



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

1360280334
91 INPL 109 N(1)

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

[M] 1991 LARACHI, F. 1

Thèse
présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

OPTION

GENIE DES PROCÉDES

par

FAÏÇAL LARACHI



INGENIEUR DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE (ALGER)

INTITULEE

**LES RÉACTEURS TRIPHASIQUES A LIT FIXE A ÉCOULEMENT A CO-
COURANT VERS LE BAS ET VERS LE HAUT DE GAZ ET DE LIQUIDE.
ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA PRESSION SUR L'HYDRODYNAMIQUE
ET LE TRANSFERT DE MATIÈRE GAZ-LIQUIDE**

Soutenu Publiquement le 28 Novembre 1991
Devant la Commission d'Examen

JURY

PRESIDENT: MONSIEUR A. LAURENT
 (Directeur de Thèse)

RAPPORTEURS: MONSIEUR N. MIDOUX
 MONSIEUR M. ROUSTAN
 MONSIEUR L.L. VAN DIERENDONCK

EXAMINATEURS: MONSIEUR D. TONDEUR
 MONSIEUR J.P. EUZEN

*A LAMIA
A nos Parents
A tous ceux qui nous sont chers*

SOMMAIRE GÉNÉRAL

VOLUME I

AVANT-PROPOS

RESUME i

ABSTRACT v

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE PREMIER: 6

ÉTUDE DE LA PERTE DE PRESSION MONOPHASIQUE LORS D'UN
ÉCOULEMENT DE FLUIDE SOUS PRESSION DANS UN MILIEU POREUX.

CHAPITRE SECOND: 36

LES REGIMES D'ÉCOULEMENT DANS LES REACTEURS CATALYTIQUES A
LIT FIXE ARROSE SOUS PRESSION. EFFET DE LA PRESSION SUR LA TRANSITION
RUISSELANT-PULSE.

CHAPITRE TROISIEME: 88

ÉTUDE DE LA PERTE DE PRESSION BIPHASIQUE DANS LES REACTEURS A
LIT FIXE SOUS PRESSION EN ÉCOULEMENT A CO-COURANT DESCENDANT ET
ASCENDANT DE GAZ ET DE LIQUIDE.

CHAPITRE QUATRIEME: 145

ÉTUDE DE LA SATURATION LIQUIDE TOTALE DANS LES REACTEURS A LIT
FIXE SOUS PRESSION EN ÉCOULEMENT A CO-COURANT DESCENDANT ET
ASCENDANT DE GAZ ET DE LIQUIDE.

CHAPITRE CINQUIEME: 205

ÉTUDE DU TRANFERT DE MATIERE GAZ-LIQUIDE SOUS PRESSION DANS
LES REACTEURS A LIT FIXE A CO-COURANT DESCENDANT DE GAZ ET DE

LIQUIDE. AIRE INTERFACIALE GAZ-LIQUIDE ET COEFFICIENT VOLUMETRIQUE DE
TRANSFERT DE MATIERE COTE LIQUIDE.

CONCLUSION GENERALE 268

PERSPECTIVES 272

VOLUME II

ANNEXES 275

ANNEXE II.1

ANNEXE III.1

ANNEXE III.2

ANNEXE III.3

ANNEXE III.4

ANNEXE III.5

ANNEXE III.6

ANNEXE III.7

ANNEXE IV.1

ANNEXE IV.2

ANNEXE IV.3

ANNEXE V.1

ANNEXE V.2

ANNEXE V.3

ANNEXE V.4

ANNEXE V.5

ANNEXE V.6

ANNEXE V.7

ANNEXE V.8

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au sein du groupe Génie des Transferts et Réactions Electrochimiques et Polyphasiques (GTREP) du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC) à NANCY, laboratoire propre du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et hébergé par l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de NANCY (ENSIC), sous la direction de Monsieur le Professeur André LAURENT, Directeur de l'ENSIC.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur André LAURENT, mon directeur de thèse, d'avoir permis, au jeune thésard F.LA, d'effectuer un travail de recherche sur un thème aussi passionnant et original que sont les hautes pressions dans les réacteurs à lit fixe. Je lui serai toujours reconnaissant pour la rigueur et le respect au lecteur qu'il m'a en permanence inculqués durant les quatre années que j'ai passées au laboratoire. Je le remercie également pour la promptitude et la disponibilité qu'il a su me réserver, malgré ses sollicitations multiples tous azimuts, pour faciliter mon séjour et mes démarches en FRANCE.

Je remercie également Monsieur le Professeur Noël MIDOUX, Responsable de la Formation Doctorale de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL) et Responsable du Groupe GTREP, d'avoir accepté d'être un des rapporteurs de cette thèse. Je ne le remercierais jamais assez pour le savoir qu'il m'a généreusement et (surtout) patiemment enseigné à travers les innombrables heures qu'il m'a accordées; qu'il me pardonne mes intrusions inopinées dans son bureau.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur Michel ROUSTAN, chef du Département Génie des Procédés Industriels à l'INSA de TOULOUSE, et à Monsieur Laurent L. VAN DIERENDONCK, Professeur à l'Université de GRONINGEN (PAYS BAS) et *Senior Scientist* chez DSM RESEARCH à GELEEN (PAYS BAS), pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail. Je les remercie pour avoir accepté d'être rapporteurs extérieurs et de se déplacer jusqu'à NANCY pour juger ce travail. Je voudrais remercier aussi Monsieur Daniel TONDEUR, Directeur du LSGC, de m'avoir accueilli au laboratoire et d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Je remercie également Monsieur Jean-Paul EUZEN, Ingénieur Principal et Directeur de Recherche au Centre d'Études et de Développement Industriels (CEDI) de l'Institut Français du Pétrole (IFP) à Solaize, pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse. Le

groupe GTREP et l'IFP/CEDI sont liés depuis longtemps par une convention de recherche sur les réacteurs triphasiques; sans le soutien financier et matériel de l'IFP ce sujet n'aurait pu aboutir.

Je ne saurais oublier d'exprimer ma reconnaissance et ma gratitude à Monsieur Gabriel WILD, Directeur de Recherche au GTREP, pour m'avoir permis de participer pleinement et activement dans la recherche. Je le remercie pour sa disponibilité dans l'élaboration et la traduction des manuscrits que je rédigeais. Qu'il me pardonne mes descentes soudaines et ma main basse sur son Macintosh.

Le travail expérimental s'est concrétisé grâce à l'aide technique et les suggestions de Monsieur Hervé LEGALL; je tiens à l'en remercier vivement. Je remercie également toute l'équipe de l'atelier pour leur aide et particulièrement celle de Monsieur LORRAIN.

J'ai bénéficié de la collaboration des élèves ingénieurs ENSIC: Thierry ARRIBARD, Pierre-Manuel MOVILLIAT et Laurent HAUTIER en stage de microthèse et de DEA. Je les remercie pour leur contribution.

Que tous ceux qui m'ont aidé dans ce travail, en particulier Souhila PONCIN pour la relecture et la correction de ce manuscrit, mais également tous les autres membres de l'équipe, reçoivent ici mes remerciements pour leur gentillesse et leur accueil chaleureux.

J'ai été parmi les premiers étudiants Algériens à bénéficier d'une bourse de coopération Franco-Algérienne régime BFA. Je voudrais exprimer ma gratitude au Ministère aux Universités d'ALGÉRIE et au Centre National des OEuvres Universitaires et Scolaires (CNOUS) Français pour leur aide financière. Je remercie également, pour sa gentillesse et son aide matérielle, tout le personnel du Centre Régional des OEuvres Universitaires et Scolaires de NANCY.

A la mémoire de Monsieur Wahideddine HASSENI, mon prédécesseur sur le sujet, tragiquement emporté par une hémorragie cérébrale, je dédie le présent ouvrage.

RÉSUMÉ

L'ÉTUDE DE L'HYDRODYNAMIQUE ET DU TRANSFERT DE MATIÈRE GAZ-LIQUIDE DES RÉACTEURS CATALYTIQUES A LIT FIXE SOUS PRESSION (0,2-8,1 MPa) EN ÉCOULEMENT ARROSÉ A CO-COURANT DESCENDANT (RCLFA) OU NOYÉ A CO-COURANT ASCENDANT (RCLNA) DE GAZ ET DE LIQUIDE, EST PRÉSENTÉE ICI. QUELQUES 3500 MESURES EXPÉRIMENTALES ONT ÉTÉ OBTENUES SUR UNE COLONNE DE 1m DE HAUT ET 23mm DE DIAMÈTRE METTANT EN OEUVRE PRES DE 40 SYSTEMES GAZ-LIQUIDE-SOLIDE DIFFÉRENTS, AFIN D'ÉtudIER:

- 1) La perte de pression monophasique de gaz ou de liquide (450 essais);
- 2) Les régimes d'écoulement dans les RCLFA;
- 3) La perte de pression biphasique dans les RCLFA et les RCLNA (1500 essais);
- 4) La saturation liquide dans les RCLFA et les RCLNA (1300 essais);
- 5) L'aire interfaciale gaz-liquide dans les RCLFA (190 essais);
- 6) Le coefficient volumétrique de transfert de matière côté liquide dans les RCLFA (43 essais).

Deux critères d'extrapolation de l'influence de la pression sur l'hydrodynamique (perte de pression biphasique et saturation liquide) ainsi que quatre nouvelles corrélations (deux pour la perte de pression biphasique, une pour la saturation liquide et une pour l'aire interfaciale gaz-liquide) sont développés dans ce travail.

L'étude de l'écoulement monophasique sous pression à travers un milieu poreux montre que le nombre de Reynolds rend bien compte de l'incidence de la pression via le débit de quantité de mouvement du gaz G^2/ρ_G sur la perte de pression. Tandis que la constante de Blake-Kozeny-Carman ne semble pas être affectée par la pression, elle est différente selon qu'il s'agisse d'un gaz ou d'un liquide. Cependant, l'ensemble des résultats (gaz et liquides confondus) est corrélé à 20% près par la corrélation du type Ergun suivante:

$$f = \frac{148,9}{Re_\varepsilon} + 1,18$$

Visuellement observée dans le cas du système H₂O/N₂, la transition entre le régime ruisselant et les régimes de haute interaction (pulsé et à bulles) s'effectue à des débits liquides compris entre 5 et 9 kg.m⁻².s⁻¹ pour les gammes de débits de gaz et de pression (0,2-8,1 MPa) explorées dans ce travail. En deçà de 5 kg.m⁻².s⁻¹, le régime observé est toujours du type ruisselant. Au-delà de 9 kg.m⁻².s⁻¹, il est soit du type pulsé soit du type à bulles.

En introduisant les fonctions suivantes:

$$\Phi = 4,76 + \frac{\rho_G}{2\rho^*} \quad \text{et} \quad \lambda^* = \sqrt{\frac{P}{0,1 \text{ MPa}} \frac{293,15 \text{ K}}{T} \frac{m_G}{Z m_{\text{air}}} \frac{\rho_L}{\rho_w}}$$

un diagramme de Charpentier et Favier étendu $L/G\lambda\psi^*\Phi$ versus G/λ^* est proposé pour prendre en compte l'effet de la pression sur la transition ruisselant-pulsé dans le cas de systèmes coalescents organiques ou aqueux dans les RCLFA.

Plus de 1500 mesures expérimentales de la perte de pression ont été obtenues sur 31 systèmes gaz-liquide-solide en écoulement à co-courant vers le bas ou vers le haut, afin d'étudier l'influence de la pression, de la masse molaire du gaz, des débits des fluides, de l'inhibition de coalescence, des taille, géométrie et mouillabilité du garnissage, de la viscosité des liquides, du sens de l'écoulement et de l'hystérèse.

La pression affecte seulement l'inertie du gaz par le truchement de sa masse volumique. Le paramètre adimensionnel modifié de Lockhart et Martinelli (1949):

$$X_G = \frac{G}{L} \sqrt{\left(\frac{\rho_L}{\rho_G}\right)}$$

est un outil d'extrapolation utile de la perte de pression biphasique dans les réacteurs à lit fixe sous pression dans le cas de systèmes ne présentant pas un caractère inhibiteur de coalescence important. Ainsi, pour un système donné (aqueux ou organique) et pour un débit liquide et une valeur de X_G constants, la dépense énergétique de tels réacteurs est la même quel que soit le niveau de pression pourvu que le régime hydrodynamique soit dominé par l'inertie du gaz. Une simulation basse pression de la perte de pression à haute pression est par conséquent possible.

Deux nouvelles corrélations de la perte de pression respectivement pour un écoulement descendant (b) ou ascendant (h) sous pression pour des systèmes non-moussants sont développées:

$$f_{LGG} = \frac{1}{\kappa^2} \left(A_b + \frac{B_b}{\sqrt{\kappa}} \right) \quad \text{avec} \quad A_b = 31,3 \pm 3,9 \text{ et } B_b = 17,3 \pm 0,6$$

$$f_{LGG} = \frac{1}{\kappa^2} \left[A_h + \frac{B_h}{\sqrt{\kappa}} \right] \quad \text{avec} \quad A_h = 53,4 \pm 5,0 \text{ et } B_h = 18,2 \pm 1,0$$

Près de 1300 mesures expérimentales de la saturation liquide (mesurée par injection de traceur) ont été obtenues sur 20 systèmes gaz-liquide-solide en écoulement à co-courant vers le bas ou vers le haut, afin d'étudier l'influence de la pression, de la masse molaire du gaz, des débits et vitesses des fluides, de l'inhibition de coalescence, des taille, géométrie et mouillabilité du garnissage, de la viscosité des liquides et du sens de l'écoulement.

La saturation liquide est indépendante de la pression aux faibles vitesses superficielles de gaz ($u_G < 1-2 \text{ cm/s}$) et peut être estimée à pression atmosphérique. A plus grande vitesse de gaz, l'accroissement de la pression provoque une diminution de la saturation liquide.

Si les liquides ne moussent pas, le modèle de la densité de flux de glissement:

$$\mathbf{j}_{DF} = \frac{G}{\rho_G} - (1 - \beta) \left[\frac{G}{\rho_G} + \frac{L}{\rho_L} \right]$$

permet d'obtenir une estimation acceptable de la saturation liquide indépendamment de la pression et du sens de l'écoulement. Là encore, des essais à pression atmosphérique permettent d'estimer la saturation liquide à haute pression.

Une nouvelle corrélation empirique est proposée pour l'écoulement vers le bas:

$$\log_{10}(1-\beta) = - \frac{1,22 We_L^{\nu_1}}{X_G^{\nu_2} Re_L^{\nu_3}} \quad \text{avec } \nu_1 = 0,15 \pm 0,016, \nu_2 = 0,15 \pm 0,08, \nu_3 = 0,20 \pm 0,013$$

L'aire interfaciale gaz-liquide a a été déterminée par absorption gaz-liquide avec réaction chimique en régime rapide de pseudo-premier ordre par rapport CO_2 dans des solutions aqueuses de diéthanoline à $1,5 \text{ kmol.m}^{-3}$, viscosifiées à 0, 20 et 40% massique d'éthylène glycol entre 0,3 et 3,1 MPa en écoulement à co-courant descendant en régime ruisselant et la transition avec le régime pulsé. Les résultats obtenus montrent que a est une fonction croissante des débits massiques (ou des vitesses superficielles) de gaz et de liquide à pression donnée. A débits massiques constants, a diminue à mesure que la pression croît. L'aire interfaciale gaz-liquide est insensible à la pression opératoire et ne dépend que de la vitesse superficielle de gaz tant que les débits liquides d'arrosage n'excèdent pas $2 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Pour des vitesses superficielles de gaz ne dépassant pas 3 cm.s^{-1} , a ne dépend pas de la pression. Au-delà de cette vitesse, l'augmentation de la pression fait croître a .

Une nouvelle corrélation empirique de l'aire interfaciale a en fonction du nombre modifié de Lockhart-Martinelli X_G , du nombre de Reynolds liquide Re_L et du critère de Kapitza liquide Ka_L , est proposée pour le régime ruisselant et la transition ruisselant-pulsé:

$$\frac{a}{a_c} = 584 X_G^{0,86} Re_L^{1,48} Ka_L^{-0,5}$$

Le coefficient volumétrique de transfert de matière côté liquide $k_L a$ a été déterminé par absorption de CO₂ en régime lent dans une solution visqueuse d'éthylène-glycol à 0,050 kmol.m⁻³ de diéthanolamine entre 0,3 et 3,2 MPa en écoulement à co-courant descendant en régime ruisselant et la transition avec le régime pulsé. Les résultats obtenus montrent que $k_L a$ est une fonction croissante des débits massiques (ou des vitesses superficielles) de gaz et de liquide à pression donnée. A débits massiques constants, $k_L a$ diminue à mesure que la pression croît. Pour des vitesses superficielles de gaz ne dépassant pas 1 à 2 cm.s⁻¹, $k_L a$ ne dépend de la pression. Au-delà de cette vitesse, l'augmentation de la pression fait croître $k_L a$.

MOTS CLÉS:

Lit Fixe Arrosé, Lit Noyé Ascendant, Haute Pression, Perte de Pression Monophasique, Perte de Pression Biphase, Saturation Liquide, Aire Interfaciale Gaz-Liquide, Coefficient Volumétrique de Transfert de Matière Côté Liquide, Régimes d'Écoulement.

ABSTRACT

THE EFFECT OF PRESSURE (0.2-8.1 MPa) ON THE HYDRODYNAMICS AND THE GAS-LIQUID MASS TRANSFER IN FIXED BEDS OPERATED IN COCURRENT DOWNWARD (TRICKLE-BED REACTORS: TBR) AND UPWARD (FLOODED-BED REACTORS: FBR) TWO-PHASE FLOW WAS INVESTIGATED. NEARLY 3500 EXPERIMENTAL DATA WERE OBTAINED USING ABOUT 40 DIFFERENT GAS-LIQUID-SOLID SYSTEMS ON A 1 m-HEIGHT AND 23 mm-INNER DIAMETER PACKED COLUMN. THE FOLLOWING PARAMETERS WERE DETERMINED:

- 1) single-phase pressure drop of either gases or liquids (450 runs),
- 2) flow regimes in TBR,
- 3) two-phase pressure drop in TBR and FBR (1500 runs),
- 4) liquid saturation in TBR and FBR (1300 runs),
- 5) gas-liquid interfacial area in TBR (190 runs),
- 6) volumetric liquid-side mass transfer coefficient in TBR (43 runs).

Two hydrodynamic extrapolation rules are proposed for the prediction of the two-phase pressure drop and the liquid saturation under high pressure conditions, respectively. Additionally, four new correlations: two for two-phase pressure drop, one for liquid saturation and one for gas-liquid interfacial area, are developed. A modification of the flow chart of Charpentier and Favier is proposed for the prediction of the displacement with pressure of the transition between trickle flow and pulse flow in TBR.

From the study of the single-phase flow through a porous medium at high pressure, it appears that the Reynolds number accounts conveniently for the effect of pressure on pressure drop. Whilst the Blake-Kozeny-Carman constant seems to be unaffected by pressure, it takes different values for a gas or a liquid. However, all the data (both gas and liquid) are correlated within 20% by the following Ergun-type equation:

$$f = \frac{148,9}{Re_{\epsilon}} + 1,18$$

Visually observed in case of the system H₂O/N₂, the transition from trickle flow regime to high interaction regimes (*i.e.* pulse flow and bubble flow) occurs at liquid mass flow rates between 5 and 9 kg.m⁻².s⁻¹, regardless of the gas flow rates and the pressures

investigated here. Below $5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, trickle flow prevails; whereas beyond $9 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, the flow regime is either pulse flow or bubble flow.

Introducing the following functions:

$$\Phi = 4,76 + \frac{\rho_G}{2\rho^*} \quad \text{et} \quad \lambda^* = \sqrt{\frac{P}{0,1 \text{ MPa}} \frac{293,15 \text{ K}}{T} \frac{m_G}{Z m_{\text{air}}} \frac{\rho_L}{\rho_w}}$$

at least for aqueous or organic coalescents systems, the extended Charpentier and Favier flow chart $L/G\lambda\psi^*\Phi$ versus G/λ^* characterizes the displacement with pressure of the transition between trickle flow and pulse flow regimes in trickle-bed reactors.

In order to investigate the influence of: pressure, gas molar weight, fluid throughputs, coalescence inhibition phenomenon, size, geometry and wettability of the packing, liquid viscosity, flow direction and hysteresis, more than 1500 experimental data on the two-phase pressure drop were obtained with 31 gas-liquid-solid systems either in co-current downflow or co-current upflow.

Pressure affects only gas inertia *via* gas density. If the liquids do not exhibit a stringent foaming behaviour, the modified Lockhart-Martinelli dimensionless ratio:

$$X_G = \frac{G}{L} \sqrt{\left[\frac{\rho_L}{\rho_G} \right]}$$

proves to be a powerful tool for the prediction of the two-phase pressure drop in TBR or FBR under high pressure conditions. Hence, for a given gas-liquid system at constant liquid flow rate and X_G , power consumption of such reactors is the same regardless of the pressure, provided the flow regimes be gas inertia dominated. A low pressure simulation of the two-phase pressure drop is therefore possible.

Two correlations of the two-phase pressure drop, respectively for a TBR operation and an FBR operation are derived in the case of non-foaming systems :

$$f_{LGG} = \frac{1}{\frac{3}{\kappa^2}} \left[A_b + \frac{B_b}{\sqrt{\kappa}} \right] \quad \text{with} \quad A_b = 31,3 \pm 3,9 \text{ et } B_b = 17,3 \pm 0,6$$

$$f_{LGG} = \frac{1}{\frac{3}{\kappa^2}} \left[A_h + \frac{B_h}{\sqrt{\kappa}} \right] \quad \text{with} \quad A_h = 53,4 \pm 5,0 \text{ et } B_h = 18,2 \pm 1,0$$

In order to investigate the influence of: pressure, gas molar weight, fluid throughputs, coalescence inhibition phenomenon, size, geometry and wettability of the packing, liquid

viscosity and flow direction, about 1300 experimental data on the liquid saturation (measured by means of a tracer injection technique) were obtained with 20 gas-liquid-solid systems either in co-current downflow or co-current upflow.

At low gas velocities (< 1 to 2 cm/s), the liquid saturation is pressure-independent and can therefore be estimated from atmospheric experiments. For larger gas velocities, an increase of pressure brings about a decrease of liquid saturation.

For non-foaming liquids, the gas drift flux model:

$$\dot{J}_{DF} = \frac{G}{\rho_G} - (1 - \beta) \left(\frac{G}{\rho_G} + \frac{L}{\rho_L} \right)$$

provides acceptable estimations of the liquid saturation for a high pressure operation only from atmospheric experiments, provided the gas velocity is large enough ($u_G > 10$ mm/s).

A new liquid saturation correlation for TBR operation is proposed:

$$\log_{10}(1-\beta) = - \frac{1,22 We_L^{i_1}}{X_G^{i_2} Re_L^{i_3}} \quad \text{with } i_1=0,15 \pm 0,016, i_2=0,15 \pm 0,08, i_3=0,20 \pm 0,013$$

The gas-liquid interfacial area a was determined for TBR operation by using carbon dioxide absorption followed by a chemical reaction (fast pseudo-first order regime) in a 1500 mol/m³ diethanolamine aqueous solution eventually viscosified with 20% and 40% (weight) ethylene glycol. The maximum pressure investigated was 3.1 MPa and the flow regimes were either trickle flow or the transition between trickle flow and pulse flow. At a given pressure, a is an increasing function of gas and/or liquid mass flow rates (or superficial velocities), whereas it decreases when pressure is increased for given gas and liquid mass flow rates. When the liquid flow rate does not exceed 2 kg.m⁻².s⁻¹, a is pressure-independent and depends only on gas superficial velocity. The same situation occurs for gas superficial velocities lower than 2cm/s. Beyond this limit, an increase of pressure increases a for given fluid velocities.

Based on the modified Lockhart and Martinelli parameter X_G , the liquid Reynolds number Re_L and the Kapitsa liquid number Ka_L , the following correlation of a (valid for trickle flow and transitional flow) is suggested:

$$\frac{a}{a_c} = 584 X_G^{0,86} Re_L^{1,48} Ka_L^{-0,5}$$

The volumetric liquid-side mass transfer coefficient $k_L a$ was determined for TBR operation by using carbon dioxide absorption followed by a chemical reaction (slow reaction

in the transfer film, but fast in the bulk) in a 50 mol/m³ diethanolamine organic solution of ethylene glycol. The maximum pressure investigated was 3.2 MPa and the flow regimes were either trickle flow or the transition between trickle flow and pulse flow. At a given pressure, $k_L a$ is an increasing function of gas and/or liquid mass flow rates (or superficial velocities), whereas it decreases when pressure is increased for given gas and liquid mass flow rates. Below 1 to 2 cm/s, $k_L a$ is pressure-independent. Beyond this limit, an increase of pressure increases $k_L a$ for given fluid velocities.

KEY WORDS:

Trickle bed, Flooded bed, High Pressure, Single-Phase Pressure Drop, Two-Phase Pressure Drop, Liquid Saturation, Gas-Liquid Interfacial Area, Volumetric Liquid-Side Mass Transfer Coefficient, Flow Regimes.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

Les réacteurs triphasiques gaz-liquide-solide représentent une famille de contacteurs polyphasiques omniprésente en génie des réactions catalytiques. D'emblée, il est possible de les classer en huit arrangements différents selon le sens de l'écoulement du gaz et du liquide, la mobilité du catalyseur, enfin l'existence d'une recirculation du liquide et du solide (Trambouze 1991), tel que l'illustre le tableau i.1. Nous focaliserons notre propos ici sur les arrangements 4 et 5, avec les réacteurs catalytiques à lit fixe de catalyseur arrosé à co-courant de gaz et de liquide vers le bas (RCLFA) et les réacteurs catalytiques à lit fixe de catalyseur fixe noyé à co-courant ascendant de gaz et de liquide (RCLNA).

Ces réacteurs trouvent leurs applications majeures dans les industries pétrolières, notamment dans les procédés d'hydrotraitement, d'hydrorafinage et d'hydrocraquage où les capacités de traitement à l'échelle du globe ont atteint ces dernières années le chiffre de 1600 millions de tonnes par an qui correspond à un investissement de près de 250 milliards de \$U.S. et un chiffre d'affaires annuel de 1200 milliards de \$U.S.

Les réacteurs catalytiques à lit fixe de catalyseur arrosé à co-courant vers le bas (RCLFA), en raison de leur conception relativement facile, représentent les pionniers de cette lignée de contacteurs triphasiques. Malgré un certain nombre d'imperfections (pauvre distribution radiale du liquide en régime ruisselant, court temps de séjour moyen du liquide, mauvais transfert de chaleur à la paroi, maîtrise difficile de l'emballement thermique, mouillage incomplet du catalyseur, ...) par rapport aux autres réacteurs, ils continuent d'être abondamment employés non seulement dans les industries pétrolières mais aussi dans les industries chimiques (hydrogénations, hydratations, hydrogénolyses, oxydations, aminations (Germain et coll. 1979)), biologiques (traitement des eaux usées par boues activées (Bailey et Ollis 1986)) ou en traitement d'effluents gazeux (oxydation catalytique sur charbon actif du dioxyde de soufre (Gérard 1991, Kiared et coll. 1991)). Dans certaines situations, l'emploi du réacteur à lit fixe de catalyseur noyé à co-courant ascendant (RCLNA) est plus avantageux que le RCLFA notamment quand la réaction mise en oeuvre est très exothermique comme c'est le cas en hydrocraquage. Avec une meilleure distribution radiale du liquide, une efficacité de mouillage quasi-totale, un temps de séjour moyen et une saturation liquide plus importants, le RCLNA permet un contrôle moins délicat de l'emballement thermique.

Étant donné les impératifs thermodynamique et de tonnage à produire, ces réacteurs opèrent habituellement à haute pression (jusqu'à 30 MPa) et température élevée (jusqu'à 400°C); malheureusement, il n'existe, dans la littérature ouverte que très peu de travaux se rapportant à l'étude de l'hydrodynamique (régimes d'écoulement, perte de pression biphasique, saturation liquide, distribution des temps de séjour) et du transfert de matière gaz-liquide (aire interfaciale gaz-liquide, coefficient volumétrique de transfert de matière) sur des maquettes approchant les mêmes conditions (notamment de pression et de température) que dans l'industrie. Naturellement, une telle carence impose des contraintes technico-économiques

Tableau i.1 Les différents arrangements de contacteurs utilisés en génie des réacteurs catalytiques

Type de réacteur	arrangement			application
	G	L	S	
1) lit fluidisé	e:b s:h r:0	e:b s:h r:0	e:0 s:0 r:0	hydrocraquage des résidus lourds
2) lit en suspension	e:b s:h r:0	e:b s:0 r:1	e:0 s:0 r:0	hydrogénation du benzène en cyclohexane
3) gaz lift	e:b s:h r:0	e:b s:h r:1	e:0 s:0 r:1	synthèse Fischer-Tropsch
4) lit fixe (RCLFA)	e:h s:b r:0	e:h s:b r:0	e:0 s:0 r:0	hydrocraquage hydrodésulfuration hydrotraitement
5) lit fixe (RCLNA)	e:b s:h r:0	e:b s:h r:0	e:0 s:0 r:0	hydrogénation oligomérisation
6) lit fixe (RCLCC)	e:b s:h r:0	e:h s:b r:0	e:0 s:0 r:0	distillation réactive
7) lit mobile (RCLMNA)	e:b s:h r:0	e:b s:h r:0	e:h s:b r:0	hydrotraitement des résidus lourds
8) lit mobile (RCLMA)	e:h s:b r:0	e:h s:b r:0	e:h s:b r:0	hydrotraitement des résidus lourds

e:entrée s:sortie h: par le haut b:par le bas r:recirculation

1: existante 0:inexistante

RCLFA:réacteur caatalytique à lit fixe arrosé à co-courant vers le bas

RCLNA:réacteur catalytique à lit fixe noyé à co-courant vers le haut

RCLCC:réacteur catalytique à lit fixe à contre-courant

RCLMNA:réacteur catalytique à lit mobile noyé à co-courant ascendant

RCLMA:réacteur catalytique à lit mobile arrosé

prohibitives lors de l'extrapolation de la maquette froide de laboratoire au réacteur industriel. Par ailleurs, la modélisation de ces procédés, en vue de leur optimisation, est confrontée à d'innombrables difficultés inhérentes à une compréhension et une quantification souvent insuffisantes des phénomènes physiques (écoulement biphasique, diffusion des réactifs dans les pores, ...) ou chimiques qui s'y déroulent. Les tenants et les aboutissants de ces types de réacteurs (RCLFA, RCLNA) sont mal élucidés et leur dimensionnement demeure encore largement basé sur une approche empirique plutôt que cognitive.

L'objectif de ce travail de thèse est d'apporter quelques éléments de réponses concernant l'effet de la pression opératoire sur l'hydrodynamique et le transfert de matière gaz-liquide dans les RCLFA et les RCLNA.

Au chapitre premier, nous décrivons une étude de la perte de pression monophasique des écoulements à travers un lit poreux sous pression jusqu'à 10,1 MPa.

Au chapitre second, nous ferons le point sur l'état de l'art dans la prévision des régimes d'écoulement dans les RCLFA. Les quelques données dont nous disposons actuellement sur la transition du régime ruisselant au régime pulsé en fonction de la pression (juqu'à 10,1 MPa) sont confrontées aux récents modèles théoriques et empiriques disponibles dans la littérature. Nous étendons également l'utilisation du diagramme de Charpentier et Favier (1975) pour la prévision de cette transition en fonction de la pression.

Au chapitre trois, nous présentons une étude approfondie (effet des débits massiques, vitesses superficielles, pression, débit de quantité de mouvement du gaz, masse molaire du gaz, moussage, viscosité du liquide, taille des particules, sens de l'écoulement, mouillabilité du garnissage, régime d'écoulement, hystérèse) sur la perte de pression biphasique dans un RCLFA et un RCLNA opérant sous pression jusqu'à 8,1 MPa. Nous développons également un critère d'extrapolation de la pression permettant l'estimation de la puissance dégradée dans ces réacteurs en utilisant des simulateurs d'inertie à basse pression et comme invariant le rapport des débits de quantité de mouvement du gaz et du liquide. Deux nouvelles corrélations sont proposées sur la base de plus de 2000 données (les nôtres plus des données de la littérature) pour l'estimation de la perte de pression dans les RCLFA et les RCLNA sous pression.

Au chapitre quatre, nous rapportons une étude systématique (effet des débits massiques, vitesses superficielles, pression, masse molaire du gaz, moussage, viscosité du liquide, taille des particules, sens de l'écoulement, mouillabilité du garnissage, régime d'écoulement) sur la saturation liquide totale mesurée par la méthode des traceurs dans un RCLFA et un RCLNA sous pression jusqu'à 8,1 MPa. Nous fournissons un critère d'extrapolation permettant l'estimation de la saturation liquide en fonction de la pression à partir d'essais à pression atmosphérique grâce au concept de densité de flux de glissement du

gaz. Une nouvelle corrélation est suggérée pour l'estimation de la saturation liquide totale dans les RCLFA sous pression.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude du transfert de matière gaz-liquide sous pression dans les RCLFA (jusqu'à 3,2 MPa). L'aire interfaciale gaz-liquide et le coefficient volumétrique de transfert de matière côté liquide sont déterminés *via* la méthode chimique de carbamatation de la diéthanolamine par du dioxyde de carbone essentiellement en régime ruisselant et à la transition avec le régime pulsé. Aux faibles vitesses superficielles de gaz (c'est-à-dire à faible inertie), ces paramètres gaz-liquide sont insensibles à la pression et peuvent être estimés à partir de mesures effectuées à pression atmosphérique. Aux vitesses de gaz modérées à élevées, l'accroissement de ces paramètres avec la pression est expliqué par l'apparition d'une interface gaz-liquide transportée sous formes de fines bulles dans le film liquide ruisselant. Une nouvelle corrélation est proposée pour l'estimation de l'aire interfaciale gaz-liquide dans les RCLFA sous pression en régime ruisselant et à la transition avec le régime pulsé.

Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale et émettons des suggestions sur la poursuite ultérieure des études sous pression dans les lits fixes à co-courant de gaz et de liquide.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Bailey, J.E. et D.F. Ollis, 1986, *Biochemical Engineering Fundamentals*. McGraw-Hill Book Company, 2^{ème} édition.

Charpentier, J.C. et M. Favier, 1975, Some liquid holdup experimental data in trickle-bed reactors for foaming and nonfoaming hydrocarbons. *AIChE Journal*, **21**, 1213-1218.

Gérard, C., 1991, *Traitement d'effluents gazeux contenant du dioxyde de soufre, par oxydation sur charbon actif*. Thèse de doctorat INPL, Nancy, France.

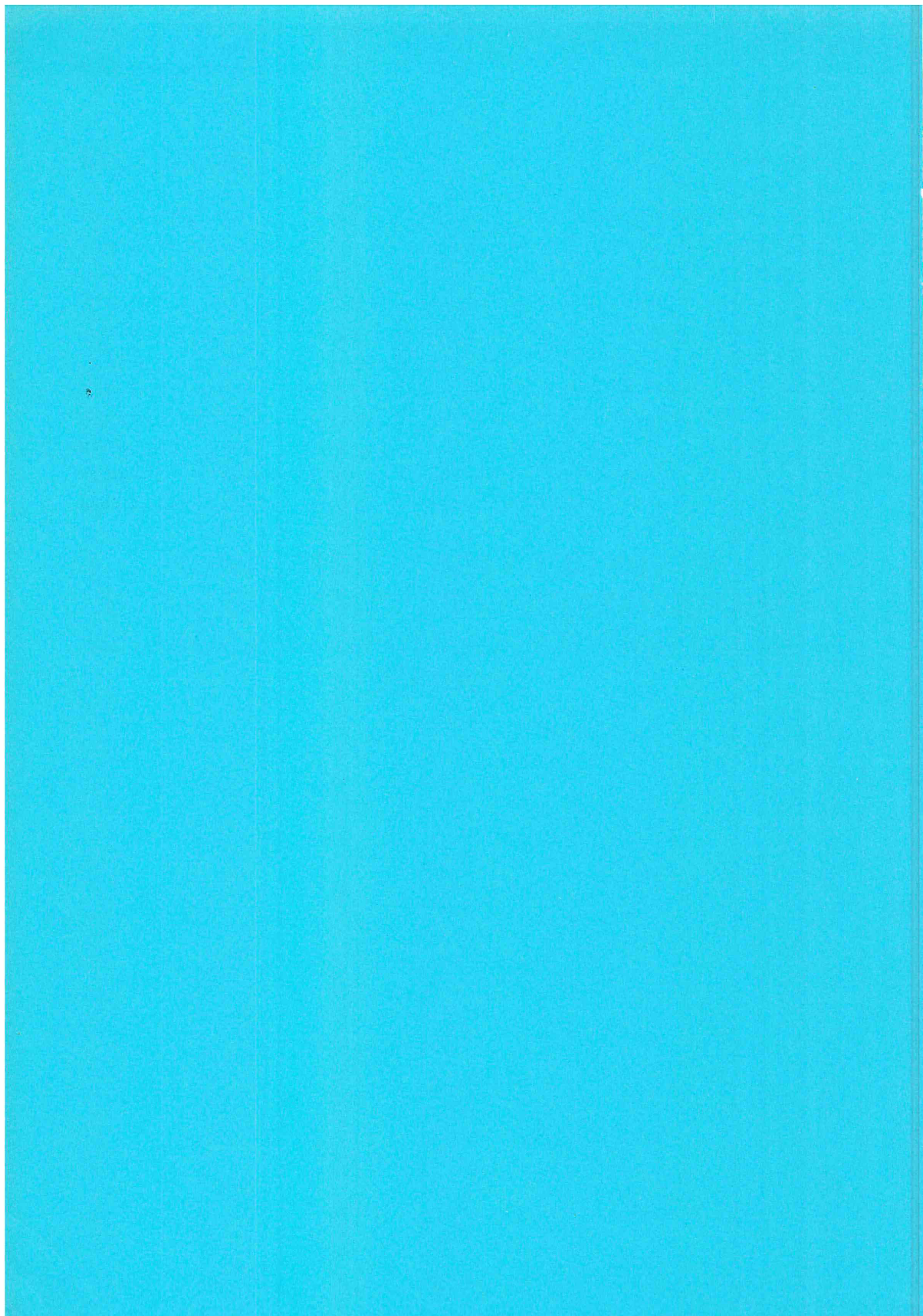
Germain, A., G. L'Homme et A. Lefebvre, 1979, The trickle-flow and bubble-flow reactors in chemical processing. *Chemical Engineering of gas-liquid-solid catalyst reactions*. Chap.10, 265-333. Éditeur G. L'Homme, Cébédoc, Liège, Belgique.

Kiared, K., M. Mahfud et A. Zoulalian, 1991, Study and analysis of catalytic sulfur dioxide oxidation in a *verlifix* three-phase reactor. Communication présentée à la *1st International Conference on the Environmental Pollution*. **1**, 204-211. Éditeur: B. Nath. Éditions: Interscience Entreprises Ltd. 15/04 au 19/04 1991, Lisbonne, Portugal.

Trambouze, P., 1991, Multiphase catalytic reactors in the oil industry: An introduction. *Revue de l'institut Français du Pétrole*, **46**, 433-437.

CHAPITRE PREMIER

**ÉTUDE DE LA PERTE DE PRESSION
MONOPHASIQUE LORS D'UN ÉCOULEMENT
DE FLUIDE SOUS PRESSION DANS UN MILIEU
POREUX**



Résumé

Une étude expérimentale de l'hydrodynamique d'un lit fixe siège d'un écoulement monophasique sous pression (0,1 à 10,1 MPa) est présentée dans ce chapitre. Près de 450 mesures expérimentales ont été obtenues sur huit fluides différents (quatre gaz et quatre liquides) dans une colonne de 1 m de haut garnie de billes de verre de 1,4 mm de diamètre. Les données ont été éprouvées statistiquement à l'aide de l'équation de Ergun. Le nombre de Reynolds rend bien compte de l'incidence de la pression *via* le débit de quantité de mouvement du gaz sur la perte de pression. Tandis que la constante de Blake-Kozeny-Carman ne semble pas être affectée par la pression, elle est différente selon qu'il s'agisse d'un gaz ou d'un liquide. Toutes les corrélations testées prennent bien en compte l'influence de la pression par le nombre de Reynolds. Cependant, aucune d'elles ne peut prétendre être meilleure que les autres. Par souci de simplicité nous recommandons l'emploi de la corrélation d'Ergun ou de Tallmadge.

SOMMAIRE

I.1 INTRODUCTION	9
I.2 REVUE DE LA LITTÉRATURE DES ÉCOULEMENTS A HAUTE PRESSION DANS LES LITS FIXES	10
I.3 PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE ET FLUIDES ÉTUDIÉS	12
I.4 PRÉSENTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	16
I.4.1 Effet de la pression sur la perte de pression	16
I.4.2 Les cas asymptotiques	16
I.4.2.1 Effet du débit de quantité de mouvement du gaz sur la perte de pression	19
I.4.2.2 Effet du produit $u_L \mu_L$ sur la perte de pression	19
I.5 DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	19
I.5.1 Analyse des données à l'aide du modèle de Forchheimer-Ergun	19
I.5.1.1 Analyse statistique	21
I.5.1.1.1 Effet de la pression sur les constantes de Blake- Kozeny-Carman et de Burke-Plummer	21
I.5.1.1.2 Effet de la nature du fluide sur les constantes de Blake-Kozeny-Carman et de Burke-Plummer	22
I.5.2 Comparaison avec d'autres modèles et corrélations de la littérature	25
I.6 CONCLUSION	29
I.7 NOMENCLATURE	29
I.8 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	30

I.1 INTRODUCTION

La perte de pression (ou dégradation de l'énergie mécanique) d'un fluide seul en écoulement à travers un milieu poreux (garnissage structuré, lit de particules tassées, matrice rocheuse, tissus, etc.) est un paramètre hydrodynamique fondamental dont la connaissance est nécessaire aussi bien au calcul et au dimensionnement d'installations industrielles (réacteurs catalytiques, colonnes d'extraction par fluide supercritique, modules de filtration, échangeurs de chaleur, hauts fourneaux, réacteurs nucléaires, etc.), qu'à une meilleure compréhension des mécanismes de transfert de quantité de mouvement dans de telles configurations d'écoulement. Déjà considérablement étudié par le passé (Darcy 1856, Forchheimer 1901, Blake 1922, Kozeny 1927, Burke et Plummer 1928, Carman 1937), il n'en demeure pas moins que, même actuellement, la mise en équation exacte des mécanismes (bien que connus) responsables de la dissipation de l'énergie mécanique dans de tels écoulements reste un défi non encore entièrement relevé. Citons comme revues détaillées de la littérature consacrée à l'étude de l'hydrodynamique des écoulements monophasiques dans un milieu poreux, les monographies de Dullien (1975) et Macdonald et coll. (1979). Aujourd'hui, il est unanimement admis que les principaux facteurs affectant la perte de pression monophasique sont: les forces d'inertie (dues aux accélérations et décélérations successives du fluide dans le milieu poreux), les forces de cisaillement pariétal (à cause de la nature visqueuse du fluide) et la turbulence (en raison des fluctuations locales du champ de vitesse du fluide). Cependant, la masse de connaissance accumulée en la matière est basée presque exclusivement sur une information expérimentale obtenue au laboratoire sur des maquettes opérant le plus souvent dans un champ réduit de conditions opératoires, notamment de température et de pression, qui sont loin d'être l'apanage des réacteurs industriels fortement sollicités surtout au niveau de ces deux paramètres. Ainsi, on ne trouve actuellement dans la littérature ouverte que quelques travaux épars consacrés à des mesures de chute de pression en écoulement monophasique à haute pression et/ou haute température (voir paragraphe I.2). De ce fait, quelles sont les garanties des corrélations de perte de pression établies à basse pression et température ambiante à l'extrapolation? Quelle est l'incidence de la haute pression, de la haute température sur la perte de pression d'un écoulement de fluide (subcritique ou supercritique) dans un milieu poreux? Les outils développés à pression et température modérées sont-ils encore fiables loin de leur domaine de validation? A ces questions, des bribes de réponse sont fournies par ces études, qui semblent démontrer que la haute température et la haute pression n'engendrent pas de comportement erratique nouveau et que les schémas élaborés à pression et température ambiante restent valables pour ces conditions.

Les résultats que nous allons présenter dans ce chapitre souscrivent à cette problématique. Le but de ce travail est de fournir de nouvelles données expérimentales (près de 450 mesures) sur la perte de pression monophasique en fonction de la pression (entre 0,1 et

10,1 MPa) dans un lit fixe isotherme (température ambiante) garni de billes de verre monodisperses et lisses de 1,4 mm de diamètre. Huit fluides différents (quatre gaz et quatre liquides) ont été testés, le tableau I.1 (voir §I.3) résume les conditions expérimentales explorées durant cette étude. Les données seront examinées à l'aide de la relation d'Ergun (1952). Les constantes de Blake-Kozeny-Carman et de Burke-Plummer de cette relation seront statistiquement éprouvées afin de déceler une éventuelle influence de la nature des fluides et de la pression opératoire sur elles. De même, nous confronterons ces données à d'autres corrélations de la littérature.

I.2 REVUE DE LA LITTÉRATURE DES ÉCOULEMENTS A HAUTE PRESSION DANS LES LITS FIXES

Dans ce paragraphe, nous nous bornerons à décrire seulement les travaux de la littérature traitant du cas de l'hydrodynamique des écoulements monophasiques à hautes pression et/ou température ainsi que de certains travaux sur la fluidisation gaz-solide et liquide-solide, où des résultats en lit fixe sont mentionnés.

Olowson et Almstedt (1991) ont étudié l'influence de la pression sur la porosité et la vitesse au minimum de fluidisation par la mesure de la perte de pression monophasique dans les états de lit fixe et fluidisé d'une colonne rectangulaire (section:0,2x0,3 m²) garnie de lots très polydisperses de grains de silice (0,31, 0,70 et 0,98 mm de diamètre moyen). Le réacteur était le siège d'un écoulement d'air à température ambiante entre 0,1 et 1,6 MPa. Ces auteurs ont conclu que l'emploi de la corrélation d'Ergun ou des variantes de celle-ci (Wen et Yu 1966) conduisait à un accord acceptable avec leurs résultats au minimum de fluidisation.

Salatino et Massimila (1990) ont étudié l'écoulement du dioxyde de carbone en régime intermédiaire (entre le laminaire pur et l'inertiel pur) au voisinage du point critique dans une colonne en acier inoxydable de 30 mm de diamètre et 1 m de haut garnie soit de billes de verre soit de sphères en acier (0,8 et 1,2 mm de diamètre). Les gammes de pression et température explorées sont respectivement: 4,1-9,05 MPa et 25,5-40 °C. Ils ont conclu que même dans un état quasi-critique du fluide, l'effet de la pression sur l'hydrodynamique était bien décrit par le nombre de Reynolds. Aucune anomalie dans la relation liant le facteur de frottement au nombre de Reynolds (point de discontinuité par exemple) n'est signalée malgré le saut de compressibilité et la valeur minimale de la viscosité du fluide au point critique. Ils ont testé en outre quelques corrélations de la littérature sur leurs données; selon eux, les corrélations de Carman (1937) et Dolesj et Lecjaks (1980) semblent les plus adaptées.

Molerus et Schweintzer (1989) ont publié des résultats de perte de pression à travers divers empilements poreux mono et polydisperses (billes de verre, grains de silice, particules d'acier, de gravier et d'argile) à température ambiante jusqu'à 2,5 MPa et des nombres de Reynolds dépassant la valeur de 5500. Ils ont développé un modèle semi-empirique à quatre

paramètres pour l'estimation de la perte de pression, dont l'idée de départ est l'application des équations de Navier Stokes à l'écoulement d'un fluide autour d'un obstacle. Le milieu poreux est assimilé à un ensemble de cellules élémentaires (Molerus 1985) contenant chacune une particule (obstacle). Selon eux, le nombre de Reynolds rend bien compte de l'influence de la pression.

Perrut (1987 a, b) a étudié l'écoulement laminaire de plusieurs fluides supercritiques (dioxyde de carbone, trifluorométhane, bromotrifluorométhane, hexafluorure de soufre et protoxyde d'azote) dans différentes colonnes de chromatographie analytique (longueur maximale: 3 m, diamètre: 4mm) garnies soit de billes de verre (25 μm) soit de silice (5 et 10 μm) pour des pressions comprises entre 5 et 18 MPa et des températures comprises entre 20 et 90 °C. Bien que ces résultats soient obtenus sur des colonnes de très petit diamètre, ils ne montrent cependant, aucun comportement particulier des fluides et la loi de Darcy (1856) les décrit de manière assez satisfaisante.

