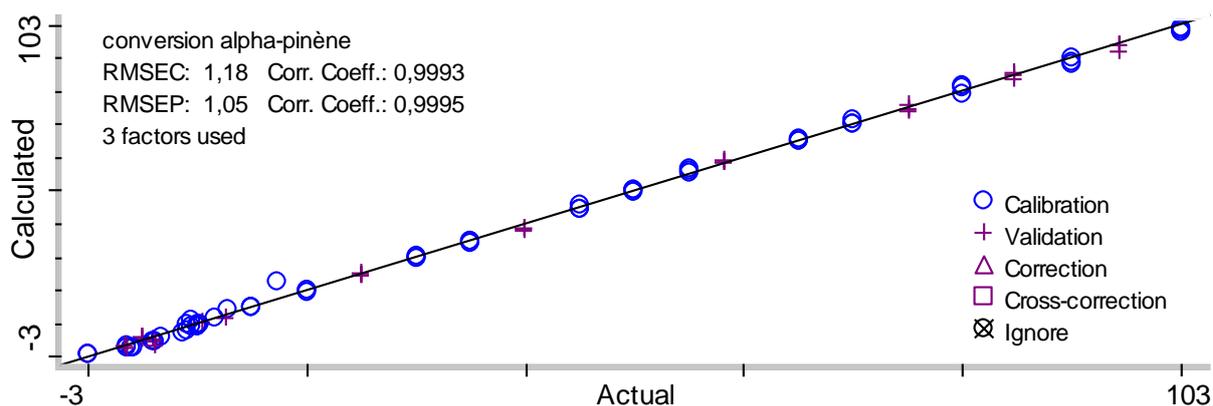


Figure E1 : Droite de régression représentant les taux de conversion prédits en fonction des valeurs théoriques (mélanges synthétiques de pinène et pinane ou « étalons ») ou obtenues par GC/FID (milieux réactionnels).

La figure E2 représente la projection selon les deux principales composantes des données obtenues à partir des mélanges synthétiques et des milieux réactionnels. Deux groupes peuvent être distingués indiquant que la spectroscopie proche infrarouge est sensible aux différences de compositions et de conditions de mesures entre les deux jeux de données.

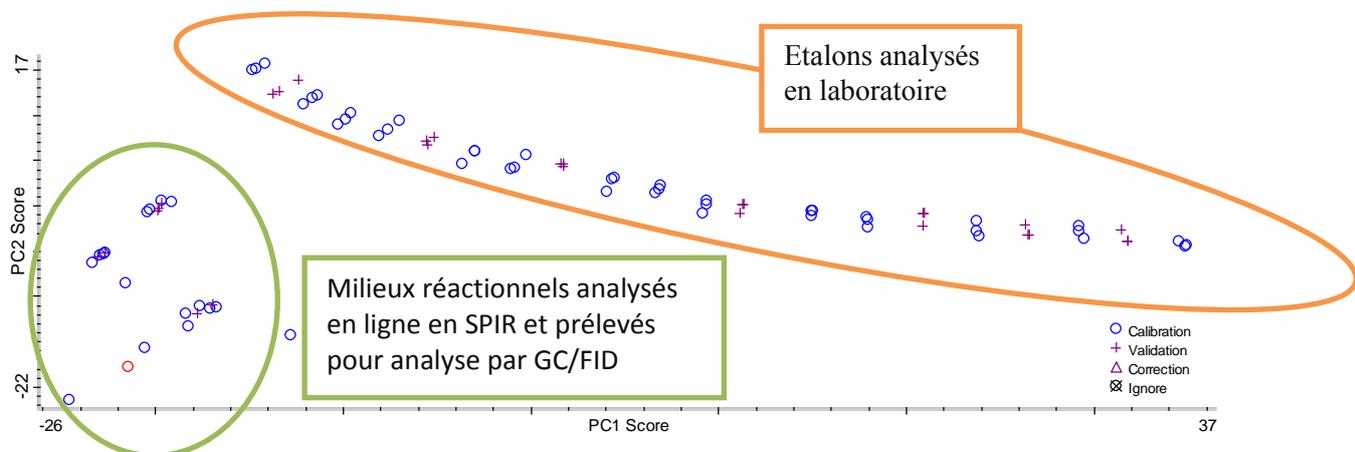


Figure E2 : Représentation des scores sur les deux principales composantes ou variables latentes.

L'utilisation d'une troisième composante permet de réunir les deux jeux de données.

Annexe F – Etude cinétique de l'hydrogénation de l'alpha-pinène sur Pd/Al₂O₃ et modèle de vitesse intrinsèque

F.1 Vérification du régime chimique

Avant de caractériser l'effet des paramètres opératoires (température, concentration de pinène et pression d'hydrogène) sur la cinétique de la réaction, des tests préliminaires ont été effectués pour s'assurer que les mesures étaient réalisées en régime chimique, c'est-à-dire en l'absence de résistances au transfert interne et externe de matière. On s'est placé ici à la condition la plus défavorable à l'obtention du régime chimique, à savoir 160°C, 30 bar de pression et du pinène pur, pour une vitesse d'agitation fixée à 1200 rpm.

La figure F1 montre l'évolution de la vitesse initiale de la réaction en fonction du diamètre moyen en volume des particules de catalyseur (après broyage et tamisage), indiquant que la cinétique n'est plus limitée par le transport interne lorsque ce diamètre est inférieur à 55 µm. On a par sécurité retenu le lot de particules correspondant à $d_{43} = 30 \mu\text{m}$ (particules tamisées en dessous de 50 µm).

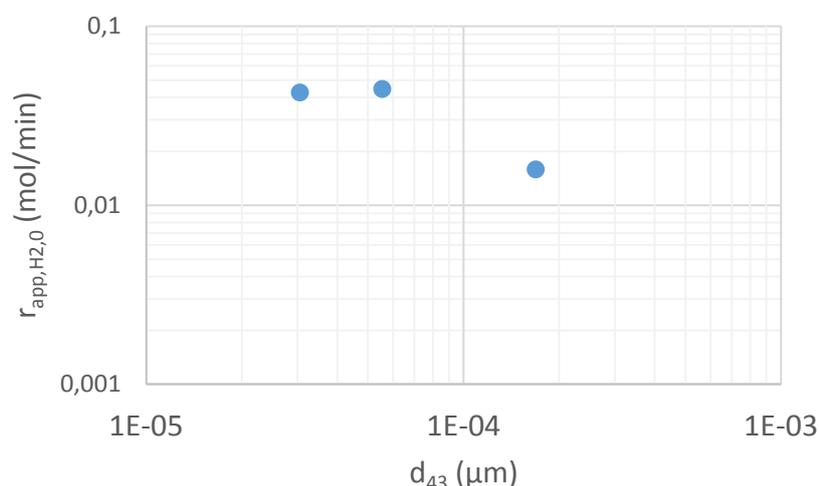


Figure F1 : Influence de la taille de catalyseur sur la vitesse initiale d'hydrogénation - $T = 160^\circ\text{C}$, $P_{H_2} = 30 \text{ bar}$, $c_{P,o} = 6 \text{ mol/L}$, $m_{cata} = 25 \text{ mg}$, $V_L = 50 \text{ mL}$, $\omega = 1200 \text{ rpm}$.

Pour évaluer la résistance éventuelle au transfert gaz-liquide, on a fait varier la masse de catalyseur dans la plage 5-50 mg et mesuré l'évolution de la vitesse initiale de réaction en fonction de la masse de catalyseur. Sur toute la gamme de masses étudiée, on obtient (Figure F2) une droite passant par l'origine, ce qui montre que la vitesse mesurée est bien proportionnelle à la quantité de catalyseur, et donc que le transfert gaz-liquide n'est pas limitant. Cette évaluation ayant été faite avec la granulométrie la plus grossière ($d_{43} = 170 \mu\text{m}$), on a par la suite retenu une masse de 25 mg pour l'étude paramétrique.