Nakamura et coll. (1985) ont utilisé différentes colonnes (diamètres: 3-5 cm) garnies de billes de verre (diamètres: 0,2-4 mm). Toutes leurs expériences ont été menées avec l'azote comme gaz. Les pertes de pression ont été mesurées dans les gammes de pression et de température suivantes: 0,1-4,9 MPa et 7-527 °C respectivement. Ces expériences concernent aussi bien l'état de lit fixe que de lit fluidisé. Ils ont conclu que la corrélation d'Ergun (1952) conduisait à une estimation satisfaisante de la porosité du lit au minimum de fluidisation.

Rowe (1984) et Rowe et coll. (1984) trouvent que leurs résultats sur la vitesse minimale de fluidisation est bien corrélée par la corrélation d'Ergun (1952) jusqu'à une pression totale de 10 MPa. Ils trouvent aussi que l'effet de la pression sur ce paramètre dépend beaucoup de la taille des particules mais que cela reste bien pris en compte par la corrélation d'Ergun.

Kawabata et coll. (1981) ont étudié l'écoulement de l'air dans une colonne bidimensionnelle en verre renforcé (0,45x0,3x0,01 m³) contenant des grains de silice (0,3; 0,45 et 0,6 mm). Les mesures de la perte de pression dans le lit à l'état fixe jusqu'au minimum de fluidisation ont été obtenues entre 0,1 et 0,8 MPa. La corrélation d'Ergun (1952) modifiée par Wen et Yu (1966) décrit plutôt bien leurs résultats de vitesse minimale de fluidisation.

Babu et coll. (1978) en compilant les données de leur époque ont proposé une corrélation de la vitesse minimale de fluidisation en hydrogazéification de charbon, basée sur la corrélation d'Ergun (1952). Ils ont notamment utilisé les données à haute pression (0,1- 6,9 MPa) et température ambiante de Tarman et coll. (1974) et de Knowlton (1974).

Saxena et Vogel (1976) ont étudié l'écoulement de l'air dans un pilote de combustion de 0,1524 m de diamètre et 3,35 m de haut garni de particules de dolomite partiellement sulfatée (diamètre équivalent en poids: 0,717 mm) et ont exploré les gammes suivantes de pression et de température: 0,18-0,835 MPa et 21-427 °C respectivement en vue de la caractérisation du réacteur au minimum de fluidisation. Les vitesses minimales de fluidisation

estimées par la corrélation d'Ergun (1952) sont en accord avec celles qu'ils ont mesurées expérimentalement.

Handley et Heggs (1968) ont utilisé une colonne dont la paroi était d'une conception particulière (le vide à proximité de la paroi est éliminé par l'introduction d'une gaine en caoutchouc) dans le but d'étudier entre autres paramètres, les effets de parois sur les processus de transfert de chaleur et de quantité de mouvement lors de l'écoulement de l'air. La pression a été variée depuis la pression atmosphérique jusqu'à 0,8 MPa. Ces auteurs ont conclu, après avoir testé plusieurs types de particules, que les tortuosités visqueuse et inertielle (en fait les constantes de Blake-Kozeny-Carman et Burke-Plummer respectivement) de l'équation d'Ergun (1952) dépendaient non seulement de la géométrie et de la taille du garnissage, mais aussi de son orientation. L'effet de la pression est bien pris en compte par le nombre de Reynolds. Compte tenu des précautions prises à la paroi, les auteurs n'ont signalé aucune influence du rapport du diamètre de la colonne au diamètre de la particule sur la perte de pression. Ils ont proposé une corrélation de chute de pression identique à celle d'Ergun (1952) en réajustant les deux paramètres de celle-ci.

Simpson et Rodger (1961) ont publié une somme considérable de résultats sur la perte de pression monophasique gaz et liquide dans un lit poreux dans les états fixe et fluidisé jusqu'à 0,75 MPa et température ambiante.

D'autres auteurs ont effectué des mesures de perte de pression en changeant la masse volumique du gaz par l'entremise de sa masse molaire. Citons sans aucun détail les travaux de: (1) Morcom (1946) sur de l'air, du méthane et de l'hydrogène, (2) Ergun et Orning (1949) et Ergun (1952) sur de l'azote, du méthane, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène, (3) Jameson et Decker (1959) sur un mélange d'azote et de monoxyde de carbone.

Quant aux résultats de cette étude, le lecteur intéressé pourra se référer aux rapports de DEA, communications et publications suivantes:

Mahfoud (1984), Pommier (1985), Hasseni (1986), Hasseni et coll. (1987 a, b) et Larachi et coll. (1989, 1990 a, b).

I.3 PROCEDURE EXPERIMENTALE ET FLUIDES ETUDIES

Le réacteur d'étude est constitué d'un assemblage de 5 modules en acier inoxydable (qualité 316) de 20 cm de haut chacun et 23 mm de diamètre intérieur, reliés entre eux par des brides, et pouvant supporter une pression maximale de 12 MPa (à sa première installation, c'est-à-dire 1984). L'appareillage est schématiquement représenté sur la figure I.1. Le lit de garnissage -1- (billes de verre de 1,4 mm de diamètre) de porosité 0,35 est bloqué entre deux grilles en acier inox (diamètre de passage de la maille: 0,55 mm) à chaque extrémité du réacteur. L'alimentation et la pressurisation de l'installation en gaz sont assurées au moyen

d'une batterie de bouteilles de gaz -2- de 20 MPa au départ (sauf pour le dioxyde de carbone à 6 MPa) tous fournis par Air Gaz.

Durant toute la campagne d'expériences sur la mesure de la perte de pression monophasique, la pression opératoire maximale explorée est de 10,1 MPa (absolu). Divers fluides ont été utilisés (quatre gaz et quatre liquides), le tableau I.1 résume les conditions expérimentales lors de cette étude. Les propriétés physiques des fluides sont consignées dans le tableau I.2. Les données correspondant aux gaz sont extraites de l'encyclopédie des gaz de l'Air Liquide (1976).

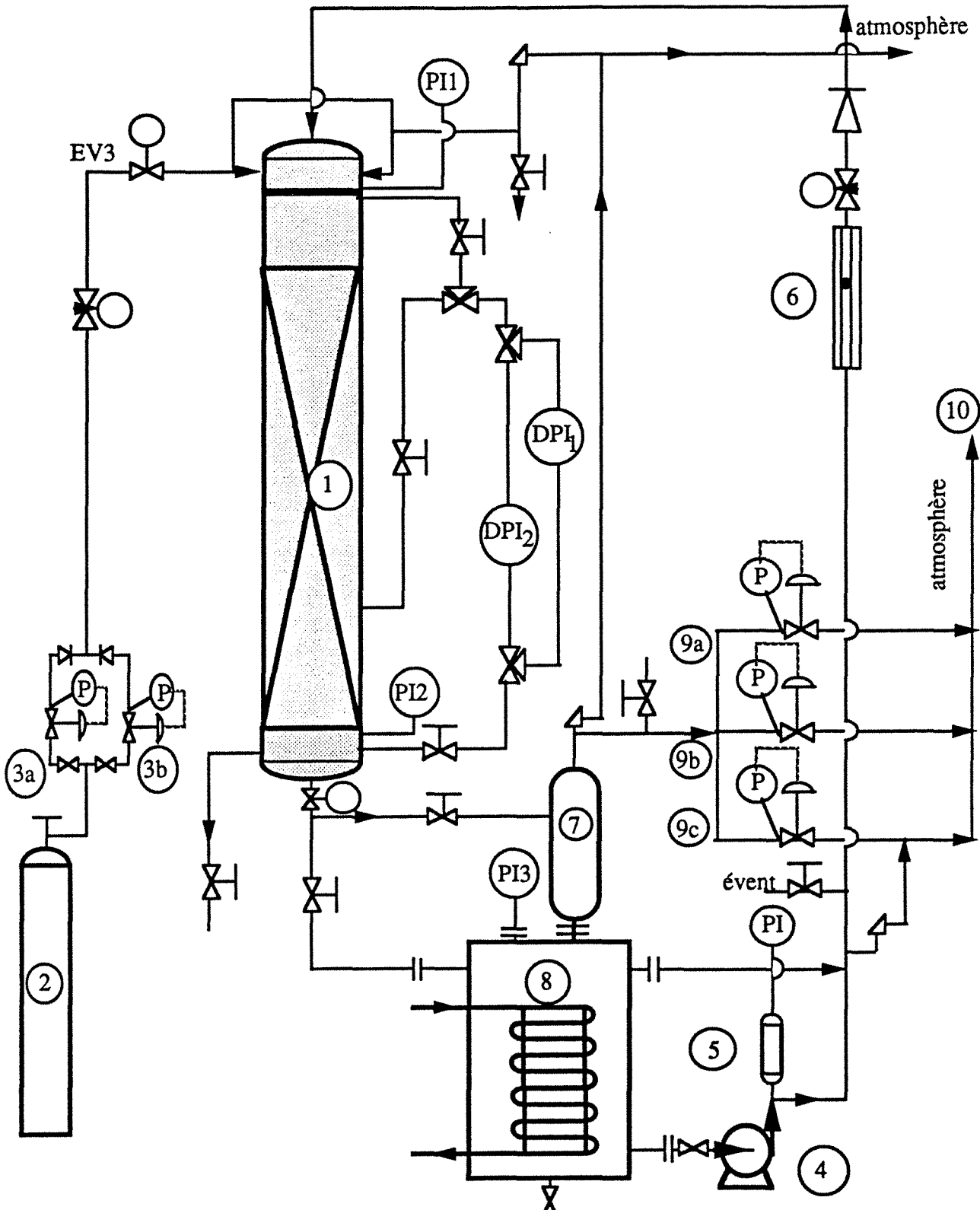
Tableau I.1 Conditions expérimentales explorées dans ce travail
(fluides testés, débits et pressions)

Fluide	Garnissage	Pression MPa	Débit massique kg.m ⁻² .s ⁻¹
CO ₂	d _p (mm): 1,4 ε (%): 35	0,1; 3,1	0,53-5,69
Ar		0,1-10,1	0,90-5,13
N ₂		0,1-10,1	0,61-6,59
He		0,1-10,1	0,10-0,94
H ₂ O	a _c (m ⁻¹): 2786	0,1; 5,1; 10,1	3,35-18,03
C ₂ H ₆ O ₂	Z(m): 1	0,1; 5,1; 10,1	0,30-4,93
Gazole		0,1; 5,1; 10,1	0,69-10,20
C ₆ H ₁₂		0,1; 5,1; 10,1	2,92-15,70

Après avoir subi une détente jusqu'à la pression de travail souhaitée, le gaz pénètre radialement dans le réacteur par la bride supérieure où 4 trous en croix sont prévus afin d'assurer une bonne distribution initiale du gaz.

La circulation du liquide (en circuit fermé dans l'installation) à partir d'un réservoir de stockage pressurisé de 40 litres -8-, est assurée par une pompe à piston Milroyal-Dosapro de débit volumétrique maximum 194 l/mn. Pour minimiser l'amplitude des à-coups engendrés par la pompe, un anti-bélier -5- (type Olaer IHV 0.5 330 avec revêtement intérieur au Canigen) est placé au refoulement de celle-ci, et a été dimensionné pour une pression de fonctionnement nominal de 12,5 MPa. Dans le but de prévenir l'agression du polymère constituant la membrane de l'anti-bélier par les liquides utilisés, une attention particulière a été accordée à la question de compatibilité liquide-membrane, comme ceci est illustré par le tableau I.3. Pour s'assurer de l'engorgement du réacteur par le liquide (s'écoulant de haut en bas), une vanne de réglage est disposée en queue de colonne, l'arrivée du liquide en haut de colonne ayant lieu axialement.

Figure I.1 Schéma de l'installation



1 Réacteur

2 Alimentation en gaz

3a, b Détendeurs de gaz

4 Pompe volumétrique

5 Amortisseur de pulsations

6 Débitmètre liquide

7 Séparateur cyclone

8 Réservoir de stockage du liquide

9,a,b,c Déverseurs de gaz

10 Vers compteur à gaz

PI Manomètre Bourdon

P Contrôle pression

DPI Capteur de pression différentielle

EV Electrovanne

Tableau I.2 Propriétés physiques des gaz et des liquides utilisés (température ambiante)
(la régression des propriétés des gaz est réalisée à partir des données tabulées
de l'encyclopédie des gaz de l'Air Liquide, 1976)

Fluide	Masse volumique kg.m ⁻³	Viscosité dynamique Pa.s	Tension de surface N.m ⁻¹
H ₂ O	1000	0,001	0,072
C ₂ H ₆ O ₂	1107	0,0189	0,047
Gazole	847	0,00497	0,028
C ₆ H ₁₂	779,6	0,00096	0,025
	Facteur de compressibilité	Viscosité dynamique x10 ⁵	
(*)	-	Pa.s	
@CO ₂	1 -5,14 10 ⁻³ P-29,95 10 ⁻⁶ P ²	1,47 +0,19 10 ⁻³ P+88,5 10 ⁻⁶ P ²	-
Ar	~ 1	2,23 +1,97 10 ⁻³ P+11,7 10 ⁻⁶ P ²	-
N ₂	~ 1	1,75 +1,54 10 ⁻³ P+5,31 10 ⁻⁶ P ²	-
He	~ 1	1,95	-

(*) P étant en bars @ jusqu'à 30 bars

Le débit liquide est mesuré par un débitmètre à flotteur Brooks HP1410 R6 15 A, celui du gaz est déterminé après détente à l'atmosphère par deux compteurs volumétriques à gaz Schlumberger de 5 l et 50 l de cylindrée respectivement -10-. La perte de pression monophasique à travers le lit est indiquée par un capteur de pression différentielle à jauge de contrainte DP400 - 11 Mecilec (échelle: 0-0,2 MPa, précision 0,5 %, sortie courant 4-20mA) -DPI1-. Tous les essais sont conduits à température ambiante (20 à 25 °C).

Tableau I.3 Quelques indications sur la compatibilité liquide-polymère pour un emploi fiable de l'amortisseur de pulsation Olaer (ces indications sont disponibles dans les catalogues Dupont De Nemours ou Bioblock)(*)

Désignation	faible à inexistante attaque par les agents chimiques suivants
copolymère butadiène-acrylonitrile (perbunan)	hydrocarbures, alcools
copolymère isobutylène-isoprène (butyl)	alcools, composés carbonylés
copolymère vinylidène-hexafluoropropylène (viton)	alcools, hydrocarbures non-aromatiques, liquides organiques non-cétoniques
terpolymère éthylène-propylène (EPDM)	alcools, amines

(*) le contact de ces membranes avec des solutions aqueuses neutres est sans risque

I.4 PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

I.4.1 Effet de la pression sur la perte de pression

Les figures I.2, I.3, I.4 et I.5 montrent l'évolution de la perte de pression monophasique en fonction de la pression opératoire et du débit massique dans le cas de l'argon, l'azote, l'hélium et l'éthylène glycol ($C_2H_6O_2$) respectivement. A débit massique constant de gaz, la chute de pression décroît quand la pression croît. Evidemment, la pression n'a quasiment aucun effet sur l'hydrodynamique quand il s'agit d'un liquide (figure I.5). Il est intéressant de noter sur chacune des figures que les différentes isobares $\frac{\Delta P}{Z}$ versus G s'obtiennent l'une par rapport à l'autre par simple translation. Notons, en outre que la pente de ces isobares varie de 1 (figure I.5) à 2 (figure I.2 et I.3, argon et azote respectivement) en passant par un cas intermédiaire de 1,5 (figure I.4, hélium). A chaque fois que la dépendance est du type quadratique, la perte de pression est **INVERSEMENT PROPORTIONNELLE** à la pression opératoire. Ainsi, dans le cas de l'azote par exemple (figure I.3), quand $G \sim 2,8 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, $\frac{\Delta P}{Z}$ est de $8 \cdot 10^4 \text{ Pa.m}^{-1}$ à $P=0,1 \text{ MPa}$, $\frac{\Delta P}{Z}=8 \cdot 10^3 \text{ Pa.m}^{-1}$ à $P=1,1 \text{ MPa}$ et $\frac{\Delta P}{Z}=8 \cdot 10^2 \text{ Pa.m}^{-1}$ à $P=10,1 \text{ MPa}$. Signalons quand même que ceci n'est valable que lorsque le gaz se comporte idéalement (facteur de compressibilité voisin de 1), hypothèse tout à fait raisonnable pour des gaz monoatomiques (gaz rares) ou des gaz biatomiques à molécules symétriques (azote, par exemple) loin de l'état critique.

I.4.2 Les cas asymptotiques

Les figures précédentes mettent en évidence deux cas asymptotiques concernant la dépendance $\frac{\Delta P}{Z}$ versus G ou L. Le premier cas correspond à une pente de 1 (pour les liquides), le second, à une pente de 2 (pour l'azote et l'argon). Dans ce qui suit nous tenterons de donner une justification expérimentale naturelle au mode de corrélation du type Forchheimer (1901) de la chute de pression monophasique dans un milieu poreux:

$$\frac{\Delta P}{Z} = \lambda (\mu_F u_F) + \kappa \left[\rho_F u_F^2 \right] \quad \text{EQ.I.1}$$

Le premier terme n'étant autre que la loi de Darcy (1856) pour le régime laminaire (ou régime visqueux, rampant ou stratifié), dans ces conditions **LA PERTE DE PRESSION NE DEPEND PAS DE LA MASSE VOLUMIQUE** du fluide. Le second terme ou terme inertiel (débit de quantité de mouvement) prépondérant aux grandes vitesses de fluide, désigne la part d'énergie mécanique dégradée par l'effet convectif de l'écoulement (suites d'accélération et de décélération dans les pores et à leurs constriction) et la turbulence, **ET NE DEPEND PAS DE LA VISCOSITE** du fluide.

Figure I.2 Evolution de la perte de pression d'argon en fonction du débit massique.
Résultats de Pommier et Hasseni.

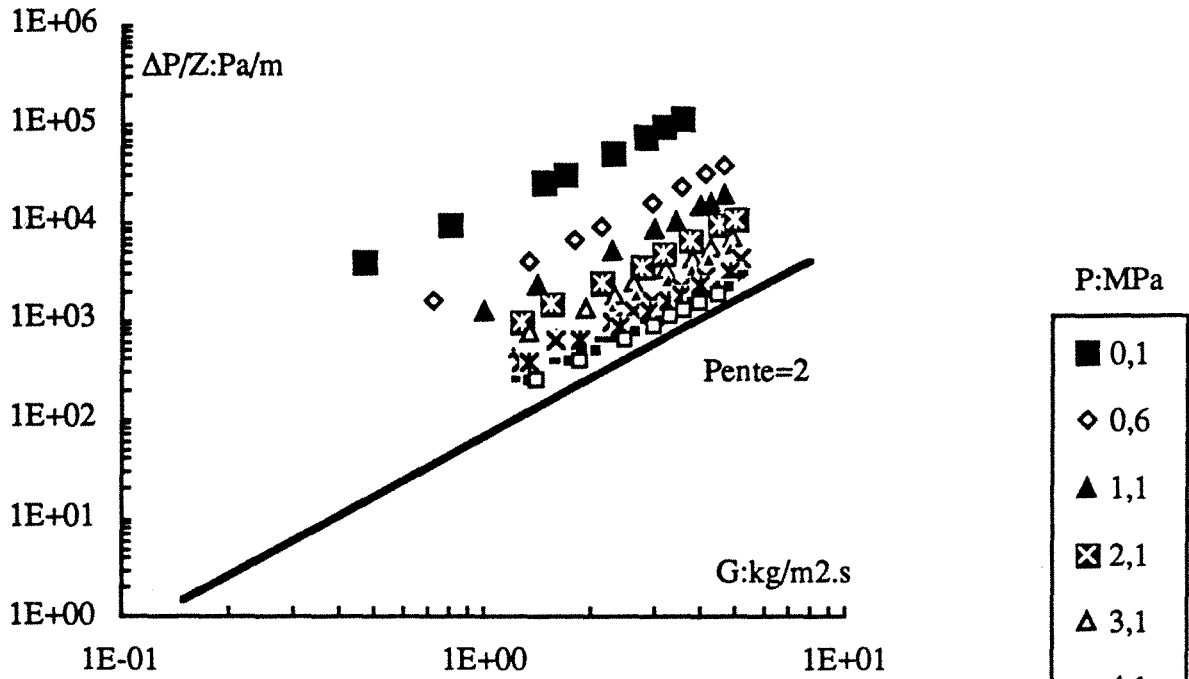


Figure I.3 Evolution de la perte de pression d'azote en fonction du débit massique.
Résultats de Pommier et Hasseni.

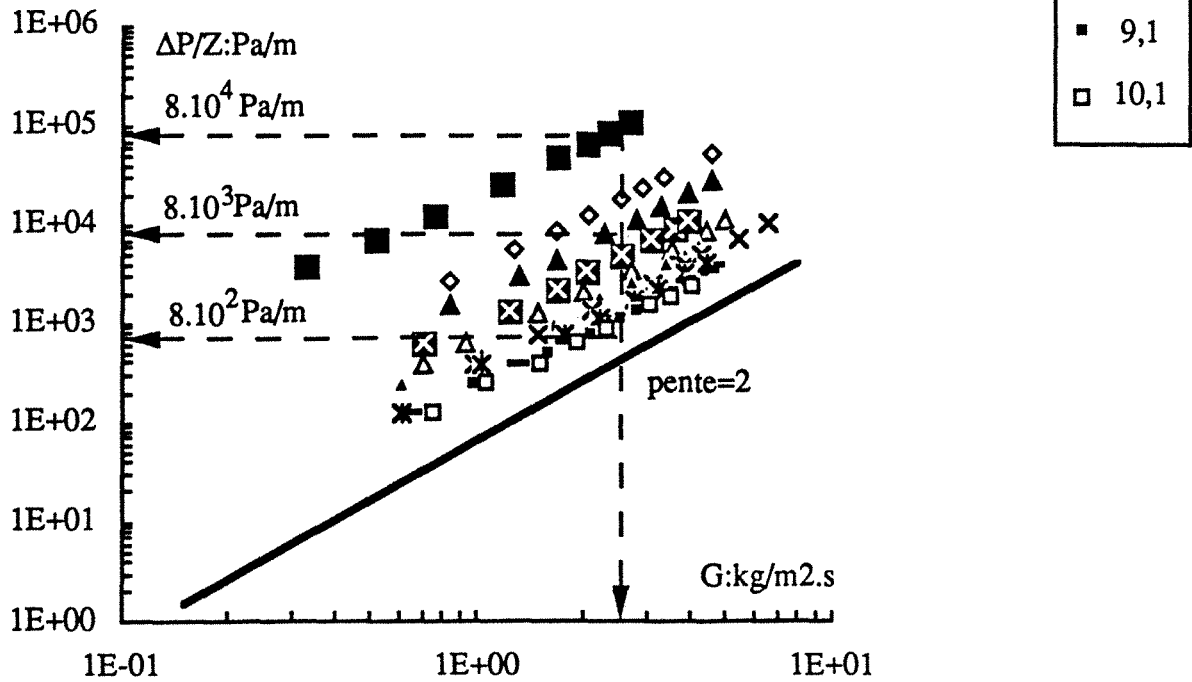


Figure I.4 Evolution de la perte de pression d'hélium en fonction du débit massique.
 Résultats de Pommier et Hasseni.

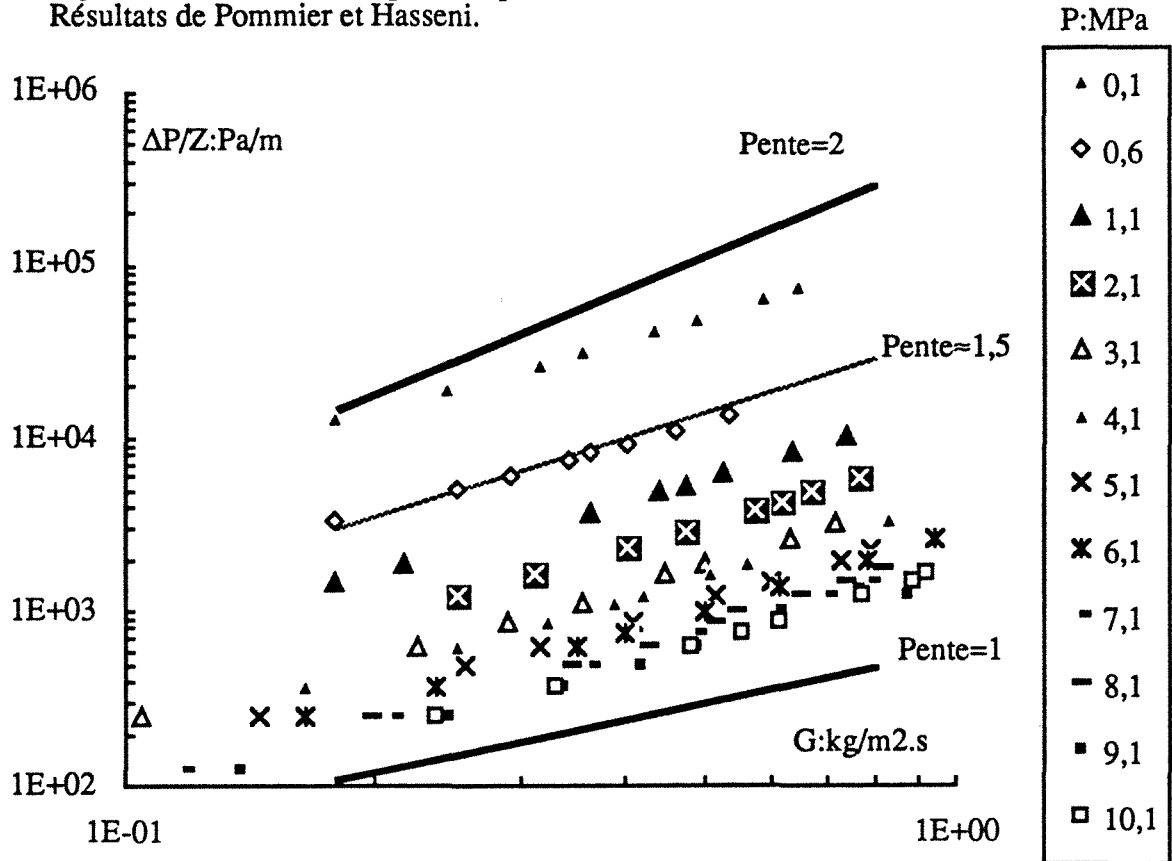
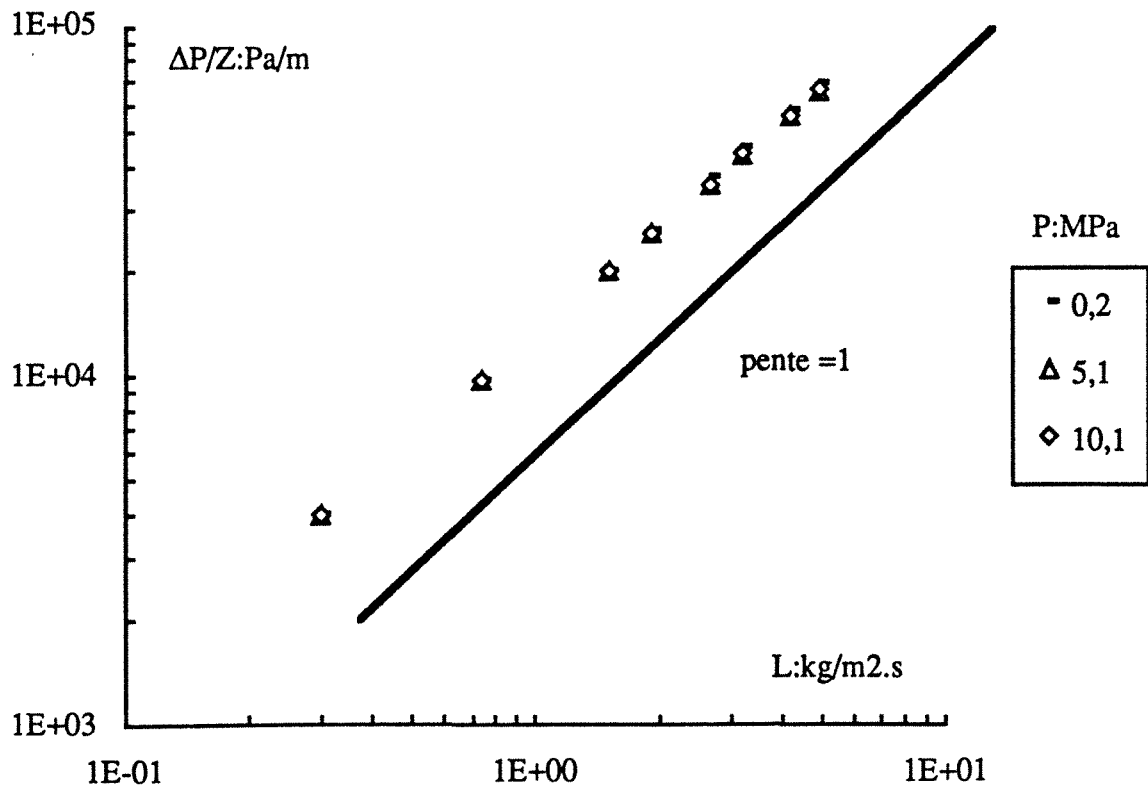


Figure I.5 Evolution de la perte de pression d'ETG en fonction du débit massique.
 Résultats de Pommier et Hasseni.



I.4.2.1 Effet du débit de quantité de mouvement du gaz sur la perte de pression

La figure I.6 démontre clairement (données de l'argon et l'azote entre 0,1 et 10,1 MPa) qu'en écoulement inertiel, la perte de pression à travers le lit dépend proportionnellement et univoquement du débit de quantité de mouvement du fluide ($\frac{G^2}{\rho_G}$, second terme dans EQ.I.1)

et ce quelque soit le gaz et la pression à laquelle il est. L'influence de la pression est par conséquent bien prise en compte par la masse volumique du gaz.

I.4.2.2 Effet du produit $u_L \mu_L$ du liquide sur la perte de pression

Si l'on représente maintenant les données de perte de pression des liquides en fonction de la combinaison $\frac{L\mu_L}{\rho_L}$ (premier terme dans EQ.I.1) sur la figure I.7, on constate d'emblée

que la masse volumique du liquide n'a aucune incidence sur $\frac{\Delta P}{Z}$, la pente de la fonction étant égale à l'unité. La dégradation de l'énergie mécanique se fait presque essentiellement par frottement visqueux. Les points portés sur la figure I.7 appartiennent tous au régime laminaire pur compte tenu des recommandations de Schneebeli (1955) (voir §I.5.1).

I.5 DISCUSSION DES RESULTATS

I.5.1 Analyse des données à l'aide du modèle de Forchheimer-Ergun

Dans l'équation d'Ergun (1952), la perte de pression est décrite au moyen d'un facteur de frottement f exprimé en fonction du nombre de Reynolds basé sur la vitesse en fût vide du fluide et la porosité du lit:

$$f = \frac{A}{Re_\epsilon} + B \quad \text{EQ.I.2}$$

$$\text{avec } f = \frac{\frac{\Delta P}{Z} d_p}{\rho_F u_F^2} \frac{\epsilon^3}{1-\epsilon} \quad \text{et} \quad Re_\epsilon = \frac{\rho_F u_F d_p}{\mu_F (1-\epsilon)}$$

Dans cette relation, le premier terme traduit la dissipation de l'énergie par effet visqueux, le second, par la convection et la turbulence. La part allouée à la turbulence est généralement insignifiante (Ahmed et Sunada 1969). Il est aujourd'hui admis que l'écart à la loi de Darcy (1856) (à partir de $Re_\epsilon > 7$ à 8 selon Schneebeli 1955, de 2,5 à 3,5 selon Dybbs et Edwards 1984) n'est pas dû à l'apparition de la turbulence, mais plutôt à des effets inertiels liés à la répartition du champs de vitesse de l'écoulement laminaire non-uniforme. Les études locales faites par Schneebeli (1955), Jolls et Hanratty (1966, 1969), Wegner et coll. (1971), Dybbs et Edwards (1984), Latifi (1988) et Latifi et coll. (1989, 1990) sur les différents

Figure I.6 Evolution de la chute de pression d'azote et d'argon en fonction du débit de quantité de mouvement en régime inertiel. Résultats de Pommier et Hasseni.

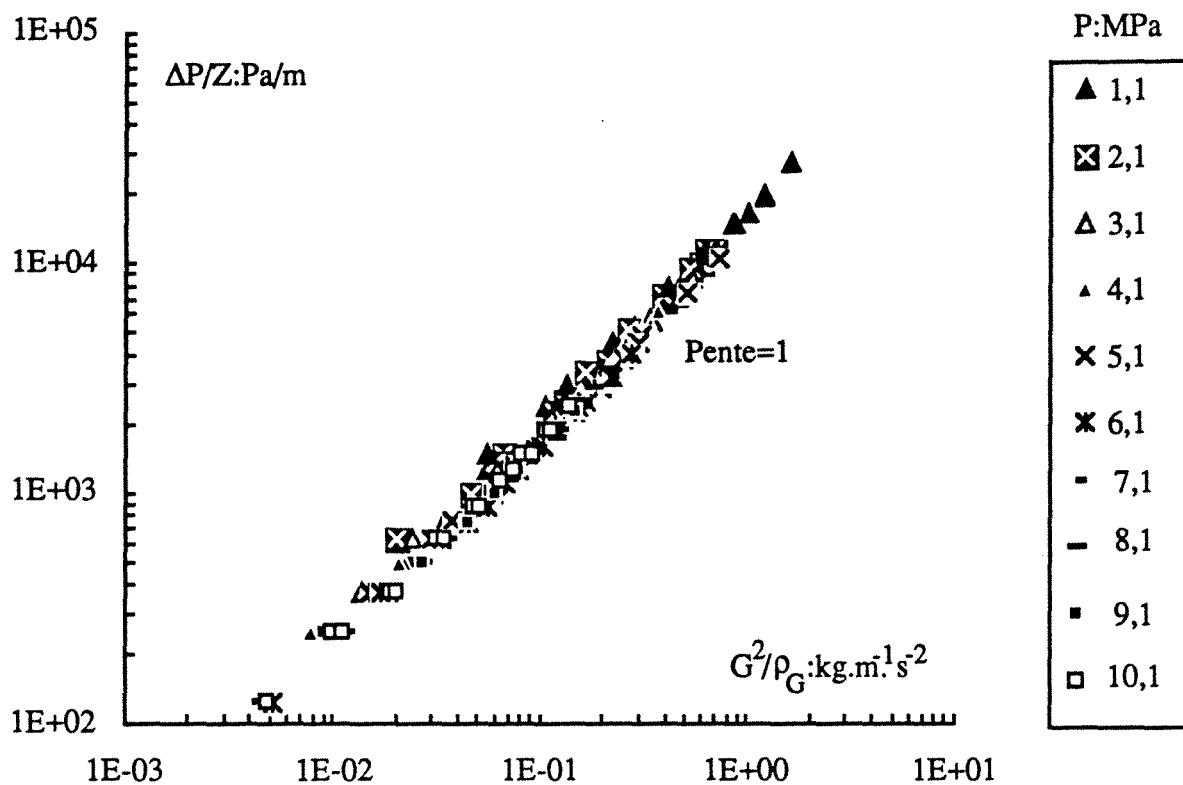
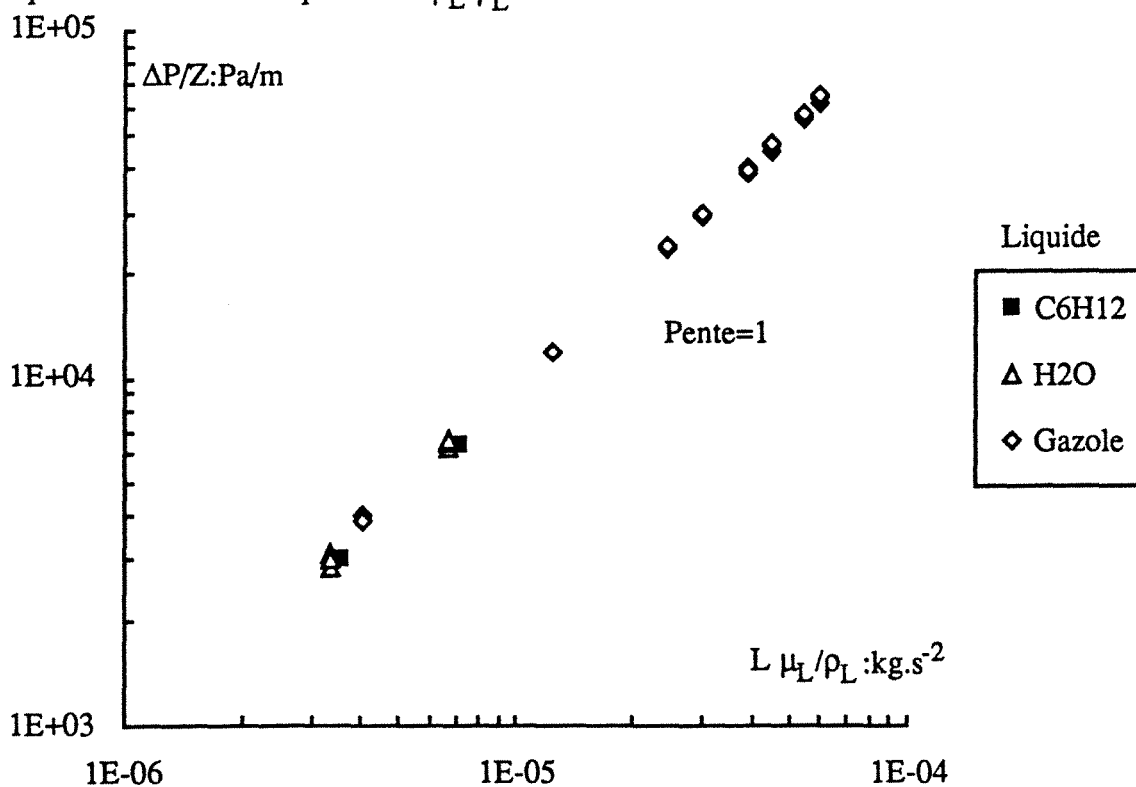


Figure I.7 Evolution de la chute de pression monophasique de différents liquides en régime visqueux en fonction du produit $L \mu_L / \rho_L$.



régimes d'un écoulement monophasique dans un milieu poreux, démontrent que la turbulence apparaît à des nombres de Reynolds plus grands, c'est-à-dire bien après que la loi de Darcy (1856) ne devienne plus valable. Ajoutons que la valeur du nombre de Reynolds critique correspondant à l'apparition de la turbulence diffère d'un auteur à un autre, signe de la complexité de ces écoulements. Schneebeli décèle (visuellement par traçage à l'encre) l'apparition de la turbulence à $Re_c \sim 98$ pour un lit de sphère de 27 mm de diamètre. Jolls et Hanratty (1966) en mettant en oeuvre une technique électrochimique (couple rédox hexacyanoferrate III/hexacyanoferrate II) de mesure de coefficients de transfert de matière liquide-solide locaux, l'observent à $Re_c \sim 186-254$ sur des sphères de verre de 12,7 mm de diamètre. Latifi (1988) et Latifi et coll. (1989, 1990) en utilisant la même méthode que Jolls et Hanratty (1966) sur un lit de billes de verre de 5 mm de diamètre, la décèlent à $Re_c \sim 607$ (valeur proche de celle suggérée par Dybbs et Edwards 1984).

Selon la littérature, les constantes respectives A et B de Blake-Kozeny-Carman et Burke-Plummer caractérisent le milieu poreux (Green et Duwez 1951, Ahmed et Sunda 1969, Geertsma 1974, MacDonald et coll. 1979), et dépendent de la tortuosité, rugosité, porosité, distribution de la taille des pores, rapport entre diamètres de colonne et de particule, etc. Selon MacDonald et coll. (1979), la rugosité des particules n'affecterait que la constante de Burke-Plummer.

I.5.1.1 Analyse statistique

I.5.1.1.1 Effet de la pression sur les constantes de Blake-Kozeny-Carman et de Burke-Plummer

Une analyse statistique des paramètres de l'équation d'Ergun (1952) est réalisée sur chacun des fluides étudiés. Nous calculons à chaque pression, les paramètres de régression A et B et leurs déviations standards (seuil de rejet 97,5%), le coefficient de corrélation et l'écart-type du modèle. Les tableaux I.4 et I.5 montrent des exemples typiques de variation des paramètres A et B en fonction de la pression dans le cas de l'argon et du cyclohexane (C_6H_{12}). Comme on peut le constater, l'estimation du paramètre A est meilleure pour le cyclohexane que pour l'argon, ceci est normal puisque l'écoulement du premier a lieu en régime laminaire alors que le second a lieu en régime inertiel. Au contraire et pour les mêmes raisons, l'estimation du paramètre B est meilleure pour l'argon que pour le cyclohexane. Néanmoins, l'effet de la pression sur A et B dans le cas du gaz n'est pas clair, mais il y a lieu de penser que ces paramètres ne sont pas affectés par la pression pour un fluide donné. La dispersion statistique relevée pour un seuil de rejet de 97,5% n'excède par 39 % pour A et 15 % pour B dans le cas de l'argon, 1,3% pour A et 10% pour B dans le cas du cyclohexane.

Tableau I.4 Résultats du calcul des paramètres A et B de l'équation d'Ergun (1952) pour l'argon à différentes pressions

P MPa	V	t _{tabulé}	r %	σ	A	B	t _A	t _B	$\frac{\Delta A}{A}$	$\frac{\Delta B}{B}$
1,1	10	2,44	97,7	0,026	87,7	1,54	11,1	36	0,22	0,068
2,1	10	2,44	96,0	0,030	95	1,46	8,4	26,3	0,29	0,093
3,1	10	2,44	96,2	0,034	110,7	1,29	8,6	22,2	0,29	0,11
4,1	10	2,44	97,3	0,030	101,1	1,36	10,2	28,1	0,24	0,087
5,1	10	2,44	93,3	0,042	99,8	1,18	6,3	15,5	0,39	0,158
6,1	10	2,44	96,7	0,038	116,6	1,11	9,3	19,6	0,26	0,125
7,1	10	2,44	99,4	0,012	101,2	1,14	22,7	62,2	0,11	0,039
8,1	10	2,44	98,7	0,022	93,5	1,23	14,9	43,2	0,16	0,057
9,1	10	2,44	98,7	0,025	109,5	1,17	15	33,8	0,16	0,072
10,1	10	2,44	95,8	0,030	96,6	1,28	8,2	24,6	0,30	0,099

Tableau I.5 Résultats du calcul des paramètres A et B de l'équation d'Ergun (1952) pour le cyclohexane à différentes pressions

P MPa	V	t _{tabulé}	r %	σ	A	B	t _A	t _B	$\frac{\Delta A}{A}$	$\frac{\Delta B}{B}$
0,2	10	2,44	99,9	0,007	156,2	1,43	274,6	36,4	0,009	0,067
5,1	10	2,44	99,9	0,012	154,7	1,60	163,4	24,4	0,015	0,10
10,1	10	2,44	99,9	0,011	155,6	1,50	186,1	25,9	0,013	0,094

I.5.1.1.2 Effet de la nature du fluide sur les constantes de Blake-Kozeny-Carman et de Burke-Plummer

Nous venons de voir que la pression n'influe pratiquement pas sur les paramètres de la corrélation d'Ergun, rien ne nous interdit par conséquent de faire une régression linéaire sur l'ensemble des résultats pour chaque fluide, et de comparer les paramètres A et B système par système. La figure I.8a montre que la constante de Blake-Kozeny-Carman est à peu près identique pour tous les gaz avec une valeur moyenne de 110 (dispersion maximale 13% à 97,5% de signification). Pour les liquides, la valeur moyenne de A est égale à 150 (dispersion maximale 2,6% à 97,5 % de signification) mais diffère significativement de la valeur correspondant aux gaz. Barrios (1987) a aussi constaté que les valeurs de A obtenues pour des liquides étaient plus fortes que pour les gaz (résultats obtenus en écoulement ascendant de fluide sur des colonnes plus grandes et des particules aussi bien lisses que rugueuses). Les

Figure I.8a Evolution de la constante de Blake-Kozeny-Carman avec la nature du fluide

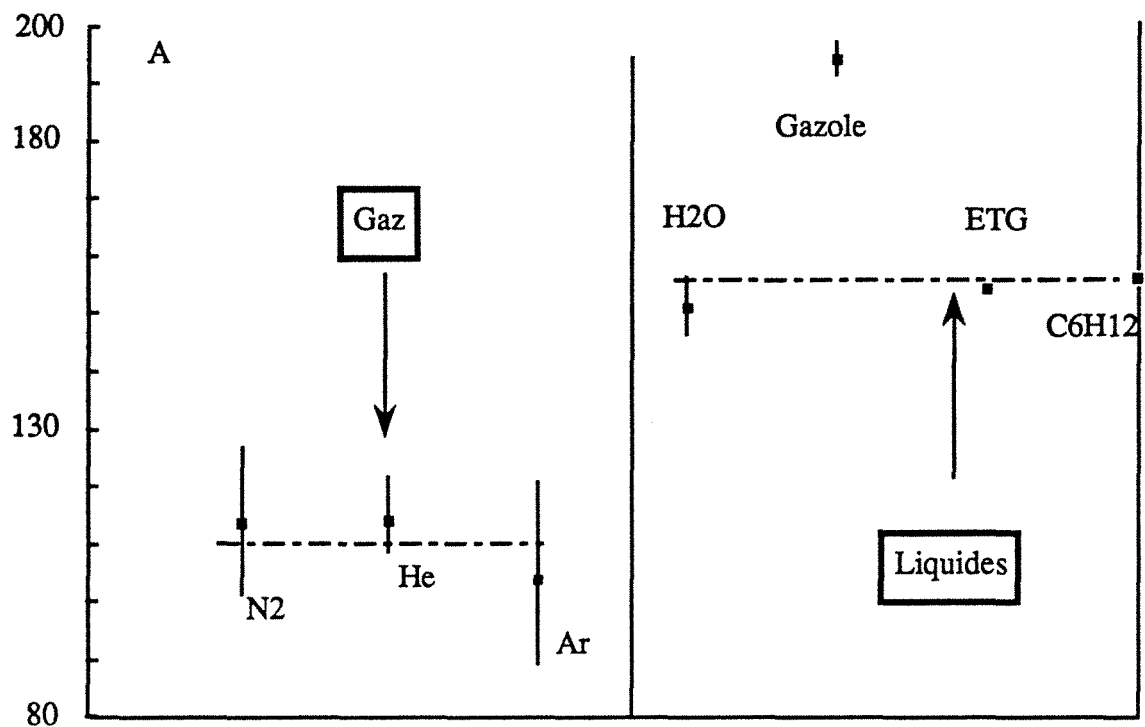
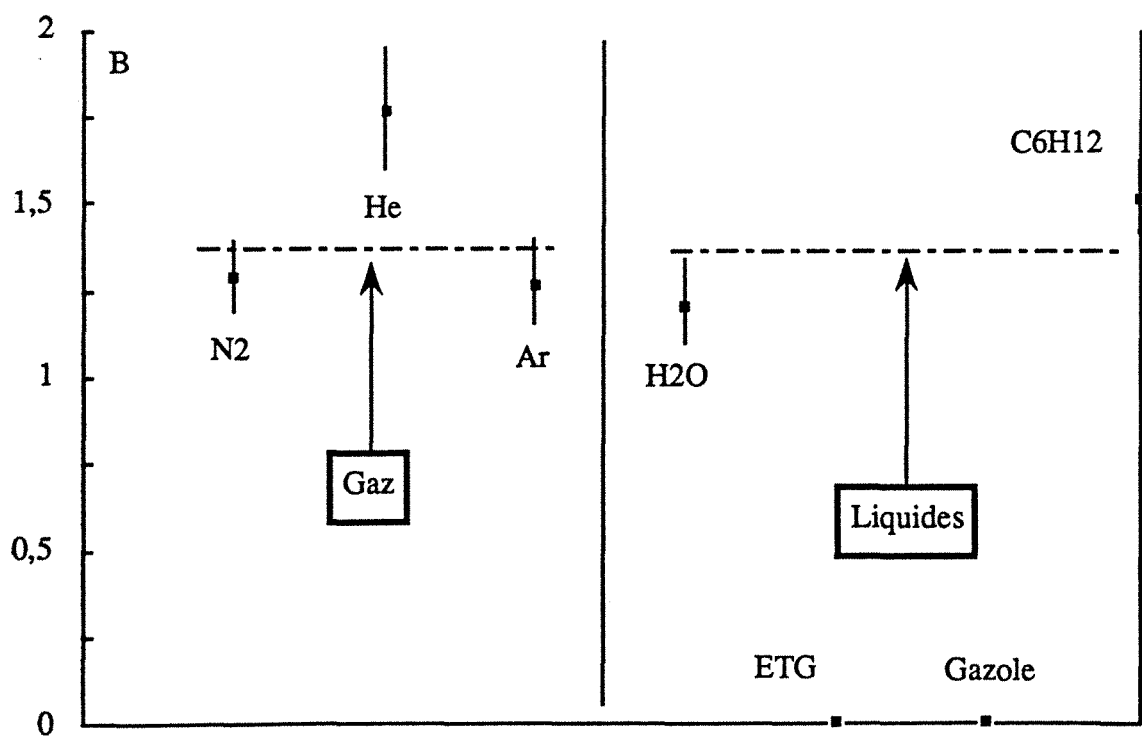


Figure I.8b Evolution de la constante de Burke-Plummer avec la nature du fluide



données de l'éthylène glycol et du gazole se situent toutes en régime laminaire pur ($Re_e < 1$) rendant impossible toute tentative d'estimation correcte de la constante de Burke-Plummer. Pour le restant des fluides, B est quasiment le même et vaut 1,25 (voir figure I.8b).