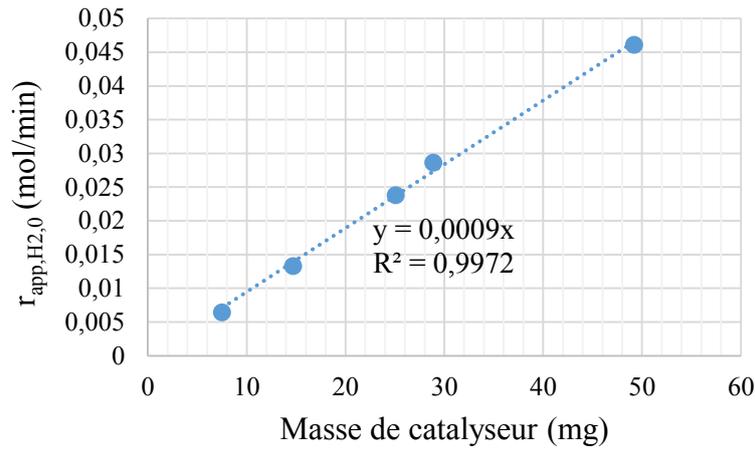


Figure F2 : Influence de la masse de catalyseur sur la vitesse initiale d'hydrogénation - $T = 160^\circ\text{C}$, $p_{H_2} = 30 \text{ bar}$, $c_{P,o} = 6 \text{ mol/L}$, $V_{liq} = 50 \text{ mL}$, $d_{43} = 169 \mu\text{m}$.

On a également évalué si dans les conditions retenues, les critères classiques assurant le régime chimique étaient vérifiés, à savoir :

$$\alpha_1 = \frac{R'_{app,H_2}}{c_{H_2}^* k_L a} < 0,1, \quad (\text{transfert gaz – liquide non limitant}) \quad (\text{F.1})$$

$$\alpha_2 = \frac{R'_{app,H_2} \rho_{cata} d_p}{6 k_{LS,H_2} w_s c_{H_2}^*} < 0,1, \quad (\text{transfert liquide – solide de l'hydrogène non limitant}) \quad (\text{F.2})$$

$$\phi'_s = \left(\frac{d_p}{6}\right)^2 \frac{R'_{app,H_2} \rho_{cata}}{D_{eff,H_2} C_{su,H_2} w_s} < 0,1, \quad (\text{F.3})$$

(faible module de Weisz, traduisant un transport interne de l'hydrogène non limitant)

avec R'_{app,H_2} la vitesse apparente de consommation de l'hydrogène, exprimée en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}_L$,

w_s la densité en catalyseur de la suspension, en $\text{kg}_{cata}.\text{m}^{-3}_L$

$k_L a$ le coefficient volumétrique de transfert gaz-liquide, en s^{-1}

k_{LS,H_2} le coefficient de transfert de matière liquide solide, en m.s^{-1} .

Dans les conditions opératoires choisies, c'est en effet plutôt l'hydrogène qui est le réactif limitant car

$$\gamma_{H_2,Pinène} = \frac{D_{eff,H_2} c_{H_2}^*}{D_{eff,P} c_{P,o}} < 1 \quad (\text{F.4})$$

Le coefficient $k_L a$ a été mesuré dans le réacteur d'étude par la même méthode d'absorption de gaz que celle qui a permis d'évaluer la solubilité de l'hydrogène dans le pinène (cf. § IV.1.2.2), mais en exploitant la dynamique de la chute de pression dans le ciel gazeux du réacteur, conduisant à une loi du type :

$$k_L a(T) = e^{3.0958 - \frac{1325}{T}} \quad (\text{F.5})$$

avec k_{LA} en s^{-1} (exprimé par unité de volume de liquide), et T en K.

Le coefficient k_{LS,H_2} a été estimé à partir de la corrélation: $Sh = 2 + 0,33(Ar.Sc)^{0,33}$ (avec Ar le nombre d'Archimède). Cette corrélation, établie pour le cas des lits catalytiques suspendus liquide-solide, sous-estime probablement la valeur de k_{LS,H_2} dans notre cas, donnant une valeur pessimiste de α_2 .

Pour calculer les diffusivités effectives, un facteur de tortuosité de 3 a été utilisé pour le catalyseur.

Le tableau F.1 montre les valeurs des paramètres ainsi obtenues. Compte-tenu des estimations faites sur les diffusivités et coefficients de transfert, on peut considérer que le régime chimique est atteint.

Tableau F1 : Valeurs des paramètres permettant de vérifier l'obtention du régime chimique.

critère	α_1	α_2	ϕ'_S	$\gamma_{H_2,Pinène}$
valeur	0,16	0,19	0,32	0,38

F.2 Effet des paramètres opératoires sur la vitesse de réaction

Par la suite, les paramètres opératoires ont été variés dans les gammes suivantes : $T = 100-160^\circ\text{C}$, $p_{H_2} = 10-30$ bar, $c_{p0} = 1,5-6$ mol/L (par dilution de l'alpha-pinène dans du pinane). Ces dernières ont été imposées par les contraintes technologiques du réacteur ($p_{\max,ballast} = 70$ bar) et/ou le système étudié ($T_{\text{eb, pinène}} = 156^\circ\text{C}$) et pour correspondre aux conditions d'étude du pilote continu.

18 expériences ont été réalisées au total, dont les conditions et vitesses initiales de réaction sont indiquées dans le tableau F.2.

La figure F3 montre à titre d'illustration l'effet de la température sur la vitesse de réaction, sous la forme d'une représentation d'Arrhenius, montrant une énergie d'activation « apparente » de 41 ± 3 kJ/mol.

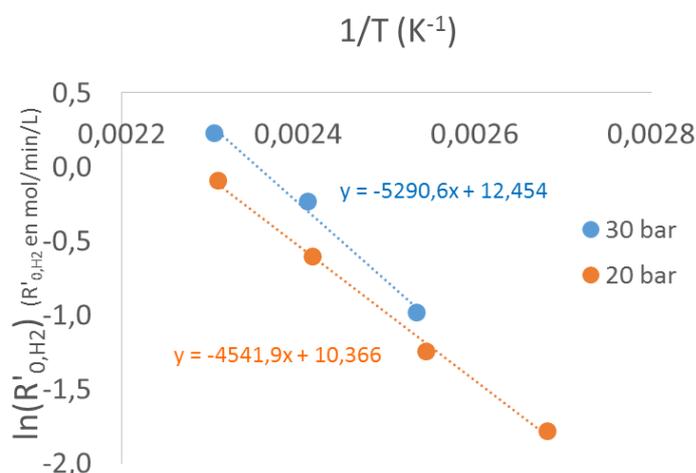


Figure F3 : Représentation d'Arrhenius des vitesses initiales mesurées en autoclave.

Les ordres apparents par rapport à la concentration (initiale) de pinène et à la pression d'hydrogène sont compris entre 0 et 1, plus élevés pour cette dernière, comme l'illustre la figure F4.

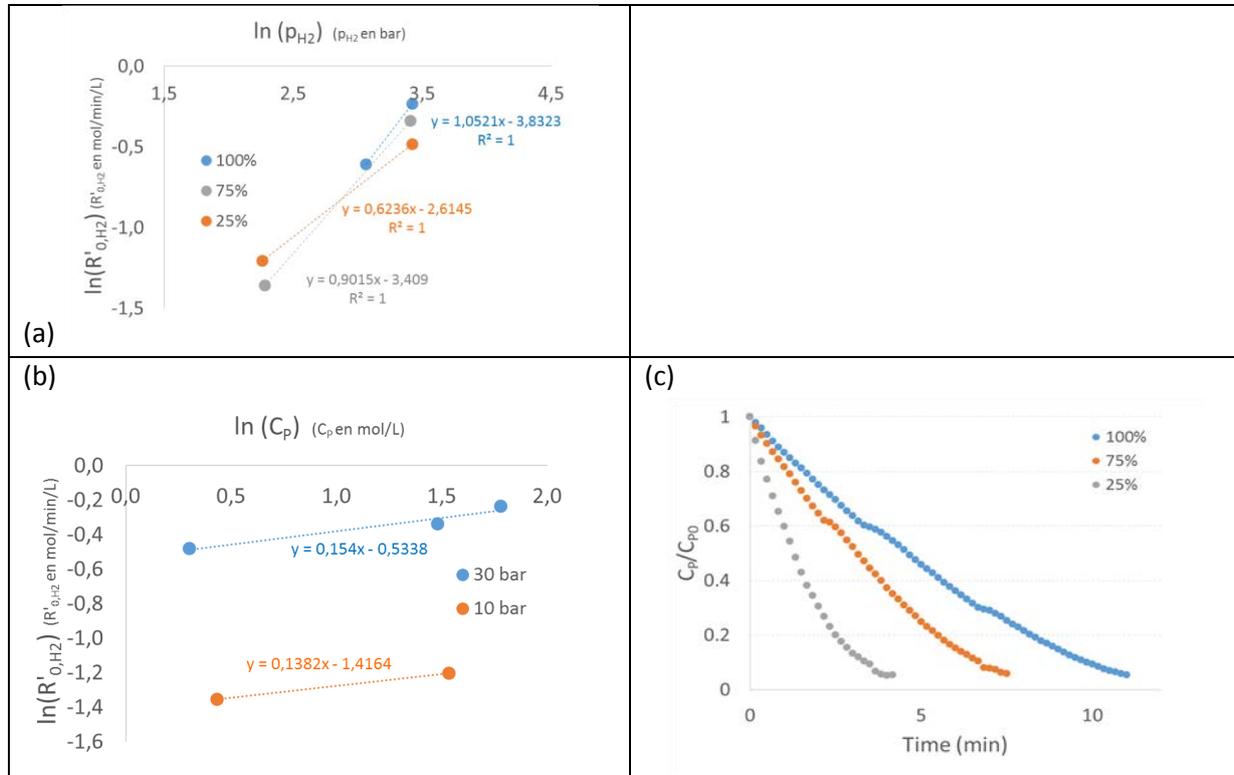


Figure F4 : Effets de la pression d'hydrogène (a) et de la concentration initiale de pinène (b et c) sur la vitesse de réaction : $T = 413$ K.