Nous ignorons pourquoi que le paramètre A n'est pas constant en passant d'un gaz à un liquide, rien ne permet de le prévoir à partir des études existantes puisque celles-ci imputent toute modification de A et B à un changement exclusivement structural du poreux (Wyllie et Gregory 1955, Rumpf et Gupte 1971, Wasan et coll. 1976, Foscolo et coll. 1983). De même cela ne peut pas être un effet statistique puisque les valeurs de A obtenues pour chacun des fluides sont hautement significatives (voir figure I.8). Ni même à des effets de compressibilité des gaz puisque la perte de pression ne représente tout au plus que quelques pourcents des pressions de travail. En outre, nous ne sommes pas convaincus que cette disparité puisse être expliquée que par l'effet de paroi, bien que celui-ci existe dans notre cas, car la correction classique de paroi (Mehta et Hawley 1969, Hanna et coll. 1977, Andersson 1963) pondérerait le diamètre hydraulique d'une même constante vu que le rapport $\frac{D_c}{d_p}$ (=16,4) n'a pas été varié dans cette étude. Yang (1989) en s'affranchissant de l'effet de paroi a mesuré la perte de pression monophasique dans quatre colonnes de différents diamètres ($\frac{D_c}{d_p}$ =17,8 à 102,3), ses résultats semblent démontrer aussi que les paramètres A et B dépendent de la nature du fluide, sans tendance claire cependant. Midoux et coll. (1976) ont eux aussi remarqué de telles disparités sur les paramètres de la relation d'Ergun (1952).

Mises à part les tentatives de modélisation de Cohen et Metzner (1981), Nield (1983) et Tosun et Mousa (1986) pour les écoulements en régime de Darcy (laminaire), aucune étude n'a tenté de considérer que les valeurs de ces paramètres (A notamment) résulteraient plutôt d'une interaction du poreux avec le fluide (interaction de la perméabilité locale avec la distribution radiale du débit, par exemple) pour tout le domaine des nombres de Reynolds typiques pour un écoulement dans un milieu poreux.

En faisant une régression sur tous les points (environ 450), tous fluides et pressions confondus, les valeurs de A et B obtenues valent respectivement $148,9 \pm 2,9$ et $1,18 \pm 0,040$ ($r=98,4\%$, $\sigma=0,114$, voir figure I.9 de la corrélation et ses enveloppes à $\pm 20\%$). A noter que ces valeurs sont voisines de celles publiées par Ergun(1952), c'est-à-dire 150 et 1,75 respectivement. Nous ne sommes, cependant, pas les seuls à avoir remarqué que pour Re_e voisin de 10^3 (et même au-delà), les facteurs de frottement mesurés sont plus petits que ceux prévus par la corrélation d'Ergun (1952). La valeur de $B=1,18$ trouvée dans cette étude est proche des valeurs publiées par d'autres auteurs de la littérature: $B=1,2$ pour Zhavoronkov et coll. (1949) et $B=1,164$ pour Schneebeli (1955). Selon la modification préconisée par Tallmadge (1970), sur la base des résultats de Wentz et Thodos (1963) pour les grands nombres de Reynolds (jusqu'à 64900), la constante de Burke-Plummer devrait être

remplacée par le terme $\frac{4,2}{Re_\epsilon^{0,167}}$ pour améliorer la concordance avec l'expérience (une

publication concomitante et indépendante de Hicks (1970) semble soutenir cette affirmation). Il nous a, cependant, paru étrange que Tallmadge n'ait pas fait attention aux données rassemblées (de près de 40 références) et publiées par Carman (1937), pour lesquelles Re_ϵ atteignait 80000. D'ailleurs Carman (1937) a suggéré lui aussi, et ce bien avant Tallmadge (1970) et Hicks (1970), de remplacer la constante proposée par Burke et Plummer (1928) (c'est-à-dire 1,8) par un terme en Reynolds à la puissance -0,1. Toutefois, la valeur de B constante pour tous les fluides étudiés ici ne semble pas avantager les scénarios de Tallmadge et Carman.

I.5.2 Comparaison avec d'autres modèles et corrélations de la littérature

Le tableau I.6 regroupe quelques-unes des corrélations de perte de pression monophasique testées dans cette étude. Le tableau I.7 montre le biais et la déviation standard (logarithmique) estimés par la technique de Bolles et Fair (1979) de ces corrélations ainsi que leur écart-type. L'examen simultané de la figure I.10 et du tableau I.7 montre que les corrélations de Yang (1989) et Heggs et Handley (1968) conduisent aux estimations les plus mauvaises. Alors que la première sous-estime les données du régime laminaire et intermédiaire, la seconde les surestime quel que soit le nombre de Reynolds. Il faut ajouter que la corrélation de Yang (1989) a été établie pour une gamme de Re_ϵ très réduite essentiellement en écoulement intermédiaire (Re_ϵ entre 10 et 215 approximativement) pour lequel l'estimation correcte de A et B n'est pas triviale. En outre, tandis que tout le monde s'accorde à dire que dans la région laminaire, le facteur de frottement est inversement proportionnel au nombre de Reynolds, cet auteur suggère un exposant de 0,85 pour Re_ϵ (voir tableau I.6) qui est à notre avis inacceptable au vu des résultats de la partie §I.4.2.2. La corrélation de Molerus et Schweintzer (1989) offre une déviation standard logarithmique et un biais pas très mauvais (figure I.11 et tableau I.7). La corrélation de Barnea et Mednick (1978), bien que rendant bien compte de l'effet de la pression sur la perte de pression par l'entremise du coefficient de traînée généralisé Cd_ϵ et du nombre de Reynolds, surestime systématiquement tous les résultats (figure I.12).

Tableau I.6 Corrélations de la perte de pression monophasique de la littérature testées dans cette étude

Auteur	Corrélation	Domaine
Ergun (1952)	$f = \frac{150}{Re_\epsilon} + 1,75$	$1 < Re_\epsilon < 2500$
Tallmadge (1970)	$f = \frac{150}{Re_\epsilon} + \frac{4,2}{Re_\epsilon^{0,167}}$	$0,1 < Re_\epsilon < 10^5$
Macdonald et coll. (1979)	$f = \frac{180}{Re_\epsilon} + 1,8$	$0,01 < Re_\epsilon < 10^4$
Yang (1989)	$f = \frac{63,2}{Re_\epsilon^{0,85}} + 1,07$	$10 < Re_\epsilon < 215$
Handley et Heggs (1968)	$f = \frac{368}{Re_\epsilon} + 1,24$	$100 < Re_\epsilon < 6600$
Ce travail	$f = \frac{148,9}{Re_\epsilon} + 1,18$	$0,01 < Re_\epsilon < 700$
Molerus, Schweintzer (1989)	$Eu = \frac{24}{Re_\epsilon} \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \delta (1+\delta/2) + 0,4 +$ $\frac{4}{\sqrt{Re_\epsilon}} \sqrt{\frac{1-\epsilon}{\epsilon}} (1+0,120\delta^{1,5}) +$ $\frac{0,891}{Re_\epsilon^{0,1}} \delta \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right)^{0,1}$	$0,3 < Re_\epsilon < 5500$
Barnea et Mednick (1978)	$Cd_\epsilon = \left[0,63 + \frac{4,8}{\sqrt{Re_\epsilon^*}} \right]^2$	$0,01 < Re_\epsilon^* < 10^4$

Figure I.9 Corrélation d'Ergun modifiée de la perte de pression monophasique avec ses enveloppes à $\pm 20\%$, basée sur les résultats expérimentaux de Pommier et Hasseni.

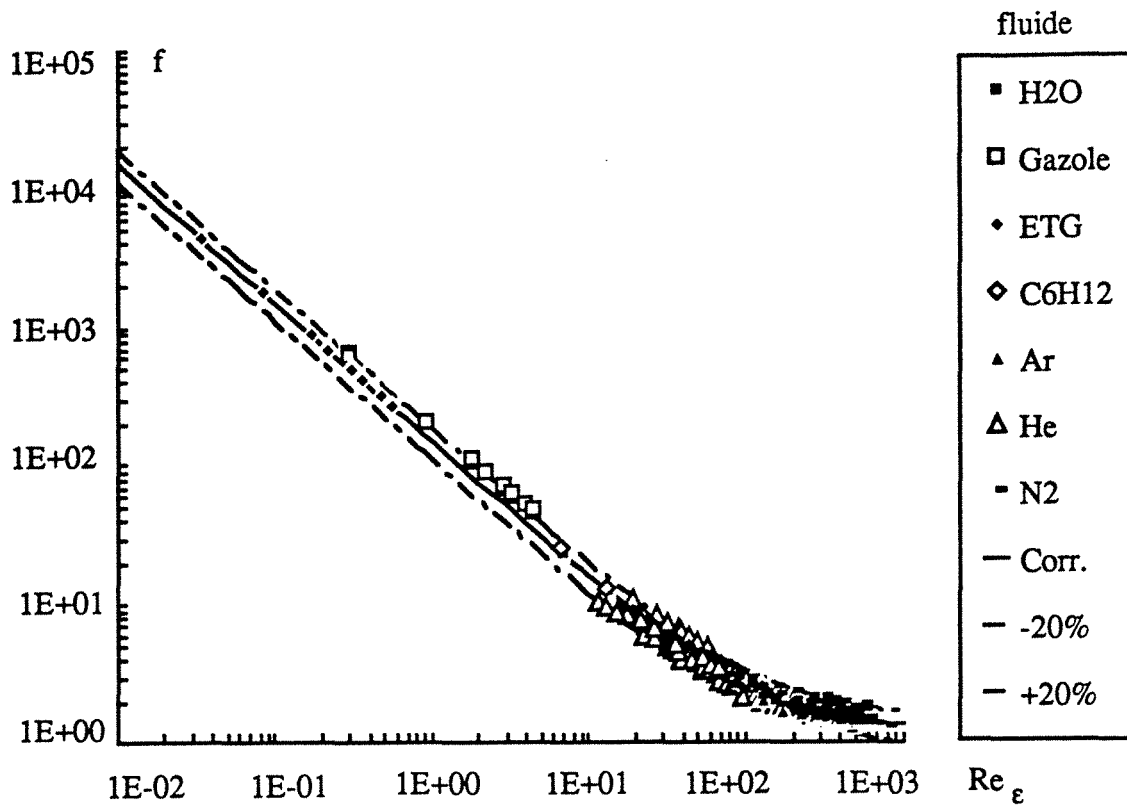


Figure I.10 Comparaison des résultats expérimentaux de la perte de pression monophasique aux corrélations de la littérature du type Ergun.

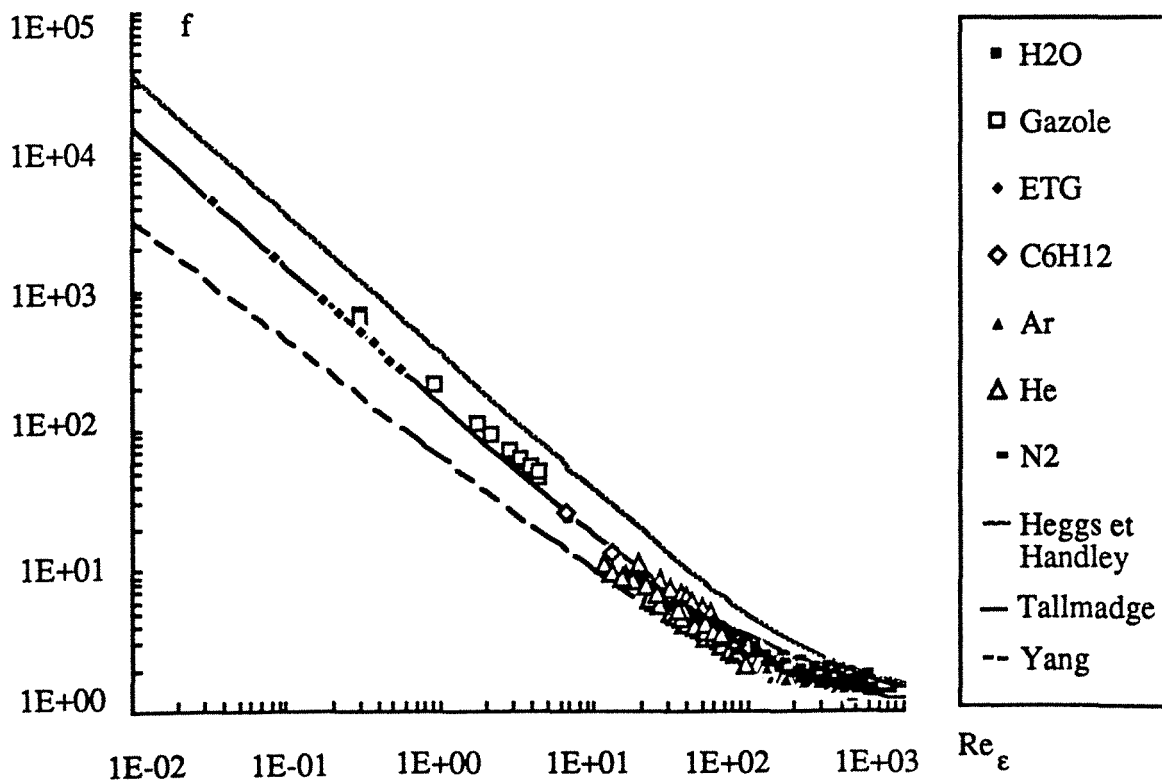


Figure I.11 Comparaison des résultats expérimentaux de la perte de pression monophasique avec la corrélation de Schweintzer et Molerus.

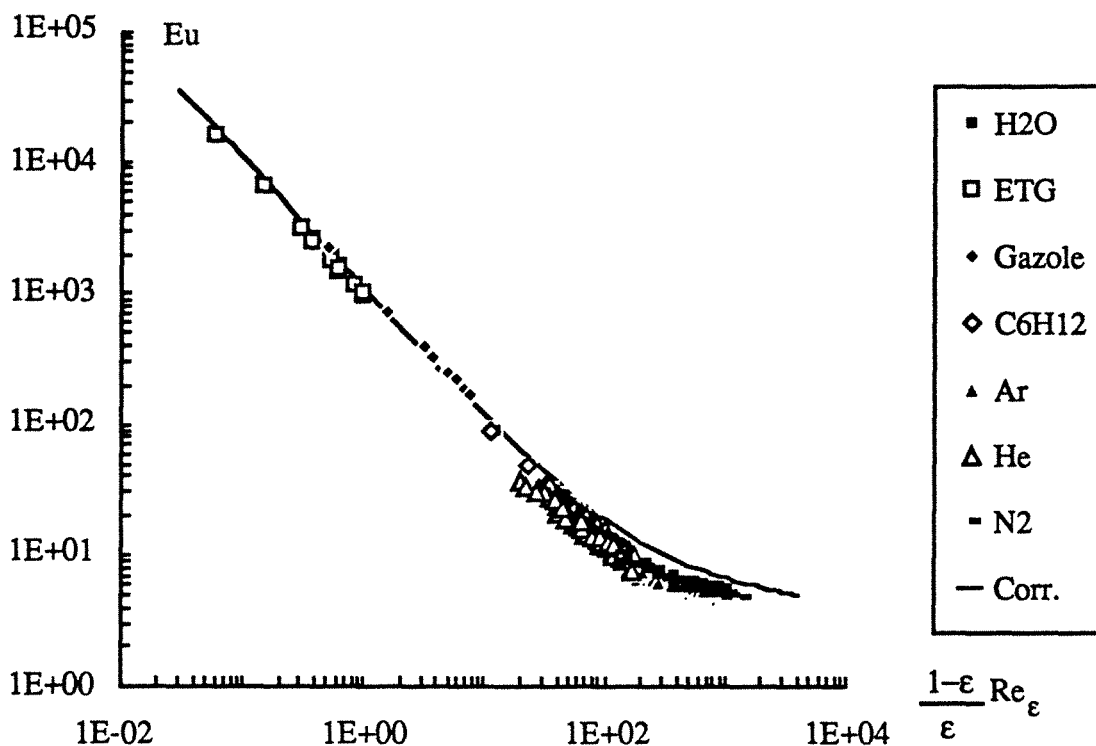


Figure I.12 Comparaison des résultats expérimentaux de la perte de pression monophasique avec la corrélation de Barnea et Mednick.

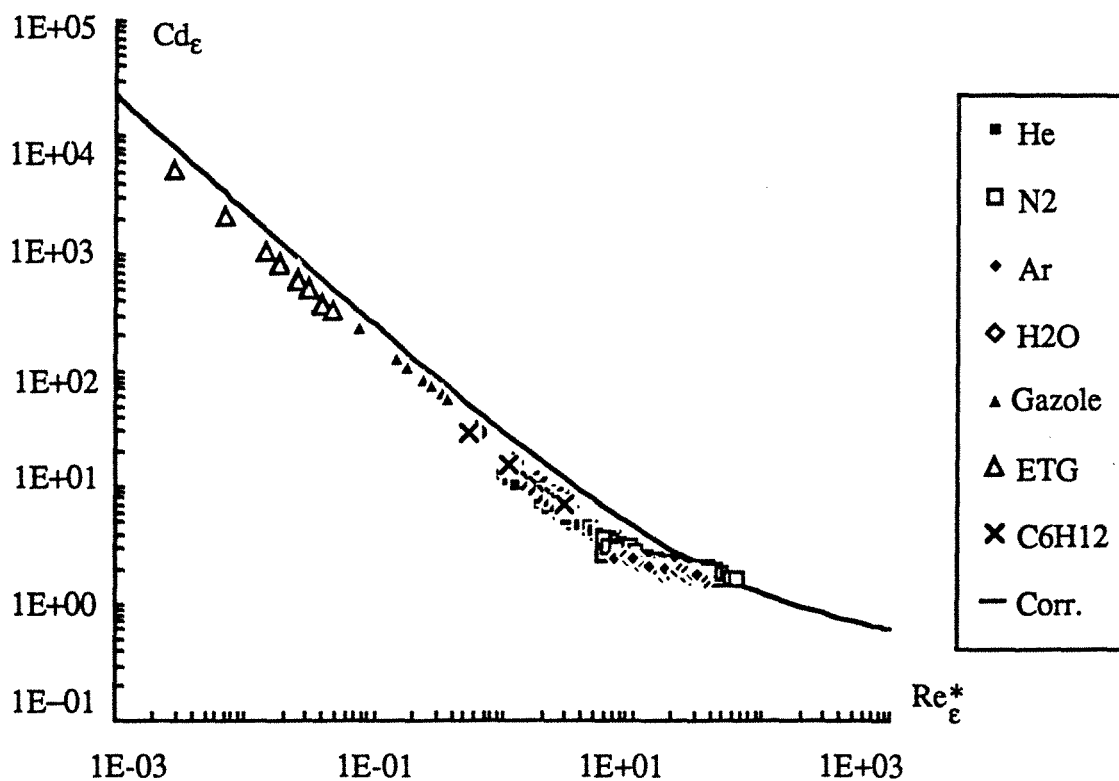


Tableau I.7 Comparaison statistique des corrélations de perte de pression monophasique conformément à la méthode de Bolles et Fair (1979)

Référence	biais	déviatiion standard logarithmique	écart-type σ
Ergun (1952)	0,840	0,36	0,30
Tallmadge (1970)	0,835	0,33	0,29
Handley et Heggs (1968)	<u>0,543</u>	0,42	<u>0,96</u>
Macdonald et coll. (1979)	<u>0,748</u>	0,29	0,39
Molrus et Schweintzer(1989)	0,819	0,31	0,29
Yang (1989)	<u>1,323</u>	<u>0,70</u>	0,30
présent travail	1,004	0,23	0,11

I.6 CONCLUSION

Les points les plus importants soulignés par l'étude de l'hydrodynamique des écoulements monophasiques sous pression à travers les milieux poreux sont:

- 1) La relation phénoménologique de Forchheimer (1901) rend bien compte de l'influence de la pression sur la perte de pression monophasique par l'entremise de son terme inertiel $\frac{G^2}{\rho G}$.
- 2) Les paramètres de Blake-Kozeny-Carman et Burke-plummer de la corrélation d'Ergun (1952) ne semblent pas dépendre de la pression.
- 3) La constante de Blake-Kozeny-Carman n'est pas la même selon qu'il s'agisse de gaz ou de liquide.
- 4) Toutes les corrélations testées prennent bien en compte l'influence de la pression *via* le nombre de Reynolds. Cependant, aucune d'elles ne peut prétendre être meilleure que les autres. Par souci de simplicité nous recommandons l'emploi de la corrélation d'Ergun (1952) ou de Tallmadge (1970).

I.7 NOMENCLATURE

SYMBOLES LATINS

- A Constante de Blake-Kozeny-Carman (-)
 a_c Aire spécifique de couche (m^{-1})
 B Constante de Burke-Plummer (-)
 Cd_e Coefficient de traînée généralisé (-), cf Barnea et Mednick (1978).

D_c	Diamètre de colonne (m)
d_p	Diamètre de particule (mm)
Eu	Nombre adimensionnel d'Euler (-), cf Molerus et Schweintzer (1989).
f	Facteur de frottement (-)
G	Débit massique superficiel de gaz ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
L	Débit massique superficiel de liquide ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
P	Pression opératoire (MPa, bar)
r	Coefficient de corrélation statistique (%)
Re_ε	Nombre adimensionnel de Reynolds (-)
Re_ε^*	Nombre adimensionnel de Reynolds, cf Barnea et Mednick (1978).
u	Vitesse en fût vide (m.s^{-1})
t	variable de la distribution statistique de Student (-)
Z	Hauteur garnie (m)

SYMBOLES GRECS

Δ	Ecart absolu
δ	Paramètre de cellule, cf Molerus et Schweintzer (1989).
$\Delta P/Z$	Perte de pression linéique (Pa.m^{-1})
ε	Porosité du lit (-)
κ	Paramètre dans EQ.I.1 (m^{-2})
λ	Paramètre dans EQ.I.1 (m^{-1})
μ	Viscosité dynamique (Pa.s)
v	Nombre de degrés de liberté (-)
σ	Ecart-type (-)
ρ	Masse volumique (kg.m^{-3})

INDICES

F	Fluide
G	Gaz
L	Liquide
A	Relatif à la constante de Blake-Kozeny-Carman
B	Relatif à la constante de Burke-Plummer

ACRONYMES

ETG	Ethylène glycol
-----	-----------------

I.8 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Ahmed, N. et D.K. Sunada, 1969, Nonlinear flow in porous media. *J. Hydraul. Div.*, Proceedings of the American Society of Civil Engineers, **95**, 1847-1857.

Andersson, K.E.B., 1963, Pressure drop in packed beds. *Transactions of the Royal Institute of technology, Stockholm*, Suède, N° 201.

Babu, S.P., B. Shah et A. Talwalkar, 1978, Fluidization correlations for coal gasification materials-minimum fluidization velocity and fluidized bed expansion ratio. *AIChE Symposium Series*, 74, 176-186.

Barnea, E. et R.L. Mednick, 1978, A generalized approach to the fluid dynamics of particulate systems. Part III:General correlation for the pressure drop through fixed beds of spherical particles. *The Chem. Eng. J.*, 15, 215-227.

Barrios, E.M.Q., 1987, Etude de l'hydrodynamique des réacteurs en lit fixe avec écoulement de gaz et de liquide en co-courant ascendant. Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, France.

Blake, F.C., 1922, The resistance of packing to fluid flow. *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers*, 14, 415-421.

Bolles, W.L. et J.R. Fair, 1979, Performance and design of packed distillation columns. *Inst. Chem. Engng. Symp. Ser.* N°56.

Burke, S.P. et W.B. Plummer, 1928, Gas flow through packed columns. *Ind. & Eng. Chem.*, 20, 1196-1200.

Carman, P.C., 1937, Fluid flow through granular beds. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 15,150.

Cohen, Y. et A.B. Metzner, 1981, Wall effects in laminar flow of fluids through packed beds. *AIChE Journal*, 27, 705-715.

Darcy, H.P.G., 1856, Les fontaines publiques de la ville de Dijon. Editeur Victor Dalmont, Paris, France. Cité par Barnea et Mednick, 1978.

Dolesj, V. et Z. Lecjaks, 1980, Pressure drop in flow of a Newtonian liquid through a fixed randomly packed bed of spherical particles. *Int. Chem. Eng.*, 20, 466-472.

Dullien, F.A.L., 1975, Single phase flow through porous media and pore structure. *The Chem. Eng. J.*, 10, 1-34.

Dybbbs, A. et R.V. Edwards, 1984, A new look at porous media fluid mechanics-Dracy to turbulent. *Fundamentals of transport phenomena in porous media. NATO ASI Ser.*, Serie E: Appl. Sci. Editeurs Bear, J. et M.Y. Corapcioglu, Martinus Nijhoff. N°82, 201-256.

Ergun, S., 1952, Fluid flow through packed columns. *Chem. Eng. Progress.*, 48, 89-94.

Ergun, S. et A.A. Orning, 1949, Fluid flow through randomly packed columns and fluidized beds. *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1176. Cité par Andersson 1963.

Forchheimer, P., 1901, Wasserbewegung durch boden. *Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure*, 45, 1781-1788.

Foscolo, P.U., L.G. Gibilaro et S.P. Waldram, 1983, A unified model for particulate expansion of fluidised beds and flow in fixed porous media. *Chem. Engng. Sci.*, **38**, 1251-1260.

Geertsma, J., 1974, Estimating the coefficient of inertial resistance in fluid flow through porous media. *Society of Petroleum Engineers Journal*, **14**, 445-450.

Green, L.Jr. et P. Duwez, 1951, Fluid flow through porous metals. *Journal of Applied Mechanics*, **18**, 39-45.

Handley, D. et P.J. Heggs, 1968, Momentum and heat transfer mechanisms in regular shaped packings. *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **46**, T251-T294.

Hanna, M.R., W. Kozicki et C. Tiu, 1977, Flow of drag-reducing fluids through packed beds. *The Chem. Eng. J.*, **13**, 93-99.

Hasseni, W., 1986, Etude hydrodynamique sous pression d'un réacteur catalytique à lit fixe arrosé. Diplôme d'Etudes Approfondies, LSGC, ENSIC, INPL, Nancy, France.

Hasseni, W., A. Laurent, N. Midoux et J.C. Charpentier, 1987a, Hydrodynamics of a trickle-bed reactor operating under pressure (0-10MPa): Flow regimes and pressure drop. Communication S-17, 9^{ème} Congrès International de CHISA, Prague, Tchécoslovaquie.

Hasseni, W., A. Laurent, N. Midoux et J.C. Charpentier, 1987b, Régimes d'écoulements dans un réacteur catalytique à lit fixe arrosé fonctionnant sous pression (0,1-10MPa) à co-courant de gaz et de liquide vers le bas. *Entropie*, **137/138**, 127-133.

Hicks, R.E., 1970, Pressure drop in packed beds of spheres. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **9**, 500-502.

Jimeson, R.M. et W.A. Decker, 1959, Bureau of Mines Report Investigations, 5541. Cité par Kuen-Yen 1967.

Jolls, K.R. et T.J. Hanratty, 1966, Transition to turbulence for flow through damped bed of spheres. *Chem. Engng. Sci.*, **21**, 1185-1190.

Jolls, K.R. et T.J. Hanratty, 1969, Use of electrochemical techniques to study mass transfer rates and local skin friction to a sphere in a dumped bed. *AIChE Journal*, **15**, 199-205.

Kawabata, J., M. Yumiyama, Y. Tazaki, S. Honma, T. Chiba, T. Sumiya et K., Endo, 1981, Characteristics of gas-fluidized beds under pressure. *J. Chem. Eng. Japan*, **14**, 85-89.

Knowlton, T.M., 1974, High pressure fluidization characteristics of several particulate solids: Primarily coal and coal-derived materials. Communication 9b, 67^{ème} Meeting annuel de l'AIChE, Washington, USA. Citée par Babu et coll. 1978.

Kozeny, J., 1927, Über kapillare Leitung des Wassers im Boden (Aufstieg, Versickerung und Anwendung auf die Bewässerung). *Sitzungsberichte Akademie der Wissenschaften Wien*, **136**, 271-306.

Kuen-Yen, I., 1967, Predicting packed-bed pressure drop. *Chemical Engineering*, **13** Mars, 173-176.

- L'air liquide, 1976, Encyclopédie des gaz. Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas.
- Larachi, F., A. Laurent et N. Midoux, 1989, Effet de la pression sur l'hydrodynamique des réacteurs triphasiques gaz-liquide-solide fonctionnant à co-courant de gaz et de liquide vers le bas. Récents progrès en génie des procédés. Editeurs: Bertrand, J., C. Gourdon et J.P. Riba. Techniques et Documentation Lavoisier, Paris, France. **3**, 457-462.
- Larachi, F., N., Midoux et A. Laurent, 1990a, Hydrodynamic study of a pressurized trickle-bed reactor: Liquid saturation single-phase and two-phase pressure drop. Communication Session 1, *2nd Int. Symp. on High Pressure Chemical Engineering*, Erlangen, RFA. 441-446.
- Larachi, F., A. Laurent, N. Midoux et G. Wild, 1990b, Ecoulement sous pression dans les réacteurs à lit fixe à co-courant vers le bas. *21^{ème} Séminaire International Nancy-Karlsruhe*, Mont Sainte-Odile, 8-10 Juin.
- Latifi, M.A., 1988, Analyse globale et locale des phénomènes de transfert de matière liquide-solide dans un réacteur à lit fixe fonctionnant à co-courant vers le bas de gaz et de liquide. Thèse de doctorat INPL, Nancy, France.
- Latifi, M.A., N. Midoux, A. Storck et J.N. Gence, 1989, The use of micro-electrodes in the study of the flow regimes in a packed-bed reactor with single-phase liquid flow. *Chem. Engng. Sci.*, **11**, 2501-2508.
- Latifi, M.A., S. Rode, N. Midoux, A. Storck et J.C. Charpentier, 1990, Utilisation des microélectrodes pour l'études des régimes d'écoulement dans un RCLFA. *Récents Progrès en Génie des Procédés*. Editeurs: Storck, A. et G. Wild. Techniques et Documentation Lavoisier, Paris, France. **10**, 151-156.
- Macdonald, I.F., M.S. el-Sayed, K. Mow et F.A.L. Dullien, 1979, Flow through porous media- The Ergun equation revisited. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**, 199-208.
- Mahfoud, A., 1984, Contribution à l'étude des réacteurs gaz-liquide-solide à haute pression à l'échelle de laboratoire: mise au point de l'appareillage et écoulement monophasé de la phase gazeuse. Diplôme d'Etudes Approfondies, LSGC, ENSIC, INPL, Nancy, France.
- Mehta, D. et M.C. Hawley, 1969, Wall effect in packed columns. *I&EC Process Design and development*, **8**, 280-282.
- Midoux, N., M. Favier et J.C. Charpentier, 1976, Flow pattern, pressure loss and liquid holdup data in gas-liquid downflow packed-beds with foaming and non-foaming systems. *J. Chem. Engng. Japan*, **9**, 350-356.
- Molerus, O., 1980, A coherent representation of pressure drop in fixed beds and of bed expansion for particulate fluidized beds. *Chem. Engng. Sci.*, **35**, 1331-1340.
- Molerus, O. et J. Schweintzer, 1989, Resistance of particle beds at Reynolds numbers up to $Re \sim 10^4$. *Chem. Engng. Sci.*, **44**, 1071-1079.
- Morcom, A.R., 1946, Fluid flow through granular materials. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **24**, 30-43.

Nakamura, M., Y. Hamada, S. Toyama, A.E. Fouda et C.E. Capes, 1985, An experimental investigation of minimum fluidization velocity at elevated temperatures and pressures. *The Can. J. Chem. Eng.*, **63**, 8-13.

Nield, D.A., 1983, Alternative model for wall effect in laminar flow of a fluid through a packed column. *AIChE Journal*, **29**, 688-689.

Olowson, P.A. et A.E. Almstedt, 1991, Influence of pressure on the minimum fluidization velocity. *Chem. Engng. Sci.*, **46**, 637-640.

Perrut, M., 1987a, Ecoulement des fluides en état supercritique dans les milieux poreux. *Récents Progrès en Génie des Procédés*. Editeurs: Storck, A. et G. Grévillet. Volume 2, Progrès dans les techniques de séparation et de mélange. Techniques et Documentation Lavoisier, Paris, France. **1**, 260-267.

Perrut, M., 1987b, *J. of Chrom.*, **1**, 396. Cité par Perrut, M. 1987a.

Pommier, E., 1985, Etude hydrodynamique d'une colonne à garnissage fixe, sous pression, à co-courant vers le bas de gaz et de liquide. Diplôme d'Etudes Approfondies, LSGC, ENSIC, INPL, Nancy, France.

Rowe, P.N., 1984, The effect of pressure on minimum fluidisation velocity. *Chem. Engng. Sci.*, **39**, 173-174.

Rowe, P.N., P.U. Foscolo, A.C. Hoffmann et J.G. Yates, 1984, X-ray observations of gas-fluidised beds under pressure. *Engineering foundation Conf.*, Fluidisation IV. Editeurs D. Kunii et R. Toei, New-York, 53-60.

Rumpf, H. et A.R. Gupte, 1971, Einflüsse der Porosität und Korngrößenverteilung in Widerstandsgesetz der Porenströmung. *Chemie-Ing. Techn.*, **43**, 367-375.

Salatino, P. et L. Massimila, 1990, Pressure drop in flow of nearly critical fluid through packed beds of spheres. *Chem. Eng. Comm.*, **93**, 101-109.

Saxena, S.C. et G.J. Vogel, 1976, The properties of a dolomite bed of a range of particle sizes and shapes at minimum fluidization. *The Can. J. of Chem. Eng.*, **54**, 453-455.

Schneebeli, G., 1955, Expérience sur la limite de validité de la loi de Darcy et l'apparition de la turbulence dans un écoulement de filtration. *La Houille Blanche*, N°2, 141-149.

Simpson, H.C. et B.W. Rodger, 1961, The fluidization of light solids by gases under pressure and heavy solids by water. *Chem. Engng. Sci.*, **16**, 153-180.

Tallmadge, J.A., 1970, Packed bed pressure drop-An extension to higher Reynolds numbers. *AIChE Journal*, **16**, 1092-1093.

Tarman, P., D. Punwani, M. Bush et A. Talwalkar, 1974, Development of the steam-iron system for production of hydrogen for the HYGAS process. Préparé par l'*Office of Coal Research Contract N° 14-32-0001-1518*, rapport R&D N° 95, rapport intérim N° 1, Washington. Cité par Babu et coll. (1978).

Tosun, I. et H. Mousa, 1986, Flow through packed beds: wall effect on drag force. *Chem. Engng. Sci.*, **41**, 2692-2695.

Wasan, T., W. Wnek, R. Davies, M. Jackson et B.H. Kaye, 1976, Analysis and evaluation of permeability techniques for characterizing fine particles. Part I: Diffusion and flow through porous media. *Powder Technology*, **14**, 209-228.

Wegner, T.H., A.J. Karabelas et T.J. Hanratty, 1971, Visual studies of flow in a regular array of spheres. *Chem. Engng. Sci.*, **26**, 59-63.

Wen, C.Y. et Y.H. Yu, 1966, Mechanics of fluidization. *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, **62**, 100-110. Cité par Kawabata et coll. 1981.

Wentz, C.A. et G. Thodos, 1963, Pressure drops in the flow of gases through packed and distended beds of spherical particles. *AIChE Journal*, **9**, 81-84.

Wyllie, M.R.J. et A.R. Gregory, 1955, Fluid flow through unconsolidated porous aggregates. Effect of porosity and particle shape on Kozeny-Carman constants. *Industrial and Engineering Chemistry*, **47**, 1379-1388.

Yang, X.L., 1989, Etudes hydrodynamiques des réacteurs à lit fixe avec écoulement à co-courant ascendant de gaz et de liquide. Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, France.

Zhavoronkov, N.M., M.E. Aerov et N.N. Umnik, 1949, Hydraulic resistance and packing density of a layer of grains. *Zhur. Fiz. Khim.*, **23**, 342. Cité par Andersson, 1963.

**LES RÉGIMES D'ÉCOULEMENT DANS LES
RÉACTEURS CATALYTIQUES A LIT FIXE
ARROSÉ SOUS PRESSION.
EFFET DE LA PRESSION SUR LA TRANSITION
RUISSELANT-PULSÉ**

Résumé

Ce chapitre discute l'influence de la pression (0,2-8,1 MPa) sur les régimes d'écoulement et de leurs transitions en fonction de la pression dans les réacteurs catalytiques à lit fixe arrosé à co-courant de gaz et de liquide vers le bas (RCLFA).

Globalement, les observations visuelles et au moyen de sondes conductimétriques ou de capteurs de pression, ont révélé dans le cas du système eau/azote, que la transition (régime à rides) entre le régime ruisselant et les régimes de haute interaction (pulsé et à bulles) s'effectuait à des débits liquides compris entre 5 et 9 $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour les gammes de débits de gaz et de pression explorées dans ce travail. En deçà de 5 $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, le régime observé est toujours du type ruisselant. Au-delà de 9 $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, il est soit du type pulsé soit du type à bulles.

L'évolution de la frontière entre les régimes moussant et moussant pulsé a été étudiée en fonction de la pression dans le cas du système inhibiteur de coalescence eau+1%éthanol/azote entre 0,2 et 5,1 MPa. Aux débits massiques de liquide $L \leq 4,2 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, le point de transition entre ces deux régimes a lieu à des vitesses de gaz décroissantes quand la pression augmente.

L'évolution de la frontière entre les régimes ruisselant et pulsé en fonction des propriétés physico-chimiques (notamment de la pression) des fluides est évaluée à l'aide des récents résultats expérimentaux et travaux théoriques et empiriques sur la prévision des transitions de régime d'écoulement dans les RCLFA. Pour les systèmes académiques aqueux, les modèles mécanistique de Sundaresan (Grosser et coll. 1988, Dankworth et coll. 1990a, b) et microscopique de Ng (Ng et Douglas 1982, Dimenstein et coll. 1984, Dimenstein et Ng 1986, Ng 1986, Ng et Chu 1987) prévoient très bien la transition ruisselant-pulsé à basse pression. Pour les systèmes visqueux, aqueux ou organique, seul le premier modèle est bon pour la prévision à pression quasi-atmosphérique. L'accord de ces modèles à haute pression est médiocre. Des mesures expérimentales *in situ* sous conditions opératoires réelles sont plus que jamais nécessaires.

Faute d'accord entre modèles et expériences, une modification du diagramme de Charpentier est proposée pour prendre en compte l'effet de la pression sur la transition ruisselant-pulsé pour les systèmes coalescents dans les RCLFA. Néanmoins, des études expérimentales de l'influence de la température sur la transition, sont indispensables pour une généralisation de ce diagramme.

SOMMAIRE

II.1 INTRODUCTION	40
II.2 CLASSIFICATION DES RÉGIMES D'ÉCOULEMENTS ET REVUE DE LA LITTÉRATURE	40
II.2.1 Les études à pression atmosphérique	41
II.2.2 Les études à haute pression	46
II.3 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES RÉGIMES D'ÉCOULEMENT ET DE LEURS TRANSITIONS	47
II.4 MODÉLISATION DES TRANSITIONS DE RÉGIMES	52
II.4.1 Approches expérimentales et/ou empiriques	53
II.4.2 Approches mathématiques	53
II.4.2.1 Présentation du modèle de Ng	53
II.4.2.1.1 Simulations des transitions ruisselant-pulsé	56
II.4.2.1.2 Remarques à l'égard du modèle de Ng	58
II.4.2.2 Présentation des modèles de Sundaresan et coll.	59
II.4.2.2.1 Simulations des transitions ruisselant-pulsé	61
II.4.2.2.2 Remarques à l'égard des modèles de Sundaresan et coll.	64
II.5 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL ET PRÉSENTATION DES RÉSULTATS	64
II.5.1 Diagnostic de l'écoulement par DTS	66
II.5.2 Diagnostic de l'écoulement par relevé des fluctuations de pression à la paroi (cas des liquides moussants)	68
II.6 CONFRONTATION DES MODELES A L'EXPÉRIENCE	69
II.6.1 Les prévisions du diagramme empirique de Charpentier et Favier (Résultats de Hasseni)	69

II.6.2	Les prévisions du modèle empirique de Blok et coll.	71
II.6.3	Les prévisions du modèle de Ng	71
II.6.4	Les prévisions des modèles de Sundaresan et coll.	74
II.6.5	Proposition d'une nouvelle carte d'écoulement pour la transition ruisselant-pulsé sous pression	77
II.7 CONCLUSION		79
II.8 NOMENCLATURE		80
II.9 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		81

II.1 INTRODUCTION

Comme pour tout contacteur polyphasique, les réacteurs catalytiques à lit fixe arrosé à co-courant de gaz et de liquide vers le bas (RCLFA) sont sujets à différents régimes hydrodynamiques ou régimes d'écoulement. Ces derniers sont une traduction des différents modes de contact des phases gazeuse et liquide dans le milieu poreux, de leurs topographies respectives dans le réacteur et de l'intensité des interactions entre phases. Les régimes d'écoulement, les frontières qui les délimitent sont sensibles aux conditions opératoires du réacteur (débits, pression, température), aux propriétés physiques des fluides (masse volumique, viscosité, tension superficielle, aptitude au moussage), aux propriétés structurales du milieu poreux (porosité, taille et géométrie des particules, état de surface, etc.) et aux effets d'échelle (diamètre de colonne par exemple).

Bien que le RCLFA soit d'un emploi commun dans les procédés chimiques d'hydrogénation, d'hydrorafinage, etc., où il est sollicité jusqu'à plusieurs centaines de bars et de degrés centigrades, nous ne sommes actuellement que deux équipes au monde (GTREP/NANCY et TWENTE/ENSCHEDÉ dirigée par le professeur Westerterp) qui étudient à l'échelle du pilote ce type de réacteur dans des conditions proches des conditions réelles de fonctionnement. Pour le moment, seul l'aspect pression est concerné par ces études; nous aborderons dans ce chapitre la partie régimes d'écoulement et effet de la pression sur la transition ruisselant-pulsé. Après une revue des techniques de caractérisation des régimes d'écoulement et des différentes approches théoriques et empiriques de prévision existantes à ce jour, nous comparerons les données des deux équipes aux récents modèles mathématiques proposés par les équipes de Sundaresan (Grosser et coll. 1988, Dankworth et coll. 1990a, b) et de Ng (Ng et Douglas 1982, Dimenstein et coll. 1984, Dimenstein et Ng 1986, Ng 1986, Ng et Chu 1987) pour la prévision de la transition ruisselant-pulsé et en particulier son déplacement en fonction de la pression. Nous proposerons également un diagramme de Charpentier étendu tenant compte de l'influence de la pression sur cette transition. Nous présenterons quelques résultats qualitatifs sur le phénomène de moussage et son déclenchement en fonction de la pression dans le cas de systèmes inhibiteurs de coalescence.

II.2 CLASSIFICATION DES REGIMES D'ECOULEMENT & REVUE DE LA LITTERATURE

Pour mieux comprendre les mécanismes de transfert de masse, de chaleur, de quantité de mouvement dans un RCLFA, l'identification, la description ainsi que la classification des régimes d'écoulement et de leurs frontières deviennent indubitablement nécessaires. Les

premiers travaux dévolus à cette tâche datent des années cinquante; leur étude se poursuit jusqu'à nos jours.

II.2.1 Les études à pression atmosphérique

Il semble que la première tentative de distinction entre les différents régimes hydrodynamiques dans les colonnes garnies à écoulement à co-courant vers le bas soit due à McIlvroid (1956). Cet auteur a distingué deux principaux régimes:

- le régime pulsé aux faibles qualités d'écoulement,
- trois sous-régimes pour des qualités d'écoulement supérieures. Le premier correspond à la colonne arrosée, le second à la colonne noyée pour des débits de gaz et de liquide en deçà du point de rupture sur les courbes de perte de pression, le dernier à la colonne noyée au-delà du point de rupture.

Larkins et coll. (1961) proposent une autre nomenclature et observent plusieurs régimes d'écoulement. Aux faibles débits de liquide et de gaz, le régime est homogène (vraisemblablement un régime où des bulles sont dispersées dans une phase liquide continue). Pour un débit de gaz plus élevé, le régime est pulsé. Pour un très petit débit de liquide et un débit de gaz élevé, le régime est en brouillard. Ils ont rapporté un comportement moussant de certains systèmes tels que des solutions de teepol ou de méthocel, pour lesquelles la colonne était le siège d'une émulsion moussante qui coalesçait au cours de sa progression provoquant ainsi des oscillations périodiques (0,1 à 0,2 Hz) de pression.

Wen et coll. (1963) distinguent eux aussi divers types de contact gaz-liquide. Le régime est ruisselant aux faibles débits de gaz et de liquide. Le régime est en brouillard pour des débits de gaz importants; le liquide y est dispersé dans la phase gazeuse continue. Le régime à bulles, où le gaz est dispersé dans le liquide, a été observé aux grands débits liquides et faibles débits gazeux.

Weekman et Myers (1964) observent un régime ruisselant de liquide avec une phase gazeuse continue aux faibles débits. En augmentant le débit gazeux, des ondulations apparaissent à la surface du liquide; ce régime est qualifié: *Rippling flow* (qu'on peut traduire par régime stratifié perturbé ou régime à rides). Pour des débits de fluides élevés, ils observent un régime pulsé. Ils sont les premiers à présenter un carte d'écoulement *G versus L* où figurent les différents régimes ainsi que leurs frontières.

Turpin et Huntington (1967) partant de la colonne noyée en liquide pour un débit liquide donné, observent successivement, par accroissement progressif du débit de gaz depuis zéro, les régimes à bulles, pulsé et brouillard. Ils proposent eux aussi un diagramme d'écoulement *L/G versus G* avec leurs observations. Selon eux, le passage du régime à bulles au régime en brouillard *via* le régime pulsé est le même qu'il s'agisse de l'écoulement à co-courant ascendant ou à co-courant descendant.

Charpentier et coll. (1969) distinguent les colonnes à garnissage arrosé et noyé. Dans le premier cas, leurs observations concordent avec celles de Weekman et Myers (1964) à la seule différence qu'ils recensent en plus le régime en brouillard aux grandes vitesses de gaz. Pour les colonnes à garnissage noyé, ils dénombrent trois régimes identiques à ceux déjà rapportés par Turpin et Huntington (1967).

Charpentier et coll. (1971, 1972) ajoutent pour les colonnes à garnissage noyé, un régime supplémentaire, le régime à bulles déformées se situant entre les régimes à bulles et pulsé, qui correspond à la coalescence, à l'accroissement et à l'élongation des petites bulles.

Sato et coll. (1973) distinguent quatre régimes d'écoulement. Le régime avec phase gazeuse continue comporte deux sous-régimes: l'un ruisselant aux faibles vitesses de gaz et de liquide, l'autre à brouillard pour des vitesses élevées de gaz sans transition nette entre les deux. Le régime pulsé se manifeste à vitesses élevées de liquide et se déclare juste après le régime intermédiaire pour lequel une partie seulement de la colonne pulse. En augmentant davantage le débit liquide, les pulsations disparaissent et sont supplantées par un écoulement gaz-liquide à bulles dispersées.

Charpentier et Favier (1975), Midoux et coll. (1976) et Morsi et coll. (1978) systématisent la caractérisation des transitions de régimes d'écoulement dans les RCLFA en utilisant pour la première fois des systèmes inhibiteurs de coalescence. Dans ce cas, ils rapportent aux faibles débits de fluides un régime ruisselant. Par accroissement progressif du débit de gaz, ils observent respectivement, un régime moussant, un régime moussant pulsé, un régime pulsé et un régime en brouillard. Charpentier et Favier (1975) dressent une nouvelle carte d'écoulement $L/G\lambda\psi$ versus G/λ , qui est en fait une modification de la carte d'écoulement proposée auparavant par Turpin et Huntington (1967) mais incluant cette fois-ci les propriétés physiques des fluides *via* les paramètres λ et ψ de Baker (1954) pour les écoulements biphasiques gaz-liquide dans les tubes horizontaux creux ou de Holmes (Perry et Green 1984) dans les colonnes à distiller à film tombant. Charpentier et Favier (1975) introduisent pour la première fois la classification des régimes en haute interaction et en basse interaction. Le dernier est synonyme de régime ruisselant, alors que le premier englobe tout les autres régimes aussi bien pour les systèmes moussants que coalescents. Enfin, Charpentier (1979) signale que ces frontières doivent être considérées comme une indication probable et moyenne des différentes transitions et non pas comme une limite brutale séparant les régimes hydrodynamiques.

Specchia et Baldi (1977) refont des essais similaires à ceux effectués par Charpentier et Favier (1975), avec des systèmes aussi bien coalescents qu'inhibiteurs de coalescence. Ils adoptent les appellations haute et faible interactions à l'instar de Charpentier et Favier (1975) pour les mêmes régimes d'écoulement. Leurs résultats des systèmes coalescents sont bien

décrit par le diagramme de Charpentier mais la frontière entre les régimes ruisselant et pulsé est située plus bas que celle de Charpentier et Favier.

Chou et coll. (1977) étudie systématiquement l'influence de la tension superficielle, de la viscosité du liquide, de la porosité et de la mouillabilité du garnissage sur la transition entre le régime pulsé et le régime à phase gazeuse continue (vraisemblablement le régime ruisselant). Ils observent en outre, un régime moussant avec certains des liquides étudiés. Ils mettent en cause la généralité du diagramme de Charpentier et Favier (1975). Ces auteurs sont les premiers à confronter des données expérimentales de transition de régimes avec les diagrammes d'écoulement dans le cas de solutions de liquide à différentes concentrations.

Talmor (1977) effectue une étude expérimentale systématique sur des systèmes moussants et non-moussants. Il rapporte, pour les systèmes coalescents, les régimes suivants: aux faibles débits de gaz et de liquide, le régime est à deux phases continues (le régime ruisselant, sic). Pour des débits de liquide élevés, le régime est à phase liquide continue (ou régime à bulles dispersées). En augmentant le débit gazeux, il observe le régime pulsé. Le régime à phase gazeuse continue (ou en brouillard) apparaît aux très grandes vitesses de gaz. Il observe un régime pulsé à bulles limitrophe aux régimes à bulles dispersées et pulsé. Son découpage des régimes exclut toute contiguïté entre les régimes à bulles et ruisselant, alors que certains auteurs observent cette frontière (Latifi et coll. 1990a, et Biabaut 1990). Pour les systèmes moussants, en augmentant la vitesse de gaz à débit liquide donné, il note la séquence suivante: régime moussant puis moussant pulsé puis pulsé et enfin brouillard. Dans certains cas cette séquence est entrecoupée par un régime à bulles. Le régime ruisselant existe aussi pour ces systèmes. Il propose une nouvelle carte d'écoulement inspirée d'une analogie avec les écoulements ascendants de gaz et de liquide dans les tubes creux. Il utilise la notion de fluide équivalent, de vitesse et de viscosité dynamique égales aux barycentres pondérés par la qualité d'écoulement des vitesses et viscosités de chacun des fluides.

Fukushima et coll. (1977a, b, 1978) observent les régimes en brouillard, pulsé, à rides, à bulles dispersées et ruisselant et proposent une carte d'écoulement en Re_G versus Re_L . Une corrélation est proposée pour chacune des frontières entre deux régimes contigus. Alors que Charpentier et coll. (1969) situent le régime à rides entre le régime ruisselant et le régime pulsé, ces auteurs le situent entre le régime ruisselant et le régime en brouillard, ce qui signifie qu'il s'agit là d'un autre régime non-répertorié auparavant.

Gianetto et coll. (1978) répertorient les régimes d'écoulement en accord avec la nomenclature de Charpentier et Favier (1975) et Midoux et coll. (1976), ils suggèrent une légère modification du diagramme de Charpentier (cette fois-ci en $L/G\lambda\psi$ versus $G/(\lambda\varepsilon)$) pour une meilleure prise en compte de l'effet de la porosité du lit sur la transition entre les régimes ruisselant et pulsé.

Clements et Halfacre (1979) effectuent, à l'instar de Chou et coll. (1977), des essais avec des solutions aqueuses à différentes concentrations d'isopropanol. Ils observent progressivement les régimes ruisselant, pulsé, noyé (vraisemblablement le régime à bulles dispersées rapporté par d'autres chercheurs) et moussant. Un régime à vague (entre les régimes ruisselant et pulsé) bien qu'observé n'a pas été classé comme tel par ces auteurs. Le régime moussant ne se manifeste qu'aux faibles débits de gaz et est localisé sur des distances limitées dans la colonne (le quart supérieur). Ces chercheurs attribuent la disparition du régime moussant et son remplacement par un régime pulsé ou à bulles à un effet de *stripping* du tensioactif présent dans la solution conduisant à une augmentation progressive de la tension superficielle du liquide durant son écoulement. Ils ne relèvent aucune influence de la part de la taille des particules sur le déplacement des fronts de transition des régimes d'écoulement. Le diagramme de Charpentier et Favier (1975) prévoit correctement la transition entre régimes ruisselant et pulsé indépendamment de la taille des particules pour l'eau pure, cependant il n'est pas du tout adapté pour caractériser la même transition pour les solutions d'isopropanol. Le diagramme de Talmor (1977) convient lui aussi à la prévision pour l'eau pure et pour les solutions d'alcool à plus de 20% en tensioactif. En suggérant une légère extension de la frontière entre les régimes ruisselant et pulsé, ces auteurs généralisent le diagramme de Talmor (1977) aux solutions aqueuses moussantes.

Morsi (1979, 1982) et Morsi et coll. (1978, 1980, 1982) en étudiant plusieurs liquides organiques, définissent trois classes de liquides: coalescent, moussant et visqueux. Ils adoptent la nomenclature dichotomique (forte et faible interactions) de Charpentier et Favier (1975). Ces auteurs montrent que le phénomène de moussage n'est pas seulement caractérisé par la tension superficielle, et que deux liquides de mêmes tensions superficielles (dans leur cas, le kérosène-moussant- et le cyclohexane-coalescent-) ont des aptitudes à la coalescence foncièrement différentes. Ces résultats sont pris en compte de manière appropriée par le diagramme de Charpentier. Les essais de Vivarié (1981) en systèmes aqueux moussants y sont également bien représentés. Les résultats d'Azzaz (1984), Yaïci (1985) et Purwasasmita (1985) le sont également.

Sicardi et coll. (1979) et Sicardi et Hofmann (1980) présentent leurs résultats de transition entre les régimes ruisselant et pulsé dans un diagramme modifié $L\psi/\epsilon$ versus G/λ et proposent un modèle semi-empirique de prévision de cette transition inspiré des travaux de Dukler (1977) pour les écoulements gaz/liquide annulaires dans des tubes creux.

Tosun (1984) étudie l'influence de la tension superficielle, de la viscosité du liquide et de la masse volumique du gaz (*via* sa masse molaire) sur les cinq régimes d'écoulement (systèmes coalescents) qu'il a observés. Un régime ruisselant à phase gazeuse continue est mis en évidence aux faibles débits, un régime intermédiaire à rides où le liquide est en écoulement turbulent, apparaît quand le débit de gaz augmente. Le régime à bulles à phase liquide

continue se manifeste à débit liquide élevé et faible vitesse de gaz. L'auteur note un régime à bulles dispersées pour des débits de gaz modérés et des débits liquides élevés. En augmentant soit le débit de gaz soit le débit de liquide à partir du régime à rides, l'auteur signale l'apparition d'un régime pulsé. Les régimes à bulles et ruisselant sont considérés comme appartenant à la classe des régimes à faible interaction, les trois autres (pulsé, à bulles déformées et à rides) font partie des régimes à haute interaction. Enfin, il trouve que le diagramme de Talmor (1977) prévoit de manière satisfaisante les points de fonctionnement en régime pulsé. Pour les autres régimes d'écoulement, Tosun déconseille l'emploi de ce diagramme. En représentant ses données de transition sur un diagramme de Charpentier, il met en évidence le confinement du régime pulsé dans des enveloppes entourées par les régimes ruisselant et à bulles dispersées en fonctions des propriétés des fluides. Il propose une modification de la frontière délimitant les régimes pulsé et ruisselant du diagramme de Charpentier.

Sai et Varma (1988) étudient pour la première fois les régimes d'écoulement en fluides non-Newtoniens. Ils observent, indépendamment de la rhéologie du liquide, les régimes ruisselant, en brouillard, à bulles dispersés pour les liquides coalescents; moussant et moussant pulsé pour les liquides moussants. Eux aussi proposent une modification du diagramme de Charpentier en $L/G \lambda \psi^{0,5}$ versus $G/\lambda \varepsilon$.

Melli et coll. (1990) étudient les régimes d'écoulement en microéchelle (au niveau du pore) et en macroéchelle (au niveau global de la colonne) dans une colonne bidimensionnelle (section droite rectangulaire) où les particules, les anfractuosités qu'elles engendrent sont simulées par un réseau de O-rings.

Au niveau des pores, les auteurs observent 7 régimes: ruisselant à faibles Reynolds (de gaz et de liquide), en brouillard à grands Reynolds gaz, à pontage (*bridged regime*) pour des Reynolds liquides modérés et faibles Reynolds gaz, noyé (*flooded regime*) et à bulles quasi-sphériques à Reynolds liquide élevé, à bulles en élancement puis à bulles dispersées à très grands Reynolds liquides.

Au niveau global du lit, ils mettent en évidence les régimes ruisselant, à bulles, en brouillard et pulsé. En microéchelle, la transition vers le régime pulsé correspond à une alternance des régimes à pontage et ruisselant. Les pistons de liquide sont régis par les mécanismes de microéchelle noyé et à bulles. Les bouchons de gaz sont régis par le mécanisme de microéchelle correspondant au régime ruisselant. Les auteurs (Melli 1989, Melli et Scriven 1991 et de Santos et coll. 1990) proposent une théorie pour expliquer leurs observations.

II.2.2 Les études à haute pression

Si la littérature foisonne de travaux sur les régimes d'écoulement dans les RCLFA basse pression, les études sous haute pression sont plutôt rares (moins d'une dizaine de références).

Avec les travaux de Pommier (1985), Hasseni (1986), Hasseni et coll. (1987a, b), Battin (1987), notre équipe a été la première au monde à se pencher sur cette question.

Pommier (1985) détecte visuellement au moyen d'un hublot en plexiglas transparent épais la transition ruisselant-pulsé dans le cas du système eau/azote entre 0,2 et 9,1 MPa à travers un lit de billes de verre de 1,4 mm dans une colonne en acier inoxydable de 1 m de haut et 23 mm de diamètre intérieur. Les gammes respectives de débit de gaz et de liquide sont $[0,5-4 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}]$ et $[3,3-16,7 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}]$. Le diagramme de Charpentier décrit bien les points de transition qu'il observe à pression atmosphérique. Par contre, à haute pression, il existe pour chaque isobare un front de transition ruisselant-pulsé situé à droite de la frontière à pression atmosphérique du diagramme de Charpentier.

Hasseni (1986), Battin (1986) et Hasseni et coll. (1987a, b) déterminent sur la même installation que Pommier (1986) le point de transition ruisselant-pulsé soit visuellement, soit indirectement (par tracé de la perte de pression en fonction du débit massique de gaz à débit liquide donné en y localisant le point de rupture de pente sur les courbes) en fonction de la pression. Il ont étudié des systèmes: aqueux coalescent (eau/azote), organique moussant (gazole/azote), organique coalescent (cyclohexane /azote) et organique visqueux (éthylène glycol/azote) jusqu'à 10,1 MPa sur un lit de billes de verre de 1,4, 2 et 3 mm. Les domaines de débits explorés sont $[0,2-10 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}]$ et $[0,7-14 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}]$ pour le gaz et le liquide respectivement. Eux aussi ont constaté que le diagramme de Charpentier convenait à la prévision de la ligne de transition ruisselant-pulsé à basse pression, mais que celle-ci se décalait systématiquement vers la droite pour les isobares supérieures.

Wammes (1990), Wammes et coll. (1990a, b) (équipe de TWENTE/ENSCHEDÉ) étudient l'effet de la pression sur la transition ruisselant-pulsé jusqu'à 6 MPa en utilisant les systèmes aqueux (eau/azote, eau/hélium) et aqueux visqueux (eau+40% éthylène glycol/azote) sur un lit de 2,62 m de haut, 51 mm de diamètre intérieur garni de billes de verre de 3 mm. Les gammes respectives de vitesses superficielles de gaz et de liquide sont $[0,03-0,36 \text{ m.s}^{-1}]$ et $[0,005-0,017 \text{ m.s}^{-1}]$. Ils constatent que les diagrammes d'écoulement établis essentiellement dans les conditions ambiantes conviennent raisonnablement à la description de leurs résultats à pression quasi-atmosphérique (0,2 MPa). A haute pression et seulement pour le système eau/azote, seul le diagramme de Talmor (1977) décrivait leurs résultats à haute pression. A vitesse superficielle constante de gaz, la transition ruisselant-pulsé a lieu à des vitesses superficielles de liquide plus élevées à haute pression qu'à basse pression. Selon ces auteurs, la rétention liquide à la transition entre les régimes ruisselant et

pulsé ne dépend pas de la vitesse du liquide mais seulement de la masse volumique, de la vitesse superficielle du gaz, de la nature du liquide et peut être du garnissage. Ils proposent une corrélation empirique de la rétention liquide en fonction de u_G et ρ_G au point de transition (voir tableau II.2).

II.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES REGIMES HYDRODYNAMIQUES ET DE LEURS TRANSITIONS

Il existe différentes techniques de détection des régimes d'écoulement et de leurs transitions dans un RCLFA. D'emblée, nous pouvons classer ces méthodes en deux catégories: directe et indirecte. La première comprend les sous-catégories relatives à l'observation en macroéchelle (réacteur) ou en microéchelle (localement), la seconde à un diagnostic global. Le tableau II.1 recense et classe toutes les techniques connues à ce jour en matière de caractérisation de régimes d'écoulement dans les RCLFA. Plus bas, nous discuterons en détail chacune de ces techniques.

Tableau II.1 Techniques utilisées pour la détection des régimes d'écoulement et de leurs transition dans un RCLFA

Technique	DIRECTE		INDIRECTE
	<i>Microéchelle</i>	<i>Macroéchelle</i>	<i>Globale</i>
Conductimétrique	▽	▽	
Piézométrique		▽	
Electrochimique	▽		
Acoustique		▽	
Visuelle		▽	
Photographique	▽	▽	
Optique		▽	
$\Delta P, \beta$ versus L, G			▽

L'observation visuelle à travers la paroi du réacteur est une technique directe (et rustique) très courante, pourvu que toute ou partie de la colonne soit transparente. Cette méthode a été utilisée par Wammes (1990) et Wammes et coll. (1990 a, b) pour observer les régimes ruisselant, pulsé et à bulles dispersées jusqu'à 6,0 MPa dans une colonne transparente en polycarbonate. Hasseni et coll. (1987 a, b), Battin (1987) et Larachi (1988) ont observé les

régimes ruisselant, à bulles et pulsé à haute pression jusqu'à 10,1 MPa dans une colonne en acier inoxydable dont un module (20 cm de haut) a été pourvu d'un hublot transparent épais en plexiglass renforcé par une armature métallique. Cette méthode, si elle s'avère fiable pour des installations à petite échelle, elle ne l'est malheureusement pas quand les colonnes sont de grande dimension; un jugement à partir de l'observation à la paroi ne nous renseigne pas forcément sur la nature de l'écoulement au centre du réacteur (Sundaresan 1987). Dans ces conditions ou dans le cas où la colonne est opaque, le point de rupture de la pente de la courbe de variation de la perte de pression biphasique en fonction des débits peut être utilisé comme un moyen d'indication indirect de la transition entre les régimes ruisselant et pulsé (Charpentier et coll. 1969). Hasseni (1986), Hasseni et coll. (1987 a, b) ont adopté cette méthode pour détecter les transitions ruisselant-pulsé à haute pression dans le cas des systèmes eau/azote et éthylène glycol/azote sur un lit de billes de verre de 2 et 3 mm.

Weekman et Myers (1964) caractérisent le régime pulsé (fréquence de passage, vitesse de propagation des pulsations) par atténuation de lumière à travers la colonne et acquisition du signal atténué au moyen de photorésistances disposées derrière la paroi à l'opposé d'une source lumineuse. Melli et coll. (1990), dans un article descriptif et exhaustif, observent des régimes d'écoulement de microéchelle (pore) et de macroéchelle (colonne) au moyen d'une caméra vidéo à grande vitesse.

Chou et coll. (1977) et Christensen et coll. (1986) ont caractérisé ces transitions à partir des fluctuations de pression à la paroi au moyen de capteurs de pression à jauge de contraintes. Pour ces auteurs, la transition survient quand un léger changement du débit d'une des phases provoque un net accroissement de la variance du signal instantané de pression. Dimenstein et Ng (1986) ont étudié les caractéristiques du régime pulsé (fréquence de passage et amplitude des bouchons de liquide et de gaz, vitesses interstitielles de fluides dans ces bouchons, leurs rétentions liquides) au moyen de deux capteurs de pression à jauges de contraintes disposés dans la partie basse de la colonne.

Sato et coll. (1973) ont utilisé conjointement des capteurs de pression à jauge de contraintes, des sondes conductimétriques et des photographies pour caractériser le déclenchement du régime pulsé, la distribution des phases et la célérité des pulsations caractéristiques de ce régime. Ils ont en outre relevé la signature des fluctuations de pression en régime ruisselant, pulsé et à bulles dispersées. Beimesch et Kessler (1971) en mettant au point une technique conductimétrique, ont étudié en fonction de la position radiale, la distribution des phases en régime pulsé. Blok et Drinkenburg (1982a, b), Blok et coll. (1983), Rao et Drinkenburg (1983) et Tsochatzidis et Karabelas (1991) ont utilisé des sondes conductimétriques à réponse rapide pour déceler l'apparition des premières pulsations dans l'écoulement d'une part et caractériser la fréquence et la célérité de ces pulsations d'autre part. La figure II.1 montre l'évolution typique de la densité spectrale de puissance du signal de

Figure II.1 Densité spectrale de puissance et fonction d'intercorrélation typique d'un signal de conductivité électrique en régime pulsé.

D'après Tsochatzidis et Karabelas (1991)

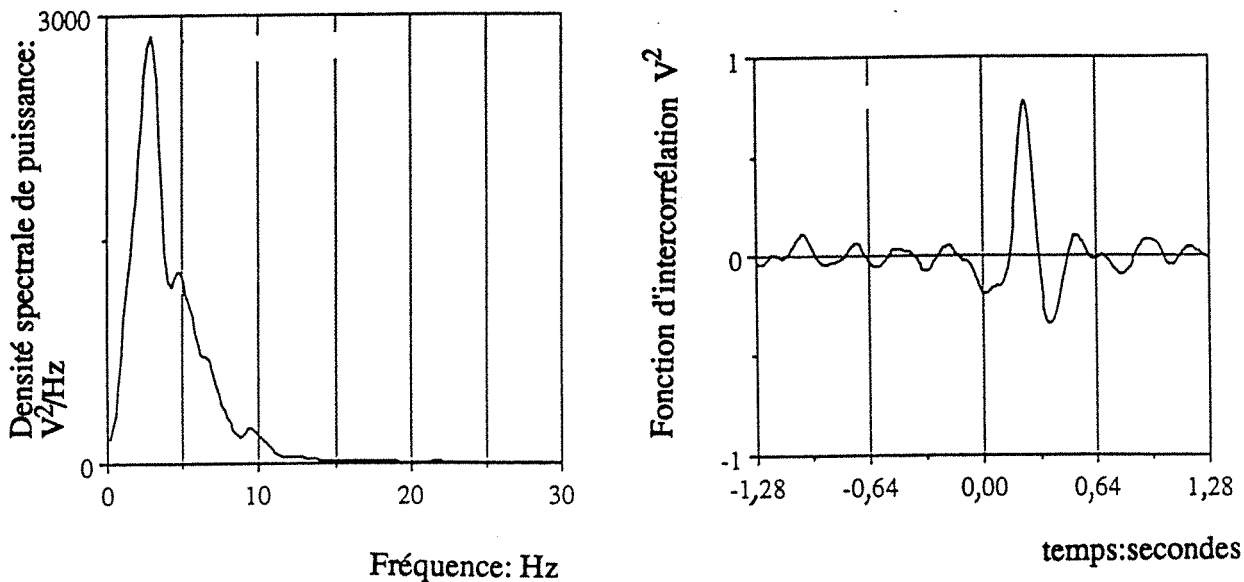
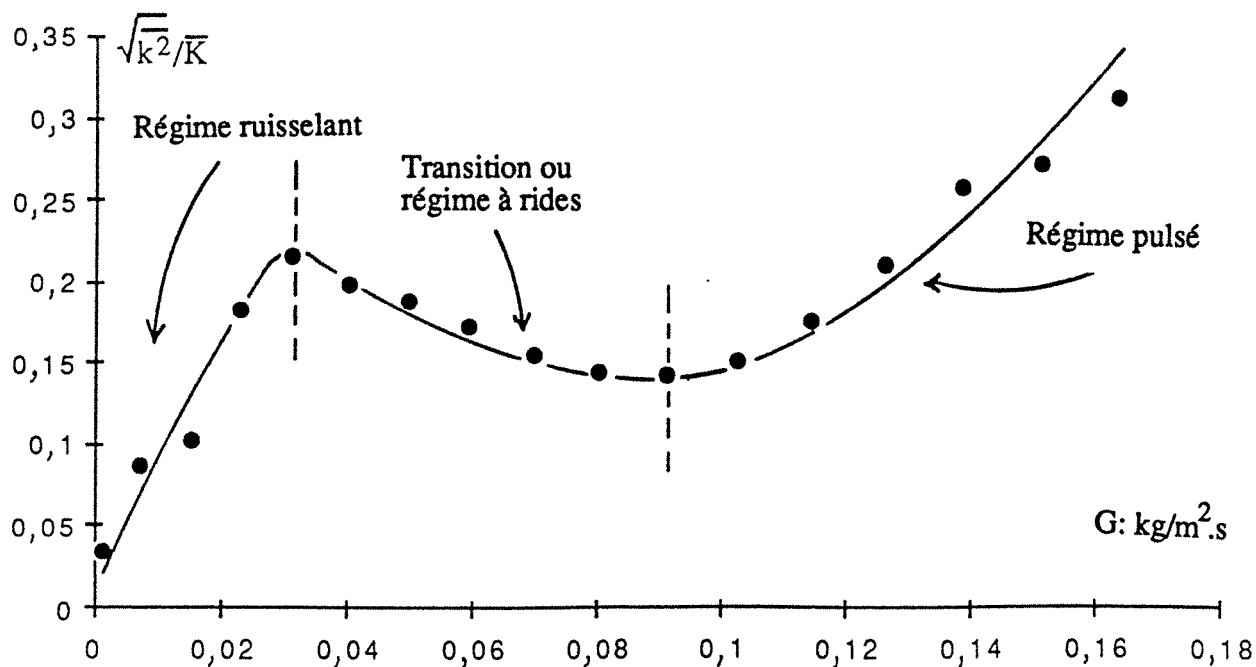


Figure II.2 Influence du débit massique de gaz et des régimes d'écoulement sur l'évolution du taux de fluctuation du coefficient de transfert de matière liquide-solide pariétal

D'après Rode (1990) et Latifi et coll. (1990a, b)



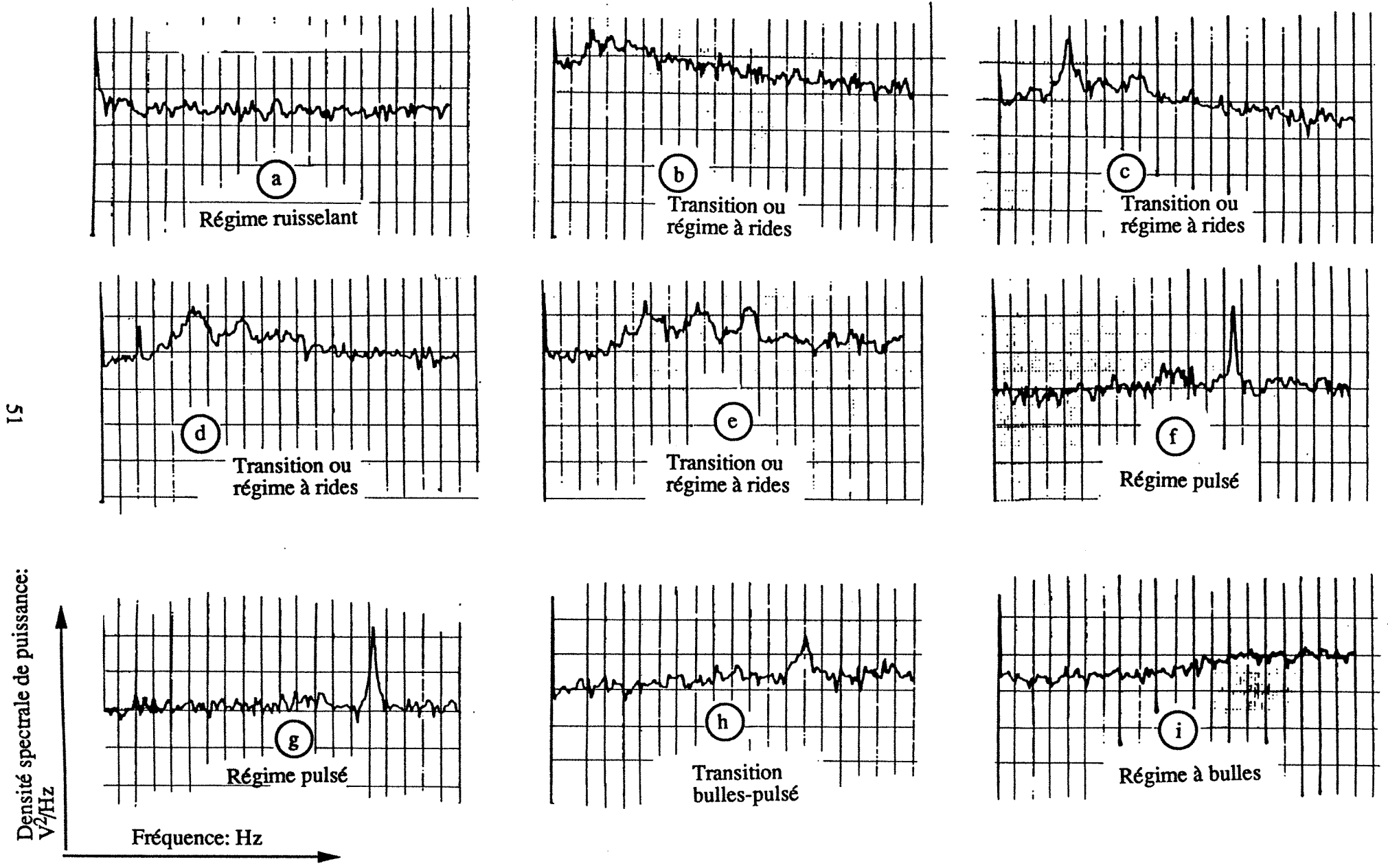
conductivité et de la fonction d'intercorrélation des signaux issus de deux sondes conductimétriques placées l'une après l'autre (Tsochatzidis et Karabelas 1991). Le spectre de puissance présente un maximum à 3,1 Hz, en écoulement pulsé, cette valeur correspond à la fréquence des passages alternatifs des bouchons riches et pauvres en liquide. L'apparition du premier maximum sur la fonction d'intercorrélation (à 0,24 s ici) permet de déterminer la célérité avec laquelle se déplacent les pulsations.

Très récemment, Latifi et coll. (1990 a, b), Biabaut (1990) et Rode (1990) ont étudié les régimes ruisselant, à bulles, à rides (ruisselant perturbé) et pulsé en mettant en oeuvre une technique électrochimique utilisant le couple rédox hexacyanoferrate III/hexacyanoferrate II. Ces auteurs ont mesuré le coefficient de transfert de matière liquide-solide local et instantané à la paroi (inerte) du réacteur sur un réseau de plusieurs microélectrode (en régime diffusionnel, la valeur de l'intensité du courant limite est proportionnelle au coefficient de transfert de matière liquide-solide à la paroi). La figure II.2 montre l'influence du débit massique de gaz sur l'allure du taux de fluctuation du signal mesuré à débit liquide fixé. Le taux de fluctuation (rapport entre l'écart-type et la moyenne du signal) croît quand le débit gazeux croît en régime ruisselant ou pulsé. Entre les deux, le taux de fluctuation décroît légèrement en affichant deux extrema. Le premier (un maximum) correspond à la transition entre le régime ruisselant et le régime à rides, le second (un minimum), à la transition entre le régime à rides et le régime pulsé. Quand le débit liquide est relativement élevé et pour de faibles débits de gaz, le taux de fluctuation passe par un minimum à la transition entre les régimes à bulles dispersées et pulsé. Une autre possibilité pour caractériser la transition ruisselant-pulsé consiste à calculer la densité spectrale de puissance du coefficient de transfert de matière en fonction de la fréquence. Le début du régime pulsé se manifeste sur le spectre par un pic basse fréquence. L'inconvénient de la technique électrochimique est qu'elle nécessite des milieux aqueux très ioniques qui ne sont pas représentatifs des liquides traités en hydrosolubilisation (coupes pétrolières) ou en hydrogénation (benzène). Si cette méthode s'avère puissante lorsqu'il s'agit des prévisions de régimes d'écoulement dans des colonnes à petite échelle, il faudra cependant attendre que des mesures soient effectuées au sein du lit en implantant les microélectrodes sur les particules pour être définitif sur l'apport potentiel dans le diagnostic des RCLFA de grande dimension.

Dernièrement, Kolb et coll. (1990) ont élargi le champ d'investigation expérimentale des régimes d'écoulement et de leurs transitions, en étudiant ces phénomènes par une méthode acoustique dans le but de dégager des signatures acoustiques caractéristiques de chacun de ces régimes. Les fluctuations de pressions enregistrées par un microphone installé à la sortie du réacteur, sont traitées par un corrélateur de signaux. Ces auteurs distinguent les régimes d'écoulements à signaux aléatoires (ruisselant, en brouillard et à bulles) et à signaux composites périodico-aléatoire (pulsé). La figure II.3 montre l'évolution de la densité

Figure II.3 Densités spectrales de puissance du signal acoustique à débit de gaz constant et débits liquides croissants du régime ruisselant au régime à bulles. D'après Kolb et coll. (1990)

51



spectrale de puissance des signaux de pression à débit constant de gaz et accroissement progressif du débit liquide à partir du régime ruisselant. A faible débit liquide (Fig. II.3a), la densité spectrale est constante sur tout le domaine des fréquences (bruit blanc) ne témoignant d'aucune activité particulière de l'écoulement, il s'agit là du régime ruisselant. En approchant le régime pulsé (figures II.3b-e), des pics diffus de faible amplitude basse et haute fréquences (10-60 Hz) se dessinent sur le spectre; la partie supérieure de la colonne opère en ruisselant tandis que les parties moyenne et basse sont le siège de pulsations de tailles et de vitesses différentes. Les figures II.3f et g montrent un spectre acoustique typique en régime pulsé. En augmentant davantage le débit liquide, le pic se déplace vers les hautes fréquences (transition pulsé-bulles, figure II.3h) en s'amenuisant progressivement pour disparaître complètement en régime à bulles (figure II.3i).

A notre avis, pour des études expérimentales fines des régimes d'écoulement à haute pression (et/ou haute température), nous pensons que parmi toutes ces méthodes de détection et de caractérisation, les méthodes électrochimique, conductimétrique et piézométrique paraissent les plus adaptées et les plus robustes.

II.4 MODELISATION DES TRANSITIONS DE REGIMES

On distingue deux tendances principales de modélisation des transitions de régime dans un RCLFA.

La première est basée sur des études purement expérimentales et l'établissement d'un diagramme d'écoulement ou de relations mathématiques empiriques ou semi-empiriques des différentes frontières (Weekman et Myers 1964, Turpin et Huntington 1967, Gianetto et coll. 1970, Charpentier et Favier 1975, Talmor 1977, Fukushima et coll. 1977a, b, 1978, Gianetto et coll. 1978, Clements et Halfacre 1979, Sicardi et coll. 1979, Matsuura et coll. 1979, Sicardi et Hofmann 1980, Blok et Drinkenburg 1982a, b, Blok et coll. 1982, 1983, Rao et coll. 1981, Rao et Drinkenburg 1983, Tosun 1984, Dudukovic et Mills 1986, Sai et Varma 1988, Wammes 1990 et Wammes et coll. 1990b).

La seconde part de considérations purement théoriques comme:
les modèles microscopiques de Ng et Douglas 1982, Dimenstein et coll. 1984, Dimenstein et Ng 1986, Ng 1986 et Ng et Chu 1987,
les modèles mécanistiques de Sundaresan 1987, Grosser et coll. 1988, Dankworth et coll. 1990a, b.

Il faut rappeler que mis à part les travaux de Wammes 1990 et Wammes et coll. 1990b à haute pression (jusqu'à 2,0 MPa), aucune publication citée ici n'a proposé un modèle (empirique ou théorique) qui soit basé sur des résultats à haute pression.

II.4.1 Approches expérimentales et/ou empiriques

Le tableau II.2 rassemble les relations mathématiques empiriques et semi-empiriques caractérisant la transition entre les régimes ruisselant et pulsé. Il regroupe aussi tous les travaux où de nouveaux diagrammes d'écoulement sont proposés. Parmi eux, le diagramme de Charpentier est de loin le plus utilisé. Tosun (1984) a recommandé son emploi avec une légère modification de la frontière entre les régimes ruisselant et pulsé. Ce diagramme utilise les coordonnées de Baker (1954) pour les écoulements biphasiques dans les tubes creux horizontaux. L'abscisse est proportionnelle au débit massique superficiel du gaz, l'ordonnée, au rapport des débits massiques superficiels du liquide et du gaz. Les propriétés physiques des fluides sont prises en compte par les paramètres:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\rho_G \rho_L}{\rho_a \rho_w}} \quad \text{EQ.II.1} \quad \text{et} \quad \psi = \frac{\sigma_w}{\sigma_L} \sqrt[3]{\frac{\mu_L}{\mu_w} \left(\frac{\rho_w}{\rho_L}\right)^2} \quad \text{EQ.II.1bis}$$

II.4.2 Approches mathématiques

II.4.2.1 Présentation du modèle de Ng

Ng et collaborateurs (Ng et Douglas 1982, Dimenstein et coll. 1984, Dimenstein et Ng 1986, Ng 1986 et Ng et Chu 1987) ont proposé un ensemble de modèles théoriques capables de prévoir les transitions entre les différents régimes observés dans les RCLFA. Dimenstein et Ng (1986) sont les premiers à avoir développé un modèle macroscopique décrivant le régime pulsé et permettant l'estimation de l'amplitude des bouchons de liquide, de leur rétention en liquide et des vitesses interstitielle des fluides dans les bouchons de gaz et de liquide.

Nous nous bornerons à une présentation succincte d'un de ces modèles, celui de la transition entre les régimes ruisselant et pulsé. Il s'agit d'un modèle microscopique qui décrit localement l'écoulement dans le pore où les pulsations prennent naissance. Comme l'illustre la figure II.4, la pulsation naît juste au-dessus de la constriction du pore, là où la vitesse du gaz est la plus élevée. Tandis que l'écoulement du gaz a tendance à induire un pont entre les filets de liquides ruisselant sur les particules en regard à l'étranglement, les forces de capillarité agissent dans le sens opposé afin de les maintenir éloignés l'un de l'autre. Ng applique l'équation de Bernoulli entre les points A et C. Juste avant l'apparition de la pulsation, le liquide est momentanément stoppé et la différence de pression entre les points D et B devient égale à la pression hydrostatique. La différence de pression entre les points A et B est donnée par l'équation de Young-Laplace. En écrivant l'équation de conservation pour le gaz entre les points A et C, on obtient la relation suivante au point de transition entre les régimes ruisselant et pulsé (pour la signification des symboles cf Nomenclature):

Tableau II.2 Relations empiriques régissant les transitions de régime ruisselant-pulsé dans un RCLFA

Auteurs	Relations ou diagrammes
Weekman et Myers 1964	G versus L
Turpin et Huntington 1967	L/G versus G
Gianetto et coll. 1970	$L=10 \left[\left(\frac{L}{\epsilon G} \right)^{0,2} - G \right]$
Charpentier et Favier 1975	$L\lambda\psi/G$ versus G/λ
Talmor 1977	u_G/u_L versus $\frac{1 + 1/Fr_{GL}}{We_{GL} + 1/Re_{GL}}$
Fukushima et coll. 1977a,b 1978	$Re_L^{0,27} Re_G^{0,20} \phi_s^{-0,2} \left(\frac{d_p}{D_c} \right)^{-0,5} = 18$ Re_G versus Re_L
Gianetto et coll. 1978	$L\lambda\psi/G$ versus $G/(\epsilon\lambda)$
Clements et Halfacre 1979	extension régime pulsé, diagramme de Talmor 1977
Sicardi et coll. 1979	$(1-\beta)/\beta = 0,8$ à 3
Matsuura et coll. 1979	$u_G/(u_G+u_L)$ versus $(u_G+u_L)^2/(gd_p)$
Sicardi et Hofmann 1980	$\delta\sqrt{\tau_p} = 0,123 \sqrt{\frac{4\epsilon\sigma_L}{a_c} (0,25-\beta/8)}$ $\tau_p = \frac{\Delta P}{Z} \frac{\epsilon(1-\beta)}{a_c}$
Rao et coll. 1981	$u_L/(\epsilon\beta)$ versus $u_G/(\epsilon(1-\beta))$
Blok et Drinkenburg 1982a, b Blok et coll. 1982, 1983 Rao et Drinkenburg 1983	$\frac{u_L}{\epsilon\sqrt{d_p}} = 0,042 \left(\frac{u_G}{a_c} \right)^{-0,265}$ $\beta = 0,0448 (a_c/u_G)^{0,265}$
Tosun 1984	modification de la courbe de transition ruisselant-pulsé du diagramme de Charpentier
Dudukovic et Mills 1986	$G/(\lambda\epsilon) < 1,$ $L = \text{Min} \left(\frac{10^3 G}{\lambda\psi}, 5,45 \frac{\epsilon}{\psi} \left(\frac{\lambda\epsilon}{G} \right)^{0,22} \right)$
Sai et Varma 1988	$L\lambda\psi^{0,5}/G$ versus $G/(\lambda\epsilon)$
Wammes 1990 Wammes et coll. 1990b	$\beta = c u_G^{-0,26} \rho_G^{-0,04}$ $c=0,27$: eau/azote $c=0,32$: eau+40%éthylène glycol/azote $0,2 < P < 2,0$ MPa

$$\frac{1}{2} \rho_G v_G^2 \left(1 - \left(\frac{d}{d'} \right)^4 \right) = \frac{4\sigma_L}{d_p} - \rho_L g \frac{d_p}{2} \quad \text{EQ.II.2}$$

Cette équation suggère que la transition est tributaire uniquement du débit de quantité de mouvement (basé sur la vitesse interstitielle) de la phase gazeuse, le liquide n'y participe que par ces propriétés physiques. Par contre, Blok et Drinkenburg (1982a ,b) considèrent qu'elle est gouvernée par le débit de quantité de mouvement du liquide (basé sur la vitesse interstitielle) *via* le nombre de Froude. L'équation II.2 suggère aussi que la viscosité du gaz n'a aucun effet sur cette transition.

Le débit massique de gaz en ce point est relié à v_G par la relation suivante:

$$G = \epsilon v_G (1-\alpha) \rho_G \quad \text{EQ.II.3}$$

où

$$\alpha = 4(\sqrt{1-\beta} - (1-\beta)) \quad \text{EQ.II.4}$$

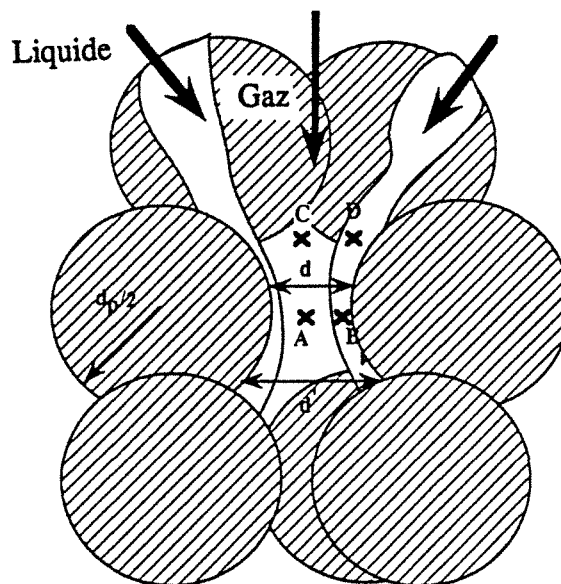
La saturation liquide β étant estimée par la corrélation de Wijffels et coll. (1974):

$$\beta = \sqrt[4]{ \left[\left(\frac{200}{Re_{eL}} + 1,75 \right) \frac{u_L^2}{gd_p} \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \right] } \quad \text{EQ.II.5}$$

Etant donné le débit liquide L, les équations II.3, II.4 et II.5 fournissent le débit massique de gaz correspondant à la transition ruisselant-pulsé. Il est important de signaler que Ng (1986), Ng et Douglas 1982, Dimenstein et coll. 1984 n'ont pas correctement repris dans la corrélation de Wijffels et coll. (1974), la bonne définition du nombre de Reynolds. Tous les calculs que nous effectuerons tiendront compte de la définition originale de Wijffels et coll.

(c'est-à-dire $Re_L = \frac{L d_p}{(1-\epsilon)\mu_L}$).

Figure II.4 Mécanisme de formation des pulsations liquides selon le modèle de Ng



II.4.2.1.1 Simulations des transitions ruisselant-pulsé

Dans ce qui suit, nous présentons les simulations par le modèle de la frontière ruisselant-pulsé et de son évolution théorique en fonction des paramètres physiques des fluides et structuraux du milieu poreux. Le tableau II.3 regroupe les clés des différentes simulations.