Tableau F2 : Conditions opératoires des essais et vitesses initiales d'hydrogénation correspondantes ($m_{cata} = 25$ mg, $V_L = 50$ mL)

Essai	T (K)	p_{H2} (bar)	% initial de pinène	$R_{m,H2,0}$ (mol/s/kg _{cata})
H1	373	20,3	100	5,6
H2	393	8,9	25	3,6
H3	393	9,5	100	3,4
H4	393	21,5	100	9,6
H5	395	30,2	100	12,5
H6	394	31,3	75	12,3
H7	394	31,7	25	6,2
H8	414	9,6	25	10,0
H9	414	9,7	75	8,6
H10	413	10,1	100	5,2
H11	414	21,4	100	18,1
H12	415	30,6	100	26,4
H13	414	30,2	75	23,8
H14	414	30,6	25	20,6
H15	434	11,7	25	12,0
H16	434	11,2	100	21,4
H17	433	20,9	100	30,3
H18	434	30,0	100	41,7

F.3 Modèle cinétique retenu

Différents modèles de type Langmuir-Hinshelwood ont été testés pour représenter cette base de données. On a d'abord utilisé les données du tableau F2 pour identifier les paramètres d'expressions analytiques traduisant la loi de vitesse initiale $R_{m,H2,0} = f(T, p_{H2}, c_{P0})$, puis les courbes d'évolution de la concentration de pinène au cours du temps obtenues à partir du suivi de la consommation d'hydrogène dans le ballast (et validées par l'analyse chromatographiques d'échantillons prélevés ponctuellement). Dans le dernier cas, le modèle d'optimisation a été couplé à une intégration du bilan différentiel sur le pinène. La sélection du modèle s'est basée sur son erreur d'estimation et la largeur des intervalles de confiance des paramètres associés.

A l'issue de cette étude, la loi de vitesse suivante a été retenue :

$$R_{m,H2} = \frac{kK_{H2-C}K_P C_{H2} C_P}{(1 + \sqrt{K_{H2-C}C_{H2}} + K_P C_P)^3} \quad (F.6)$$

où $R_{m,H2}$ désigne la vitesse globale d'hydrogénation exprimée en mol/s/kg_{cata}, C_{H2} et C_P les concentrations respectives de pinène et d'hydrogène (en mol/m³),

et avec

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (F.7)$$

$$K_i = K_{i0} \exp\left(\frac{-\Delta H_{ad,i}}{RT}\right) \quad (F.8)$$

Ici aucune distinction n'a donc été faite entre *cis*- et *trans*-pinane. Cette loi correspond à un modèle classique pour les réactions d'hydrogénation avec adsorption dissociative de l'hydrogène, et la réaction de surface comme étape déterminante.

Les paramètres de ce modèle et leur incertitude sont indiqués dans le tableau F3.

Tableau F3 : Paramètres du modèle de vitesse globale d'hydrogénation de l'alpha-pinène.

Paramètre	Unité	Valeur	RSD*
k	mol.s ⁻¹ .kg _{cata} ⁻¹	3,9×10 ¹⁰	18%
E_a	kJ.mol ⁻¹	54,4	1%
K_{P0}	m ³ .mol ⁻¹	3,5×10 ⁻⁶	37%
$\Delta H_{ad,P}$	kJ.mol ⁻¹	-12,5	10%
K_{H2-C}	m ³ .mol ⁻¹	2,4×10 ⁻⁷	12%
$\Delta H_{ad,H2}$	kJ.mol ⁻¹	-24,8	4%

*écart-type relatif

Ce modèle permet de représenter de façon satisfaisante les courbes expérimentales obtenues, avec un coefficient de détermination moyen R² égal à 0,94, en écartant deux essais.

La figure F5 montre des écarts très faibles dans le cas du pinène pur, mais plus élevés en partant de pinène dilué (dont la cinétique est sous-estimée par le modèle), peut-être dus à l'effet d'impuretés résiduelles dans la charge de pinane, malgré le traitement par distillation.

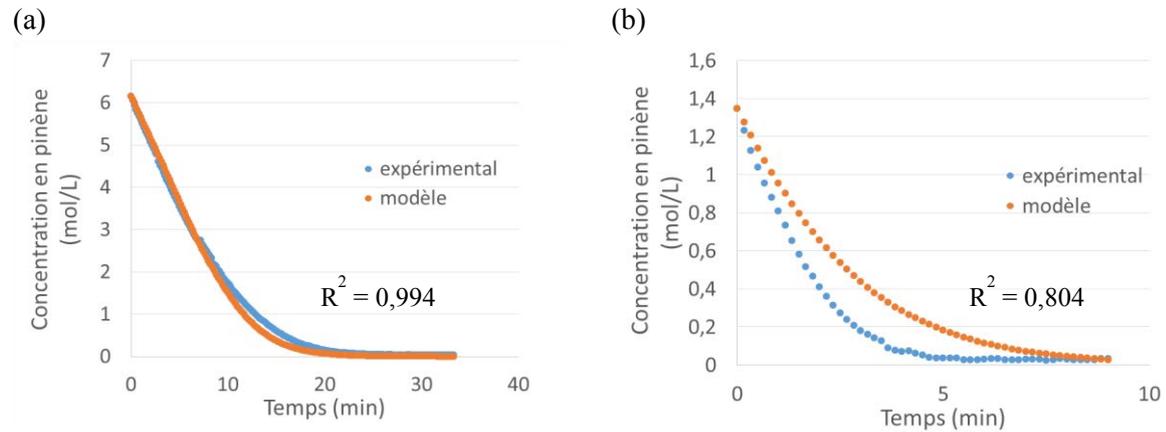


Figure F5 : Comparaison de la prédiction du modèle à la courbe d'évolution de concentration de pinène obtenue expérimentalement (à partir de la consommation d'hydrogène) : (a) cas du pinène pur ($T = 140^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 20 \text{ bar}$), (b) cas du pinène dilué dans le pinane ($T = 140^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 30 \text{ bar}$).