Tableau II.3 Paramètres de simulation du modèle de transition ruisselant-pulsé de Ng (1986)

Figure	P:MPa	μ_L :mPas	σ_L :mN/m	ρ_L :kg/m ³	d_p :mm	ϵ :%	Gaz
II.5	0,2-10,1	1	72	1000	3	39,6	Azote
II.6	0,2	1-5	72	1000	3	39,6	Azote
II.7	0,2	1	22-72	1000	3	39,6	Azote
II.8	0,2	1	72	750-950	3	39,6	Azote
II.9	0,2	1	72	950	1,5-7,5	39,6	Azote
II.10	0,2	1	72	1000	3	35-39	Azote

L'effet de la pression est montré sur la figure II.5, avec le système azote/eau de 0,2 à 10,1 MPa. A débit massique constant de liquide, la transition ruisselant-pulsé apparaît à des débits massiques de gaz plus élevés quand la pression croît. Il faudra remarquer cependant que pour un débit liquide voisin de $10 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, l'effet de la pression sur la transition est moins marquant que pour les faibles débits. Au contraire, à pression et débit gazeux donnés, le modèle prévoit le déplacement de la transition vers un débit massique de liquide plus bas quand la viscosité de celui-ci augmente (figure II.6). La pente de la frontière devient plus raide quand le liquide est plus visqueux. La figure II.7 montre que plus la tension superficielle du liquide est grande plus la transition a lieu à des débits massiques de gaz élevés à L et P donnés. Notons que la transition devient de moins en moins sensible à la tension superficielle du liquide quand le débit de celui-ci croît (ce qui est normal); une asymptote verticale pour L voisin de 10 à $11 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ est observée de la même manière que sur la figure II.5. Sur la figure II.8, on constate le déplacement vers des débits de gaz croissants de la transition ruisselant-pulsé avec l'accroissement de la masse volumique du liquide à débit liquide et pression constants. Il est difficile de prouver s'il en est de même dans la réalité, l'examen des équations II.2 et II.4 montre des effets opposés de la masse volumique du liquide. La vitesse interstitielle du gaz à la transition baisse quand ρ_L augmente, la fraction de la section droite du poreux offerte à l'écoulement du gaz croît par contre. La figure II.8 semble montrer que la vitesse interstitielle du gaz décroît moins vite que ne croît la section de passage offerte au gaz au point de transition, conduisant à un accroissement global du débit massique de gaz à L fixé avec l'augmentation de la masse volumique. En augmentant la taille

Simulations par le modèle de Ng du déplacement de la transition ruisselant-pulsé en fonction de différents paramètres opératoires

Figure II.5 Effet de la pression

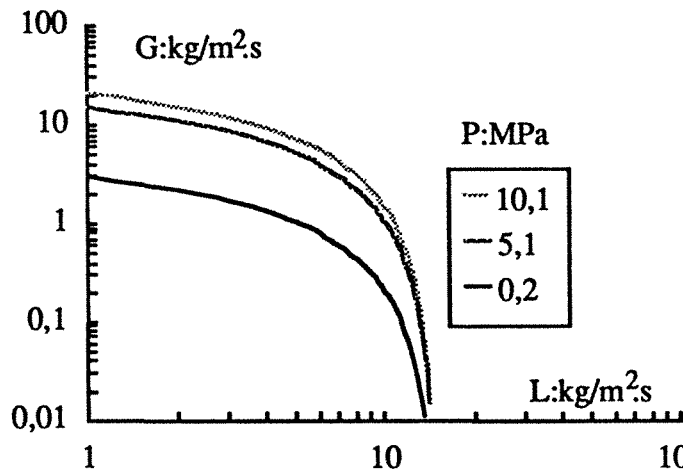


Figure II.6 Effet de la viscosité du liquide

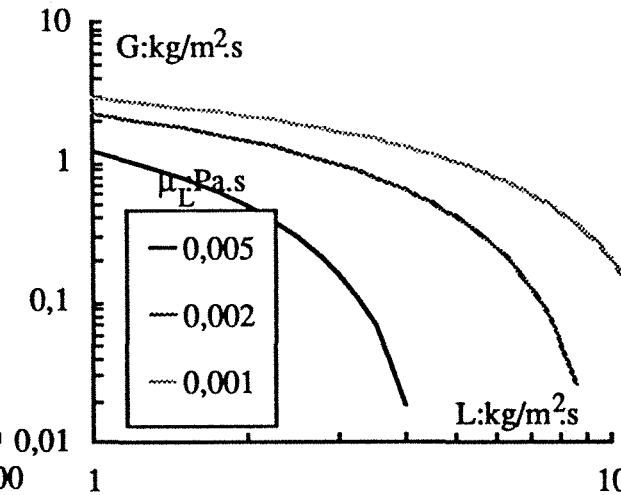


Figure II.7 Effet de la tension superficielle du liquide

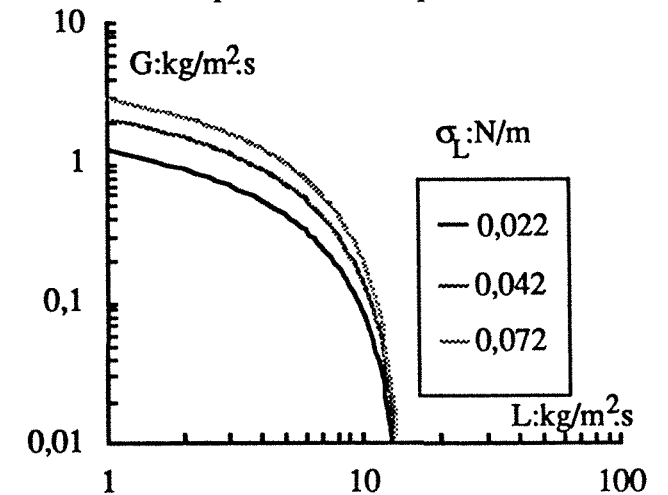


Figure II.8 Effet de la masse volumique du liquide

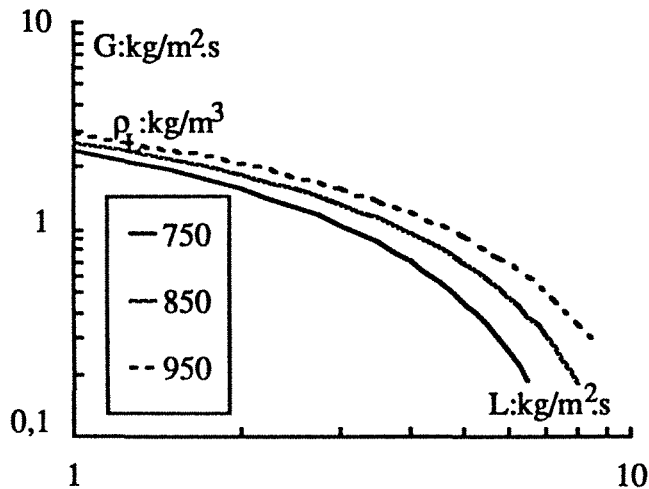


Figure II.9 Effet de la taille des particules

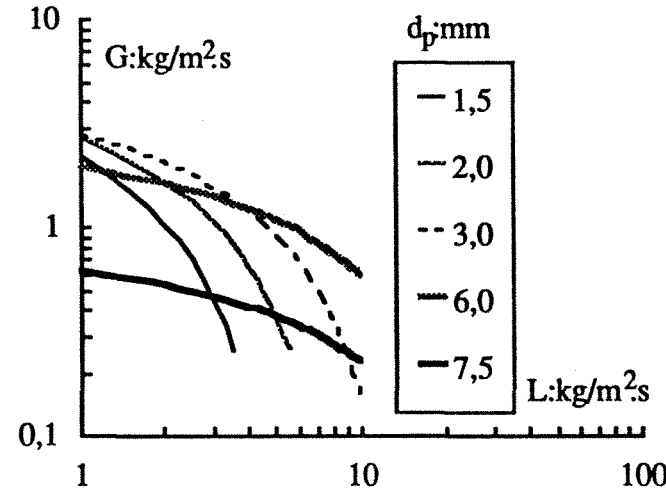
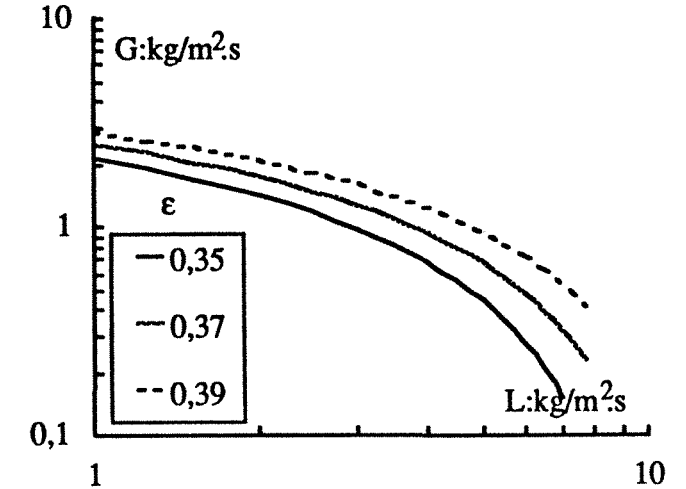


Figure II.10 Effet de la porosité du lit



des particules, la transition se décale vers des débits élevés (figure II.9). Il existe cependant une taille critique de grain, pour laquelle on peut observer partiellement l'effet opposé (particules de 6 mm, figure II.9). Bien que cela soit contraire à l'intuition, Dimenstein et coll (1984), étayant une telle tendance par des résultats de Sato et coll. (1973) et l'expliquent par une compétition entre le taux de rétention liquide et les forces de capillarité. Pour une taille donnée de particules, un changement dans la porosité du lit peut entraîner le déplacement de la frontière ruisselant-pulsé. Enfin le modèle semble prévoir un décalage de la transition vers les débits élevés quand la porosité du lit augmente (figure II.10).

II.4.2.1.2 Remarques à l'égard du modèle de Ng

Quelques commentaires peuvent être formulés à propos de la robustesse du modèle de transition ruisselant-pulsé de Ng et collaborateurs:

a) Indépendamment de la viscosité du liquide, l'équation.II.2 exclut l'existence du régime ruisselant pour un certain jeu de paramètres (d_p, σ_L, ρ_L), là où le second membre de cette équation s'annule ou devient négatif. La taille de particule maximale admise à la limite est:

$$d_{pmax} = \sqrt{\frac{8\sigma_L}{\rho_L g}} \quad \text{EQ.II.6}$$

Si avec l'eau ce seuil est de 8 mm et ne correspond pas à la taille typique des particules dans les RCLFA (<3 à 4 mm), il en va autrement pour les liquides organiques caractéristiques par leur basse tension superficielle. Pour une tension superficielle de 20 mN/m à température ambiante ce seuil descend à 4 mm, à haute température (10 mN/m) il est inférieur à 3 mm. Pour le domaine de fonctionnement habituel des RCLFA industriels, nous pensons que ce modèle n'est pas suffisamment robuste pour la prédiction de la transition entre le régime ruisselant et le régime pulsé; en l'occurrence, il pourrait exclure l'existence du régime ruisselant quel que soit le débit liquide.

b) L'effet de la vitesse et la viscosité du liquide sont pris en compte par une relation constitutive empirique du taux de rétention du liquide. Malheureusement, à l'heure actuelle, on ne trouve que peu de travaux de la littérature où la viscosité du liquide a été incorporée dans les corrélations de taux de rétention après avoir étudié son effet. En l'occurrence, la corrélation de Wijffels et coll. (1974) a été établie en écoulement arrosé de cumène ou d'eau en absence d'écoulement de gaz. En outre, Ng suppose que le taux de rétention en régime ruisselant est insensible à la pression ce qui est absolument faux comme le montrent nos résultats jusqu'à 8,1 MPa (voir chapitre IV) et les résultats de Wammes (1990) jusqu'à 5,1 MPa.

II.4.2.2 Présentation des modèles de Sundaresan et coll.

Le modèle développé par l'équipe de Sundaresan (Grosser et coll. 1988, Dankworth et coll. 1990a, b) part de considérations différentes. Ces auteurs proposent un modèle macroscopique (moyennation volumique) basé sur la perte de stabilité (premier critère) et/ou l'interruption (second critère) de l'écoulement stationnaire (régime ruisselant), en partant des équations de continuité et de conservation de la quantité de mouvement. La formulation théorique de leur système d'équations dérive du formalisme mathématique développé par Whitaker (1969) -entre autres- dans le cas des écoulements monophasiques à travers les milieux poreux. Les hypothèses du modèle sont les suivantes:

- a) Aussi longtemps que l'écoulement est ruisselant, la phase gazeuse est supposée incompressible, ce qui implique que ni les vitesses ni les rétentions des phases ne dépendent de la position axiale (absence de gradients axiaux pour ces variables).
- b) Les effets de parois sont négligeables et le lit est uniformément garni.
- c) Les rétentions des phases et les vitesses locales moyennées sont uniformes radialement (problème à une dimension).
- d) Le problème des conditions aux limites est simplifié au cas d'un milieu infini dans toutes les directions.

Les auteurs écrivent les équations du mouvement pour le régime ruisselant (conservation de l'espace, de la masse et de la quantité de mouvement pour chaque phase). Cette dernière prend la forme suivante:

$$\rho_L \varepsilon_L \left(\frac{\partial u_L}{\partial t} + u_L \frac{\partial u_L}{\partial z} \right) + \varepsilon_L \frac{\partial P_L}{\partial z} - g \varepsilon_L \rho_L - F_L(z) + \frac{\partial \left[\varepsilon_L \mu_L^* \frac{\partial u_L}{\partial z} \right]}{\partial z} = 0 \quad \text{EQ.II.7}$$

$$\rho_G \varepsilon_G \left(\frac{\partial u_G}{\partial t} + u_G \frac{\partial u_G}{\partial z} \right) + \varepsilon_G \frac{\partial P_G}{\partial z} - g \varepsilon_G \rho_G - F_G(z) + \frac{\partial \left[\varepsilon_G \mu_G^* \frac{\partial u_G}{\partial z} \right]}{\partial z} = 0 \quad \text{EQ.II.8}$$

Le dernier terme des équations II.7 et II.8 représente la projection dans la direction de l'écoulement de la divergence des tenseurs de viscosité et de pseudoturbulence. μ_G^* et μ_L^* sont

les viscosités effectives de chacune des phases, incluant les viscosités de cisaillement et les viscosités dans le sein des fluides. F_L et F_G représentent les forces (moyennées en volume) s'exerçant sur le liquide et le gaz (respectivement) par l'entremise des interfaces communes qu'ils ont avec les autres phases.

Les pressions statiques dans le gaz et dans le liquide à une profondeur de lit donnée, sont liées à la pression capillaire locale $P_c (=P_G - P_L)$ par la fonction J de Leverett (1941):

$$P_c = \sqrt{\frac{\varepsilon}{k}} \sigma_L J(\varepsilon_L) \quad \text{EQ.II.9}$$

$$J(\varepsilon_L) = 0,48 + 0,036 \ln \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right) \quad \text{EQ.II.10}$$

k est la perméabilité du milieu poreux sec et $J(\varepsilon_L)$ caractérise le phénomène d'hystérèse en régime ruisselant. L'équation II.10 a été déduite par les auteurs à partir de données disponibles en imbibition et drainage de milieux poreux par le gaz en liquide immobile, et implicitement identifié au régime ruisselant. Théoriquement, la fonction J de Leverett (1941) peut admettre dans le même état, différentes valeurs dépendant du passé de l'écoulement, Grosser et coll. et Dankworth et coll. la supposent cependant bijective.

Deux relations constitutives supplémentaires sont nécessaires pour les forces exercées par unité de volume par chacune des phases.

$$F_G = - \left[\frac{A\mu_G(1-\varepsilon)^2 \varepsilon^{1,8}}{d_p^2 \varepsilon_G^{2,8}} + \frac{B\rho_G(1-\varepsilon) \varepsilon^{1,8}}{d_p \varepsilon_G^{1,8}} |u_G - u_L| \right] (u_G - u_L) \quad \text{EQ.II.11}$$

$$F_L = - u_L \left[\frac{A\mu_L(1-\varepsilon)^2 \varepsilon_L^2}{d_p^2 \varepsilon^3} + \frac{B\rho_L(1-\varepsilon) \varepsilon_L^3}{d_p \varepsilon^3} u_L \right] \left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_L^r}{\varepsilon_L - \varepsilon_L^r} \right]^{2,43} - F_G \quad \text{EQ.II.12}$$

Ces relations sont inspirées des travaux de Sáez et Carbonnel (1985) qui ont corrélé la perte de pression biphasique en régime de faible interaction dans un RCLFA. La rétention capillaire (ou résiduelle) a été corrélée aussi par Sáez et Carbonnel (1985):

$$\varepsilon_L^r = \frac{1}{20 + 0,9E\delta} \quad \text{EQ.II.13}$$

Les valeurs des paramètres A et B de l'équation d'Ergun (1952) modifiée utilisée ici sont celles recommandées par Macdonald et coll. (1979), c'est-à-dire 180 et 1,8 respectivement.

La viscosité effective est négligée dans les calculs (hypothèse de Grosser et coll. 1988). Cependant, comme cela a été démontré par Dankworth et coll. (1990a, b), du point de vue de la théorie de la stabilité, une telle hypothèse ne conduirait pas à un problème bien conditionné et serait physiquement incorrecte pour la description du régime pulsé. En effet, dans ces conditions, le modèle ne prendrait pas en compte les dissipations hautes fréquences *via* les pulsations après que l'écoulement stationnaire (ruisselant) cesse d'exister (après la violation du second critère). Si le but est de déterminer la limite de la stabilité (premier critère) ou de l'existence (second critère) du régime ruisselant, les termes de viscosité effective dans les équations II.7 et II.8, peuvent être omis sans nuire aucunement à la généralité des résultats. Par ailleurs, en régime ruisselant, les dérivées partielles par rapport au temps et à la coordonnée spatiale s'annulent. La perturbation périodique en t et z des équations stationnaires par rapport à leurs variables (pressions, rétentions,...) conduit à une équation algébrique qui ajoutée aux autres équations du problème permet de calculer à un débit de gaz

donné, le débit de liquide maximum avant la rupture du régime ruisselant (au sens du critère 1 ou 2).

II.4.2.2.1 Simulations des transitions ruisselant-pulsé

Dans ce qui suit, nous présentons les simulations par le modèle de la frontière ruisselant-pulsé et de son évolution théorique en fonction des paramètres physiques des fluides et structuraux du milieu poreux. Le tableau II.4 regroupe les clés des différentes simulations. Sauf mention explicite, tous les calculs ont été fait au sens du critère N°1, c'est-à-dire pour obtenir la limite qui sépare le régime ruisselant stable du régime instable.

Tableau II.4 Paramètres de simulation du modèle de transition de Grosser et coll. (1988) et Dankworth et coll. (1990) au sens du critère N°1

Figure	P:MPa	μ_L :mPas	σ_L :mN/m	ρ_L :kg/m ³	d_p :mm	ϵ :%	μ_G :mPas x10 ²
II.11	0,2-10,1	1	72	1000	3	39,6	N ₂ ;1,5
II.12	2,0	1	72	1000	3	39,6	H ₂ ;0,8-3
II.13	0,2	1-5	72	1000	3	39,6	N ₂ ;1,5
II.14	0,2	1	72	750-950	3	39,6	N ₂ ;1,5
II.15	0,5	1	22-72	1000	3	39,6	N ₂ ;1,5
II.16	0,2	1	72	1000	1,5-3	39,6	N ₂ ;1,5
II.17	0,2	1	72	1000	3	35-39	N ₂ ;1,5

La figure II.11 montre l'effet théorique que produit l'élévation de la pression ($0,2 \leq P:\text{MPa} \leq 10,1$) sur le déplacement de la frontière entre le régime ruisselant stable et le régime ruisselant instable dans le cas du système azote/eau. A débit liquide constant, le débit massique de gaz nécessaire pour atteindre la transition est d'autant plus élevé que la pression est importante. Ajoutons, que les courbes ne présentent aucune discontinuité sur tout le domaine des débits liquides, contrairement au modèle de Ng (1986), qui pour le même système fait apparaître une discontinuité au voisinage de $L = 10$ à $11 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à toutes les pressions. Il faut cependant être très prudent quant aux prédictions du modèle pour les grands débits liquides. Nous restons sceptiques au fait qu'un régime ruisselant puisse exister même à des débits liquides de l'ordre de 20 (ou plus) $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Dans nos expériences (voir §II.6), c'était un régime à bulles qui dominait à ces débits de liquide.

Contrairement au modèle de Ng (1986), celui de Sundaresan et collaborateurs montre un effet possible de la viscosité du gaz sur la transition (figure II.12). Pour $L \leq 10$ à $15 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$,

Simulations par le modèle de Grosser et coll. et Dankworth et coll. du déplacement de la transition ruisselant-pulsé au sens du critère N°1 en fonction de différents paramètres opératoires

Figure II.11 Effet de la pression

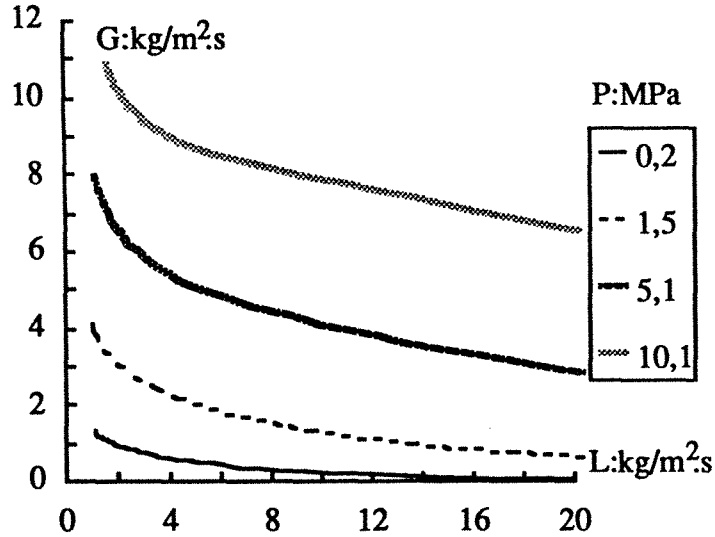


Figure II.12 Effet de la viscosité du gaz

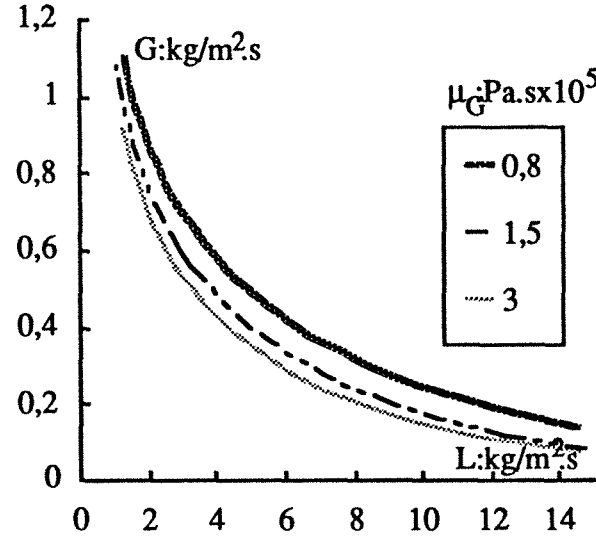


Figure II.13 Effet de la viscosité du liquide

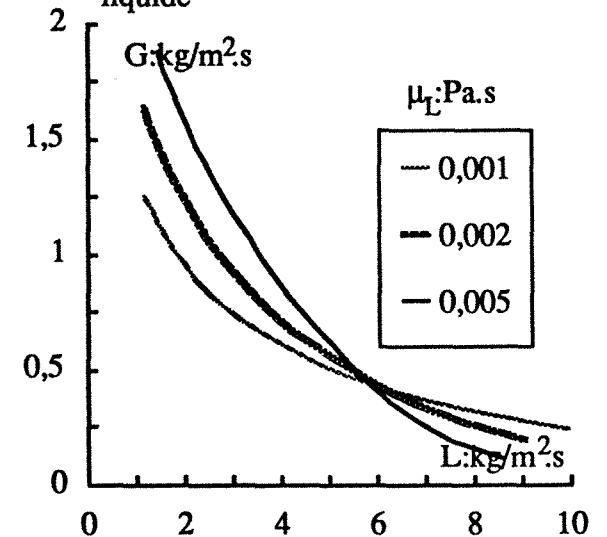


Figure II.14 Effet de la masse volumique du liquide

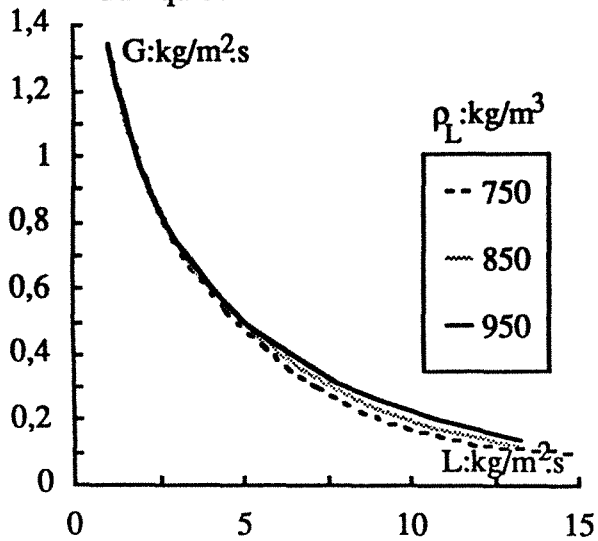


Figure II.15 Effet de la tension superficielle du liquide

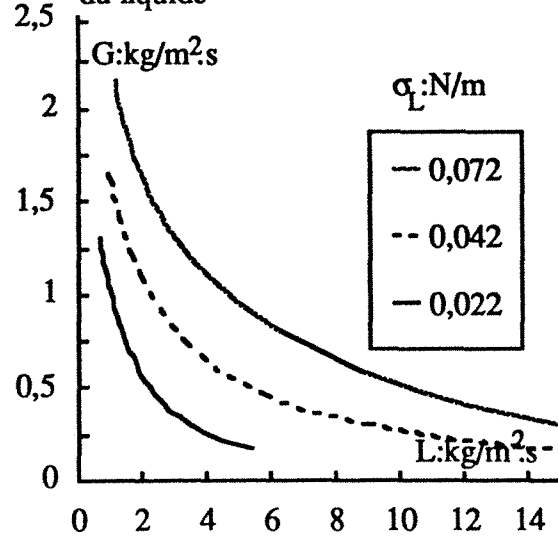
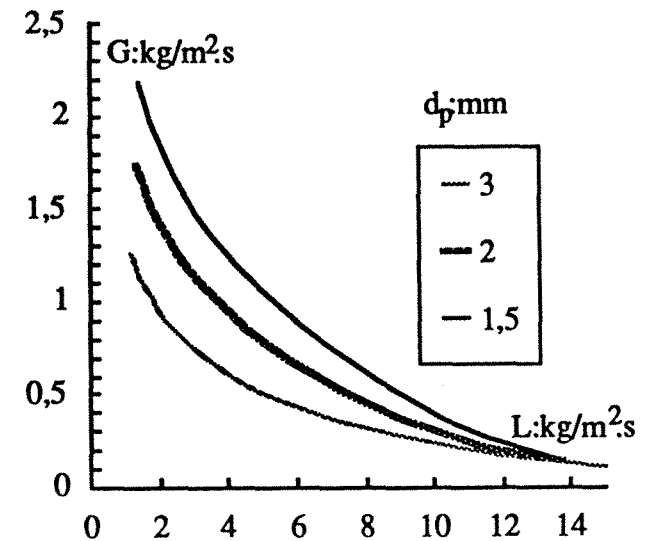


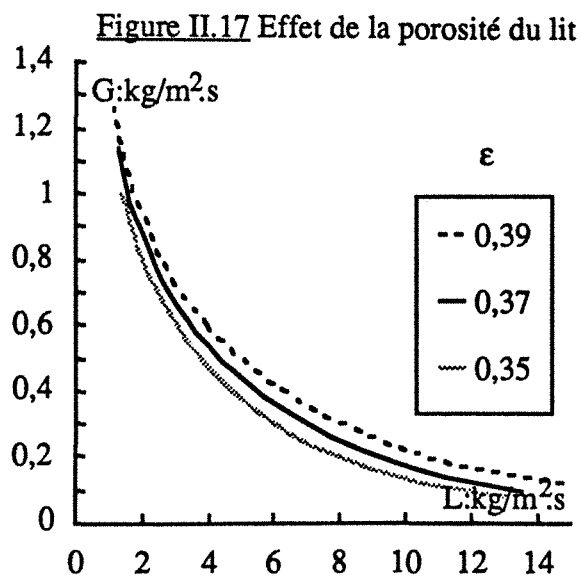
Figure II.16 Effet de la taille des particules



dans le cas du système eau/hydrogène à 2,0 MPa, l'augmentation de la viscosité du gaz (par élévation de la température) déplacerait la frontière vers les petits débits. Cette tendance est analogue aux prévisions par le modèle de Ng (1986) concernant l'effet de la viscosité du liquide. Bien entendu, à l'heure actuelle on n'est pas en mesure de donner une confirmation expérimentale de cette tendance. L'effet de la viscosité du liquide sur la transition n'est pas clair (figure II.13). Le modèle ne converge pas pour les liquides visqueux à forts débits liquides (ce n'est pas très important), néanmoins ses prévisions aux faibles débits liquides semblent être en contradiction avec l'intuition et les résultats expérimentaux. L'effet de la masse volumique du liquide aussi mineur qu'il puisse être (figure II.14) produit un déplacement de la frontière vers les grands débits de gaz et de liquide avec l'accroissement de la masse volumique. Le modèle de Ng (1986) prévoit le même effet, cependant en étant beaucoup plus remarquable.

L'élévation de la tension superficielle du liquide induit un déplacement de la frontière entre les régimes stationnaire et instable vers des débits élevés (figure II.15). Ces prévisions quoiqu'en accord avec celles de Ng (1986) seront confrontées plus bas à des données expérimentales de transition de Chou et coll. (1977) pour être confirmées (voir §II.7).

L'effet de la taille des particules prévu par le modèle va au rebours de l'intuition (figure II.16). Le modèle suggère qu'avec les grains de 3 mm la transition aurait lieu plus bas qu'avec les grains de 1,5 ou 1 mm. Il est vrai que l'influence de la taille des particules sur les régimes d'écoulement dans un RCLFA n'est pas entièrement élucidée. Charpentier et Favier (1975) ont utilisé des billes de verre (3mm) et des cylindres (1,8x6 et 1,4x5) mais n'ont proposé dans leur diagramme qu'une seule frontière indépendamment de la taille des grains. Le modèle de Ng (1986) prévoit un effet opposé (plus probable à notre avis); Dimenstein et coll. (1984) sont du même avis. Les observations expérimentales de Sai et Varma (1988), le modèle empirique de Blok et Drinkenburg (1982a, b) vont dans le même sens que les prévisions de la figure II.16, alors que Sato et coll. (1973) signalent les deux tendances opposées.



Simulations par le modèle de Grosser et coll. et Dankworth et coll. du déplacement de la transition ruisselant-pulsé au sens du critère N°1 en fonction de différents paramètres opératoires

Enfin, l'influence de la porosité du lit est montrée sur la figure II.17. Quoique moins marquant, le déplacement des frontières de transition prévue par ce modèle concordent avec les tendances du modèle de Ng (1986). Plus la porosité est élevée, plus vaste est le domaine d'existence du régime ruisselant stable. Les données expérimentales de Sai et Varma (1988), Chou et coll. (1977), Gianetto et coll. (1970, 1978) confirment cette évolution. D'après Sato et coll. (1973), l'étagement des courbes d'isoporosité n'est pas monotone. La relation empirique de Blok et Drinkenburg (1982a, b) prévoit la diminution de la zone d'existence du régime ruisselant avec l'accroissement de la porosité.

II.4.2.2 Remarques à l'égard des modèles de Sundaresan et coll.

Ce modèle bien qu'élégant, se base sur des relations constitutives empiriques dont la précision est généralement moyenne ou médiocre.

a) Les paramètres A et B, les exposants 2,8 et 2,43 des équations II.11 et II.12 sont empiriques. Les auteurs prennent des valeurs identiques de la constante de Blake-Kozeny-Carman A aussi bien pour le gaz que pour le liquide, alors que dans le chapitre précédent, nous avons montré que A était systématiquement plus petit pour un gaz que pour un liquide.

b) La perméabilité est souvent mal définie (voir Chapitre I) et il n'est pas du tout évident que l'approche de Leverett reste valable en écoulement biphasique. En effet, comme l'a signalé Dullien (1988), la fonction J de Leverett n'est pas univoque et prend des valeurs qui dépendent de l'histoire de l'écoulement (phénomène d'hystérèse), alors que telle qu'elle est présentée par Grosser et coll. et Dankworth et coll., cette fonction est univoque.

c) Souvent, ce modèle et celui de Ng, prévoyaient des effets contradictoires au sujet de l'influence sur la transition de certains paramètres (viscosité du gaz et du liquide, taille de particule) rendant ainsi délicat le choix du modèle à utiliser.

II.5 PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET PRESENTATION DES RESULTATS

La caractérisation de la transition ruisselant-pulsé et son évolution avec la pression a déjà été abordée dans les rapports de DEA de Pommier (1985), Hasseni (1986) et Battin (1987). Cette transition a été déterminée soit indirectement en partant des courbes $\Delta P/Z$ versus G à $L = \text{constante}$ au point de rupture de la pente de la courbe, soit visuellement à partir d'un hublot en plexiglass épais renforcé par une armature métallique et disposé à 60 cm avant la sortie de la colonne. En raison de l'emplacement du hublot de visualisation, la méthode visuelle n'est pas fiable à cent pour cent, puisque les premières pulsations seraient observées avec un certain retard, après que la vitesse de propagation et l'amplitude des pulsations soient suffisantes pour qu'elles puissent atteindre le haut de la colonne. En effet, il

semblerait que les pulsations naissent en bas de colonne et se propagent à contre-courant vers le haut (Ng 1986, Shah 1979, Kolb et coll. 1990 et Melli et coll. 1990).

Pour notre part, nous avons pu mettre en évidence les régimes ruisselant, à rides, pulsé et à bulles pour le système coalescent eau/azote sur le lit de billes de verre de 2 mm entre 0,2 et 8,1 MPa soit visuellement par le fenêtrage transparent, soit grâce à une méthode conductimétrique (voir description chapitre IV) par injection d'impulsions de traceurs salins dans le liquide. Le débit massique liquide a été varié dans un rapport de 13 dans la gamme [1,88 - 24,5 kg.m⁻².s⁻¹]. Le débit massique superficiel de gaz a été varié dans un rapport de 300 dans le domaine [0,01 - 3 kg.m⁻².s⁻¹]. Le capteur de pression différentielle et les sondes conductimétriques ont permis l'observation du régime moussant pulsé et le déplacement du régime moussant au régime moussant pulsé en fonction de la pression dans le cas du système inhibiteur de coalescence eau + 1% éthanol/azote entre 0,2 et 5,1 MPa à travers le même lit. Le débit massique liquide a été varié dans un rapport de 3,2 dans la gamme [4,16 - 13,2 kg/m².s¹]. Le débit massique superficiel de gaz a été varié dans un rapport de 200 dans le domaine [0,01 - 1,9 kg.m⁻².s⁻¹].

Il faut signaler que dans notre travail, nous avons tenté de systématiser l'étude des transitions de régime dans les RCLFA sous pression par un traitement des fluctuations de signaux de pression (à la paroi du réacteur) délivrés par deux capteurs de pression absolus (0-6,89 MPa) à jauges de contraintes piézorésistives en silicium monocristallin (Schlumberger CZ9284/7) à électronique intégrée, de large bande passante (1kHz) (Larachi et Laurent 1989). Notre but était de proposer un diagnostic qualitatif et quantitatif des régimes d'écoulement, utilisable sur site industriel.

Cinq orifices équidistants ont été percés le long de la paroi du réacteur tous les 20 cm pour disposer les capteurs de pression à différentes côtes dans le but de calculer les interspectres, intercorrélations, fonctions de cohérence, autospectres et autocorrélations. Les signaux en tension (5 V en saturation) délivrés par chacun des capteurs sont filtrés analogiquement grâce à deux filtres à maximum de platitude de Butterworth du 5^{ème} degré de bande passante 50 Hz (réglée par une horloge analogique résistance-capacité). Ils traversent ensuite un amplificateur différentiel de gain égal à 100 afin d'amplifier les fluctuations. Ils sont ensuite acquis sur un corrélateur de signaux Hewlett Packard HP35660A à une fréquence légèrement supérieure au double de la bande passante des filtres analogiques. Nous n'avons malheureusement pas réussi à maîtriser la technique en raison de deux inconvénients majeurs:

a) le premier, technique, réside dans la technologie des capteurs de pression à jauges de contraintes piézorésistives. Ces capteurs, possèdent de loin les meilleures caractéristiques fréquentielles comparativement à leurs homologues à déformation mécanique de membrane (métallique en général), mais leur défaut est lié au fait que l'organe sensible n'affleure pas la paroi et perçoit le signal avec un certain retard à cause des volumes morts. De plus, en

écoulement gaz/liquide, la présence de bulles coincées entre l'organe sensible et la paroi filtrent considérablement les signaux faibles amplitudes.

2) le second est en rapport avec la dynamique de l'instrument de mesure. Dans notre cas, on ne peut pas avoir moins de 1400 Pa/mV du signal délivré, chose qui rend difficilement exploitables tout enregistrement de pression.

Nous nous sommes contentés de décrire qualitativement les différents régimes d'écoulement sous pression dans un RCLFA dans les cas d'un système coalescent et d'un système non-coalescent par le suivi dans le temps des réponses conductimétriques transitoires et de la pression au moyen de sondes conductimétriques et d'un capteur de pression différentielle.

II.5.1 Diagnostic de l'écoulement par DTS

Nous observons, à débit de gaz fixé et pour de faibles débits liquides, une réponse conductimétrique régulière, sans aucun décrochement sur le corps du signal ni de pulsations sur la traînée. Le bruit (blanc) de l'écoulement n'est pas important et le milieu liquide, conducteur est stable et peu affecté par le passage du gaz. Il y a peu d'interactions entre gaz et liquide, c'est le régime ruisselant. Le même phénomène persiste à toutes les pressions explorées comme l'illustre la figure II.18a à 5,1 MPa tant que le débit liquide reste < 5 à $7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Les figures II.19a, II.20a, II.21a et II.22a regroupées en annexe II.1 montrent le même comportement aux autres pressions (0,2, 1,1, 2,1 et 8,1 MPa respectivement).

Quand on augmente le débit liquide, G étant toujours fixé, la réponse conductimétrique en sortie se déforme, des décrochements apparaissent sur le corps du signal, tandis que les paliers deviennent plus bruités (figure II.18b à 5,1 MPa et figures II.19b, II.20b, II.21b et II.22b en annexe II.1 à 0,2, 1,1, 2,1 et 8,1 MPa). La texture du liquide n'est plus insensible à l'écoulement du gaz. Des agrégats de liquide commencent à être expulsés par le gaz qui se substitue à eux au voisinage de l'électrode et induit un abaissement local de la conductance électrique. La distorsion des signaux est observée pour L entre 7 et $11 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, indépendamment de la pression. A notre avis, il est probable qu'il s'agisse là du régime à rides signalé par Charpentier et coll. (1969) visuellement et Rode (1990) à partir du taux de fluctuation de coefficient de transfert de matière liquide-solide local.

Quand on augmente davantage le débit liquide, G est toujours constant, nous constatons la disparition de la distorsion sur la partie utile du signal de sortie (figure II.18c à 5,1 MPa et figures II.19c, II.20c, II.21c et II.22c en annexe II.1 à 0,2, 1,1, 2,1 et 8,1 MPa), malgré la persistance de bruit sur la ligne de base. Le nombre de Péclet axial devient très élevé et les signaux rappellent des pics chromatographiques. Du hublot, nous observons une intense interaction entre gaz et liquide. Nous remarquons aussi que l'alternance des zones riches et pauvres en liquide s'accélère avec le débit de celui-ci (régime pulsé). Dans certains

Figure II.18 Différentes formes de réponses fournies par les sondes conductimétriques lors d'essais de traçage dans la phase liquide. Mise en évidence des régime d'écoulement. Système eau/azote.

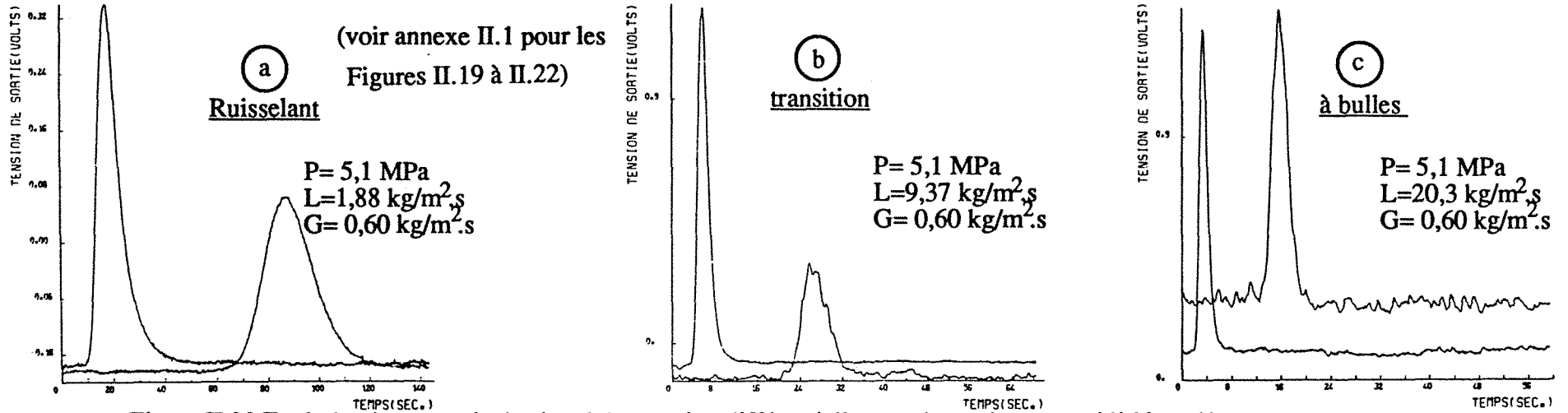
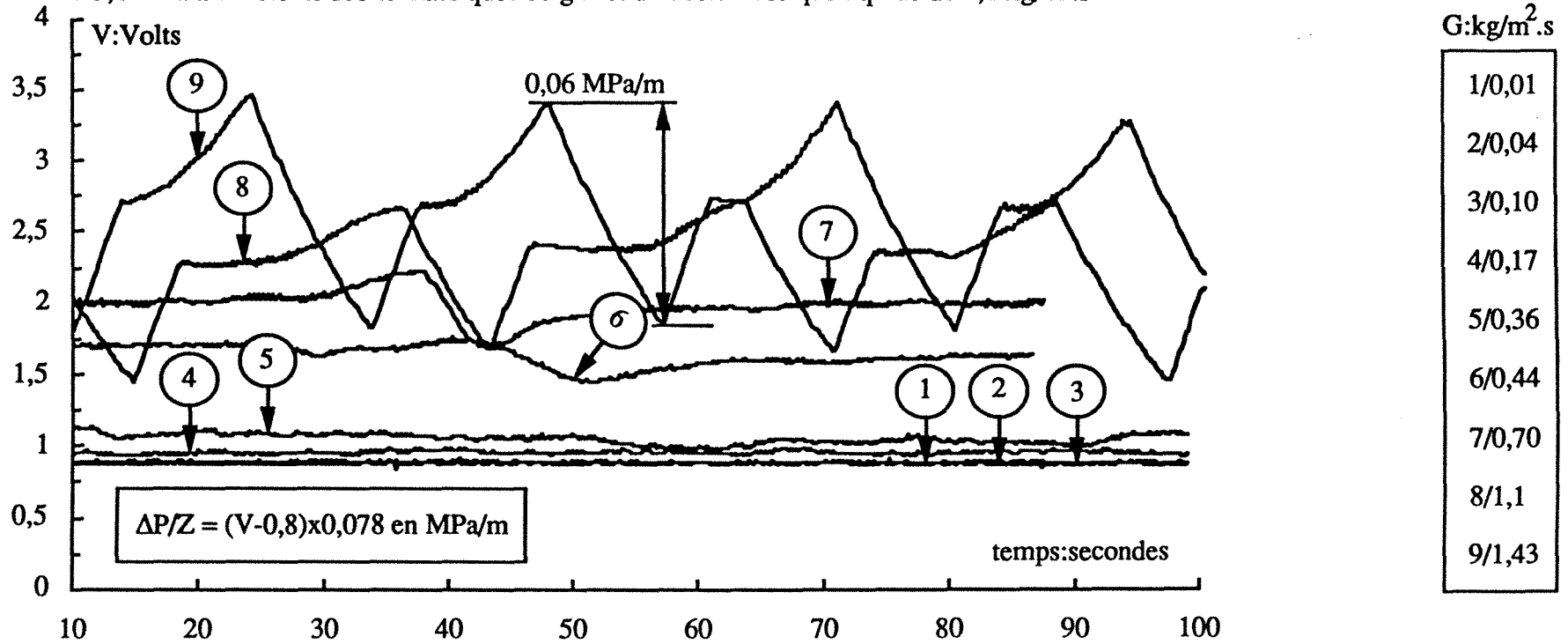


Figure II.23 Evolution instantanée du signal de pression différentielle pour le système eau+1%éthanol/azote à 5,1 MPa à différents débits massiques de gaz et un débit massique liquide de $4,2 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$



cas, notamment à faible débit de gaz, la rétention liquide était si élevée que la colonne opérait en régime à bulles.

II.5.2 Diagnostic de l'écoulement par relevé des fluctuations de pression à la paroi (cas des liquides moussants)

Les problèmes de moussage rencontrés dans les RCLFA en particulier, dans les autres contacteurs polyphasiques d'une manière générale sont encore très mal connus. Une publication récente traite de cette question (Assar et Burley 1986). Larkins et coll. (1961) sont les premiers à avoir signalé des anomalies d'écoulement des systèmes inhibiteurs de coalescence dans les RCLFA. Charpentier et Favier (1975), Midoux et coll. (1976), Morsi et coll. (1978) et Talmor (1977) ont proposé des cartes d'écoulement pour prévoir le déclenchement du moussage. Charpentier (1979) a présenté une étude expérimentale sur l'inhibition de coalescence de bulles d'azote dans du cyclohexane auquel est ajouté du gazole désulfuré à différentes concentrations. La solution est devenue totalement inhibitrice de coalescence après que 14 % de gazole lui ait été ajoutée, alors que la tension superficielle du liquide n'a pratiquement pas bougé. Morsi (1979, 1982) et Morsi et coll. (1980, 1982) ont eux aussi montré que la tension superficielle du liquide n'est pas responsable (du moins pas toujours) de ce phénomène d'inhibition de coalescence.

Pour notre part nous avons voulu étudier l'effet de la pression sur l'écoulement d'un système inhibiteur de coalescence (eau +1%éthanol/azote) et l'effet qu'elle peut avoir sur le déplacement de la frontière du régime moussant pulsé en fonction des débits de gaz et de liquide. L'eau à 1% d'éthanol présente un degré de coalescence plus faible que l'eau seule, la tension superficielle variant de 67 mN/m à 72 mN/m à température ambiante.

L'examen des signaux temporels de perte de pression ont révélé que tant que l'interaction entre gaz et liquide était faible, le régime est du type ruisselant avec très peu de fluctuations de la pression ou de la perte de pression (courbes 1 à 5, figure II.23 à 5,1 MPa et $L = 4,10 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Cependant, comme on le verra par la suite, la perte de pression biphasique et le taux de rétention liquide mesurés sont différents de ceux déterminés avec l'eau sans éthanol dans des conditions identiques. La figure II.23 montre qu'à débit liquide fixé, l'accroissement du débit massique gazeux de 0,36 (courbe 5) à $0,44 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (courbe 6) provoque un saut brutal de la perte de pression avec apparition de fluctuations sur le signal. Il s'agit vraisemblablement d'un changement du régime ruisselant au régime moussant signalé par beaucoup d'auteurs. Dans ces conditions, les fines bulles provoquées par les cisaillements interfaciaux gaz/liquide se stabilisent et ne peuvent plus coalescer, elles restent fixées sur le garnissage ou sont coincées entre les particules. Comme nous le verrons plus loin, les vitesses de glissement correspondant à ce régime sont très faibles et sont souvent négatives. Quand le débit gazeux atteint la valeur de $1,1 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (courbe 8), le régime

d'écoulement moussant devient pulsé. Une procession périodique d'émulsions moussantes progresse lentement dans la colonne (période \cong 20 secondes). La période de passage de ses poches de mousse diminue quand le débit massique de gaz croît. Les sondes conductimétriques délivrent des signaux d'allures semblables. Nous avons constaté qu'à débit massique de gaz donné, dès que le régime moussant pulsé se déclenchait, l'amplitude des pulsations de pression (observée à partir des manomètres relatifs Bourdon) était plus importante à haute pression qu'à basse pression et pouvait atteindre plusieurs bars par mètre notamment à 5,1 MPa. Ce qui signifie que, si moussage il y a dans les réacteurs industriels à hautes pression et température, les observations de laboratoire en maquette froide à pression atmosphérique ne suffisent pas pour l'appréciation des risques encourus dans ce régime de fonctionnement. Il s'agit donc de trouver un point de fonctionnement du réacteur qui permette d'éviter d'opérer dans le régime moussant pulsé. Malheureusement, actuellement aucun modèle mathématique n'est capable de prévoir ou de caractériser l'aptitude à la coalescence et son incidence sur l'hydrodynamique ou le transfert de matière dans les RCLFA. Simuler expérimentalement des coupes pétrolières moussantes par une solution aqueuse à 1% d'éthanol, même si qualitativement, elle produit des effets similaires, n'implique pas une quantification évidente de la perte de pression ou de la rétention des phases. La figure II.24 montre l'effet de la pression sur le déplacement de la frontière entre les régimes moussant et moussant pulsé à $L = 4,10 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ en fonction de la vitesse superficielle (critique) du gaz. Si cette vitesse est de 7 cm/s à 0,2 MPa, elle chute à un peu moins de 2 cm/s à 5,1 MPa. Une fois encore, on peut constater le risque d'extrapolation à partir d'un essai atmosphérique de la localisation de la transition moussant à moussant pulsé. Il faut ajouter que le régime moussant pulsé n'a pas été observé pour des débits liquides au-delà de $6,6 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$; probablement à cause de la rétention liquide qui n'est pas très faible. Les vitesses de gaz au seuil des régimes moussant et moussant pulsé sont sûrement supérieures et n'ont pu être localisées dans la gamme des débits de gaz utilisée ici.

II.6 CONFRONTATION DES MODELES A L'EXPERIENCE

II.6.1 Les prévisions du diagramme empirique de Charpentier et Favier (Résultats de Hasseni)

Les figures II.25a et II.25b montrent une comparaison avec le diagramme de Charpentier, des données de transition ruisselant-pulsé de Hasseni et coll. (1987a, b) dans le cas des systèmes eau/azote et éthylène glycol/azote jusqu'à 10,1 MPa (lit de billes de verre de 3 mm de diamètre). Les points de transition déterminés à pression quasi-atmosphérique avoisinent la frontière ruisselant-pulsé du diagramme; nonobstant, les points de transition des isobares supérieures se situent tous au-dessus avec une translation systématique vers la droite

Figure II.24 Effet de la pression sur le déplacement de la transition du régime moussant vers le régime moussant-pulsé en fonction de la vitesse superficielle du gaz.