RÉFÉRENCES

- Abiev, R.S., 2013. Bubbles velocity, Taylor circulation rate and mass transfer model for slug flow in milli- and microchannels. *Chem. Eng. J., IMRET 12: Proceedings of the Twelfth International Conference on Microreaction Technology* 227, 66–79. doi:10.1016/j.cej.2012.10.009
- Abiev, R.S., 2008. Simulation of the slug flow of a gas-liquid system in capillaries. *Theor. Found. Chem. Eng.* 42, 105–117. doi:10.1134/S0040579508020012
- Akbar, M.K., Plummer, D.A., Ghiaasiaan, S.M., 2003. On gas-liquid two-phase flow regimes in microchannels. *Int. J. Multiph. Flow* 29, 855–865. doi:10.1016/S0301-9322(03)00043-0
- Albers, R.K.E., Houterman, M.J.J., Vergunst, T., Grolman, E., Moulijn, J.A., 1998. Novel monolithic stirred reactor. *AIChE J.* 44, 2459–2464. doi:10.1002/aic.690441113
- Al-Dahhan, M.H., Kemoun, A., Cartolano, A.R., 2006. Phase distribution in an upflow monolith reactor using computed tomography. *AIChE J.* 52, 745–753. doi:10.1002/aic.10665
- American Chemical Society, 1987. Key chemicals, toluene diisocyanate. *Chem. Eng. News* 65.
- Asadolahi, A.N., Gupta, R., Fletcher, D.F., Haynes, B.S., 2011. CFD approaches for the simulation of hydrodynamics and heat transfer in Taylor flow. *Chem. Eng. Sci.* 66, 5575–5584. doi:10.1016/j.ces.2011.07.047
- Asadolahi, A.N., Gupta, R., Leung, S.S.Y., Fletcher, D.F., Haynes, B.S., 2012. Validation of a CFD model of Taylor flow hydrodynamics and heat transfer. *Chem. Eng. Sci.* 69, 541–552. doi:10.1016/j.ces.2011.11.017
- Aussillous, P., Quéré, D., 2000. Quick deposition of a fluid on the wall of a tube. *Phys. Fluids* 12, 2367–2371. doi:10.1063/1.1289396
- Bauer, T., Roy, S., Lange, R., Al-Dahhan, M., 2005. Liquid saturation and gas-liquid distribution in multiphase monolithic reactors. *Chem. Eng. Sci.* 60, 3101–3106. doi:10.1016/j.ces.2004.12.041
- Behl, M., Roy, S., 2007. Experimental investigation of gas-liquid distribution in monolith reactors. *Chem. Eng. Sci., 8th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering* 62, 7463–7470. doi:10.1016/j.ces.2007.08.032
- Berčič, G., 2001. Influence of operating conditions on the observed reaction rate in the single channel monolith reactor. *Catal. Today* 69, 147–152. doi:10.1016/S0920-5861(01)00390-X
- Berčič, G., Pintar, A., 1997. The role of gas bubbles and liquid slug lengths on mass transport in the Taylor flow through capillaries. *Chem. Eng. Sci.* 52, 3709–3719. doi:10.1016/S0009-2509(97)00217-0
- Berglin, C.T., Herrmann, W., 1983. A method in the production of hydrogen peroxide. EP 102 934 A2.
- Boger, T., Heibel, A.K., Sorensen, C.M., 2004a. Monolithic Catalysts for the Chemical Industry. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 4602–4611. doi:10.1021/ie030730q
- Boger, T., Zieverink, M.M.P., Kreutzer, M.T., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., Addiego, W.P., 2004b. Monolithic Catalysts as an Alternative to Slurry Systems: Hydrogenation of Edible Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 2337–2344. doi:10.1021/ie030809v
- Bretherton, F.P., 1961. The motion of long bubbles in tubes. *J. Fluid Mech.* 10, 166–188. doi:10.1017/S0022112061000160
- Broekhuis, R.R., Machado, R.M., Nordquist, A.F., 2001. The ejector-driven monolith loop reactor — experiments and modeling. *Catal. Today* 69, 87–93. doi:10.1016/S0920-5861(01)00358-3
- Butler, C., Cid, E., Billet, A.-M., 2016. Modelling of mass transfer in Taylor flow: Investigation with the PLIF-I technique. *Chem. Eng. Res. Des., 10th European Congress of Chemical Engineering* 115, Part B, 292–302. doi:10.1016/j.cherd.2016.09.001
- Cherukumudi, A., Klaseboer, E., Khan, S.A., Manica, R., 2015. Prediction of the shape and pressure drop of Taylor bubbles in circular tubes. *Microfluid. Nanofluidics* 19, 1221–1233. doi:10.1007/s10404-015-1641-x

- Chisholm, D., 1967. A theoretical basis for the Lockhart-Martinelli correlation for two-phase flow. *Int. J. Heat Mass Transf.* 10, 1767–1778. doi:10.1016/0017-9310(67)90047-6
- Chugh, D., Roy, S., Shao, J., Al-Dahhan, M.H., 2017. Experimental investigation of gas-liquid flow in monolith channels using monofiber optical probes. *AIChE J.* 63, 327–336. doi:10.1002/aic.15586
- Clift, R., Grace, J.R., Weber, M.E., 1978. *Bubbles, Drops, and Particles*. Academic Press, New York.
- Coleman, J.W., Garimella, S., 1999. Characterization of two-phase flow patterns in small diameter round and rectangular tubes. *Int. J. Heat Mass Transf.* 42, 2869–2881. doi:10.1016/S0017-9310(98)00362-7
- Cybulski, A., Edvinsson, R., Irandoust, S., Andersson, B., 1993. Liquid-phase methanol synthesis: modelling of a monolithic reactor. *Chem. Eng. Sci.* 48, 3463–3478. doi:10.1016/0009-2509(93)85002-7
- Cybulski, A., Moulijn, J.A., 2006. *Structured Catalysts and Reactors*. CRC Press.
- Damianides, C., Westwater, J.W., 1988. Two phase flow patterns in a compact heat exchanger and in small tubes. *Proc. Second UK Natl. Conf. Heat Transf. II*, 1257–1268.
- Diaz, Mario, Vega, Aurelio, Coca, José. 1987. « Correlation for the Estimation of Gas-Liquid Diffusivity ». *Chemical Engineering Communications* 52 (4- 6): 271- 81.
- Dietrich, N., Loubière, K., Jimenez, M., Hébrard, G., Gourdon, C., 2013. A new direct technique for visualizing and measuring gas-liquid mass transfer around bubbles moving in a straight millimetric square channel. *Chem. Eng. Sci.*, 11th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering 100, 172–182. doi:10.1016/j.ces.2013.03.041
- Donaldson, A.A., Macchi, A., Kirpalani, D.M., 2011. Predicting inter-phase mass transfer for idealized Taylor flow: A comparison of numerical frameworks. *Chem. Eng. Sci.*, 10th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering 66, 3339–3349. doi:10.1016/j.ces.2011.01.046
- Donea, Jean, Antonio Huerta, J.-Ph. Ponthot, et A. Rodríguez-Ferran. 2004. « Arbitrary Lagrangian-Eulerian Methods ». In *Encyclopedia of Computational Mechanics*. John Wiley & Sons, Ltd. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0470091355.ecm009/abstract>.
- Dukler, A.E., Wicks, M., Cleveland, R.G., 1964. Frictional pressure drop in two-phase flow: A. A comparison of existing correlations for pressure loss and holdup. *AIChE J.* 10, 38–43. doi:10.1002/aic.690100117
- Edvinsson, R., 1994. *Monolith reactors in three-phase processes (Doctoral thesis)*. Chalmers University of Technology.
- Edvinsson, R.K., Cybulski, A., 1994. A comparative analysis of the trickle-bed and the monolithic reactor for three-phase hydrogenations. *Chem. Eng. Sci.* 49, 5653–5666. doi:10.1016/0009-2509(94)00370-X
- Edvinsson, R.K., Irandoust, S., 1996. Finite-element analysis of Taylor flow. *AIChE J.* 42, 1815–1823. doi:10.1002/aic.690420703
- Edvinsson Albers, R., Nyström, M., Siverström, M., Sellin, A., Dellve, A.-C., Andersson, U., Herrmann, W., Berglin, T., 2001. Development of a monolith-based process for H₂O₂ production: from idea to large-scale implementation. *Catal. Today* 69, 247–252. doi:10.1016/S0920-5861(01)00376-5
- Fairbrother, F., Stubbs, A.E., 1935. Studies in electro-endosmosis. Part VI. The “bubble-tube” method of measurement. *J. Chem. Soc.* 527–529. doi:10.1039/JR9350000527
- Fishwick, R.P., Natividad, R., Kulkarni, R., McGuire, P.A., Wood, J., Winterbottom, J.M., Stitt, E.H., 2007. Selective hydrogenation reactions: A comparative study of monolith CDC, stirred tank and trickle bed reactors. *Catal. Today*, Special Issue Dedicated to Mike Winterbottom 128, 108–114. doi:10.1016/j.cattod.2007.06.030
- Frietzsche, G., Krause, P., 1974. Device for the Purification of Waste Gases of Internal Combustion Engines. US3854888 (A).
- Fukagata, K., Kasagi, N., Ua-arayaporn, P., Himeno, T., 2007. Numerical simulation of gas-liquid two-phase flow and convective heat transfer in a micro tube. *Int. J. Heat Fluid Flow* 28, 72–82. doi:10.1016/j.ijheatfluidflow.2006.04.010
- Fukano, T., Kariyasaki, A., 1993. Characteristics of gas-liquid two-phase flow in a capillary tube. *Nucl. Eng. Des.* 141, 59–68. doi:10.1016/0029-5493(93)90092-N

- García-Bordejé, E., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., 2002. Preparation and characterisation of carbon-coated monoliths for catalyst supports. *Carbon* 40, 1079–1088. doi:10.1016/S0008-6223(01)00252-4
- Giavedoni, M.D., Saita, F.A., 1999. The rear meniscus of a long bubble steadily displacing a Newtonian liquid in a capillary tube. *Phys. Fluids 1994-Present* 11, 786–794. doi:10.1063/1.869951
- Giavedoni, M.D., Saita, F.A., 1997. The axisymmetric and plane cases of a gas phase steadily displacing a Newtonian liquid—A simultaneous solution of the governing equations. *Phys. Fluids 1994-Present* 9, 2420–2428. doi:10.1063/1.869360
- Gladden, L.F., Lim, M.H.M., Mantle, M.D., Sederman, A.J., Stitt, E.H., 2003. MRI visualisation of two-phase flow in structured supports and trickle-bed reactors. *Catal. Today* 79, 203–210. doi:10.1016/S0920-5861(03)00006-3
- Gottifreddi, J.C., Gonzo, E.E., Quiroga, O.D., 1981. Isothermal effectiveness factor—I: Analytical expression for single reaction with arbitrary kinetics. Slab geometry. *Chem. Eng. Sci.* 36, 705–711.
- Günther, A., Jensen, K.F., 2006. Multiphase microfluidics: from flow characteristics to chemical and materials synthesis. *Lab Chip* 6, 1487–1503. doi:10.1039/B609851G
- Guo, F., Chen, B., 2009. Numerical Study on Taylor Bubble Formation in a Micro-channel T-Junction Using VOF Method. *Microgravity Sci. Technol.* 21, 51–58. doi:10.1007/s12217-009-9146-4
- Gupta, R., Fletcher, D., Haynes, B., 2010. Taylor Flow in Microchannels: A Review of Experimental and Computational Work. *J. Comput. Multiph. Flows* 2, 1–32. doi:10.1260/1757-482X.2.1.1
- Gupta, R., Fletcher, D.F., Haynes, B.S., 2010. CFD modelling of flow and heat transfer in the Taylor flow regime. *Chem. Eng. Sci.* 65, 2094–2107. doi:10.1016/j.ces.2009.12.008
- Gupta, R., Fletcher, D.F., Haynes, B.S., 2009. On the CFD modelling of Taylor flow in microchannels. *Chem. Eng. Sci.* 64, 2941–2950. doi:10.1016/j.ces.2009.03.018
- Haakana, T., Kolehmainen, E., Turunen, I., Mikkola, J.-P., Salmi, T., 2004. The development of monolith reactors: general strategy with a case study. *Chem. Eng. Sci.* 59, 5629–5635. doi:10.1016/j.ces.2004.07.112
- Haase, S., 2013. Minichannel Flow Reactors for Gas–Liquid–Solid Reactions. TU Dresden.
- Haase, S., Bauer, T., 2011. New method for simultaneous measurement of hydrodynamics and reaction rates in a mini-channel with Taylor flow. *Chem. Eng. J., XIX 4 International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-19)* 176–177, 65–74. doi:10.1016/j.cej.2011.01.104
- Haase, S., Murzin, D.Y., Salmi, T., 2016. Review on hydrodynamics and mass transfer in minichannel wall reactors with gas–liquid Taylor flow. *Chem. Eng. Res. Des.* 113, 304–329. doi:10.1016/j.cherd.2016.06.017
- Haase, S., Weiss, M., Langsch, R., Bauer, T., Lange, R., 2013. Hydrodynamics and mass transfer in three-phase composite minichannel fixed-bed reactors. *Chem. Eng. Sci.* 94, 224–236. doi:10.1016/j.ces.2013.01.050
- Halpern, D., Gaver, D.P., 1994. Boundary Element Analysis of the Time-Dependent Motion of a Semi-infinite Bubble in a Channel. *J. Comput. Phys.* 115, 366–375. doi:10.1006/jcph.1994.1202
- Han, Y., Shikazono, N., 2009. Measurement of the liquid film thickness in micro tube slug flow. *Int. J. Heat Fluid Flow, The 3rd International Conference on Heat Transfer and Fluid Flow in Microscale* The 3rd International Conference on Heat Transfer and Fluid Flow in Microscale 30, 842–853. doi:10.1016/j.ijheatfluidflow.2009.02.019
- Hatziantoniou, V., Andersson, B., Schoon, N.H., 1986. Mass transfer and selectivity in liquid-phase hydrogenation of nitro compounds in a monolithic catalyst reactor with segmented gas-liquid flow. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 25, 964–970. doi:10.1021/i200035a021
- Hatziantoniou, V., Andersson, B., 1982. Solid-liquid mass-transfer in segmented gas-liquid flow through a capillary. *Ing Eng. Cem. Fundam.* 21 (4), 451–456
- Hazel, A.L., Heil, M., 2002. The steady propagation of a semi-infinite bubble into a tube of elliptical or rectangular cross-section. *J. Fluid Mech.* 470, 91–114. doi:10.1017/S0022112002001830

- Heck, R.M., Gulati, S., Farrauto, R.J., 2001. The application of monoliths for gas phase catalytic reactions. Chem. Eng. J., FRONTIERS IN CHEMICAL REACTION ENGINEERING 82, 149–156. doi:10.1016/S1385-8947(00)00365-X
- Heibel, A., Liu, W., Morse, M., 2003a. Structured catalysts and processes for gas/liquid reactors. US20030052043 A1.
- Heibel, A.K., Vergeldt, F.J., van As, H., Kapteijn, F., Moulijn, J., Boger, T., 2003b. Gas and liquid distribution in the monolith film flow reactor. AIChE J. 49, 3007–3017. doi:10.1002/aic.690491203
- Heil, M., 2001. Finite Reynolds number effects in the Bretherton problem. Phys. Fluids 1994-Present 13, 2517–2521. doi:10.1063/1.1389861
- Heiszwolf, J.J., B. Engelvaart, L., G. van den Eijnden, M., T. Kreutzer, M., Kapteijn, F., 2001a. Hydrodynamic aspects of the monolith loop reactor. Chem. Eng. Sci. 56, 805–812. doi:10.1016/S0009-2509(00)00292-X
- Heiszwolf, J.J., Kreutzer, M.T., van den Eijnden, M.G., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., 2001b. Gas–liquid mass transfer of aqueous Taylor flow in monoliths. Catal. Today 69, 51–55. doi:10.1016/S0920-5861(01)00354-6
- Hilsenrath, Joseph. 1960. *Tables of Thermodynamic and Transport Properties of Air, Argon, Carbon Dioxide, Carbon Monoxide, Hydrogen, Nitrogen, Oxygen, and Steam*. Oxford, New York: Pergamon Press
- Hirabayashi, T., 2004. Hydrocarbon fuel reformer. US6692707 (B1).
- Horvath, C., Solomon, B.A., Engasser, J.-M., 1973. Measurement of Radial Transport in Slug Flow Using Enzyme Tubes. Ind. Eng. Chem. Fundam. 12, 431–439. doi:10.1021/i160048a006
- Iaquaniello, G., 2006. Apparatus and process for the production of hydrogen and synthesis gas from liquid hydrocarbons. EP1645540 (A1).
- Iliuta, I., Iliuta, M.C., 2012. Sulfur removal in monolithic three-phase reactors: Model and simulation. Sep. Purif. Technol., Papers presented at European Conference on Fluid-Particle Separation (FPS 2010), 92, 64–76. doi:10.1016/j.seppur.2012.03.008
- Il'ina, I. I., I. L. Simakova, et V. A. Semikolenov. 2002. « Kinetics of the Hydrogenation of α -Pinene to Cis- and Trans-Pinanes on Pd/C ». *Kinetics and Catalysis* 43 (5): 645- 51. doi:10.1023/A:1020639610161.
- Irandoost, S., Andersson, B., 1989a. Liquid film in Taylor flow through a capillary. Ind. Eng. Chem. Res. 28, 1684–1688. doi:10.1021/ie00095a018
- Irandoost, S., Andersson, B., 1989b. Simulation of flow and mass transfer in Taylor flow through a capillary. Comput. Chem. Eng., XIX Congress: The Use of Computers in Chemical Engineering 13, 519–526. doi:10.1016/0098-1354(89)85034-3
- Irandoost, S., Andersson, B., 1988. Mass transfer and liquid-phase reactions in a segmented two-phase flow monolithic catalyst reactor. Chem. Eng. Sci. 43, 1983–1988. doi:10.1016/0009-2509(88)87072-6
- Irandoost, S., Andersson, B., Bengtsson, E., Siverstroem, M., 1989. Scaling up of a monolithic catalyst reactor with two-phase flow. Ind. Eng. Chem. Res. 28, 1489–1493. doi:10.1021/ie00094a009
- Irandoost, S., Cybulski, A., Moulijn, J.A., 1998. The use of monolithic catalysts for three-phase reactions, in: Structured Catalysts and Reactors. A. Cybulski & J. A. Moulijn, New York, p. 239.
- Irandoost, S., Ertlé, S., Andersson, B., 1992. Gas-liquid mass transfer in Taylor flow through a capillary. Can. J. Chem. Eng. 70, 115–119. doi:10.1002/cjce.5450700116
- Kapteijn, F., Nijhuis, T., Heiszwolf, J., Moulijn, J., 2001. New non-traditional multiphase catalytic reactors based on monolithic structures. Catal. Today 66, 133–144. doi:10.1016/S0920-5861(00)00614-3
- Kariyasaki, A., Fukano, T., Ousaka, A., Kagawa, M., 1992. Isothermal Air-Water Two-Phase Up-and Downward flows in a Vertical Capillary Tube : 1st Report, Flow Pattern and Void Fraction. Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. Ser. B 58, 2684–2690.
- Kawahara, A., Chung, P.M.-Y., Kawaji, M., 2002. Investigation of two-phase flow pattern, void fraction and pressure drop in a microchannel. Int. J. Multiph. Flow 28, 1411–1435. doi:10.1016/S0301-9322(02)00037-X