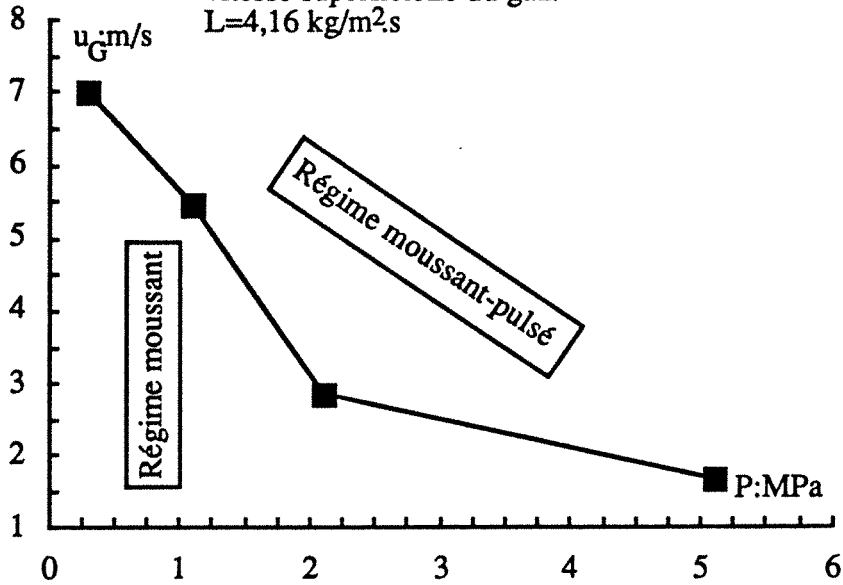
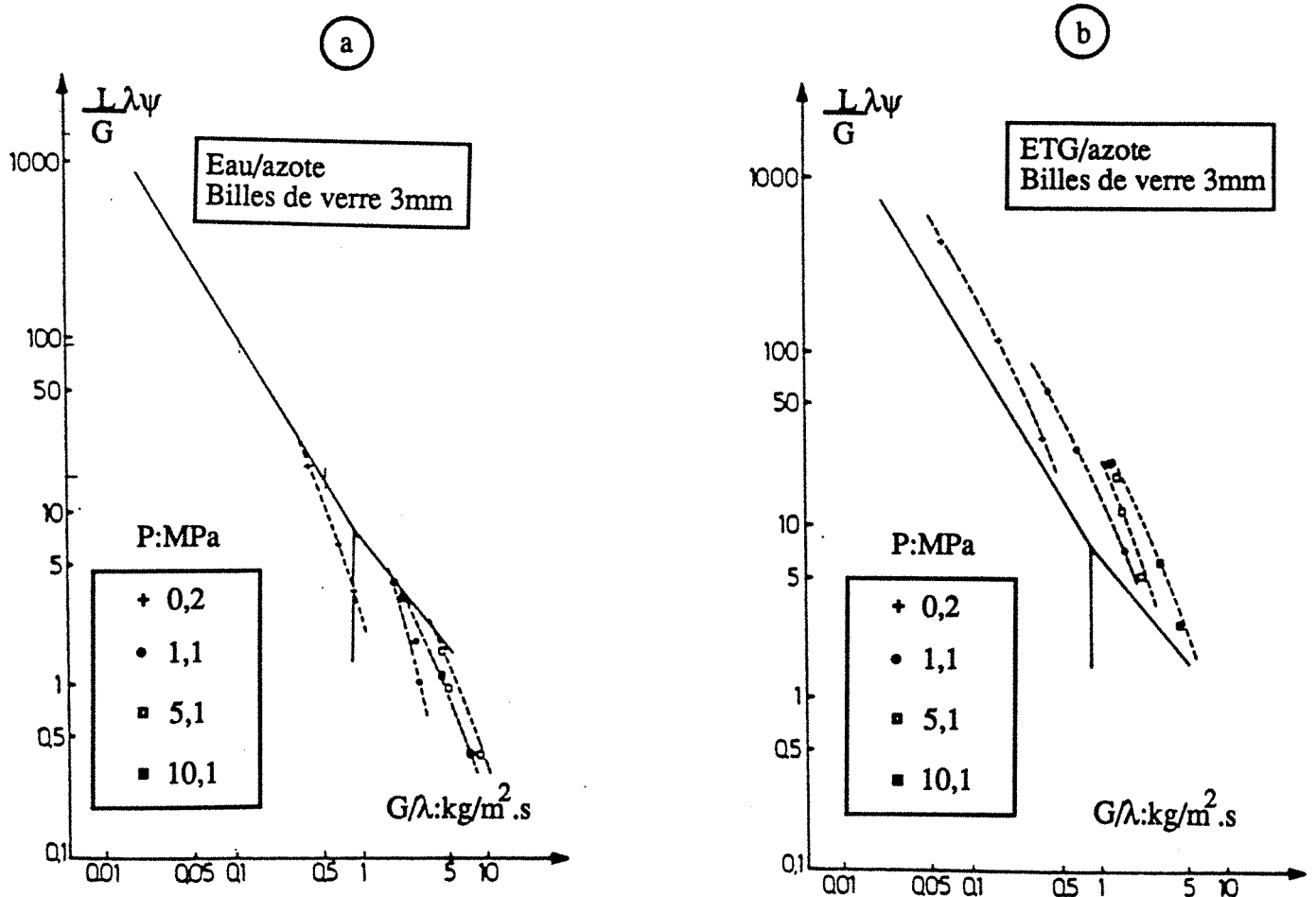


Figure II.25 Influence de la pression sur le déplacement de la transition entre les régimes ruisselant et pulsé sur le diagramme de Charpentier et Favier



en fonction de la pression. Pour le système eau/azote au-dessus de 1,1 MPa, le diagramme prévoit un écoulement probable en régime à brouillard que Hasseni n'observe pas visuellement. Les mêmes constatations sont observées avec les données de Wammes et coll. (1990b). Bien que Charpentier et Favier (1975) aient changé la masse volumique de gaz *via* sa masse molaire (hélium, azote, air, dioxyde de carbone) durant leurs essais, il n'en demeure pas moins qu'une ambiguïté persiste au niveau de la définition du paramètre λ et de son efficacité à prendre en compte le changement de la masse volumique du gaz par rapport à la pression. Ce paramètre mesure l'écart de la masse volumique d'un gaz par rapport au gaz de référence, l'air en l'occurrence. Selon le diagramme, si le gaz de référence est pris dans les mêmes conditions (de température et de pression) que le gaz du procédé, le système eau/air (par exemple) admettrait des valeurs identiques (effet négligeable de compressibilité) des paramètres λ et ψ (1 chacun), à 0,1 et 20 MPa, ce qui impliquerait qu'à débit massique de gaz donné, le débit massique liquide correspondant à la transition ruisselant-pulsé serait le même. En considérant le gaz de référence dans les conditions standards (pression atmosphérique et température ambiante), nous avons constaté que l'étagement des isobares de transition ruisselant-pulsé persistait aussi bien avec les données de Hasseni et coll. que de Wammes et coll. Au paragraphe II.6.5 nous proposerons une modification du diagramme de Charpentier pour prendre en compte l'effet de la pression sur la transition ruisselant-pulsé dans les RCLFA.

II.6.2 Les prévisions du modèle empirique de Blok et coll.

Les figures II.26a, II.26b, II.27a et II.27b comparent le modèle empirique de la transition ruisselant-pulsé de Blok et Drinkenburg (1982a, b) avec les résultats de Hasseni jusqu'à 10,1 MPa (eau/azote et éthylène glycol/azote, billes de verre de 3mm) et les résultats de Wammes (1990) et Wammes et coll. (1990a, b) jusqu'à 2,0 MPa (eau/azote et eau+40%éthylène glycol/azote, billes de verre de 3mm). Là encore, le modèle ne rend pas du tout compte de l'effet de la pression sur le déplacement de la frontière de transition. Tous les points obtenus à pression quasi-atmosphérique sont situés à gauche de la courbe. Tsochatzidis et Karabelas (1991) ont signalé un même décalage de leurs points à pression atmosphérique par rapport à ce modèle. Ce dernier, ne prend pas en compte l'influence de la viscosité du liquide sur la transition ni même l'influence de la masse volumique du gaz.

II.6.3 Les prévisions du modèle de Ng

Les figures II.28a, II.28b, II.29a et II.29b montrent une comparaison des prévisions du modèle de Ng avec les données précédentes de transition de Hasseni et Wammes en fonction de la pression des liquides non-visqueux, moyennement visqueux et visqueux. Le modèle prévoit de manière satisfaisante toutes les données haute pression de Hasseni pour le système

Figure II.26 Confrontation des données de la transition ruisselant-pulsé de Hasseni avec le modèle de Blok et coll.

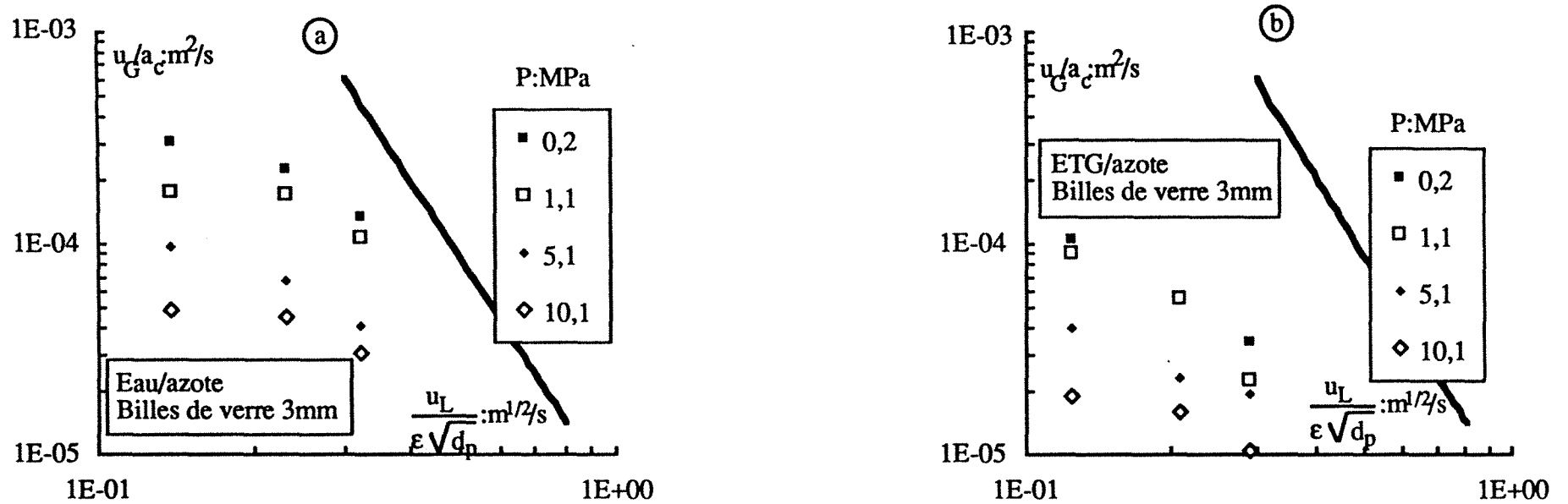


Figure II.27 Confrontation des données de la transition ruisselant-pulsé de Wammes avec le modèle de Blok et coll.

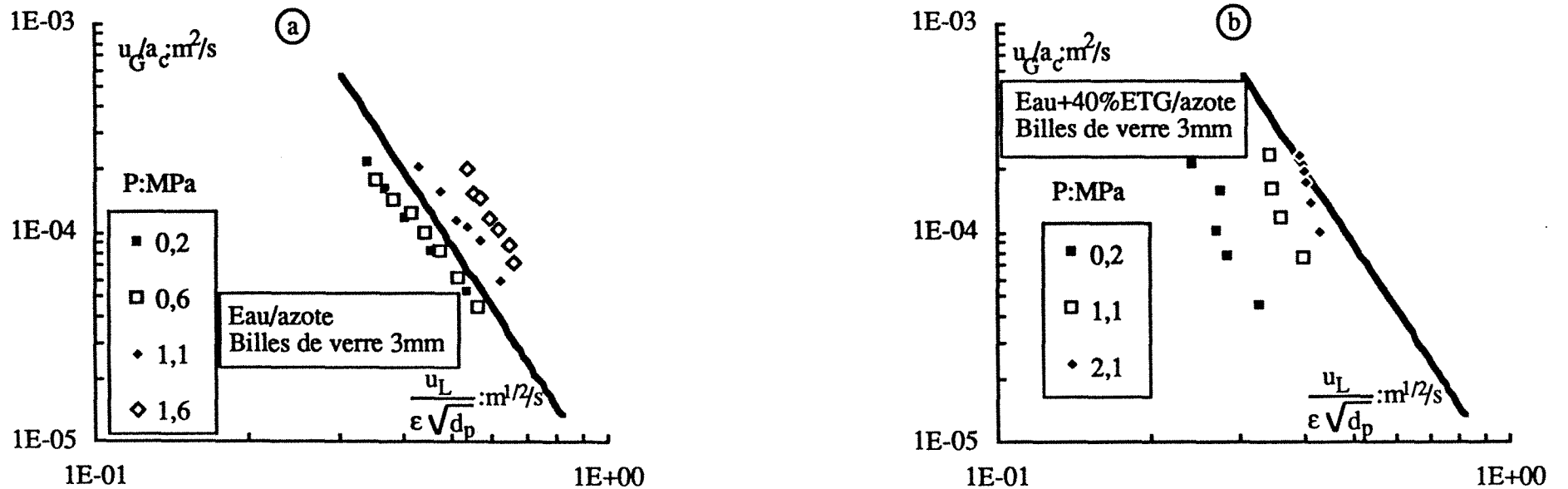


Figure II.28 Confrontation des données de la transition ruisselant-pulsé de Hasseni avec le modèle de Ng

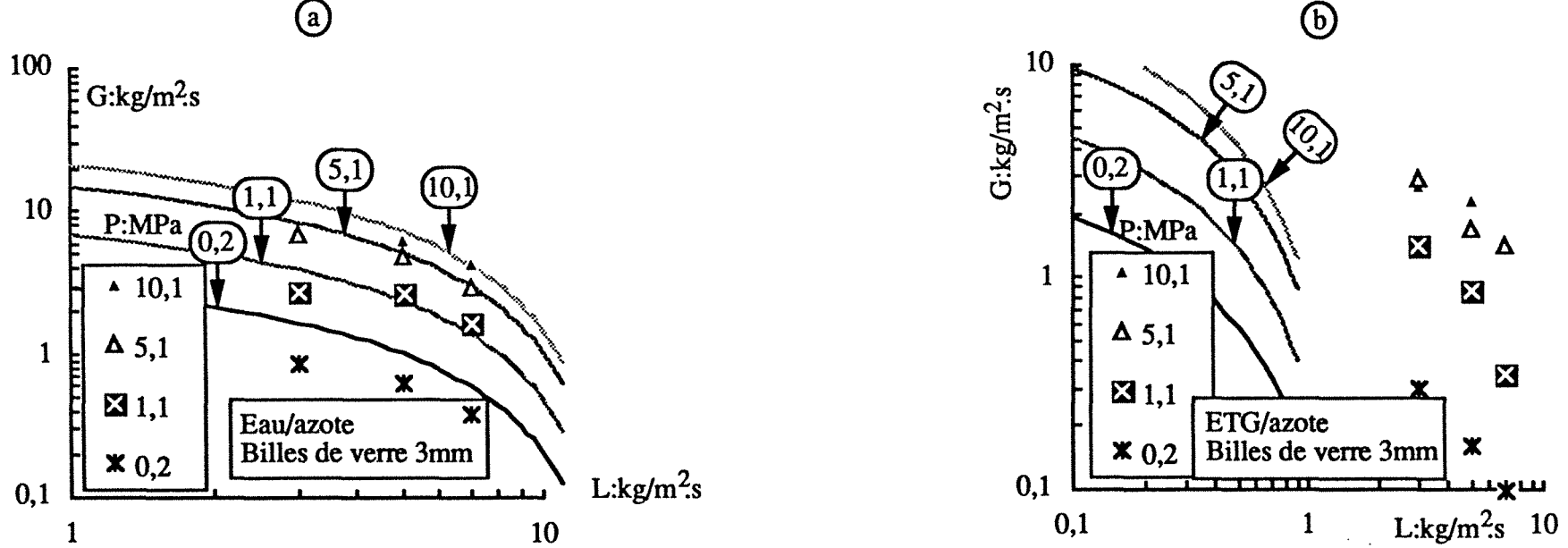
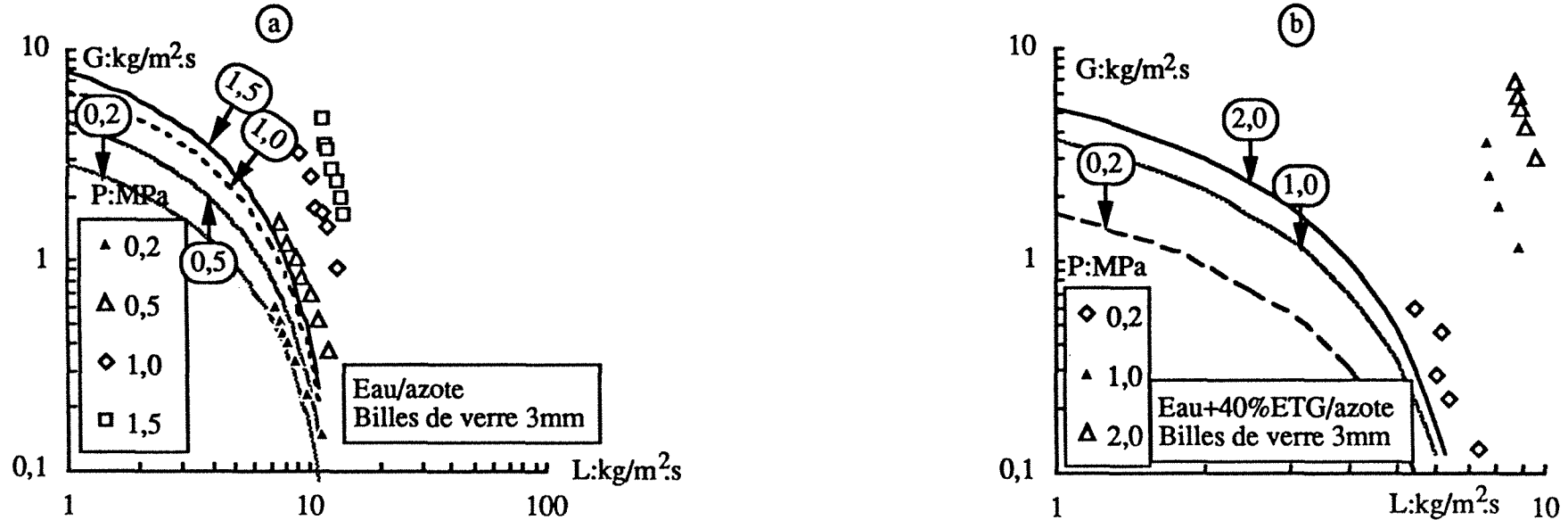
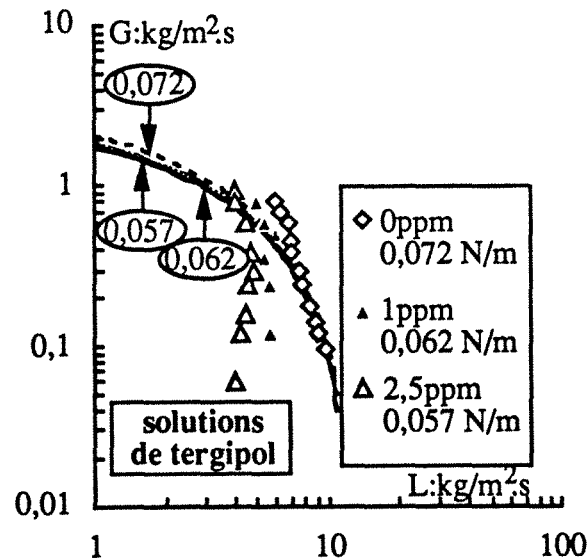


Figure II.29 Confrontation des données de la transition ruisselant-pulsé de Wammes avec le modèle de Ng



eau/azote. S'il convient aux données de Wammes à 0,2 MPa, il n'y a aucun accord pour les résultats à haute pression, toujours concernant le système azote/eau. Dans leur cas, le modèle sousstime systématiquement toutes les données à haute pression. La carence du modèle à l'égard des liquides visqueux est remarquable. Les débits liquides correspondant à la transition ruisselant-pulsé prévus par le modèle sont *grosso modo* dix fois plus petits que ceux trouvés par Hasseni ou de Wammes. Nous avons voulu tester le modèle en fonction de la tension superficielle du liquide en utilisant les données de Chou et coll. (1977). La figure II.30 montre la disposition des points de transition ruisselant-pulsé dans le cas de l'eau (72 mN/m) et deux solutions aqueuses à 1 et 2,5 % de tergilol (61,5 et 56,6 mN/m respectivement), par rapport aux lignes de transition calculées pour chaque valeur de la tension superficielle. Bien que les points expérimentaux se trouvent cadrés par les courbes théoriques, l'accord est médiocre. La sensibilité du modèle à la tension superficielle du liquide est moins prononcée que ne le laisse prévoir l'expérience.

Figure II.30 Confrontation des données de la transition ruisselant-pulsé de Chou avec le modèle de Ng. Effet de la tension superficielle du liquide.



II.6.4 Les prévisions des modèles de Sundaresan et coll.

Les figures II.31a et II.32a montrent les résultats de Hasseni et Wammes avec l'eau et l'azote à différentes pressions, comparés aux prédictions du modèle de Dankworth et coll. (1990a, b). A pression modérée, le modèle (0,2 MPa) concorde bien avec les données expérimentales. A plus haute pression, le modèle surestime légèrement le débit massique de gaz de la transition ruisselant-pulsé par rapport aux résultats de notre équipe. Par ailleurs, il sousstime considérablement le débit de gaz nécessaire pour atteindre la transition dans le cas des mesures effectuées par l'équipe du professeur Westerterp. Nous ignorons pourquoi que de

Figure II.31 Confrontation des données de la transition ruisselant-pulsé de Hasseni avec le modèle de Grosser et coll. et Dankworth et coll.

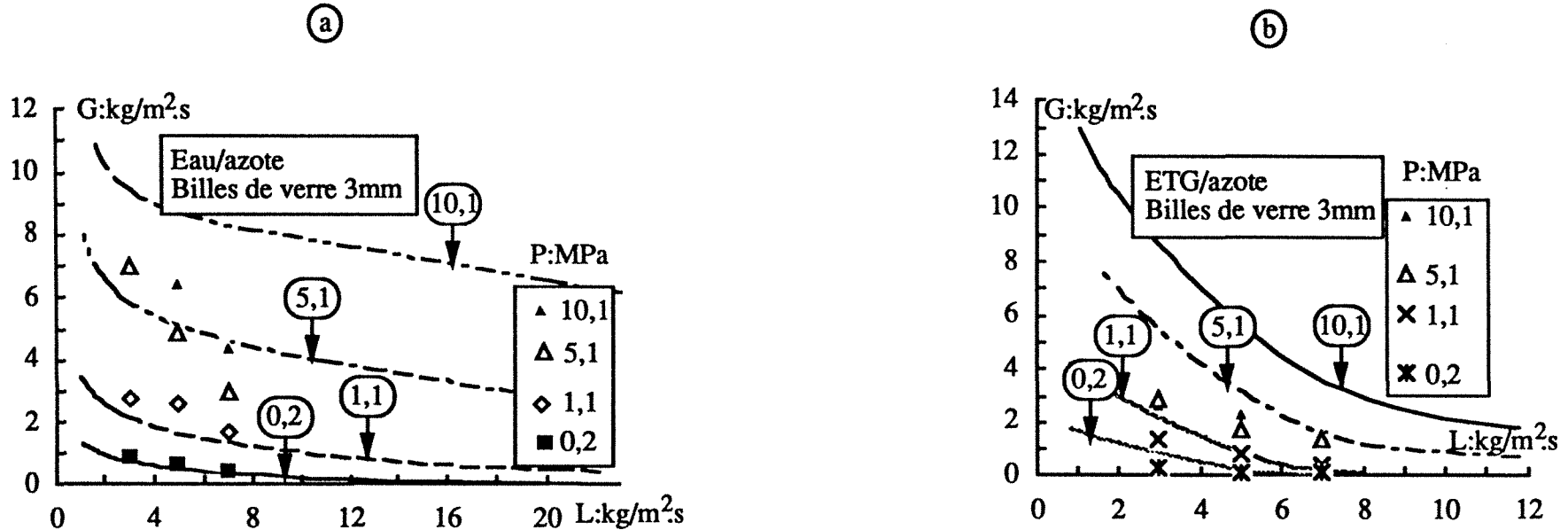
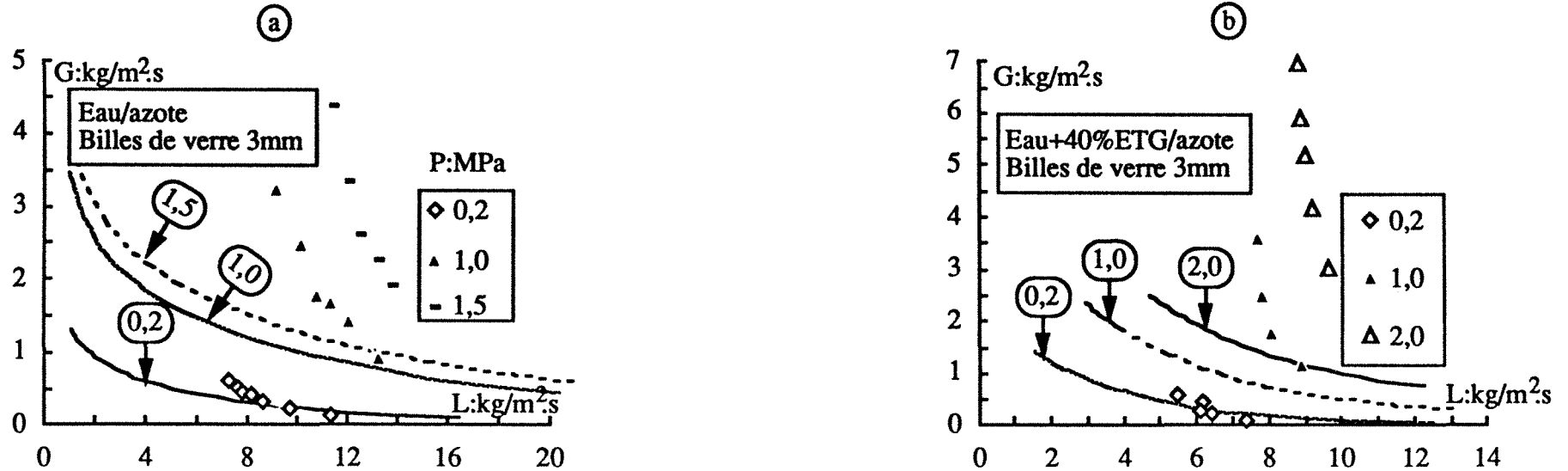
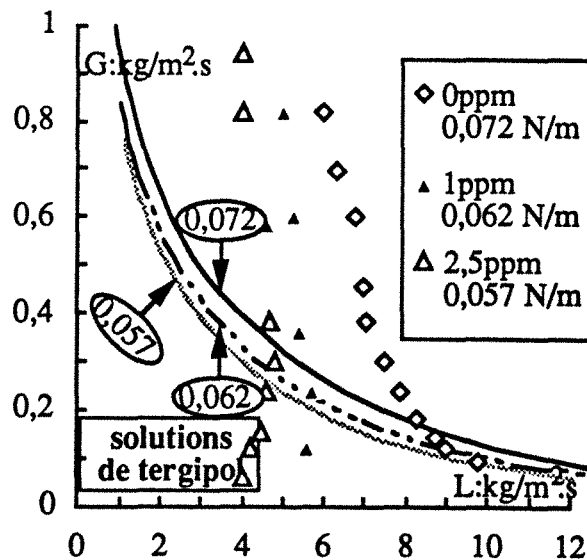


Figure II.32 Confrontation des données de la transition ruisselant-pulsé de Wammes avec le modèle de Grosser et coll. et Dankworth et coll.



telles disparités existent, la colonne utilisée par Wammes et coll. ressemble beaucoup à la nôtre, même si le diamètre de la leur est de 51 mm. Leur technique de mesure combine les observations visuelles et le suivi dans le temps des enregistrements de la perte de pression. Nous soupçonnons que la divergence réside dans la manière de définir le régime pulsé. Wammes et coll. définissent la transition au moment où des pulsations stables se propagent à une fréquence de 0,3-0,5 Hz dans la colonne. Alors que Hasseni et coll. considèrent que la transition a lieu à la rupture de pente de la courbe de perte de pression en fonction des débits. Ses mesures sont confirmées par l'observation de l'écoulement à la paroi dans le cas du système eau/azote. Les mêmes remarques restent valables pour des systèmes plus visqueux (figures II.31b et II.32b). Ce modèle prévoit de manière satisfaisante à basse pression la transition ruisselant-pulsé pour un liquide visqueux. La figure II.33 montre la disposition des points de transition ruisselant-pulsé dans le cas de l'eau (72 mN/m) et deux solutions aqueuses à 1 et 2,5 % de tergipol (61,5 et 56,6 mN/m respectivement), par rapport aux lignes de transition calculées pour chaque valeur de la tension superficielle. Bien que les points expérimentaux se trouvent cadrés par les courbes théoriques, l'accord est médiocre. L'effet dû à la tension superficielle du liquide prévu par le modèle à la transition ruisselant-pulsé est plus marquant que dans le cas du modèle précédent (Ng 1986).

Figure II.33 Confrontation des données de la transition ruisselant-pulsé de Chou avec le modèle de Grosser et coll. et Dankworth et coll. Effet de la tension superficielle du liquide.



II.6.5 Proposition d'une nouvelle carte d'écoulement pour la transition ruisselant-pulsé sous pression

Pour tenir compte de l'influence de la masse volumique du gaz sur les transitions ruisselant-pulsé, nous allons proposer une modification du diagramme de Charpentier pour les systèmes coalescents, sur la base des résultats de Wammes et coll. (1990a, b), Wammes (1990) et Hasseni et coll. (1987a, b) à haute pression, Charpentier et Favier (1975) et Morsi (1979, 1982), Morsi et coll. (1978, 1980, 1982) à pression atmosphérique. Le tableau II.5 rassemble les différents systèmes gaz-liquide-solide sur lesquels est basé le diagramme de Charpentier étendu.

Tableau II.5 Systèmes gaz-liquide-solide utilisés pour l'élaboration du nouveau diagramme de Charpentier

Référence	Liquide	Gaz	Solide mm	μ_L mPa.s	ρ_L kg/m ³	σ_L mN/m	P MPa
Charpentier	eau	air	c.s: 3	1,1	1000	75	0,1
	cyclohexane	air	c.s: 3	0,93	780	25	0,1
et	eau	air	c.c:1,8x6	1,1	1000	75	0,1
	cyclohexane	azote	c.c:1,4x5	0,93	780	25	0,1
Favier	kérosène	CO ₂	c.c:1,4x5	0,57	840	25,2	0,1
	kérosène	He	c.c:1,4x5	0,57	840	25,2	0,1
	éther pétrole	azote	c.c:1,4x5	0,31	650	19	0,1
	éther pétrole	CO ₂	c.c:1,4x5	0,31	650	19	0,1
Morsi (1979, 1982), Morsi et coll. (1978, 1980, 1982)	cyclohexane	air	c.s:2,4	0,904	769	25,55	0,1
	éthylène glycol	air	c.s:2,4	17,22	1118	48,96	0,1
Hasseni et coll. (1987a, b)	eau	azote	b.v:3	1,0	1000	72	0,2-10,1
	éthylène glycol	azote	b.v:3	18,9	1107	47	0,2-10,1
Wammes (1990), Wammes et coll. (1990a, b)	eau	azote	b.v:3	1,0	1000	72	0,2-1,5
	40%éthylène glycol+eau	azote	b.v:3	2,9	1050	60	0,2-2,0
	eau	He	b.v:3	1,0	1000	72	0,3-6,0

b.v: bille de verre c.s: catalyseur sphérique c.c: catalyseur cylindrique

La figure II.34 montre la frontière séparant le régime ruisselant du régime pulsé en fonction des débits massiques de gaz et de liquide et les paramètres physico-chimique: ψ , λ^* et

$\Phi(\rho/\rho^*)$. Le premier paramètre a été défini dans l'équation II.1bis, le paramètre λ^* est défini comme suit:

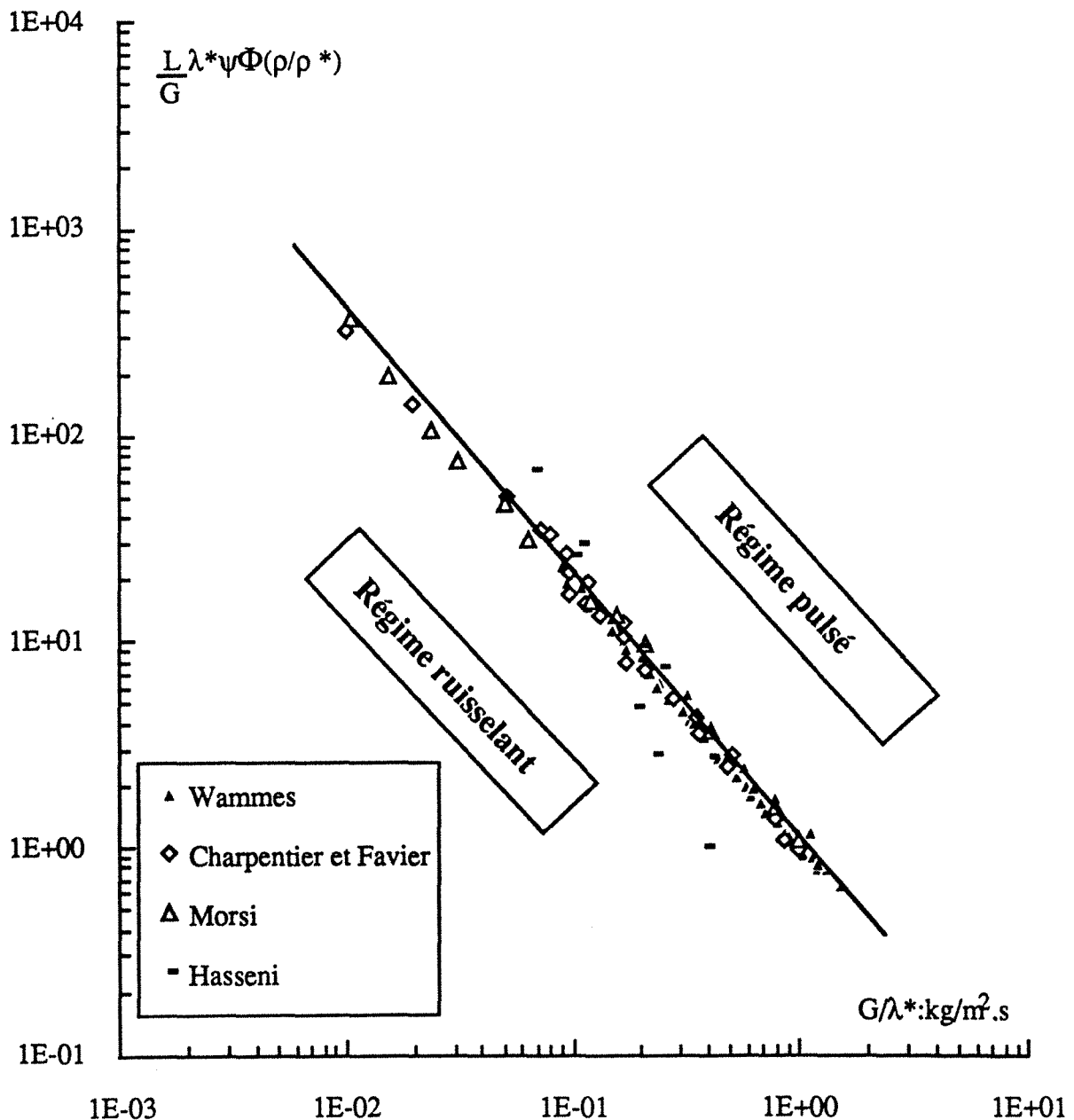
$$\lambda^* = \sqrt{\frac{\rho_G \rho_L}{\rho^* \rho_w}} = \sqrt{\frac{P}{0,1 \text{ MPa}} \frac{293,15 \text{ K}}{T} \frac{m_G}{z m_{air}} \frac{\rho_L}{\rho_w}} \quad \text{EQ.II.14}$$

L'effet de la pression est inclu dans la fonction $\Phi(\rho/\rho^*)$ déterminée empiriquement:

$$\Phi(\rho/\rho^*) = 4,76 + \frac{\rho_G}{2\rho^*} \quad \text{EQ.II.15}$$

ρ^* = masse volumique de l'air à 293,15 K et 0,1 MPa.

Figure II.34 Diagramme de Charpentier modifié pour la prévision de la transition ruisselant-pulsé dans les RCLFA sous pression



Ce diagramme est valable pour des gaz dont la masse volumique est comprise entre $0,5 < \rho_G \text{ (kg/m}^3\text{)} < 60$. La figure II.34 montre que la nature du gaz importe peu, seule sa masse volumique intervient. Sous sa nouvelle forme, le diagramme de Charpentier modifié peut être utilisé pour localiser le point de transition ruisselant-pulsé dans un réacteur sous pression d'hydrogène à 30 MPa ($\rho_G \sim 30 \text{ kg/m}^3$). Malheureusement, aucun article n'est disponible à ce jour dans la littérature, concernant l'effet de la température sur le déplacement de la transition ruisselant-pulsé. Par conséquent, même si nous recommandons l'emploi du diagramme modifié de Charpentier pour les RCLFA sous pression, ses prévisions en particulier, mais celles des autres diagrammes en général, resteront biaisées et risquées tant qu'une étude expérimentale systématique de l'influence de la température ne sera pas effectuée.

II.7 CONCLUSION

Sur la base de nos résultats expérimentaux et des résultats de la littérature, l'étude de l'influence de la pression sur les régimes d'écoulements de systèmes gaz-liquide coalescents et inhibiteurs de coalescence est discutée dans ce chapitre.

L'évolution de la frontière entre les régimes moussant et moussant pulsé a été étudiée en fonction de la pression dans le cas des systèmes inhibiteurs de coalescence. Aux petites vitesses de liquide, le point de transition entre ces deux régimes a lieu à des vitesses de gaz décroissantes quand la pression augmente.

L'évolution de la frontière entre les régimes ruisselant et pulsé en fonction des propriétés physico-chimiques (notamment de la pression) des fluides est évaluée à l'aide des récents travaux théoriques et empiriques sur la prévision des transitions de régime d'écoulement dans les RCLFA. Pour les systèmes académiques aqueux, les modèles mécanistique de Sundaresan et collaborateurs et microscopique de Ng et collaborateurs prévoient très bien la transition ruisselant-pulsé à basse pression. Pour les systèmes visqueux, aqueux ou organique, seul le premier modèle est bon pour la prévision à pression quasi-atmosphérique. L'accord de ces modèles à haute pression est médiocre. Des mesures expérimentales *in situ* sous conditions opératoires réelles sont nécessaires.

Faute d'accord entre modèles et expériences, une modification du diagramme de Charpentier est proposée pour prendre en compte l'effet de la pression sur la transition ruisselant-pulsé dans les RCLFA. Néanmoins, des études expérimentales de l'influence de la température sur la transition, sont indispensables pour une généralisation de ce diagramme.

II.8 NOMENCLATURE

SYMBOLES LATINS

A	constante de Blake-Kozeny-Carman (-)
a_c	aire de couche (m^{-1})
B	constante de Burke-Plummer (-)
d	diamètre de l'étranglement (m)
d'	diamètre du pore (m)
d_p	diamètre de particule (m, mm)
D_c	diamètre de colonne (m, mm)
Eö	nombre adimensionnel d'Eötvos, cf Grosser et coll. (1988).
f	fréquence (Hz)
F	force exercée par unité de volume (N/m^3)
Fr_{GL}	Nombre adimensionnel de Froude biphasique, cf Talmor (1977).
G	Débit massique superficiel de gaz ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
g	accélération de la pesanteur (m/s^2)
J	fonction de Leverett (-)
k	composante fluctuante du coefficient de transfert de matière liquide-solide (m/s)
K	composante continue du coefficient de transfert de matière liquide-solide (m/s)
k	perméabilité du milieu poreux sec (m^2)
L	Débit massique superficiel de liquide ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
\bar{m}	Masse molaire (kg/mol)
P	Pression (MPa, bar)
P_c	pression capillaire, (MPa)
Re	Nombre adimensionnel de Reynolds (-)
Re_{GL}	Nombre adimensionnel de Reynolds biphasique, cf Talmor (1977).
Re_ε	Nombre adimensionnel de Reynolds modifié (-), cf Wijffels et al. (1974).
T	température absolue (K)
t	temps (s)
u	Vitesse en fût vide ($m.s^{-1}$)
v	Vitesse interstitielle ($m.s^{-1}$)
V	signal en tension de la perte de pression (V)
We_{GL}	Nombre adimensionnel de Weber biphasique, cf Talmor (1977).
z	coordonnée axiale (m)
Z	facteur de compressibilité (-)

SYMBOLES GRECS

α	fraction de section droite occupée par le liquide (-)
β	taux de rétention liquide (volume liquide/volume poreux) (-)

δ	épaisseur du film liquide (m)
$\Delta P/Z$	Perte de pression biphasique linéique (Pa.m ⁻¹)
ε	Porosité du lit (-)
ε_L	rétenction liquide (volume liquide/volume réacteur) (-)
ε_G	rétenction gazeuse (volume gazeux/volume réacteur) (-)
ε_L^r	rétenction capillaire de liquide(-)
Φ	paramètre EQ.II.15
ϕ_s	facteur de forme de surface (-), cf Fukushima et coll. (1977 a)
λ	paramètre adimensionnel de Baker (-), EQ.II.1
λ^*	paramètre adimensionnel de Baker modifié (-), EQ.II.14
μ	Viscosité dynamique (Pa.s)
ψ	paramètre adimensionnel de Baker (-), EQ.II.1bis
σ	tension superficielle (N/m)
ρ	Masse volumique (kg.m ⁻³)
ρ^*	Masse volumique de l'air à 293,15 K et 0,2 MPa
τ_p	contrainte de frottement interfacial gaz/liquide (kg.m ⁻¹ .s ⁻²)

INDICES

a	air
G	Gaz
L	Liquide
w	eau

II.9 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Assar, G.R. et R.W. Burley, 1986, Hydrodynamics of foam flow in pipes, capillary tubes, and porous media. Cheremisinoff, M.P. (éditeur), *Encyclopædia of fluid mechanics*, Houston Gulf Publishing, 26-42.

Azzaz, M.S., 1984, Réacteurs gaz-liquide-solide à lit fixe: réactions catalytiques, hydrodynamique et transfert de matière. Thèse de Doctorat d'état. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

Baker, O., 1954, Simultaneous flow of oil and gas. *The Oil and Gas Journal*, 53, 185-195, Juillet.

Battin, F., 1987, Hydrodynamique d'un réacteur catalytique à lit fixe fonctionnant sous pression à co-courant de gaz et de liquide vers le bas. Diplôme d'Etudes Approfondies, LSGC, ENSIC, INPL, Nancy, France.

Beimesch, W.E. et D.P. Kessler, 1971, Liquid-gas distribution measurements in the pulsing regime of two-phase cocurrent flow in packed beds. *AIChE Journal*, **17**, 1160-1165.

Biabaut, H., 1990, Utilisation des micro-électrodes pour l'étude des régimes d'écoulement dans un RCLFA. Diplôme d'Etudes Approfondies, LSGC, ENSIC, INPL, Nancy, France.

Blok, J.R. et A.A.H. Drinkenburg, 1982a, Hydrodynamics and mass transfer in pulsing trickle-bed columns. *ACS Symposium series N°196*, Chemical Reaction Engineering, Washington D.C., 393-409.

Blok, J.R. et A.A.H. Drinkenburg, 1982b, Hydrodynamic properties of pulses in two-phase downflow operated packed columns. *The Chem. Engng. Journal*, **25**, 89-99.

Blok, J.R., J. Varkevisser et A.A.H. Drinkenburg, 1983, Transition to pulsing flow, holdup and pressure drop in packed columns with cocurrent gas-liquid downflow. *Chem. Engng. Sci.*, **38**, 687-699.

Charpentier, J.C., C. Prost et P. Le Goff, 1969, Chute de pression pour des écoulements à co-courant dans les colonnes à garnissage arrosé: comparaison avec le garnissage noyé. *Chem. Engng. Sci.*, **24**, 1777-1794.

Charpentier, J.C., M. Bakos et P. Le Goff, 1971, Hydrodynamics of two-phase cocurrent downflow in packed-bed reactors. Gas-liquid flow regimes, liquid dispersion and dead zones. *Proc. 2nd Conference on Applied Physical Chemistry*, Veszprem, Hongrie, **2**, 31-47.

Charpentier, J.C., M. Bakos et P. Le Goff, 1972, Question IV, Rapport 10, Société hydrotechnique de France, XII^{èmes} Journées de l'hydraulique, Paris.

Charpentier, J.C. et M. Favier, 1975, Some liquid holdup experimental data in trickle-bed reactors for foaming and nonfoaming hydrocarbons. *AIChE Journal*, **21**, 1213-1218.

Charpentier, J.C., 1979, Hydrodynamics of two-phase flow through porous media. *Chemical Engineering of gas-liquid-solid catalyst reactions*. L'Homme (éditeur), Cébédoc, Liège, Belgique, 78-108.

Chou, T.S., F.L. Jr. Worley et D. Luss, 1977, Transition to pulsed flow in mixed-phase cocurrent downflow through a fixed bed. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **16**, 424-427.

Christensen, G., S.J. McGovern et S. Sundaresan, 1986, Cocurrent downflow of air and water in a two-dimensional packed column. *AIChE Journal*, **32**, 1677-1689.

Clements, L.D. et G. Halfacre, 1979, Liquid composition and flow regime effects in gas-liquid downflow in packed beds. *AIChE 72^{ème} Meeting annuel: Multiphase reactors: Session 76*, San Francisco, Novembre 25-29.

Dankworth, D.C., I.G. Kevrekidis et S. Sundaresan, 1990, Dynamics of pulsing flow in trickle beds. *AIChE Journal*, **36**, 605-621.

Dankworth, D.C., I.G. Kevrekidis et S. Sundaresan, 1990, Time dependent hydrodynamics in multiphase flow. *Chem. Engng. Sci.*, **45**, 2239-2246.

de Santos, J.M., T.R. Melli et L.E. Scriven, 1991, Mechanics of gas-liquid flow in packed-bed contactors. *Ann. Rev. Fluid Mech.* sous presse.

Dimenstein, D.M., S.P. Zimmerman et K.M. Ng, 1984, Trickling and pulsing transition in cocurrent downflow trickle-bed reactors with special reference to large-scale columns. *ACS Symposium series*, 237.

Dimenstein, D.M. et K.M. Ng, 1986, A model for pulsing flow in cocurrent downflow trickle-bed reactors. *Chem. Eng. Commun.*, **41**, 215-235.

Dudukovic, M.P. et P.L. Mills, 1986, Contacting and hydrodynamics in trickle-bed reactors. Cheremisinoff, M.P. (éditeur), *Encyclopædia of fluid mechanics*, Houston Gulf Publishing, 969-1017.

Dukler, A.E., 1977, *Chem. Eng. Educ.*, 108. Cité par Sicardi et coll. (1979).

Dullien, F.A.L., 1988, Two-phase flow in porous media. *Chem. Eng. Technol.*, **11**, 407-424.

Ergun, S., 1952, Fluid flow through packed columns. *Chem. Eng. Progress.*, **48**, 89-94.

Fukushima, S. et K. Kusaka, 1977a, Interfacial area and boundary of hydrodynamic flow region in packed column with cocurrent downward flow. *Journal Chem. Engng. Japan*, **10**, 461-467.

Fukushima, S. et K. Kusaka, 1977b, Liquid-phase volumetric and mass-transfer coefficient and boundary of hydrodynamic flow region in packed column with cocurrent downward flow. *Journal Chem. Engng. Japan*, **10**, 468-473.

Fukushima, S. et K. Kusaka, 1978, Boundary of hydrodynamic flow region and gas-phase mass-transfer coefficient in packed column with cocurrent downward flow. *Journal Chem. Engng. Japan*, **11**, 241-245.

Gianetto, A., G. Baldi et V. Specchia, 1970, *Ing. Chim. Ital.*, **6**, 125.

Gianetto, A., G. Baldi, V. Specchia et S. Sicardi, 1978, Hydrodynamics and solid-liquid contacting effectiveness in trickle-bed reactors. *AIChE Journal*, **24**, 1087-1104.

Grosser, K., R.G. Carbonell et S. Sundaresan, 1988, Onset of pulsing in two-phase cocurrent downflow through a packed bed. *AIChE Journal*, **34**, 1850-1860.

Hasseni, W., 1986, Etude hydrodynamique sous pression d'un réacteur catalytique à lit fixe arrosé. Diplôme d'Etudes Approfondies, LSGC, ENSIC, INPL, Nancy, France.

Hasseni, W., A. Laurent, N. Midoux et J.C. Charpentier, 1987a, Hydrodynamics of a trickle-bed reactor operating under pressure (0-10MPa): Flow regimes and pressure drop. Communication S-17, 9^{ème} Congrès International de CHISA, Prague, Tchécoslovaquie.

Hasseni, W., A. Laurent, N. Midoux et J.C. Charpentier, 1987b, Régimes d'écoulements dans un réacteur catalytique à lit fixe arrosé fonctionnant sous pression (0,1-10MPa) à co-courant de gaz et de liquide vers le bas. *Entropie*, **137/138**, 127-133.

Holmes, 1984, dans Perry, R.H. et D.W. Green, Perry's Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill Chemical Engineering Series, 6^{ème} édition.

Kolb, W.B., T.R. Melli, J.M. de Santos et L.E. Scriven, 1990, Cocurrent downflow in packed beds. Flow regimes and their acoustic signatures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2380-2389.

Larachi, F., 1988, Etude hydrodynamique d'un réacteur catalytique à lit fixe arrosé fonctionnant sous pression à co-courant de gaz et de liquide vers le bas: Pertes de charge, taux de rétention du liquide et régimes d'écoulement. Diplôme d'Etudes Approfondies, LSGC, ENSIC, INPL, Nancy, France.

Larachi, F. et A. Laurent, 1989, Exploitation des signaux de pression et de conductivité en vue de la détermination des transitions de régimes d'écoulement. Rencontre CRAN-LSGC, traitement du signal, Nancy, 08/06/89.

Larkins, R.P., R.R. White et D.W. Jeffrey, 1961, Two-phase concurrent flow in packed beds. *AIChE Journal*, **7**, 231-239.

Latifi, M.A., S. Rode, N. Midoux, A. Storck et J.C. Charpentier, 1990a, Utilisation des microélectrodes pour l'études des régimes d'écoulement dans un RCLFA. Récents progrès en génie des procédés. Editeurs: Storck, A. et G. Wild. Techniques et Documentation Lavoisier, Paris, France. **10**, 151-156.

Latifi, M.A., S. Rode et H. Biabaut, 1990b, New techniques for measurement of flow regimes in a trickle-bed reactor. Soumise à *Chem. Engng. Sci.*

Leverett, M.C., 1941, Capillary behavior in porous solids. *Trans AIME*, **142**, 159.

Macdonald, I.F., M.S. el-Sayed, K. Mow et F.A.L. Dullien, 1979, Flow through porous media- The Ergun equation revisited. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **18**, 199-208.

Matsuura, A., T. Akehata et T. Shirai, 1979, Flow pattern of cocurrent gas-liquid downflow in packed beds. *Kagaku Kogako Ronbunshu*, **5**, 167-172.

McIlvroid, H.G., 1956, Thèse de Ph.D., Carnegie Inst. Technol., Pittsburgh, Pennsylvanie, Etats Unis. Cité par Wen et coll. 1963.

Melli, T.R., 1989, Two-phase cocurrent downflow in packed beds; macroscale from microscale. Thèse de Ph.D., Université de Minnesota, Minneapolis, Etats Unis.

Melli, T.R., J.M. de Santos, W.B. Kolb et L.E. Scriven, 1990, Cocurrent downflow in networks of passages. Microscale roots of macroscale flow regimes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2367-2379.

Melli, T.R. et L.E. Scriven, The theory of two-phase cocurrent downflow in networks of passages. *Ind. Eng. Chem. Res.* sous presse.

Midoux, N., M. Favier et J.C. Charpentier, 1976, Flow pattern, pressure loss and liquid holdup data in gas-liquid downflow packed beds with foaming and nonfoaming hydrocarbons. *Journal Chem. Engng. Japan*, **9**, 350-356.

Morsi, B.I., N. Midoux et J.C. Charpentier, 1978, Flow patterns and some holdup experimental data in trickle-bed reactors for foaming, nonfoaming, and viscous organic liquids. *AIChE Journal*, **24**, 357-360.

Morsi, B.I., 1979, Contribution à l'étude de l'hydrodynamique et du transfert de matière dans un réacteur gaz-liquide catalytique à lit fixe fonctionnant à co-courant vers le bas. Comparaison des résultats en milieux liquides aqueux et organiques. Thèse de Docteur Ingénieur. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

Morsi, B.I., N. Midoux, A. Laurent et J.C. Charpentier, 1980, Hydrodynamique et aires interfaciales en écoulement gaz-liquide à cocourant vers à travers un lit fixe. Influence de la nature du liquide. *Entropie*, **91**, 38-47.

Morsi, B.I., 1982, Hydrodynamique, aires interfaciales et coefficients transfert de matière gaz-liquide dans les réacteurs catalytiques à lit fixe arrosé: Les résultats obtenus en milieu liquide aqueux académique sont-ils encore représentatifs en milieu organique industriel. Thèse de Doctorat d'état. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

Morsi, B.I., N. Midoux, A. Laurent et J.C. Charpentier, 1982, Hydrodynamics and interfacial areas in downward cocurrent gas-liquid flow through fixed beds. Influence of the nature of the liquid. *Int. Chem. Eng.*, **22**, 142-151.

Ng, K.M. et J.M. Douglas, 1982, Flow regimes in trickle-bed reactors. *Meeting annuel de l'AIChE de l'automne*, Los Angeles, Novembre.

Ng, K.M., 1986, A model for flow regime transitions in cocurrent down-flow trickle-bed reactors. *AIChE Journal*, **32**, 115-122.

Ng, K.M. et C.F. Chu, 1987, Trickle-bed reactors. *Chem. Engng. Progress*, Novembre, 55-63.

Pommier, E., 1985, Etude hydrodynamique d'une colonne à garnissage fixe, sous pression, à co-courant vers le bas de gaz et de liquide. Diplôme d'Etudes Approfondies, LSGC, ENSIC, INPL, Nancy, France.

Purwasasmita, M., 1985, Contribution à l'étude des réacteurs fonctionnant à co-courant vers le bas à fortes vitesses de gaz et de liquide. Thèse de Docteur Ingénieur. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

Rao, V.G., R.S. Raju, M.S. Ananth et Y.B.G. Varma, 1981, Flow pattern in cocurrent gas-liquid downflow in packed beds. *Trans. Ind. Chem. Engr.*, **23**, T52-T58.

Rao, V.G. et A.A.H. Drinkenburg, 1983, Pressure drop and hydrodynamic properties of pulses in two-phase gas-liquid downflow through packed columns. *The Can. J. of Chem. Eng.*, **61**, 158-167.

Rode, S., 1990, Communication personnelle.

Sáez, A.E. et R.G. Carbonell, 1985, Hydrodynamic parameters for gas-liquid cocurrent flow in packed beds. *AIChE Journal*, **31**, 52-62.

Sai, P.S.T. et Y.B.G. Varma, 1988, Flow pattern of the phases and liquid saturation in gas-liquid cocurrent downflow through packed beds. *The Can. J. of Chem. Eng.*, **66**, 353-360.

Sato, Y., T. Hirose, F. Takahashi, M. Toda et Y. Hashiguchi, 1973, Flow pattern and pulsation properties of cocurrent gas-liquid downflow in packed beds. *Journal Chem. Engng. Japan*, **6**, 315-319.

Shah, Y.T., 1979, Gas-liquid-solid reactor design. McGraw-Hill New York.

Sicardi, S., H. Gerhardt et H. Hofmann, 1979, Flow regime transition in trickle-bed reactors. *Chem. Engng. Journal*, **18**, 173-182.

Sicardi, S. et H. Hofmann, 1980, Influence of gas velocity and packing geometry on pulsing inception in trickle-bed reactors. *Chem. Engng. Journal*, **20**, 251-253.

Specchia, V. et G. Baldi, 1977, Pressure drop and liquid holdup for two phase concurrent flow in packed beds. *Chem. Engng. Sci.*, **32**, 515-523.

Sundaresan, S., 1987, Mathematical modeling of pulsing flow in large trickle beds. *AIChE Journal*, **33**, 455-469.

Talmor, E., 1977, Two-phase downflow through catalyst beds. *AIChE Journal*, **23**, 868-874.

Tosun, G., 1983, A study of cocurrent downflow of nonfoaming gas-liquid systems in a packed bed. 1. Flow regimes: Search of a Generalized flow map. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **23**, 29-35.

Tsochadzidis, N.A. et A.J. Karabelas, 1991, Hydrodynamic properties of pulses in trickle beds. *2nd World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics*, Dubrovnik, Yougoslavie, Juin.

Turpin, J.L. et R.L. Huntington, 1967, Prediction of pressure drop two-phase, two-component concurrent flow in packed beds. *AIChE Journal*, **13**, 1196-1202.

Vivarié, A., 1981, Etude de l'hydrodynamique et des aires interfaciales gaz-liquide associés à des écoulements diphasés à co-courant vers le bas dans un réacteur pilote à garnissage. Comparaison avec les résultats de la littérature, obtenus à l'aide de travaux avec des colonnes de laboratoire. Mémoire d'Ingénieur CNAM, Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris, Nancy.

Wammes, W.J.A., 1990, Hydrodynamics in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor at elevated pressures. Thèse de Ph.D., Université de Twente, Enschede, Hollande.

Wammes, W.J.A., S.J. Mechielsen et K.R. Westerterp, 1990a, The influence of the reactor pressure on the hydrodynamics of cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor. *Chem. Engng. Sci.*, **45**, 2247-2254.

Wammes, W.J.A., S.J. Mechielsen et K.R. Westerterp, 1990b, The transition between trickle flow and pulse flow in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor at elevated pressures. *Chem. Engng. Sci.*, **45**, 3149-3158.

Weekman, V.W. et J.E. Myers, 1964, Fluid-flow characteristics of concurrent gas-liquid flow in packed beds. *AIChE Journal*, **10**, 951-957.

Wen, C.Y., W.S. O'Brien et L.T. Fan, 1963, Pressure drop through packed beds operated cocurrently. *Journal of Chem. & Engng. Data*, **8**, 47-51.

Whitaker, S., 1969, Advances in theory of fluid motion in porous media. *Ind. Eng. Chem.*, **61**, 14-28.

Wijffels, J.-B., J. Verloop et F.J. Zuiderweg, 1974, Wetting of catalyst particles under trickle flow conditions. *Advances in Chemistry*, H.M. Hulburt (éditeur), 151-163.

Yaïci, W., 1985, Mise au point de nouveaux systèmes d'absorption gaz-liquide avec réaction chimique en milieux liquides aqueux et organique en vue de leur application à la détermination par méthode chimique de la conductance de transfert de matière en phase gazeuse dans un réacteur catalytique à lit fixe arrosé. Thèse de Docteur Ingénieur. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

**ÉTUDE DE LA PERTE DE PRESSION
BIPHASIQUE DANS LES RÉACTEURS A LIT
FIXE SOUS PRESSION EN ÉCOULEMENT A CO-
COURANT DESCENDANT ET ASCENDANT DE
GAZ ET DE LIQUIDE.**

the 1990s, the number of people with diabetes has increased in all industrialized countries (1).

Diabetes is a chronic disease with a high prevalence and a high mortality. The prevalence of diabetes is increasing worldwide, and the number of people with diabetes is expected to reach 200 million by the year 2025 (2). The mortality of diabetes is also increasing, and the number of deaths due to diabetes is expected to reach 10 million by the year 2025 (2). The economic burden of diabetes is also increasing, and the cost of diabetes is expected to reach 100 billion dollars by the year 2025 (2).

The main cause of diabetes is a combination of genetic and environmental factors. The genetic factors are inherited, and the environmental factors are acquired. The genetic factors are the most important, and they account for about 60% of the risk of developing diabetes. The environmental factors are the most modifiable, and they account for about 40% of the risk of developing diabetes.

The most important environmental factors are obesity, physical inactivity, and a diet high in calories and fat. Obesity is a major risk factor for diabetes, and it is estimated that about 80% of people with diabetes are obese. Physical inactivity is also a major risk factor for diabetes, and it is estimated that about 50% of people with diabetes are physically inactive. A diet high in calories and fat is also a major risk factor for diabetes, and it is estimated that about 70% of people with diabetes consume a diet high in calories and fat.

The most important genetic factors are the HLA genes, the insulin gene, and the insulin receptor gene. The HLA genes are the most important, and they account for about 30% of the risk of developing diabetes. The insulin gene is also an important genetic factor, and it accounts for about 20% of the risk of developing diabetes. The insulin receptor gene is also an important genetic factor, and it accounts for about 10% of the risk of developing diabetes.

The most important environmental factors are obesity, physical inactivity, and a diet high in calories and fat. Obesity is a major risk factor for diabetes, and it is estimated that about 80% of people with diabetes are obese. Physical inactivity is also a major risk factor for diabetes, and it is estimated that about 50% of people with diabetes are physically inactive. A diet high in calories and fat is also a major risk factor for diabetes, and it is estimated that about 70% of people with diabetes consume a diet high in calories and fat.

The most important genetic factors are the HLA genes, the insulin gene, and the insulin receptor gene. The HLA genes are the most important, and they account for about 30% of the risk of developing diabetes. The insulin gene is also an important genetic factor, and it accounts for about 20% of the risk of developing diabetes. The insulin receptor gene is also an important genetic factor, and it accounts for about 10% of the risk of developing diabetes.

The most important environmental factors are obesity, physical inactivity, and a diet high in calories and fat. Obesity is a major risk factor for diabetes, and it is estimated that about 80% of people with diabetes are obese. Physical inactivity is also a major risk factor for diabetes, and it is estimated that about 50% of people with diabetes are physically inactive. A diet high in calories and fat is also a major risk factor for diabetes, and it is estimated that about 70% of people with diabetes consume a diet high in calories and fat.

The most important genetic factors are the HLA genes, the insulin gene, and the insulin receptor gene. The HLA genes are the most important, and they account for about 30% of the risk of developing diabetes. The insulin gene is also an important genetic factor, and it accounts for about 20% of the risk of developing diabetes. The insulin receptor gene is also an important genetic factor, and it accounts for about 10% of the risk of developing diabetes.

Résumé

Une étude expérimentale exhaustive de la perte de pression biphasique dans les réacteurs à lit fixe traversés par un gaz et un liquide en écoulement ascendant ou descendant sous pression (jusqu'à 8,1 MPa) est présentée. Plus de 1500 mesures expérimentales de la perte de pression ont été obtenues sur 31 systèmes gaz-liquide-solide afin d'étudier l'influence de la pression, de la masse molaire du gaz, des débits des fluides, de l'inhibition de coalescence, des taille, géométrie et mouillabilité du garnissage, de la viscosité des liquides, du sens de l'écoulement et de l'hystérèse. La pression agit seulement sur la masse volumique du gaz donc sur son inertie. Le paramètre adimensionnel modifié de Lockhart et Martinelli (1949), est un outil d'extrapolation utile de la perte de pression biphasique dans les réacteurs à écoulement sous pression descendant ou ascendant. Deux nouvelles corrélations de la perte de pression en écoulement descendant ou ascendant sous pression pour des systèmes non-moussants sont développées.

SOMMAIRE

III.1 INTRODUCTION	92
III.2 RÉSUMÉ DES TRAVAUX SUR LA PERTE DE PRESSION A HAUTE PRESSION	93
III.2.1 Les lits fixes à co-courant descendant sous pression (RCLFA)	93
III.2.2 Les lits fixes à co-courant ascendant sous pression (RCLNA)	98
III.3 SYSTEMES ÉTUDIÉS, PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	99
III.4 PRÉSENTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION	101
III.4.1 Effet des débits des fluides sur la perte de pression gaz-liquide	105
III.4.2 Effet de la masse volumique du gaz sur la perte de pression	105
III.4.2.1 <i>Via</i> la pression opératoire	105
III.4.2.2 <i>Via</i> sa masse molaire	107
III.4.3 Évolution de la perte de pression en fonction du débit de quantité de mouvement du gaz	110
III.4.4 Effet de la viscosité du gaz sur la perte de pression	115
III.4.5 Effet de la viscosité du liquide sur la perte de pression	117
III.4.6 Influence du phénomène de moussage sur la perte de pression	117
III.4.7 Effet des taille, forme et nature des particules sur la perte de pression	119
III.4.8 Effet de la mouillabilité du garnissage sur la perte de pression	119
III.4.9 Effet du sens de l'écoulement sur la perte de pression	121
III.4.10 Effet du phénomène d'hystérèse sur la perte de pression	121
III.5 COMPARAISON AVEC LES TRAVAUX DE LA LITTÉRATURE	124

III.6 CONCLUSION	134
III.7 NOMENCLATURE	135
III.8 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	137

III.1 INTRODUCTION

Les réacteurs catalytiques à lit fixe arrosé (RCLFA) et à lit noyé ascendant (RCLNA) à co-courant de gaz et de liquide à travers un lit poreux de catalyseurs sont communément employés en génie des réactions catalytiques. On les rencontre aussi bien en raffinage (hydrotraitement des coupes pétrolières) que dans les industries chimiques (oxydation d'alcools, hydrogénation du benzène, du glucose, etc.). Si ces réacteurs opèrent habituellement à haute pression (jusqu'à 30 MPa) et température élevée (jusqu'à 400°C), on ne trouve, malheureusement, dans la littérature ouverte que très peu de publications se rapportant à l'étude de l'hydrodynamique, particulièrement de la perte de pression biphasique, sur des maquettes (tièdes) approchant les mêmes conditions opératoires que dans l'industrie. Naturellement, une telle carence impose, à tout point de vue, des contraintes technico-économiques prohibitives lors de l'extrapolation de la maquette froide de laboratoire au réacteur industriel grandeur nature. Il est sûr que la connaissance de la perte de pression occasionnée dans les RCLFA ou les RCLNA n'est pas aussi cruciale que dans le cas des colonnes à contre-courant, puisqu'ils ne sont pas limités par l'engorgement et qu'ils peuvent traiter de grands tonnages de matière brute. Cependant, un dimensionnement correct de l'environnement du réacteur (compresseurs de la phase gazeuse, par exemple) dans le procédé passe nécessairement par la quantification de sa dépense énergétique. Ajoutons que la perte de pression est un paramètre important pour l'estimation des coefficients de transfert de matière et la réduction des limitations diffusionnelles externes; la plupart des travaux connus à ce jour corrélient ces paramètres entre eux (Charpentier 1976). En outre, le choix du point de fonctionnement du réacteur est tributaire dans certains cas du régime d'écoulement à ne pas transgresser (inhibition de la coalescence en régime moussant pulsé, voir Chapitre II) où la perte de pression doit être correctement estimée.

Historiquement, les industries du raffinage et de la pétrochimie employaient couramment les réacteurs à écoulement descendant (RCLFA). Cependant, de tels réacteurs comparés à leurs homologues à écoulement ascendant (RCLNA) présentent quelques inconvénients du point de vue du transfert thermique, de l'efficacité de mouillage du catalyseur et de l'évaporation excessive (surtout en régime ruisselant) de la charge liquide. En effet, en raison de la forte saturation de la phase liquide dans les RCLNA, les risques d'emballage thermique sont moindres que pour les RCLFA. Cependant, si le processus global est limité par le transfert du soluté gazeux vers les sites catalytiques, l'importance de la saturation liquide peut entraîner une diminution des performances du RCLNA (Shah 1979, Beaudry et coll. 1986). D'autres avantages sont décrits dans la littérature, tels que: un meilleur mouillage du catalyseur (Goto et Mabuchi 1984, Mazzarino et coll. 1987); une sélectivité supérieure, une durée de vie plus longue du catalyseur et moins de résidus comme c'est le cas en hydrogénation sélective de dioléfines (Ragaini et Tine 1984); de plus hautes conversions

(Snider et Perona 1974, Mazzarino et coll. 1989); une meilleure distribution du liquide à travers le catalyseur et un temps de séjour moyen supérieur (Montagna et Shah 1975); une aire interfaciale et un coefficient de transfert de matière côté liquide plus importants (Specchia et coll. 1974, Goto et coll. 1975); un transfert liquide-solide plus performant (Storck et coll. 1986, Goto et coll. 1975); un meilleur transfert thermique radial (Nakamura et coll. 1981). Les inconvénients majeurs du RCLNA sont l'attrition du catalyseur à cause de la semi-fluidisation du lit, et la forte perte de pression totale à cause d'une saturation liquide importante. Pour plus de détails sur la question, le lecteur pourra se référer aux ouvrages de Shah (1979) et Ramachandran et Chaudhari (1983).

III.2 RÉSUMÉ DES TRAVAUX SUR LA PERTE DE PRESSION A HAUTE PRESSION

Dans le tableau III.1, nous avons regroupé les corrélations de la perte de pression dans les RCLFA et RCLNA, développées dans la littérature durant la dernière décennie. Une compilation plus détaillée de toutes les corrélations connues à ce jour peut être trouvée dans les thèses de Purwasasmita (1985), Ellman (1988) et Yang (1989).

III.2.1 Les lits fixes à co-courant descendant sous pression -RCLFA-

Hasseni et coll. (1987a, b) sont les premiers à avoir présentés une étude de l'effet de la pression sur la perte de pression biphasique dans un RCLFA entre 0,2 et 10,1 MPa dans une colonne en acier inoxydable de 1 m de haut et 23 mm de diamètre garnie de billes de verre de 1,4, 2 et 3 mm. Ils ont mesuré ce paramètre, essentiellement en régimes ruisselant, pulsé et à la transition, en utilisant de l'azote comme gaz et divers liquides: coalescent (eau), visqueux (éthylène-glycol), organique coalescent (cyclohexane) et organique moussant (gazole). Leurs données expérimentales sur la transition ruisselant-pulsé à haute pression ont été comparées au modèle de Ng (1986). Le déplacement des transitions (dans un diagramme *L versus G*) en fonction de la pression est représenté de façon satisfaisante par ce modèle dans le cas du système coalescent eau/azote. Pour les systèmes organiques visqueux ou moussants, l'accord entre expérience et modèle est mauvais. Nous avons constaté les mêmes divergences en comparant le modèle aux données de Wammes (1990) et Wammes et coll. (1990a, b) sur des systèmes aqueux visqueux (voir Chapitre II).

Récemment, Ellman et coll. (1988) et Ellman (1988) ont proposé deux corrélations de perte de pression dans les RCLFA pour les régimes de faible interaction (ruisselant) et haute interaction (pulsé, à bulles dispersées et en brouillard) respectivement. Ces corrélations sont basées sur une importante banque de données (près de 5000 mesures expérimentales) incluant les résultats à haute pression de Hasseni (1986), Battin (1987) et Hasseni et coll. (1987a, b).

Tableau III.1 Récents modèles et corrélations décrivant la perte de pression biphasique dans les RCLFA et RCLNA

REFERENCE	CORRELATION, MODELE	REGIME															
ÉCOULEMENTS A CO-COURANT VERS LE BAS																	
Rao et coll. 1983a, b	$(1) \frac{\Delta P_{GL}}{\rho_L g Z} = \frac{\alpha_L}{\beta^3} \frac{\Delta P_L}{\rho_L g Z} - (1-\beta)$ $(2) \frac{\Delta P_{GL}}{\rho_L g Z} = \beta - \gamma_L - \gamma_G \frac{\rho_G}{\rho_L} + \gamma_G \alpha_G \frac{\Delta P_G}{\rho_G g Z (1-\beta)^3}$ $+ \gamma_G \alpha_b$ $\frac{\alpha_L}{\beta^3} \frac{\Delta P_L}{\rho_L g Z}$ $\gamma_L = \frac{u_L}{u_L + u_G} = 1 - \gamma_G$ <p>d_0: diamètre caractéristique de formation de bulles</p> $f_{LGG} = q_1 10^3 \frac{Re_L^{q_2}}{Re_G^{q_3}} \left(\frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \right)^{q_4}$	<p><u>ruisselant</u> $\alpha_L=1, \alpha_G=1,$ $\alpha_b=0$</p> <p><u>pulsé</u> $\alpha_L=0,75$ $\alpha_G=1,329$ $\alpha_b=0,174$</p> <p><u>à bulles</u> $\alpha_L=\beta$ $\alpha_G=5,132$ $\alpha_b=0,446$</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align:center">I</td> <td style="text-align:center">II</td> <td style="text-align:center">III</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center">q₁: 4,6</td> <td style="text-align:center">5,4</td> <td style="text-align:center">4,6</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center">q₂: 0,4</td> <td style="text-align:center">0,70</td> <td style="text-align:center">1,05</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center">q₃: 1,1</td> <td style="text-align:center">1,3</td> <td style="text-align:center">1,6</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center">q₄: 3/4</td> <td style="text-align:center">3/4</td> <td style="text-align:center">3/4</td> </tr> </table> <p>I: ruisselant, brouillard II: pulsé III: bulles disp.</p>	I	II	III	q ₁ : 4,6	5,4	4,6	q ₂ : 0,4	0,70	1,05	q ₃ : 1,1	1,3	1,6	q ₄ : 3/4	3/4	3/4
I	II	III															
q ₁ : 4,6	5,4	4,6															
q ₂ : 0,4	0,70	1,05															
q ₃ : 1,1	1,3	1,6															
q ₄ : 3/4	3/4	3/4															
Rao et Drinkenburg 1985	$(1) \frac{\Delta P_{GL}}{\rho_G g Z} = \frac{1}{(1-\beta_d)^3} \frac{\Delta P_G^w}{\rho_G g Z} - 1$ $(2) \frac{\Delta P_{GL}}{Z} = (1 - \mathcal{H}_P) \frac{\Delta P_{GL}}{Z} (\phi_{GC}) + \mathcal{H}_P \frac{\Delta P_{GL}}{Z} (\phi_{LC})$ $+ \frac{\Delta P_{GL}}{Z} (\phi_B) + \frac{\Delta P_{GL}}{Z} (\phi_M) + \frac{\Delta P_{GL}}{Z} (\phi_A)$	<p><u>ruisselant</u></p> <p><u>pulsé</u></p>															
Sáez et Carbonell 1985	$\frac{\Delta P_{GL}}{\rho_G g Z} - 1 = \frac{1}{(1-\beta)^{4,8}} \left[\frac{A Re_{Ge}}{Ga_{Ge}} + \frac{B Re_{Ge}^2}{Ga_{Ge}} \right]$	<u>ruisselant</u>															

Purwasasmita 1985 Midoux et coll. 1983	$(1) f_{LG} = 7,60 \left[\frac{1 + \frac{5,9}{Re_L^{0,6}}}{X_G} \right]^{1,8} + 22,4 \left[\frac{1 + \frac{5,9}{Re_L^{0,6}}}{X_G} \right]^{1,03}$ $(2) \Psi = 1 + \frac{1}{X'} + 3,77 \frac{(v_L/v_w)^{0,082}}{X'^{0,69}}$	<u>haute interaction</u> <u>haute interaction</u>																																																																												
Levec et coll. 1986	$\frac{\Delta P_{GL}}{\rho_G g Z} - 1 = \frac{1}{(1-\beta)^n} \left[\frac{A Re_{Ge}}{Ga_{Ge}} + \frac{B Re_{Ge}^2}{Ga_{Ge}} \right]$	<u>ruisselant</u> $5,3 \leq n \leq 7,5$																																																																												
Sai et Varma 1987	$1) f_{LGL} = a_1 \left(\frac{Re_G}{Re_L} \right)^{a_2} \left(\frac{\sigma_w}{\sigma_L} \right)^{a_3} \left(\frac{\mu_w}{\mu_L} \right)^{a_4} \left(\frac{\rho_L}{\rho_w} \right)^{a_5} \frac{(1-\epsilon)^{1,5}}{\epsilon^{2,25} Re_L^{0,6}}$ $1') f_{LGL} = r_1 \left(\frac{Re_G}{Re_L} \right)^{r_2} \left(\frac{\sigma_L}{\sigma_w - \sigma_L} \right)^{r_3} \left(\frac{\mu_w}{\mu_L} \right)^{r_4} \left(\frac{\rho_L}{\rho_w} \right)^{r_5} \frac{(1-\epsilon)^{1,5}}{\epsilon^{2,25} Re_L^{0,6}}$ $(2) \sqrt{\frac{\Delta P_{GL}}{\Delta P_L}} = 1,25 \left(\frac{\epsilon}{1-\epsilon} \right)^{1/4} + \chi_G + 1,15 \sqrt{\chi_G}$	<table border="0"> <tr> <td></td> <td><u>I</u></td> <td><u>II</u></td> <td><u>III</u></td> </tr> <tr> <td>a_1:</td> <td>1,32</td> <td>1,95</td> <td>2,04</td> </tr> <tr> <td>a_2:</td> <td>1,00</td> <td>0,70</td> <td>0,40</td> </tr> <tr> <td>a_3:</td> <td>0,05</td> <td>0,05</td> <td>0,05</td> </tr> <tr> <td>a_4:</td> <td>1,40</td> <td>1,10</td> <td>0,80</td> </tr> <tr> <td>a_5:</td> <td>1,30</td> <td>1,30</td> <td>1,30</td> </tr> <tr> <td colspan="4">I: ruisselant</td> </tr> <tr> <td colspan="4">II: pulsé</td> </tr> <tr> <td colspan="4">III: bulles dispersées</td> </tr> <tr> <td></td> <td><u>IV</u></td> <td><u>V</u></td> <td></td> </tr> <tr> <td>r_1:</td> <td>3,10</td> <td>3,67</td> <td></td> </tr> <tr> <td>r_2:</td> <td>0,35</td> <td>0,35</td> <td></td> </tr> <tr> <td>r_3:</td> <td>0,10</td> <td>0,10</td> <td></td> </tr> <tr> <td>r_4:</td> <td>0,90</td> <td>1,00</td> <td></td> </tr> <tr> <td>r_5:</td> <td>1,30</td> <td>2,00</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="4">IV moussant-pulsé</td> </tr> <tr> <td colspan="4">V: moussant</td> </tr> <tr> <td colspan="4"><u>systèmes coalescents.</u></td> </tr> <tr> <td colspan="4"><u>tous régimes</u></td> </tr> </table>		<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	a_1 :	1,32	1,95	2,04	a_2 :	1,00	0,70	0,40	a_3 :	0,05	0,05	0,05	a_4 :	1,40	1,10	0,80	a_5 :	1,30	1,30	1,30	I: ruisselant				II: pulsé				III: bulles dispersées					<u>IV</u>	<u>V</u>		r_1 :	3,10	3,67		r_2 :	0,35	0,35		r_3 :	0,10	0,10		r_4 :	0,90	1,00		r_5 :	1,30	2,00		IV moussant-pulsé				V: moussant				<u>systèmes coalescents.</u>				<u>tous régimes</u>			
	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>																																																																											
a_1 :	1,32	1,95	2,04																																																																											
a_2 :	1,00	0,70	0,40																																																																											
a_3 :	0,05	0,05	0,05																																																																											
a_4 :	1,40	1,10	0,80																																																																											
a_5 :	1,30	1,30	1,30																																																																											
I: ruisselant																																																																														
II: pulsé																																																																														
III: bulles dispersées																																																																														
	<u>IV</u>	<u>V</u>																																																																												
r_1 :	3,10	3,67																																																																												
r_2 :	0,35	0,35																																																																												
r_3 :	0,10	0,10																																																																												
r_4 :	0,90	1,00																																																																												
r_5 :	1,30	2,00																																																																												
IV moussant-pulsé																																																																														
V: moussant																																																																														
<u>systèmes coalescents.</u>																																																																														
<u>tous régimes</u>																																																																														

<p>Ellman 1988 Ellman et coll. 1988</p>	$(1) f_{LGG} = \frac{6,96}{(\xi_1 X_G)^2} + \frac{53,27}{(\xi_1 X_G)^{3/2}}$ $(2) f_{LGG} = \frac{200}{(\xi_2 X_G)^{1,2}} + \frac{85}{(\xi_2 X_G)^{1/2}}$ $Re_L^{1/4} We_L^{0,2} \quad Re_L^2$ $\xi_1 = \frac{1}{\left[1 + 3,1 Re_L^{1,65} We_L^{1,2}\right]^{0,1}} \text{ et } \xi_2 = \frac{1}{\left[0,001 + Re_L^{1,5}\right]}$	<p><u>haute interaction</u></p> <p><u>ruisselant</u></p>
<p>Biswas et coll. 1988 Biswas et Greenfield 1985</p>	$u_L = \frac{\beta^3 \Delta P_{GLk^*}}{(1-M)^2 Z \mu_L} \text{ et } u_G = \frac{(1-\beta)^3 \Delta P_{GLk^*}}{N^2 Z \mu_G}$	<p><u>ruisselant</u></p>
<p>Arastoopour et Semrau 1989</p>	<p>Écoulement transitoire gaz-liquide dans une matrice poreuse de faible perméabilité. Résolution des équations de conservation de masse et de quantité de mouvement pour chaque phase.</p>	
<p>Wammes 1990</p>	$f_{LG}^{\#} = 155 \left[Re_G^{\#} \right]^{-0,37} \left[\frac{1-\epsilon}{\epsilon(1-\beta_t)} \right]$	<p><u>ruisselant</u> 0,2 ≤ P ≤ 7,5 MPa</p>
<p>Ce travail</p>	$f_{LGG} = \frac{1}{\kappa^2} \left[A_b + \frac{B_b}{\sqrt{\kappa}} \right] \text{ où } \kappa = X_G (Re_L We_L)^{\frac{1}{4}}$ <p>A_b = 31,3 ± 3,9 et B_b = 17,3 ± 0,6</p>	<p><u>haute et basse interaction</u> 0,2 ≤ P ≤ 8,1 MPa</p>

ÉCOULEMENTS A CO-COURANT VERS LE HAUT

<p>Camacho et coll. 1984, 1987</p>	$f_{LG}^{\cdot} = A \exp(-\beta Re_L^{\cdot}) + C \frac{u_L}{u_L + u_G}$ $A = a_1 - 6,90 \cdot 10^{-5} \left[\frac{\rho_L}{\mu_L} \right], \beta = a_2 \left[\frac{\mu_L}{\rho_L} \right]^{1,20} \text{ et}$ $C = a_3 - 1,64 \cdot 10^{-5} \left[\frac{\rho_L}{\mu_L} \right]$	<p><u>régime à bulles</u> a₁, a₂, a₃ fonctions de d_p</p>
--	---	--

Barrios 1987	$\frac{(u_L+u_G)\Delta P_{GL}}{\phi Z} =$ $\phi \left[\frac{\Delta P_L}{Z} u_L \right] + \phi \left[\frac{\Delta P_G}{Z} u_G \right] + g(\beta L + (1-\beta)L)$	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>I</th> <th>II</th> <th>III</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>ϕ</td> <td>1,5</td> <td>13,8</td> <td>876</td> </tr> <tr> <td>ϕ</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>0,74</td> </tr> <tr> <td>ϕ</td> <td>109</td> <td>5</td> <td>1,6</td> </tr> <tr> <td>ϕ</td> <td>0,4</td> <td>0,94</td> <td>0,94</td> </tr> <tr> <td>ϕ</td> <td>4,64</td> <td>1</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table> <p>I: à bulles II: pulsé III: brouillard</p>		I	II	III	ϕ	1,5	13,8	876	ϕ	1	1	0,74	ϕ	109	5	1,6	ϕ	0,4	0,94	0,94	ϕ	4,64	1	1
	I	II	III																							
ϕ	1,5	13,8	876																							
ϕ	1	1	0,74																							
ϕ	109	5	1,6																							
ϕ	0,4	0,94	0,94																							
ϕ	4,64	1	1																							
Tung et Dhir 1988	Développent un modèle de prédiction de la perte de pression et de la saturation liquide à partir d'un bilan de forces pour tous les régimes hydrodynamiques observés lors d'un écoulement unidimensionnel dans des lits de particules de grandes tailles (>6mm).																									
Yang 1989 Yang et coll. 1990	$\frac{\Delta P_{GL}}{[1+\chi_G^2]\Delta P_L} = 10 \left[\frac{0,082(\sigma_L/\mu_L)^{0,61}}{0,099(\sigma_L/\mu_L)^{0,61} + [\log(\chi_G)]^2} \right]$ $\frac{\Delta P_{GL}}{Z} = \left[\frac{\Delta P_{GL}}{Z} \right]_{(\phi_{GL})} + \left[\frac{\Delta P_{GL}}{Z} \right]_{(\phi_{LS})}$ $\left[\frac{\Delta P_{GL}}{Z} \right]_{(\phi_{GL})} = 1756 \frac{\sigma_L^{0,72} u_G^2 Re_L^{-0,25}}{\epsilon^2(1-\beta)^2 d_p Fr_G^{-1,11}}$ $\left[\frac{\Delta P_{GL}}{Z} \right]_{(\phi_{GL})} = 2945 \frac{\sigma_L^{0,72} u_G^2}{\epsilon^2(1-\beta)^2 d_p Fr_G^{-1,11}}$ $\left[\frac{\Delta P_{GL}}{Z} \right]_{(\phi_{LS})} = \frac{(1-\epsilon)\rho_L u_L^2}{d_p \epsilon^3 \beta^2} \left[1,07 + \frac{63,2}{\left[\frac{Re_L}{(1-\epsilon)\beta} \right]^{0,85}} \right]$	<p><u>régimes à bulles et pulsé</u></p> <p>coalescents</p> <p>moussants</p>																								
Ce travail	$f_{LGG} = \frac{1}{\kappa^2} \left[A_h + \frac{B_h}{\sqrt{\kappa}} \right]$ <p>$A_h = 53,4 \pm 5,0$ et $B_h = 18,2 \pm 1,0$</p>	<p><u>régimes à bulles, pulsé et en brouillard</u></p> <p>$0,2 \leq P \leq 5,1 \text{ MPa}$</p>																								

La perte de pression est décrite au moyen d'un facteur de frottement biphasique f_{LGG} basé sur l'inertie du gaz conformément à Turpin et Huntington (1967) et utilisant le diamètre hydraulique de Krischer et Kast (1978) comme dimension caractéristique. Les corrélations

prennent en compte les phénomènes responsables de la dissipation de l'énergie suivants: le cisaillement pariétal liquide-solide *via* Re_L , les forces de capillarité *via* We_L et les forces d'inertie des fluides *via* le critère modifié de Lockhart et Martinelli (1949), X_G (voir §III.4.3).

Wammes (1990) et Wammes et coll. (1990a, b, c, 1991a, b, c) ont mesuré la perte de pression biphasique jusqu'à 7,5 MPa dans une colonne en acier de 2,62 m de haut et 51 mm de diamètre garnie de billes de verre de 3 mm ou de particules d'alumine cylindriques de $3,2 \times 3,2$ mm². La colonne est pourvue d'un module épais en polycarbonate de 1 m pour la visualisation de l'écoulement. Leurs expériences ont été effectuées en régimes ruisselant, pulsé, à bulles dispersées, aux transitions ruisselant-pulsé et ruisselant-bulles dispersées. Les systèmes gaz-liquide utilisés sont soit aqueux coalescents (eau/azote, eau/hélium), aqueux coalescents légèrement visqueux (eau+ 40%ETG/azote), aqueux moussants (eau+2000 mol/m³ DEA / azote + traces CO₂), aqueux moussants légèrement visqueux (eau+40%ETG +1500 mol/m³ DEA/azote+ traces CO₂) et organiques coalescents (éthanol/azote, éthanol /hélium). Ces auteurs ont noté l'invariance de l'état hydrodynamique du RCLFA vis-à-vis du gaz; deux gaz de masses molaires différentes à des pressions différentes mais à égales masses volumiques conduisent à la même perte de pression biphasique. Partant d'un bilan de quantité de mouvement effectué sur la phase gazeuse, ils proposent une corrélation implicite entre la perte de pression et la saturation liquide, basée sur le facteur de frottement de Turpin et Huntington (1967).

III.2.2 Les lits fixes à co-courant ascendant sous pression -RCLNA-

A notre connaissance, mise à part la publication de Saada (1975), il n'existe à ce jour dans la littérature aucune référence où des mesures de perte de pression biphasique dans un RCLNA sous pression sont disponibles. Actuellement, notre équipe est la seule à avoir effectué des mesures hydrodynamiques dans un RCLNA jusqu'à 5,1 MPa.

Saada (1975) a étudié l'écoulement du système eau/air dans une colonne de 40 cm de haut et 45,2 mm de diamètre garnie de billes de verre de 0,514; 0,974 et 2,064 mm. Sa pression d'étude n'a pas dépassé 1,36 MPa et les gammes respectives des vitesses superficielles de gaz et de liquide sont $[0,004 \leq u_G(\text{m/s}) \leq 1,8]$ et $[0,001 \leq u_L(\text{m/s}) \leq 0,4]$. Il a proposé deux corrélations de la perte de pression basées sur une analyse dimensionnelle de l'écoulement et exprimant les contributions inertielle et visqueuse de chacune des phases en termes de nombres de Reynolds. A l'instar de Ford (1960), cet auteur n'observe que deux régimes d'écoulement: le régime monophasique dans les pores pour les faibles vitesses de fluides et le régime biphasique dans les pores aux grandes vitesses.

III.3 SYSTEMES ÉTUDIÉS. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Nous nous proposons de présenter dans ce chapitre, une étude expérimentale exhaustive de la perte de pression biphasique dans une colonne fonctionnant en écoulement à co-courant de gaz et de liquide tantôt descendant tantôt ascendant sous une pression maximale de **8.1 MPa**. Plus d'un **1500** mesures ont été obtenues sur **31** systèmes gaz-liquide-solide.

Nous adopterons la nomenclature suivante concernant le comportement hydrodynamique et la nature des liquides utilisés dans cette étude:

- a) systèmes aqueux coalescents non-visqueux (exemple: eau/azote, eau/argon),
- b) systèmes aqueux coalescents visqueux (exemple: eau+40% saccharose/azote),
- c) systèmes aqueux moussants non-visqueux (exemple: eau+1% éthanol/azote),
- d) systèmes aqueux moussants visqueux (exemple: eau+ETG+DEA/azote),
- e) systèmes organiques coalescents non-visqueux (exemple: éthanol/azote),
- f) systèmes organiques moussants (exemple: carbonate de propylène/azote),
- g) systèmes organiques visqueux (exemple: ETG/azote, ETG+DEA/azote).

Étant donné les larges spectres de l'aptitude à la coalescence et la gamme de viscosité des liquides, ce découpage n'a nullement l'ambition d'être complet, il représente cependant une indication des différents comportements hydrodynamiques observés durant nos expériences.

Le tableau III.2 regroupe les différents systèmes étudiés, les conditions opératoires correspondantes, les caractéristiques des garnissages utilisés ainsi que les propriétés physiques des liquides.

Plus bas, nous présenterons l'influence sur la perte de pression gaz-liquide des paramètres suivants:

- i) débits massiques des fluides,
- ii) masse volumique du gaz *via* la pression opératoire et/ou la masse molaire,
- iii) viscosité du gaz,
- iv) débit de quantité de mouvement du gaz,
- v) viscosité du liquide,
- vi) inhibition de la coalescence,
- vii) taille, forme et nature des particules,
- viii) hystérèse,
- ix) mouillabilité du garnissage,
- x) sens de l'écoulement.

Les figures III.1 et III.2 montrent le dispositif expérimental en version longue (hauteur du lit 1,0 m) pour les écoulement vers le bas (figure III.1) et en version courte (hauteur du lit, 0,395 m) pour les écoulements ascendant et descendant (figure III.2).

Tableau III.2 Conditions expérimentales explorées lors de la mesure de la perte de pression biphasique

Propriétés physiques:U.S.I.	
masse volumique liquide.....	$790 \leq \rho_L \leq 1204$
masse volumique gaz	$0,33 \leq \rho_G \leq 95$
viscosité liquide.....	$1 \cdot 10^{-3} \leq \mu_L \leq 1,9 \cdot 10^{-2}$
viscosité gaz.....	$1,47 \cdot 10^{-5} \leq \mu_G \leq 2,34 \cdot 10^{-5}$
tension superficielle.....	$0,022 \leq \sigma_L \leq 0,074$
tension superficielle critique de mouillage(*).....	$0,020 \leq \sigma_c \leq 0,071$
Propriétés géométriques des particules et des lits	
diamètre équivalent.....	$0,00085 \leq d_p \text{ ou } d_v \leq 0,00337$
porosité du lit.....	$0,321 \leq \epsilon \leq 0,394$
forme des particules.....	sphères, cylindres, extrudés
hauteur de lit.....	$0,395 \leq Z \leq 1$
diamètre de colonne.....	0,023
aire de couche.....	$1204 \leq a_c \leq 4577$
facteur de sphéricité(@).....	$0,91 \leq \phi_v \leq 1$
masse volumique(#).....	$1705 \leq \rho_s \leq 2500$
Conditions opératoires	
débit massique liquide.....	$1,4 \leq L \leq 24,5$
débit massique gaz.....	$0,003 \leq G \leq 3$
pression totale.....	$2 \cdot 10^5 \leq P \leq 8,1 \cdot 10^5$
direction.....	ascendant, descendant
Liquides	
eau, eau+1%éthanol, eau+40%saccharose, eau+1500mol/m ³ DEA, eau+20%ETG+1500 mol/m ³ DEA, eau+40%ETG+1500mol/m ³ DEA, éthanol, carbonate de propylène, éthylène-glycol, éthylène-glycol+50 mol/m ³ DEA	
Gaz	
hélium, azote, argon, dioxyde de carbone, azote + dioxyde de carbone	
Garnissages	
billes de verre, extrudés de polypropylène hydrophobe et hydrophilisé, alumine sphérique, charbon actif	

(*) voir Linek et coll. (1974, 1977, 1984)

(@) valeur moyennées sur plus de 100 observations au microscope optique

(#) mesurée par pycnométrie à hélium



Dans sa version longue, la colonne pouvait supporter une pression maximale de 12 MPa. Dans sa version courte, compte tenu du vieillissement de l'installation, la pression maximale atteinte n'a pas excédé 5,1 MPa. L'assemblage au moyen de brides des cinq modules en acier inoxydable (qualité 316) de 20 cm de haut chacun et 23 mm de diamètre intérieur constituent le réacteur dans sa version initiale (1,0 mètre de haut). Un hublot de visualisation (16) en plexiglas de 50 mm d'épaisseur est monté sur le second module du réacteur à partir du haut pour permettre la visualisation du type de contact gaz-liquide. Dans sa version courte, seuls deux modules ont été assemblés afin d'avoir une hauteur de 0,395 m. La phase liquide est acheminée vers la colonne au moyen d'une pompe (4) à piston à simple effet Milroyal-Dosapro de débit volumétrique maximum de 194 l/min fonctionnant en circuit fermé sur un bac de collecte et de recirculation du liquide d'une capacité de 40 litres. Le gaz provenant d'une batterie de bouteilles de gaz (17) pressurisées à 20 MPa initialement (sauf pour le dioxyde de carbone, pour lequel la pression de conditionnement est de 5,94 MPa à 15 °C) est détendu jusqu'à la pression opératoire par les détendeurs (3) et pénètre radialement en tête (écoulement vers le bas, figure III.1) ou en queue (écoulement vers le haut, figure III.2) de colonne. En écoulement descendant, le liquide pénètre dans le réacteur axialement en tête de colonne. En écoulement ascendant, il pénètre radialement en queue de colonne par des orifices percés dans la bride inférieure du module du bas. Pour assurer une bonne distribution radiale initiale du liquide en écoulement descendant, celui-ci traverse d'abord une colonne de 10 cm (14) de haut garnie de billes de verre de 3 mm. En écoulement vers le haut, une partie de la colonne assure la distribution initiale du liquide. A leur sortie du réacteur, le gaz et le liquide traversent un séparateur cyclone (7). Le liquide repasse dans le bac de recirculation, alors que le gaz est détendu jusqu'à la pression atmosphérique *via* les déverseurs (9). La description d'autres détails techniques est volontairement omise ici, le lecteur intéressé pourra revenir au chapitre I ou aux rapports de microthèse d'Arribard (1990) et de Movilliat (1991).

La figure III.3 située sur le diagramme de Charpentier et Favier (1975) le domaine exploré lors de la mesure de la perte de pression en écoulement vers le bas. Les régimes hydrodynamiques concernés sont le régime ruisselant, pulsé, à bulles dispersées et leurs différentes transitions. Les mesures effectuées en écoulement à co-courant ascendant concernent le régime à bulles aux faibles vitesses superficielles de gaz, le régime pulsé et la transition pulsé-bulles.