- Klaseboer, E., Gupta, R., Manica, R., 2014. An extended Bretherton model for long Taylor bubbles at moderate capillary numbers. *Phys. Fluids 1994-Present* 26, 32107. doi:10.1063/1.4868257
- Kreutzer, M.T., Du, P., Heiszwolf, J.J., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., 2001. Mass transfer characteristics of three-phase monolith reactors. *Chem. Eng. Sci.* 56, 6015–6023. doi:10.1016/S0009-2509(01)00271-8
- Kreutzer, M.T., 2003. Hydrodynamics of Taylor flow in capillaries and monolith reactors. Technische Universiteit Delft, The Netherlands.
- Kreutzer, M.T., Bakker, J.J.W., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., Verheijen, P.J.T., 2005a. Scaling-up Multiphase Monolith Reactors: Linking Residence Time Distribution and Feed Maldistribution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 4898–4913. doi:10.1021/ie0492350
- Kreutzer, M.T., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., Heiszwolf, J.J., 2005b. Multiphase monolith reactors: Chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels. *Chem. Eng. Sci.* 60, 5895–5916. doi:10.1016/j.ces.2005.03.022
- Kreutzer, M.T., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., Kleijn, C.R., Heiszwolf, J.J., 2005c. Inertial and interfacial effects on pressure drop of Taylor flow in capillaries. *AIChE J.* 51, 2428–2440. doi:10.1002/aic.10495
- Krishna, R., Sie, S.T., 1994. Strategies for multiphase reactor selection. *Chem. Eng. Sci.* 49, 4029–4065. doi:10.1016/S0009-2509(05)80005-3
- Kuhn, S., Jensen, K.F., 2012. A pH-Sensitive Laser-Induced Fluorescence Technique To Monitor Mass Transfer in Multiphase Flows in Microfluidic Devices. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 8999–9006. doi:10.1021/ie300978n
- Kulkarni, R., Natividad, R., Wood, J., Stitt, E.H., Winterbottom, J.M., 2005. A comparative study of residence time distribution and selectivity in a monolith CDC reactor and a trickle bed reactor. *Catal. Today* 105, 455–463. doi:10.1016/j.cattod.2005.06.024
- Lakehal, D., Larrignon, G., Narayanan, C., 2008. Computational heat transfer and two-phase flow topology in miniature tubes. *Microfluid. Nanofluidics* 4, 261–271. doi:10.1007/s10404-007-0176-1
- Liu, D., Wang, S., 2011. Gas–Liquid Mass Transfer in Taylor Flow through Circular Capillaries. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 2323–2330. doi:10.1021/ie902055p
- Liu, D., Zhang, J., Li, D., Kong, Q., Zhang, T., Wang, S., 2009. Hydrogenation of 2-ethylanthraquinone under Taylor flow in single square channel monolith reactors. *AIChE J.* 55, 726–736. doi:10.1002/aic.11696
- Liu, W., Roy, S., 2004. Effect of channel shape on gas/liquid catalytic reaction performance in structured catalyst/reactor. *Chem. Eng. Sci., ISCRE18* 59, 4927–4939. doi:10.1016/j.ces.2004.09.031
- Liu, W., Sorensen, J., 2002. Hydrotreating Process and Catalyst. WO02079346 (A2).
- Lockhart, R.W., Martinelli, R.C., 1949. Proposed correlation of data for isothermal two-phase, two-component flow in pipes. *Chem. Eng. Prog.* 45, 39–48.
- Lopes, J.P., Rodrigues, A.E., 2016. Monolith reactors, in: *Multiphase Catalytic Reactors: Theory, Design, Manufacturing, and Applications*. John Wiley & Sons Inc, Hoboken, New Jersey, p. 400.
- Machado, R., Broekhuis, R.R., 2002. Retrofit reactor including gas/liquid ejector and monolith catalyst. US20020197194 A1.
- Machado, R.M., Parrillo, D.J., Boehme, R.P., Broekhuis, R.R., 1999. Use of a monolith catalyst for the hydrogenation of dinitrotoluene to toluenediamine. 6005143.
- Machida, M., Yamada, T., Hijikata, T., Ichikawa, Y., 1999. Ceramic honeycomb catalytic converter. US5866079 (A).
- Manfe, M.M., Kulkarni, A.D., Kulkarni, K.S., 2011. INDUSTRIAL APPLICATION OF MONOLITH CATALYSTS/REACTORS. *Int. J. Adv. Eng. Reseach Stud.* 1, 1–3.
- Mantle, M.D., Sederman, A.J., Gladden, L.F., Raymahasay, S., Winterbottom, J.M., Stitt, E.H., 2002. Dynamic MRI visualization of two-phase flow in a ceramic monolith. *AIChE J.* 48, 909–912. doi:10.1002/aic.690480425
- Mart, C., Wittenbrink, R., Clark, J., Feeley, J., 2010. Slurry Hydrocarbon Synthesis with Isomerization Zone in External Lift Reactor Loop. EP1444178 (B1) Abstract of corresponding document: US2003088138 (A1).

- Martinez, M.J., Udell, K.S., 1990. Axisymmetric creeping motion of drops through circular tubes. *J. Fluid Mech.* 210, 565–591. doi:10.1017/S0022112090001409
- Mazzarino, I., Baldi, G., 1987. Liquid phase hydrogenation on a monolith catalyst, in: *Recent Trends in Chemical Reaction Engineering*. B. Kulkarni, R. Mashelkar, & M. Sharma, New Dehli, p. p.181.
- McAdams, W.H., 1954. *Heat transmission*. McGraw-Hill.
- Mehdi, S., Billet, A.-M., Chughtai, I.R., Inayat, M.H., 2013. Overall gas–liquid mass transfer from Taylor bubbles flowing upwards in a circular capillary. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 8, 931–939. doi:10.1002/apj.1738
- Mewes, D., Loser, T., Millies, M., 1999. Modelling of two-phase flow in packings and monoliths. *Chem. Eng. Sci.* 54, 4729–4747. doi:10.1016/S0009-2509(99)00190-6
- Mishima, K., Hibiki, T., 1996. Some characteristics of air-water two-phase flow in small diameter vertical tubes. *Int. J. Multiph. Flow* 22, 703–712. doi:10.1016/0301-9322(96)00010-9
- Mishima, K., Ishii, M., 1984. Flow regime transition criteria for upward two-phase flow in vertical tubes. *Int. J. Heat Mass Transf.* 27, 723–737. doi:10.1016/0017-9310(84)90142-X
- Mogalicherla, A.K., Kunzru, D., 2010. Effect of Gas and Liquid Superficial Velocities on the Performance of Monolithic Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 1631–1641. doi:10.1021/ie901442d
- Natividad, R., Cruz-Olivares, J., Fishwick, R.P., Wood, J., Winterbottom, J.M., 2007. Scaling-out selective hydrogenation reactions: From single capillary reactor to monolith. *Fuel, Special Issue: Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering 2006* 86, 1304–1312. doi:10.1016/j.fuel.2006.12.005
- Natividad, R., Kulkarni, R., Nuithitikul, K., Raymahasay, S., Wood, J., Winterbottom, J.M., 2004. Analysis of the performance of single capillary and multiple capillary (monolith) reactors for the multiphase Pd-catalyzed hydrogenation of 2-Butyne-1,4-Diol. *Chem. Eng. Sci., ISCRE18* 59, 5431–5438. doi:10.1016/j.ces.2004.09.011
- Nijhuis, T., Kreutzer, M., Romijn, A.C., Kapteijn, F., Moulijn, J., 2001a. Monolithic catalysts as efficient three-phase reactors. *Chem. Eng. Sci.* 56, 823–829. doi:10.1016/S0009-2509(00)00294-3
- Nijhuis, T., Kreutzer, M., Romijn, A.C., Kapteijn, F., Moulijn, J., 2001b. Monolithic catalysts as more efficient three-phase reactors. *Catal. Today* 66, 157–165. doi:10.1016/S0920-5861(00)00621-0
- Niño, V.G., Jassim, E.W., Hrnjak, P.S., Newell, T.A., 2006. Flow-Regime-Based Model for Pressure Drop Predictions in Microchannels. *HVACR Res.* 12, 17–34. doi:10.1080/10789669.2006.10391165
- Pan, Z., Zhang, X., Xie, Y., Cai, W., 2014. Instantaneous Mass Transfer under Gas-Liquid Taylor Flow in Circular Capillaries. *Chem. Eng. Technol.* 37, 495–504. doi:10.1002/ceat.201300354
- Qian, D., Lawal, A., 2006. Numerical study on gas and liquid slugs for Taylor flow in a T-junction microchannel. *Chem. Eng. Sci.* 61, 7609–7625. doi:10.1016/j.ces.2006.08.073
- Rappoport, Zvi, et Joel F Liebman. 2005. *The Chemistry of Cyclobutanes*. Chichester, England; Hoboken, NJ: Wiley. http://www.123library.org/book_details/?id=13480.
- Ratulowski, J., Chang, H.-C., 1990. Marangoni effects of trace impurities on the motion of long gas bubbles in capillaries. *J. Fluid Mech.* 210, 303–328. doi:10.1017/S0022112090001306
- Reid, Robert C., J. M. Prausnitz, et Bruce E. Poling. 1987. *The Properties of Gases and Liquids*. 4th ed. New York: McGraw-Hill.
- Reinelt, D.A., 1987. The rate at which a long bubble rises in a vertical tube. *J. Fluid Mech.* 175, 557–565. doi:10.1017/S0022112087000521
- Rivas da Silva, Ana Cristina, Paula Monteiro Lopes, Mariana Maria Barros de Azevedo, Danielle Cristina Machado Costa, Celuta Sales Alviano, et Daniela Sales Alviano. 2012. « Biological Activities of α -Pinene and β -Pinene Enantiomers ». *Molecules* 17 (6): 6305– 16. doi:10.3390/molecules17066305.
- Rocha, M.S., Simões-Moreira, J.R., 2008. Void Fraction Measurement and Signal Analysis from Multiple-Electrode Impedance Sensors. *Heat Transf. Eng.* 29, 924–935. doi:10.1080/01457630802186015

- Roizard, Christine, Gabriel Wild, et Jean-Claude Charpentier. 1997. « Absorption avec réaction chimique ». *Techniques de l'ingénieur* J1079
- Roustan, M., 2003. Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux. Tec & Doc Lavoisier, Paris; Londres; New York.
- Roy, S., Al-Dahhan, M., 2005. Flow distribution characteristics of a gas-liquid monolith reactor. Catal. Today, 2nd International Conference on Structured Catalysts and Reactors ICOSCAR-2 2nd International Conference on Structured Catalysts and Reactors ICOSCAR-2 2nd International Conference on Structured Catalysts and Reactors ICOSCAR-2 105, 396–400. doi:10.1016/j.cattod.2005.06.062
- Roy, S., Bauer, T., Al-Dahhan, M., Lehner, P., Turek, T., 2004b. Monoliths as multiphase reactors: A review. *AIChE J.* 50, 2918–2938. doi:10.1002/aic.10268
- Roy, S., K. Heibel, A., Liu, W., Boger, T., 2004a. Design of monolithic catalysts for multiphase reactions. *Chem. Eng. Sci.* 59, 957–966. doi:10.1016/j.ces.2003.12.001
- Satterfield, C.N., Özel, F., 1977. Some Characteristics of Two-Phase Flow in Monolithic Catalyst Structures. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 16, 61–67. doi:10.1021/i160061a014
- Schäfer, T., Meitzner, C., Lange, R., Hampel, U., 2016. A study of two-phase flow in monoliths using ultrafast single-slice X-ray computed tomography. *Int. J. Multiph. Flow* 86, 56–66. doi:10.1016/j.ijmultiphaseflow.2016.07.008
- Schubert, M., Kost, S., Lange, R., Salmi, T., Haase, S., Hampel, U., 2016. Maldistribution susceptibility of monolith reactors: Case study of glucose hydrogenation performance. *AIChE J.* 62, 4346–4364. doi:10.1002/aic.15334
- Sederman, A.J., Heras, J.J., Mantle, M.D., Gladden, L.F., 2007. MRI strategies for characterising two-phase flow in parallel channel ceramic monoliths. *Catal. Today, Special Issue Dedicated to Mike Winterbottom* 128, 3–12. doi:10.1016/j.cattod.2007.04.012
- Semikolenov, V. A., I. I. Ilyna, et I. L. Simakova. 2001. « Linalool synthesis from α -pinene: kinetic peculiarities of catalytic steps ». *Applied Catalysis A: General* 211 (1): 91- 107. doi:10.1016/S0926-860X(00)00841-3.
- Simakova, Irina L., Yulia Solkina, Irina Deliy, Johan Wärnå, et Dmitry Yu. Murzin. 2009. « Modeling of kinetics and stereoselectivity in liquid-phase α -pinene hydrogenation over Pd/C ». *Applied Catalysis A: General* 356 (2): 216- 24. doi:10.1016/j.apcata.2009.01.006.
- Shao, N., Gavriilidis, A., Angeli, P., 2010. Mass transfer during Taylor flow in microchannels with and without chemical reaction. *Chem. Eng. J.*, 10th International Conference on Microreaction Technology 160, 873–881. doi:10.1016/j.cej.2010.02.049
- Shao, N., Gavriilidis, A., Angeli, P., 2009. Flow regimes for adiabatic gas-liquid flow in microchannels. *Chem. Eng. Sci.* 64, 2749–2761. doi:10.1016/j.ces.2009.01.067
- Shao, N., Salman, W., Gavriilidis, A., Angeli, P., 2008. CFD simulations of the effect of inlet conditions on Taylor flow formation. *Int. J. Heat Fluid Flow* 29, 1603–1611. doi:10.1016/j.ijheatfluidflow.2008.06.010
- Smits, H.A., Stankiewicz, A., Glasz, W.C., Fogl, T.H.A., Moulijn, J.A., 1996. Selective three-phase hydrogenation of unsaturated hydrocarbons in a monolithic reactor. *Chem. Eng. Sci.* 51, 3019–3025. doi:10.1016/0009-2509(96)00191-1
- Sobieszuk, P., Aubin, J., Pohorecki, R., 2012. Hydrodynamics and Mass Transfer in Gas-Liquid Flows in Microreactors. *Chem. Eng. Technol.* 35, 1346–1358. doi:10.1002/ceat.201100643
- Sobieszuk, P., Pohorecki, R., Cygański, P., Grzelka, J., 2011. Determination of the interfacial area and mass transfer coefficients in the Taylor gas-liquid flow in a microchannel. *Chem. Eng. Sci.* 66, 6048–6056. doi:10.1016/j.ces.2011.08.029
- Sugawara, S., Katsuka, K., Ishihara, I., Muto, T., 1967. Consideration on the pressure loss of two-phase flow in small-diameter tubes. Presented at the Proc. 4th National Heat Transfer Symp. of Japan, pp. 169–172.
- Taha, T., Cui, Z.F., 2006a. CFD modelling of slug flow inside square capillaries. *Chem. Eng. Sci.* 61, 665–675. doi:10.1016/j.ces.2005.07.023
- Taha, T., Cui, Z.F., 2006b. CFD modelling of slug flow in vertical tubes. *Chem. Eng. Sci.* 61, 676–687. doi:10.1016/j.ces.2005.07.022

- Taha, T., Cui, Z.F., 2004. Hydrodynamics of slug flow inside capillaries. *Chem. Eng. Sci.* 59, 1181–1190. doi:10.1016/j.ces.2003.10.025
- Tan, J., Lu, Y.C., Xu, J.H., Luo, G.S., 2012. Mass transfer performance of gas–liquid segmented flow in microchannels. *Chem. Eng. J.* 181–182, 229–235. doi:10.1016/j.cej.2011.11.067
- Taylor, G.I., 1961. Deposition of a viscous fluid on the wall of a tube. *J. Fluid Mech.* 10, 161–165. doi:10.1017/S0022112061000159
- Thulasidas, T.C., Abraham, M.A., Cerro, R.L., 1997. Flow patterns in liquid slugs during bubble-train flow inside capillaries. *Chem. Eng. Sci.* 52, 2947–2962. doi:10.1016/S0009-2509(97)00114-0
- Thulasidas, T.C., Abraham, M.A., Cerro, R.L., 1995. Bubble-train flow in capillaries of circular and square cross section. *Chem. Eng. Sci.* 50, 183–199. doi:10.1016/0009-2509(94)00225-G
- Tomašić, V., Jović, F., 2006. State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors. *Appl. Catal. Gen.* 311, 112–121. doi:10.1016/j.apcata.2006.06.013
- Triplett, K.A., Ghiaasiaan, S.M., Abdel-Khalik, S.I., Sadowski, D.L., 1999. Gas–liquid two-phase flow in microchannels Part I: two-phase flow patterns. *Int. J. Multiph. Flow* 25, 377–394. doi:10.1016/S0301-9322(98)00054-8
- Tsoligkas, A.N., Simmons, M.J.H., Wood, J., 2007a. Two phase gas–liquid reaction studies in a circular capillary. *Chem. Eng. Sci.*, 19th International Symposium on Chemical Reaction Engineering - From Science to Innovative Engineering ISCRE-19 62, 5397–5401. doi:10.1016/j.ces.2006.11.022
- Tsoligkas, A.N., Simmons, M.J.H., Wood, J., Frost, C.G., 2007b. Kinetic and selectivity studies of gas–liquid reaction under Taylor flow in a circular capillary. *Catal. Today* 128, 36–46. doi:10.1016/j.cattod.2007.07.001
- Ullmann, Fritz. 2000. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. New York: Wiley. <http://www.library.ualberta.ca/databases/databaseinfo/index.cfm?ID=1131>.
- van Baten, J.M., Krishna, R., 2005. CFD simulations of wall mass transfer for Taylor flow in circular capillaries. *Chem. Eng. Sci.* 60, 1117–1126. doi:10.1016/j.ces.2004.10.001
- van Baten, J.M., Krishna, R., 2004. CFD simulations of mass transfer from Taylor bubbles rising in circular capillaries. *Chem. Eng. Sci.* 59, 2535–2545. doi:10.1016/j.ces.2004.03.010
- van Steijn, V., Kreutzer, M.T., Kleijn, C.R., 2008. Velocity fluctuations of segmented flow in microchannels. *Chem. Eng. J., Microreaction Technology IMRET 9: Proceedings of the Ninth International Conference on Microreaction Technology IMRET9 Special Issue 135, Supplement 1, S159–S165.* doi:10.1016/j.cej.2007.07.037
- Vandu, C.O., Ellenberger, J., Krishna, R., 2005a. Hydrodynamics and mass transfer in an upflow monolith loop reactor. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 44, 363–374. doi:10.1016/j.cep.2004.05.011
- Vandu, C.O., Liu, H., Krishna, R., 2005b. Mass transfer from Taylor bubbles rising in single capillaries. *Chem. Eng. Sci.*, 7th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering 60, 6430–6437. doi:10.1016/j.ces.2005.01.037
- Wang, Linlin, Huiqing Guo, Xiaopeng Chen, Yingying Huang, Lu Ren, et Shengfang Ding. 2015. « Kinetic Study of the Hydrogenation of a Monoterpene over Spent FCC Catalyst-Supported Nickel ». *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 93 (10): 1770- 79. doi:10.1002/cjce.22277.
- Walsh, E., Muzychka, Y., Walsh, P., Egan, V., Punch, J., 2009. Pressure drop in two phase slug/bubble flows in mini scale capillaries. *Int. J. Multiph. Flow* 35, 879–884. doi:10.1016/j.ijmultiphaseflow.2009.06.007
- Wen, D.S., Kenning, D.B.R., 2004. Two-phase pressure drop of water during flow boiling in a vertical narrow channel. *Exp. Therm. Fluid Sci.* 28, 131–138. doi:10.1016/S0894-1777(03)00031-1
- Wild, Gabriel, et J. C. Charpentier. 1987. « Diffusivité des gaz dans les liquides ». *Techniques de l'ingénieur*, 615.
- Williams, J.L., 2001. Monolith structures, materials, properties and uses. *Catal. Today* 69, 3–9. doi:10.1016/S0920-5861(01)00348-0
- Wittenbrink, R., Mart, C., Clark, J., Feeley, J., 2004. In-Situ Hydroisomerization of a Synthesized Hydrocarbon Liquid in a Slurry Fischer-Tropsch Reactor. EP1444180 (A2) Abstract of corresponding document: US6555725 (B1).

- Wong, T.N., Yau, Y.K., 1997. Flow patterns in two-phase air-water flow. *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 24, 111–118. doi:10.1016/S0735-1933(96)00110-8
- Xu, M., Liu, H., Li, C., Zhou, Y., Ji, S., 2011. Connection Between Liquid Distribution and Gas-Liquid Mass Transfer in Monolithic Bed. *Chin. J. Chem. Eng.* 19, 738–746. doi:10.1016/S1004-9541(11)60051-7
- Yang, C.-Y., Shieh, C.-C., 2001. Flow pattern of air–water and two-phase R-134a in small circular tubes. *Int. J. Multiph. Flow* 27, 1163–1177. doi:10.1016/S0301-9322(00)00070-7
- Yang, C.-Y., Webb, R.L., 1996. Friction pressure drop of R-12 in small hydraulic diameter extruded aluminum tubes with and without micro-fins. *Int. J. Heat Mass Transf.* 39, 801–809. doi:10.1016/0017-9310(95)00151-4
- Yang, L., Dietrich, N., Loubière, K., Gourdon, C., Hébrard, G., 2016. Visualization and characterization of gas–liquid mass transfer around a Taylor bubble right after the formation stage in microreactors. *Chem. Eng. Sci.* 143, 364–368. doi:10.1016/j.ces.2016.01.013
- Yang, Z.L., Palm, B., Sehgal, B.R., 2002. Numerical simulation of bubbly two-phase flow in a narrow channel. *Int. J. Heat Mass Transf.* 45, 631–639. doi:10.1016/S0017-9310(01)00179-X
- Yokokoji, O., Fukuda, M., 1990. Catalytic converter for use with internal combustion engine. US4925634 (A).
- Yu, Z., Hemminger, O., Fan, L.-S., 2007. Experiment and lattice Boltzmann simulation of two-phase gas–liquid flows in microchannels. *Chem. Eng. Sci.*, 8th International Conference on Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering 62, 7172–7183. doi:10.1016/j.ces.2007.08.075
- Yue, J., Chen, G., Yuan, Q., Luo, L., Gonthier, Y., 2007. Hydrodynamics and mass transfer characteristics in gas–liquid flow through a rectangular microchannel. *Chem. Eng. Sci.* 62, 2096–2108. doi:10.1016/j.ces.2006.12.057
- Yue, J., Luo, L., Gonthier, Y., Chen, G., Yuan, Q., 2009. An experimental study of air–water Taylor flow and mass transfer inside square microchannels. *Chem. Eng. Sci.* 64, 3697–3708. doi:10.1016/j.ces.2009.05.026
- Zhao, T.S., Bi, Q.C., 2001. Co-current air–water two-phase flow patterns in vertical triangular microchannels. *Int. J. Multiph. Flow* 27, 765–782. doi:10.1016/S0301-9322(00)00051-3
- Zhou, Y., Al-Dahhan, M., Dudukovic, M., Liu, H., 2012. Effect of Distributor Design on Gas-Liquid Distribution in Monolithic Bed at High Gas/Liquid Ratios. *Chin. J. Chem. Eng.* 20, 693–700. doi:10.1016/S1004-9541(11)60237-1
- Zhou, Y., Dudukovic, M.P., Al-Dahhan, M.H., Liu, H., 2014. Multiphase hydrodynamics and distribution characteristics in a monolith bed measured by optical fiber probe. *AIChE J.* 60, 740–748. doi:10.1002/aic.14269
-