III.4 PRÉSENTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

La résistance provoquée lors d'un écoulement gaz-liquide à travers un milieu poreux est essentiellement due aux:

Figure III.1 Schéma du dispositif expérimental en version longue

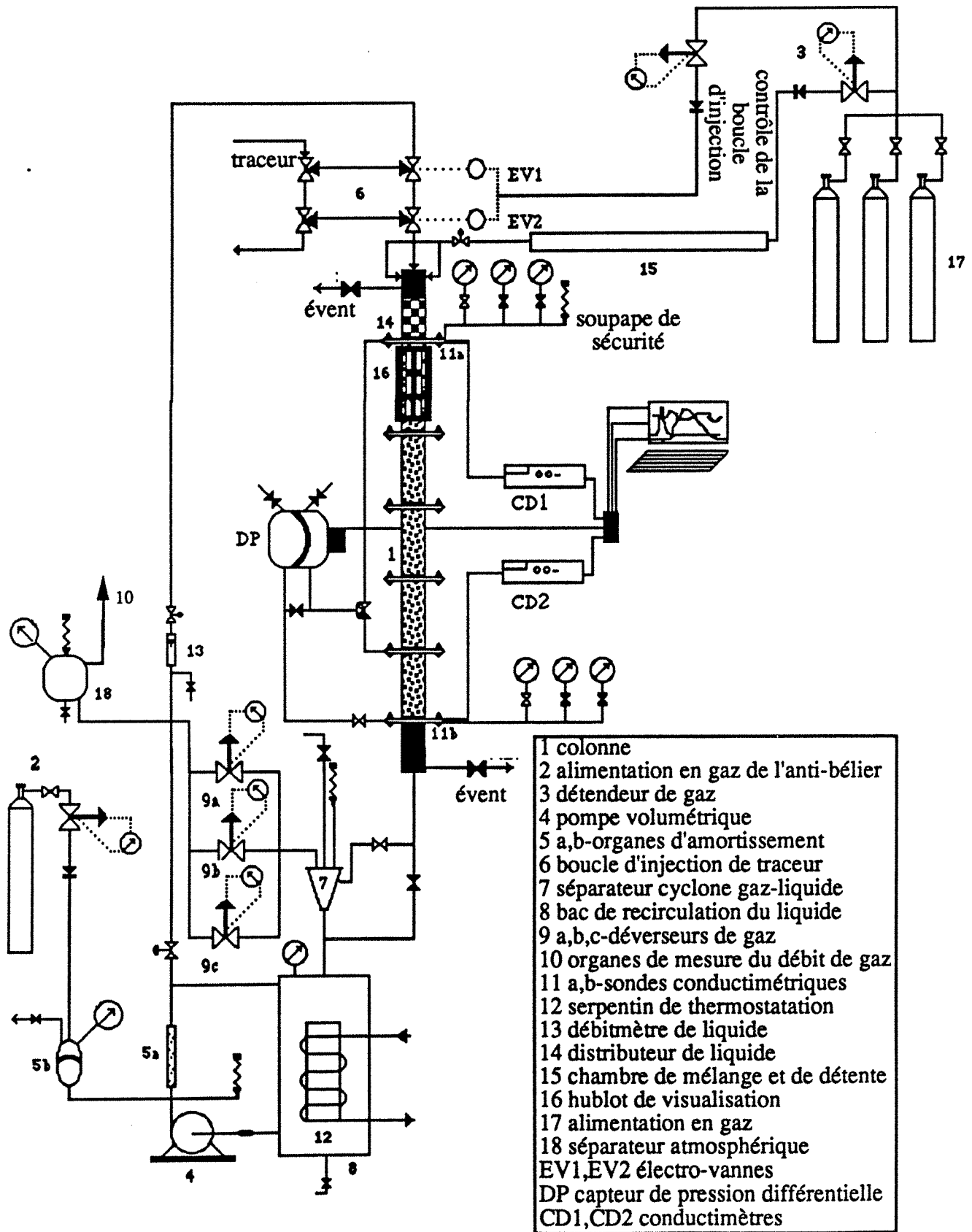
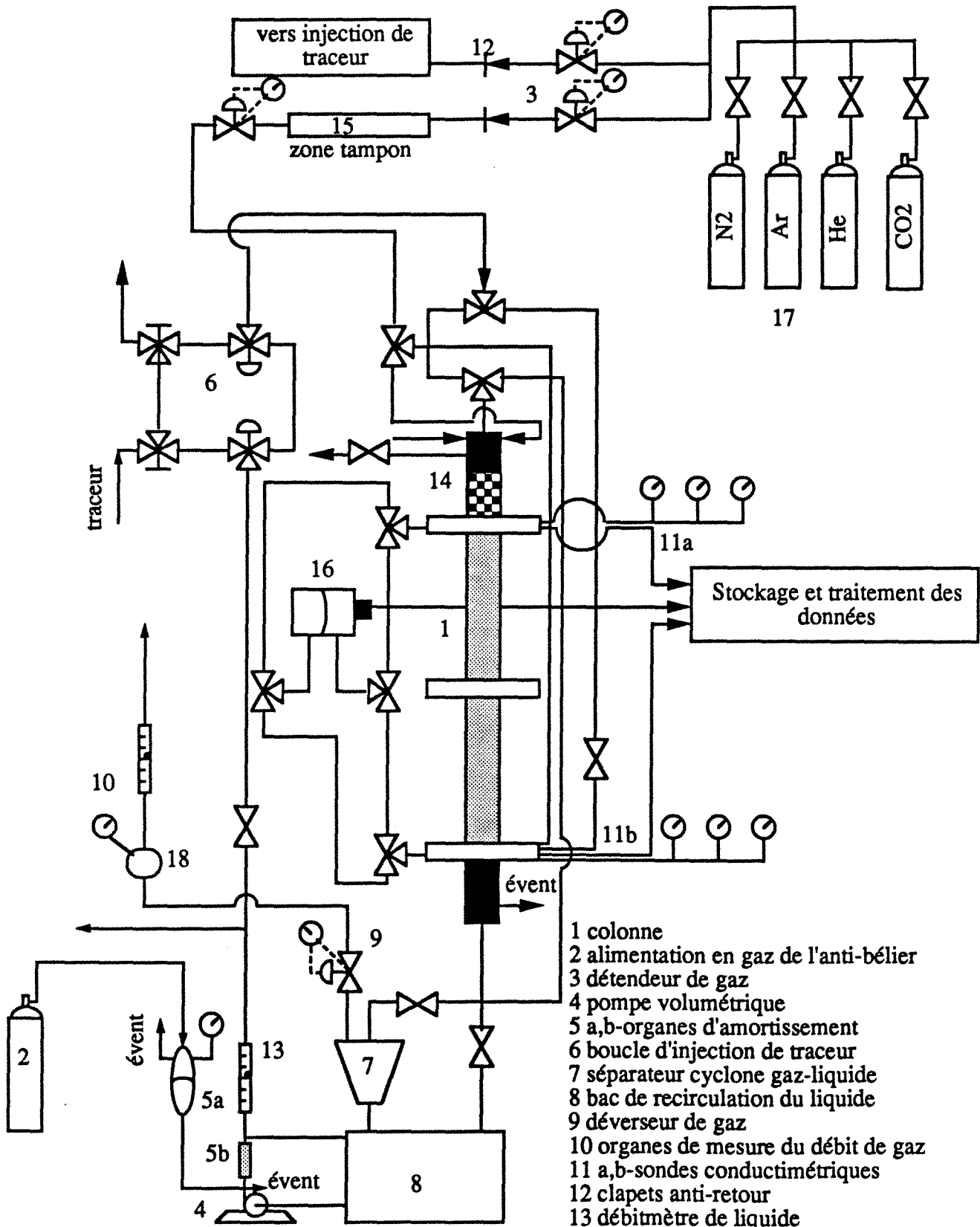


Figure III.2 Schéma du dispositif expérimental en version courte pour le fonctionnement en mode RCLNA ou RCLFA

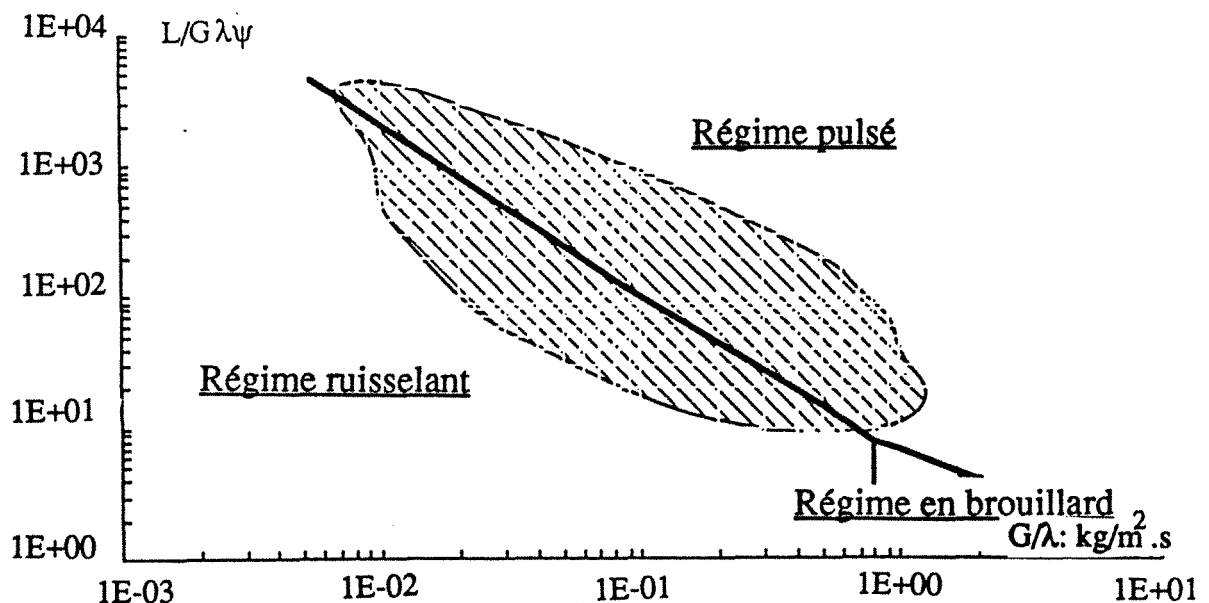


- 1 colonne
- 2 alimentation en gaz de l'anti-bélier
- 3 détendeur de gaz
- 4 pompe volumétrique
- 5 a,b-organes d'amortissement
- 6 boucle d'injection de traceur
- 7 séparateur cyclone gaz-liquide
- 8 bac de recirculation du liquide
- 9 déverseur de gaz
- 10 organes de mesure du débit de gaz
- 11 a,b-sondes conductimétriques
- 12 clapets anti-retour
- 13 débitmètre de liquide
- 14 distributeur de liquide
- 15 chambre de mélange et de détente
- 16 capteur de pression différentielle
- 17 alimentation en gaz
- 18 séparateur atmosphérique

- * forces d'inertie causées par les accélérations et décélérations successives des fluides à travers les pores,
- * forces de frottement dues à la viscosité des fluides et se manifestant aux interfaces gaz-liquide, gaz-solide (garnissage partiellement mouillé) et liquide-solide,
- * forces de capillarité (statique ou dynamique) qui deviennent significatives quand les liquides moussent ou quand les particules sont suffisamment petites,
- * gravité qui agit dans le même sens que l'écoulement pour les RCLFA, mais qui pénalise le RCLNA.
- * turbulence à cause des fluctuations des vitesses locales au sein de chaque fluide, généralement peu significatives dans les conditions typiques de fonctionnement des RCLFA et RCLNA en raison de l'important confinement des fluides.

L'importance relative de ces forces dépend, naturellement, du régime d'écoulement dans le réacteur. Ainsi, en régime de haute interaction, la principale composante de l'énergie mécanique dissipée est provoquée par le caractère inertiel de l'écoulement du gaz et peut-être aussi du liquide (tout dépend de sa vitesse et de sa saturation). Alors qu'en régime de faible interaction (ruisselant-RCLFA-, à bulles-RCLNA-), la résistance à l'écoulement est plutôt contrôlée par les forces de cisaillement, de capillarité et de gravité.

Figure III.3 Situation sur le diagramme de Charpentier et Favier (1975) du domaine et des régimes hydrodynamiques explorés lors de la mesure de la perte de pression biphasique en mode RCLFA



III.4.1 Effet des débits des fluides sur la perte de pression gaz-liquide

La figure III.4A montre l'évolution typique de la perte de pression biphasique en fonction des débits massiques de gaz et de liquide sous pression en écoulement descendant pour le système: eau/azote/8,1 MPa/ $d_p=2$ mm (comportement type a). Les figures III.4B à G présentées en annexe III.1 illustrent la variation de la perte de pression des systèmes: eau+40% saccharose/azote/5,1 MPa/ $d_p=2$ mm (type b), eau+1% éthanol/azote/5,1 MPa/ $d_p=2$ mm (type c), eau+20% ETG+ 1500mol/m³ DEA/azote+CO₂ traces/1,1 MPa/ $d_v=3,37$ mm (type d), éthanol/azote/1,1 MPa/ $d_p=2$ mm (type e), carbonate de propylène (PC)/hélium/1,1 MPa/ $d_p=2$ mm (type f) et éthylène-glycol (ETG)/azote/5,1 MPa/ $d_p=2$ mm (type g). La perte de pression est une fonction croissante des débits massiques indépendamment de la pression opératoire et du comportement du système gaz-liquide. D'une façon générale, la perte de pression croît plus vite avec le débit liquide qu'avec le débit de gaz. Ces tendances sont en accord avec les observations faites à pression atmosphérique par d'autres chercheurs (Charpentier et coll. 1969, Charpentier et Favier 1975, Midoux et coll. 1976, Morsi et coll. 1980, 1982, Barthole-Delauney et coll. 1982, Clements et Schmidt 1980, Rao et coll. 1983b, Sai et Varma 1987, Goto et Smith 1975, Latifi et coll. 1988).

La figure III.5 illustre le même type de dépendance entre la perte de pression et les débits massiques dans le cas des écoulements ascendants pour les systèmes eau/hélium/2,1 MPa/ $d_v=3,37$ mm, eau/CO₂/1,1 MPa/ $d_v=3,37$ mm (type a) et ETG/azote/5,1 MPa/ $d_v=3,37$ mm (type g). Ces tendances vont dans le même sens que celles rapportées par des études réalisées à plus basse pression par nombre d'auteurs (Yang 1989, Yang et coll. 1990, Barrios 1987, Saada 1975 et Camacho-Rubio 1984, 1987).

III.4.2 Effet de la masse volumique du gaz sur la perte de pression

III.4.2.1 via la pression opératoire

La figure III.6A montre l'influence de la pression opératoire sur la perte de pression gaz-liquide en fonction du débit massique de gaz et à débit liquide constant à co-courant descendant pour le système: eau/argon/ $L=13,2$ kg/m².s/ $d_p=1,4$ mm (comportement type a). Les figures III.6B à G regroupées en annexe III.2 indiquent les résultats obtenus avec les systèmes: eau+40% saccharose/azote/ $L=13,2$ kg/m².s/ $d_p=2$ mm (type b), eau+1% éthanol/azote/ $L=6,6$ kg/m².s/ $d_p=2$ mm (type c), eau+40% ETG+1500mol/m³ DEA/azote+CO₂ traces/ $L=3,67$ kg/m².s/ $d_v=3,37$ mm (type d), éthanol/azote/ $L=13,2$ kg/m².s/ $d_p=2$ mm (type e), PC/azote/ $L=13,2$ kg/m².s/ $d_p=1,4$ mm (type f) et ETG/azote/ $L=12,8$ kg/m².s/ $d_v=3,37$ mm (type g). A débits massiques constants des fluides, la perte de pression décroît quand la pression croît pour un gaz donné et quel que soit le comportement du système gaz-liquide. Les mêmes constatations restent valables dans le cas d'un écoulement à co-courant vers le haut comme le montrent la figure III.7A pour le système: eau/azote/ $L=12,8$ kg/m².s/ $d_v=3,37$ mm

Figure III.4A Evolution typique de la perte de pression biphasique en fonction des débits massiques superficiels de gaz et de liquide pour un système aqueux coalescent non-visqueux en écoulement à co-courant vers le bas.

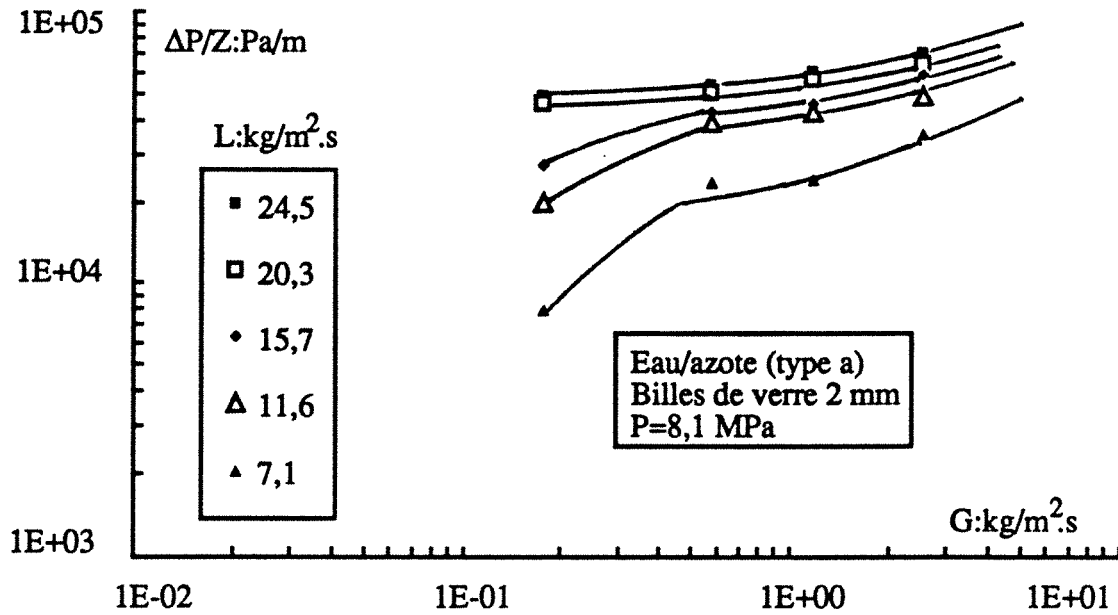
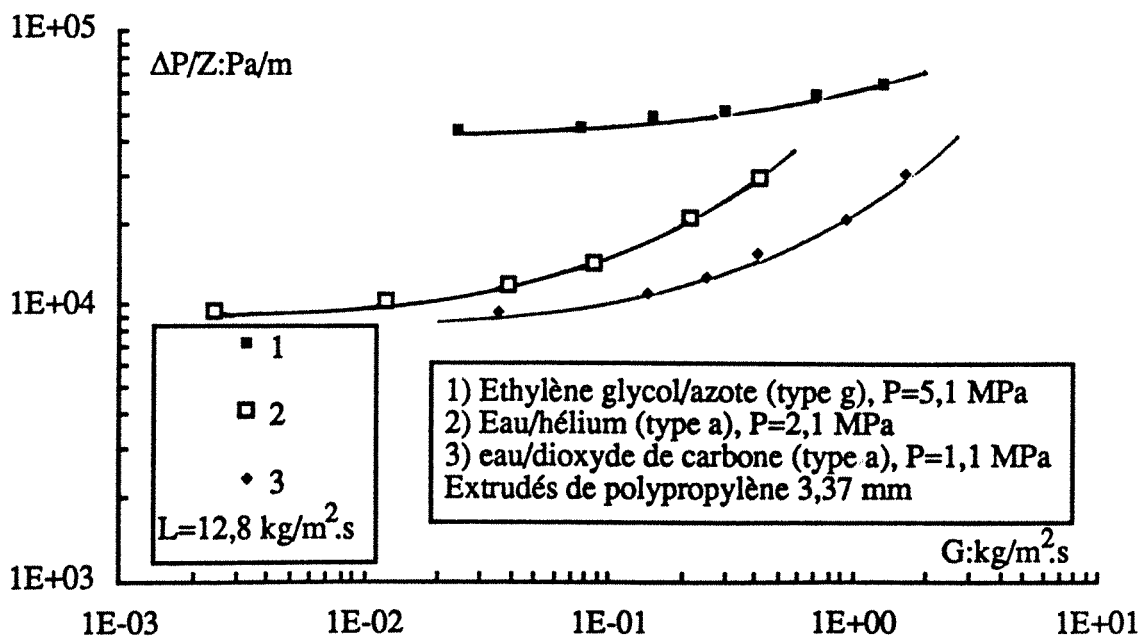


Figure III.5 Evolution typique de la perte de pression biphasique en fonction du débit massique superficiel de gaz pour trois systèmes: aqueux coalescent non-visqueux et organique visqueux en écoulement à co-courant vers le haut.



(comportement type a) et la figure III.7B (annexe III.2) pour le système ETG/azote/ $L=12,8\text{kg/m}^2\cdot\text{s}/d_v=3,37\text{ mm}$ (type g). L'abaissement des pertes d'énergie mécanique est attribué à la diminution de la vitesse superficielle et de l'inertie du gaz quand on augmente la pression à débit massique donné de gaz. La diminution de la vitesse superficielle du gaz entraîne moins de cisaillements à l'interface gaz-liquide donc moins d'aire interfaciale gaz-liquide (voir Chapitre V, aire interfaciale gaz-liquide) et par conséquent une moindre interaction entre fluides. Les figures III.8A et B montrent par contre que la perte de pression augmente avec l'accroissement de la pression pour une vitesse superficielle constante de gaz (débit liquide inchangé) indépendamment du sens de l'écoulement et du comportement du système gaz-liquide [eau+40% saccharose/azote/ $L=3,3\text{kg/m}^2\cdot\text{s}/d_p=2\text{ mm}$ (type b) descendant, eau/ $\text{CO}_2/L=12,8\text{kg/m}^2\cdot\text{s}/d_v=3,37\text{ mm}$ (type a) ascendant]. Wammes (1990), Wammes et coll. 1990b, c, 1991b en étudiant des systèmes gaz-liquide du type a et d (eau/azote, eau/hélium et eau+40%ETG/azote) en écoulement vers le bas, constatent les mêmes effets. Au chapitre IV, nous verrons que la saturation liquide diminue (RCLFA et RCLNA), à vitesse superficielle donnée de gaz quand on augmente la pression (ou la masse molaire du gaz) alors que l'aire interfaciale gaz-liquide croît (chapitre V, RCLFA), ce qui démontre bien que le degré de dispersion de la phase gazeuse dans le liquide n'est pas le même à forte et à faible masse volumique de gaz. On devrait s'attendre à ce qu'à forte masse volumique, davantage de fines bulles s'infiltreront dans le liquide à cause de l'importante quantité de mouvement qui favorise le cisaillement gaz-liquide. En outre, le temps de séjour moyen de la phase gazeuse augmentera forcément puisque la taille et la masse volumique de ces bulles décroissent quand la pression croît. Wilkinson et van Dierendonck (1990), en étudiant des colonnes à bulles à haute pression (jusqu'à 2,0 MPa) et avec des gaz de masses molaires différentes, constatent que le régime à (petites) bulles homogène est dominant aux fortes masses volumiques par opposition au régime turbulent à grosses bulles déformées (*churn turbulent flow*) qui prime aux faibles masses volumiques. Oyevaar (1989) et Oyevaar et coll. (1989) rapportent aussi les mêmes constatations que nous en étudiant une colonne à bulles jusqu'à 8,0 MPa et une colonne à lit fixe noyé ($L=0$) jusqu'à 1,85 MPa garnie de cylindres de verre de $5\text{mm}\times 4\text{mm}$ et imputent une large part de ces effets aux caractéristiques du distributeur. Tous ces résultats montrent clairement l'effet néfaste que risquent d'induire l'extrapolation et la conception du réacteur industriel (RCLFA ou RCLNA) à partir de mesures obtenues en maquette froide au laboratoire.

III.4.2.2 via sa masse molaire

En changeant la masse volumique du gaz par l'entremise de sa masse molaire à pression constante, la perte de pression gaz-liquide diminue à débits massiques constants de fluides quand la masse molaire croît, indépendamment de la pression, du comportement hydrodynamique du système gaz-liquide et du sens de l'écoulement. La figures III.9A, B et C

Figure III.6A Influence de la masse volumique du gaz *via* la pression opératoire sur la perte de pression biphasique. Evolution typique dans l'échelle des débits massiques de gaz à débit massique constant de liquide. Cas d'un système aqueux coalescent non-visqueux en écoulement à co-courant vers le bas.

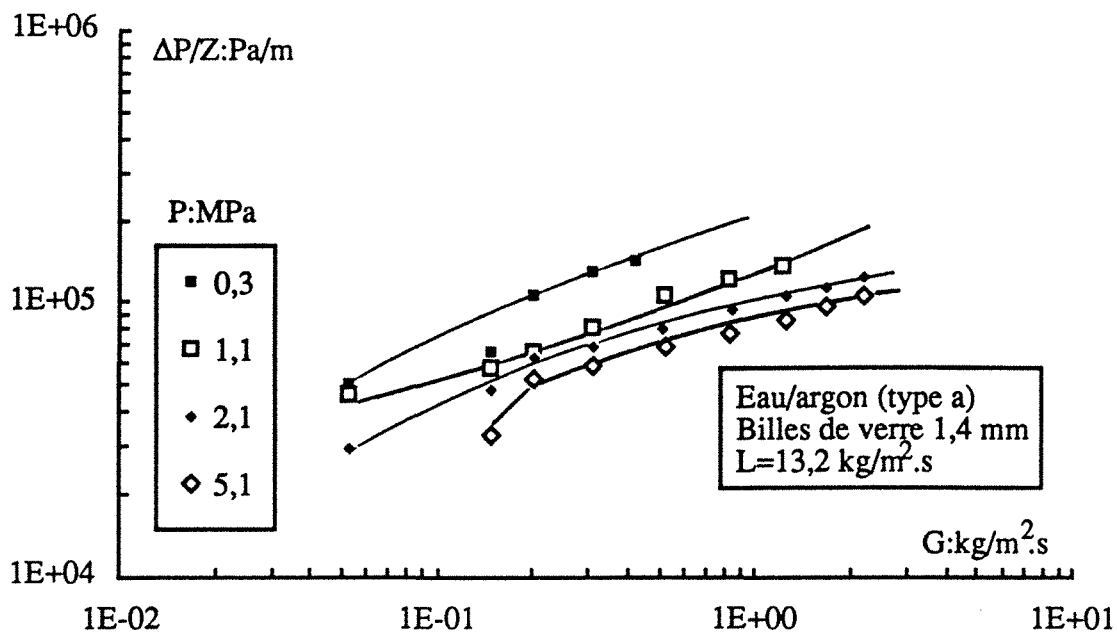


Figure III.7A Influence de la masse volumique du gaz *via* la pression opératoire sur la perte de pression biphasique. Evolution typique dans l'échelle des débits massiques de gaz à débit massique constant de liquide. Cas d'un système aqueux coalescent non-visqueux en écoulement à co-courant vers le haut.

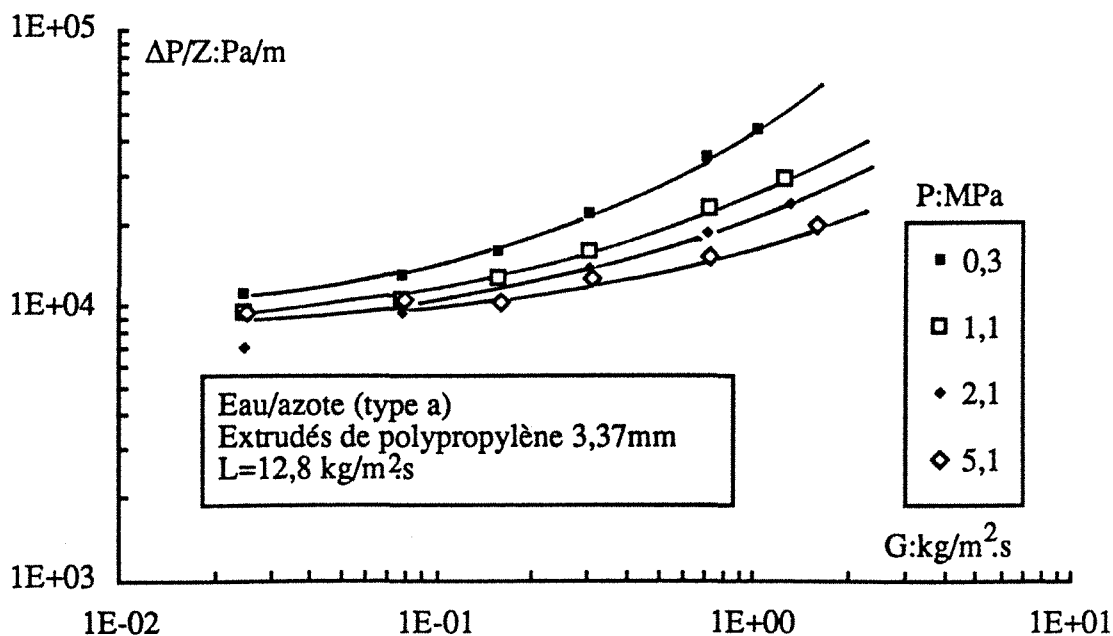


Figure III.8A Influence de la masse volumique du gaz *via* la pression opératoire sur la perte de pression biphasique. Evolution typique dans l'échelle des vitesses superficielles de gaz à débit massique constant de liquide. Cas d'un système aqueux coalescent visqueux en écoulement à co-courant vers le bas.

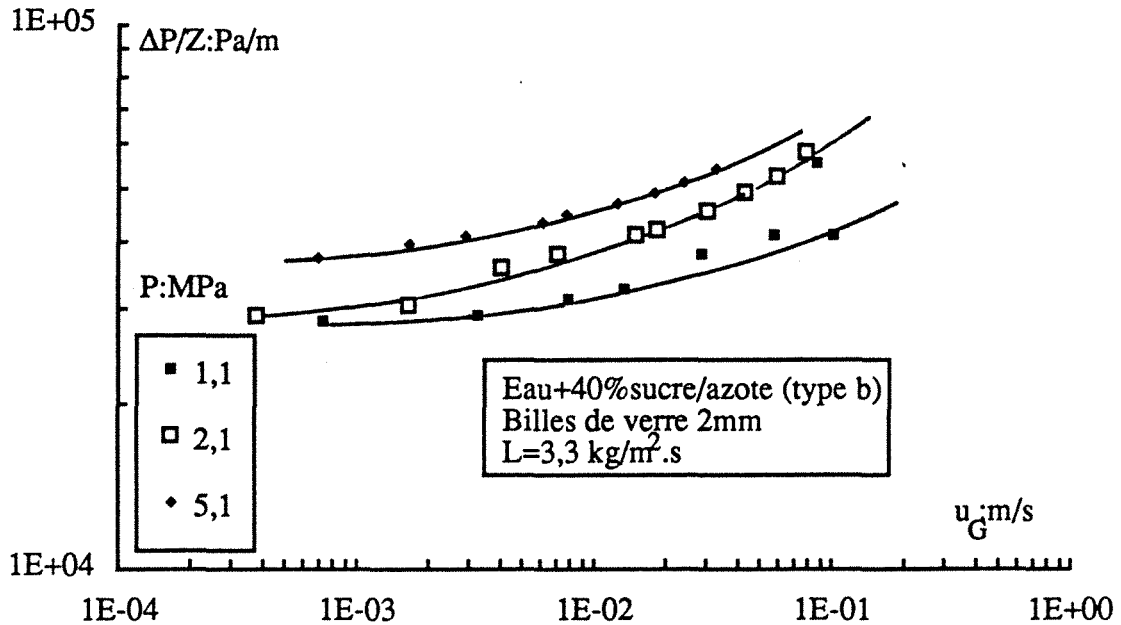
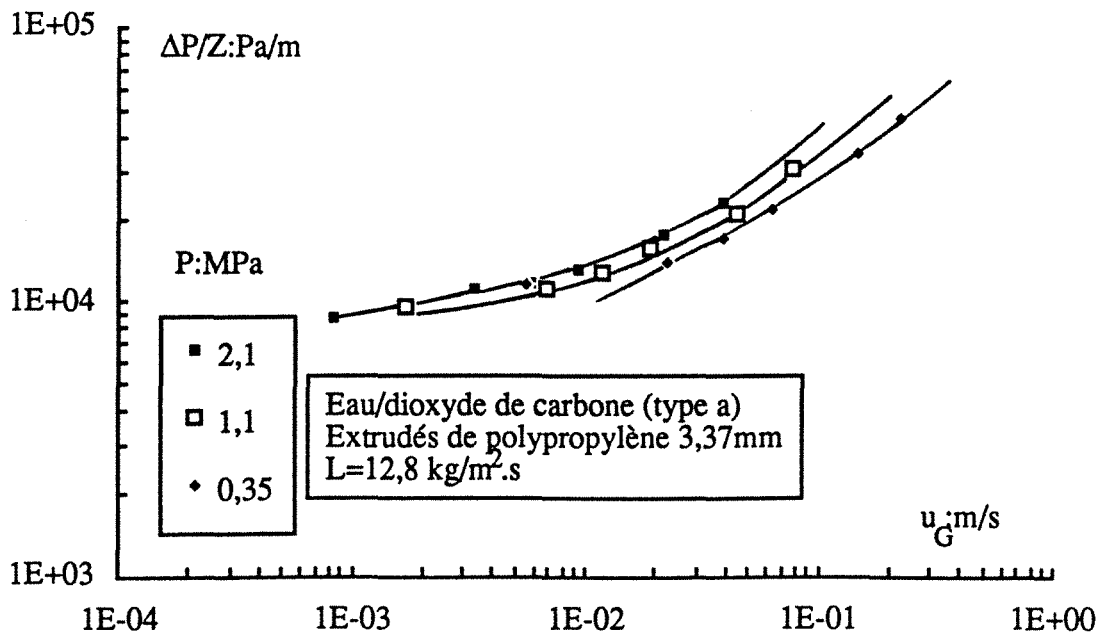


Figure III.8B Influence de la masse volumique du gaz *via* la pression opératoire sur la perte de pression biphasique. Evolution typique dans l'échelle des vitesses superficielles de gaz à débit massique constant de liquide. Cas d'un système aqueux coalescent non-visqueux en écoulement à co-courant vers le haut.



montrent des résultats obtenus en système aqueux coalescent, type a (eau/argon-azote-hélium/5,1 MPa/L=13,2 kg/m².s/d_p=1,4 mm) et organique moyennement moussant, type f (PC/azote-hélium/1,1 MPa/L=13,2 kg/m².s/d_p=2 mm) en co-courant descendant et en système aqueux du type a en co-courant ascendant (eau/CO₂-argon-azote-hélium/L=12,8 kg/m².s/d_v=3,37 mm). La ligne en trait plein au-dessus des points correspondant à l'hélium représenterait la perte de pression hypothétique dans un RCLFA ou un RCLNA fonctionnant sous atmosphère d'hydrogène (pur). Normalement, comme l'hydrogène est moins dense (à pression donnée) que n'importe quel autre gaz, la perte de pression occasionnée par son écoulement à mêmes débits massiques de gaz et de liquide est la plus importante. Plus bas, nous proposerons une méthode d'estimation de la perte de pression dans le cas de l'hydrogène (par exemple) sous pression, en utilisant sous certaines conditions des **SIMULATEURS INERTIELS** moins dangereux et à des pressions plus basses.

III.4.3 Évolution de la perte de pression en fonction du débit de quantité de mouvement du gaz

Lockhart et Martinelli (1949) ont introduit dans le cas des écoulements biphasiques en conduite vide horizontale, un nombre sans dimension égal à la racine carrée du rapport des pertes de pression monophasique de chacun des fluides en écoulement dans la même géométrie à la même vitesse superficielle:

$$\chi_G = \sqrt{\left(\frac{\Delta P_G}{\Delta P_L}\right)} \quad \text{EQ.III.1}$$

Ce même nombre adimensionnel a été utilisé avec succès par d'autres chercheurs qui ont étendu son utilisation ou des variantes de celui-ci à la corrélation de la perte de pression dans les RCLFA (basse pression), Charpentier et coll. (1969), Morsi et coll. (1980, 1982), Sai et Varma (1987). Selon Lockhart et Martinelli (1949), quand le gaz et le liquide sont en écoulement turbulent, χ_G se corrèle de la façon suivante avec les variables opératoires:

$$\chi_G = \frac{G}{L} \left(\frac{\rho_L}{\rho_G}\right)^{0,555} \left(\frac{\mu_G}{\mu_L}\right)^{0,111} \quad \text{EQ.III.2}$$

Ellman et coll. (1988) et Ellman (1988) ont démontré que l'omission de la correction visqueuse dans la relation III.2 n'est pas dramatique étant donné son exposant relativement faible. Ils proposent l'approximation suivante:

$$\chi_G \approx X_G = \frac{G}{L} \sqrt{\left(\frac{\rho_L}{\rho_G}\right)} \quad \text{EQ.III.3}$$

Le rapport adimensionnel X_G (équivalent à l'inverse du facteur d'écoulement communément employé dans le dimensionnement des colonnes à plateaux ou à garnissage à contre-courant) est un paramètre hydrodynamique fondamental pour la caractérisation des RCLFA et RCLNA. Il représente (X_G) en fait la racine carrée du rapport des débits de

Figure III.9A Influence de la masse volumique du gaz *via* sa masse molaire sur la perte de pression biphasique. Evolution typique dans l'échelle des débits massiques de gaz à débit massique constant de liquide. Cas de systèmes aqueux coalescents non-visqueux en écoulement à co-courant vers le bas.

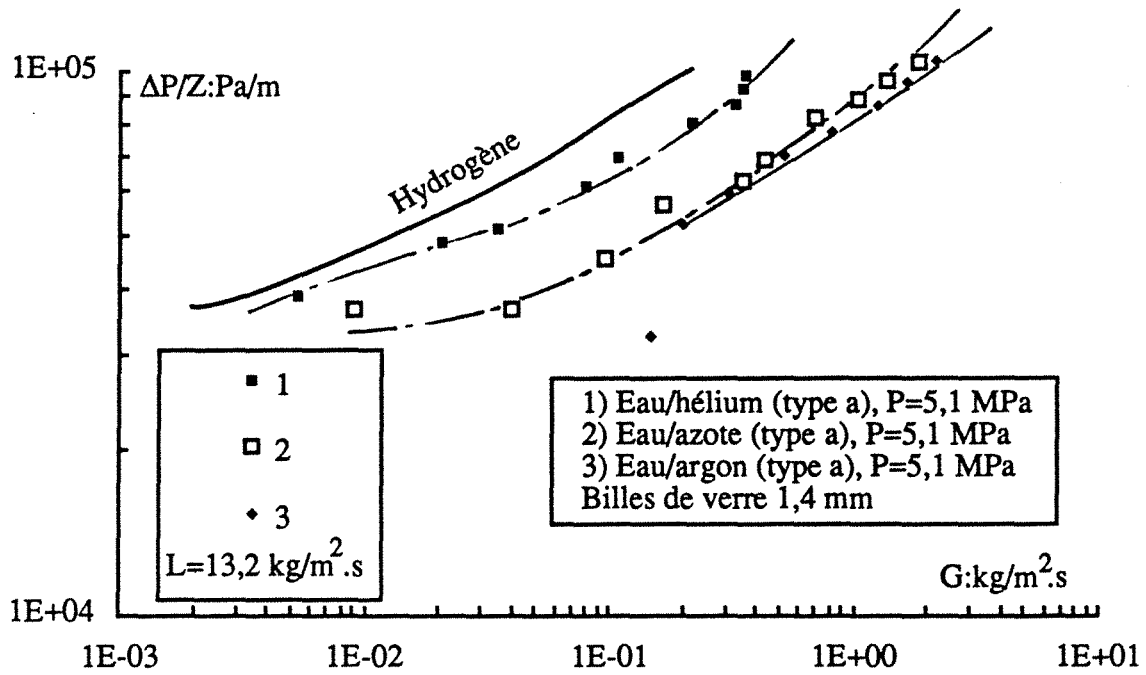


Figure III.9B Influence de la masse volumique du gaz *via* sa masse molaire sur la perte de pression biphasique. Evolution typique dans l'échelle des débits massiques de gaz à débit massique constant de liquide. Cas de systèmes organiques (peu) moussants en écoulement à co-courant vers le bas.

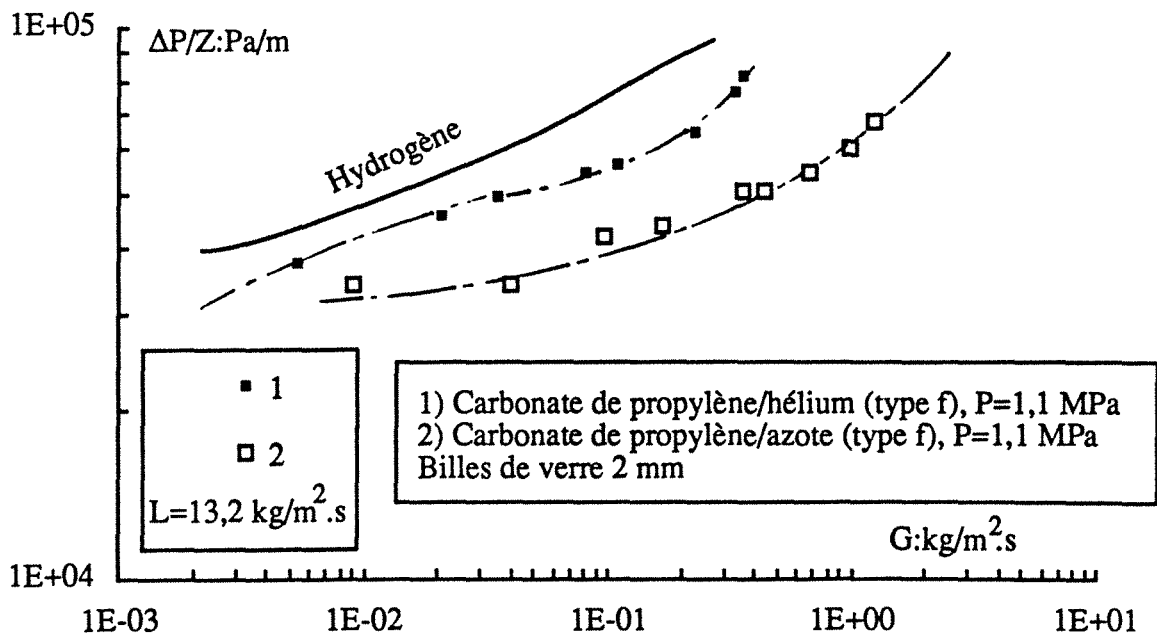


Figure III.9C Influence de la masse volumique du gaz *via* sa masse molaire sur la perte de pression biphasique. Evolution typique dans l'échelle des débits massiques de gaz à débit massique constant de liquide. Cas de systèmes aqueux coalescents non-visqueux en écoulement à co-courant vers le haut.

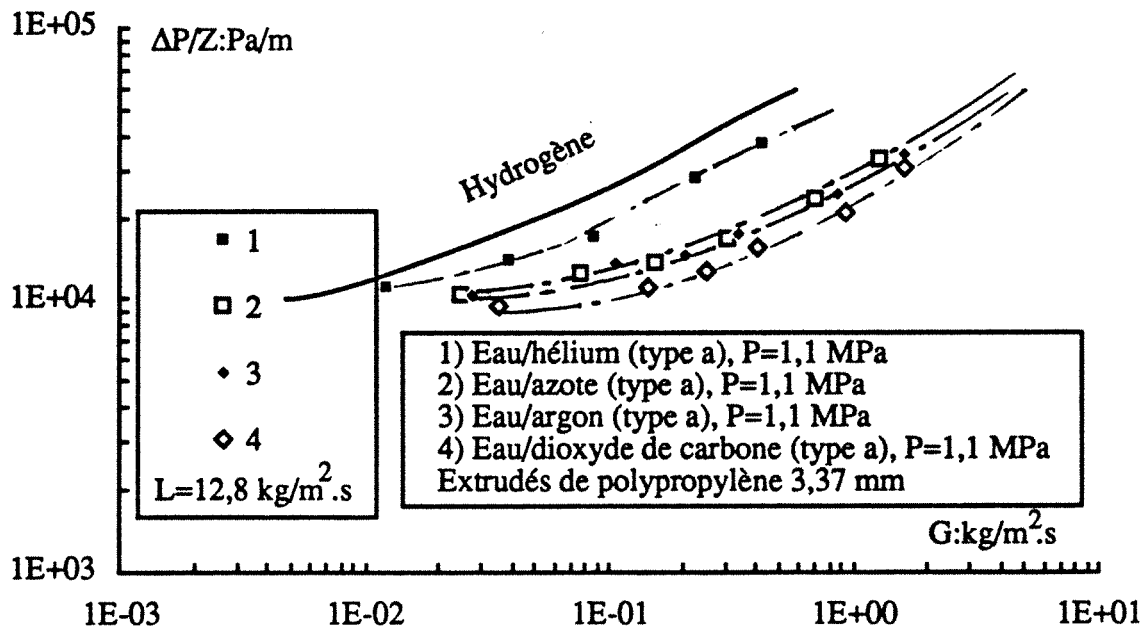
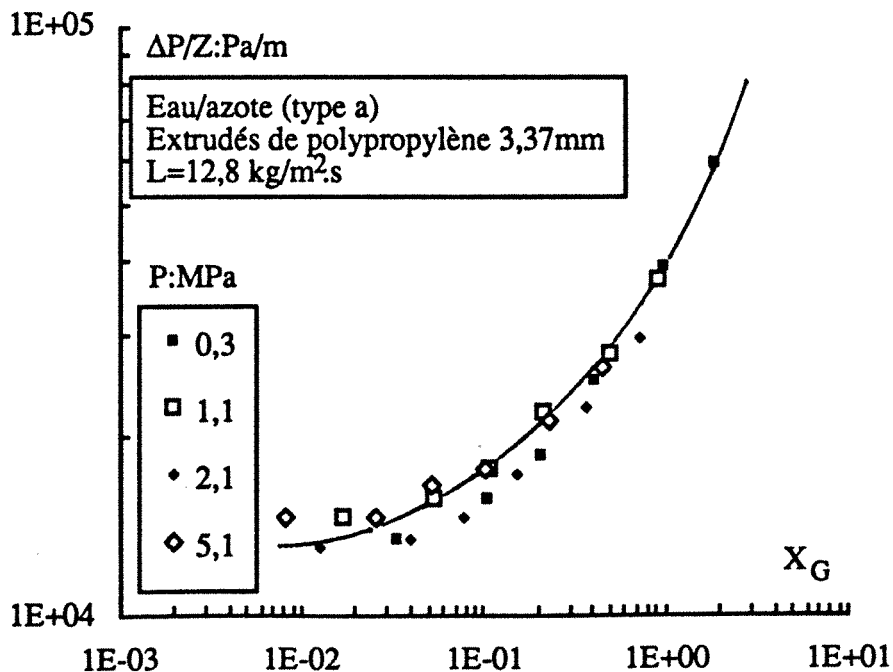


Figure III.10A Evolution de la perte de pression biphasique en fonction du critère adimensionnel modifié de Lockhart et Martinelli (1949) à différents niveaux de pression à débit massique de liquide donné. Cas d'un système aqueux coalescent non-visqueux en écoulement à co-courant vers le bas.



quantité de mouvement du gaz et du liquide ou une forme adimensionnelle de l'inertie de la phase gazeuse.

D'un strict point de vue de l'analyse dimensionnelle macroscopique des écoulements, les forces d'inertie des fluides peuvent être décrites par X_G , les forces de viscosité du gaz et du liquide par Re_G et Re_L , les forces de capillarité par We_L ou We_G et la gravité par un nombre de Galilée, Ga . L'analyse qui va suivre est restreinte aux systèmes coalescents aqueux ou organiques (type a ou e), visqueux aqueux ou organiques (type b ou g) et peu moussants aqueux ou organiques (type c ou f). Dans ces conditions, le critère X_G peut s'avérer puissant en extrapolation de conditions opératoires pour les RCLFA et les RCLNA. L'effet de la viscosité du gaz (via Re_G) comme nous le discuterons plus loin est plus mitigé et à notre avis secondaire (voir §III.5.1 et les corrélations de la littérature faisant appel à Re_G). Pour des colonnes courtes, la gravité (via Ga) n'est pas un facteur dominant devant les forces d'inertie et de cisaillement pariétal du liquide (via Re_L). Concernant les forces de capillarité (via We_L), la littérature témoigne d'une certaine disparité d'un auteur à un autre. Cependant, l'introduction du nombre de Weber dans les corrélations de perte de pression, améliore sensiblement la variance résiduelle et le coefficient de corrélation multiple.

L'inertie du gaz peut s'exprimer sous les trois formes équivalentes suivantes:

$$\rho_G u_G^2 = Gu_G = \frac{G^2}{\rho_G} \quad \text{EQ.III.4}$$

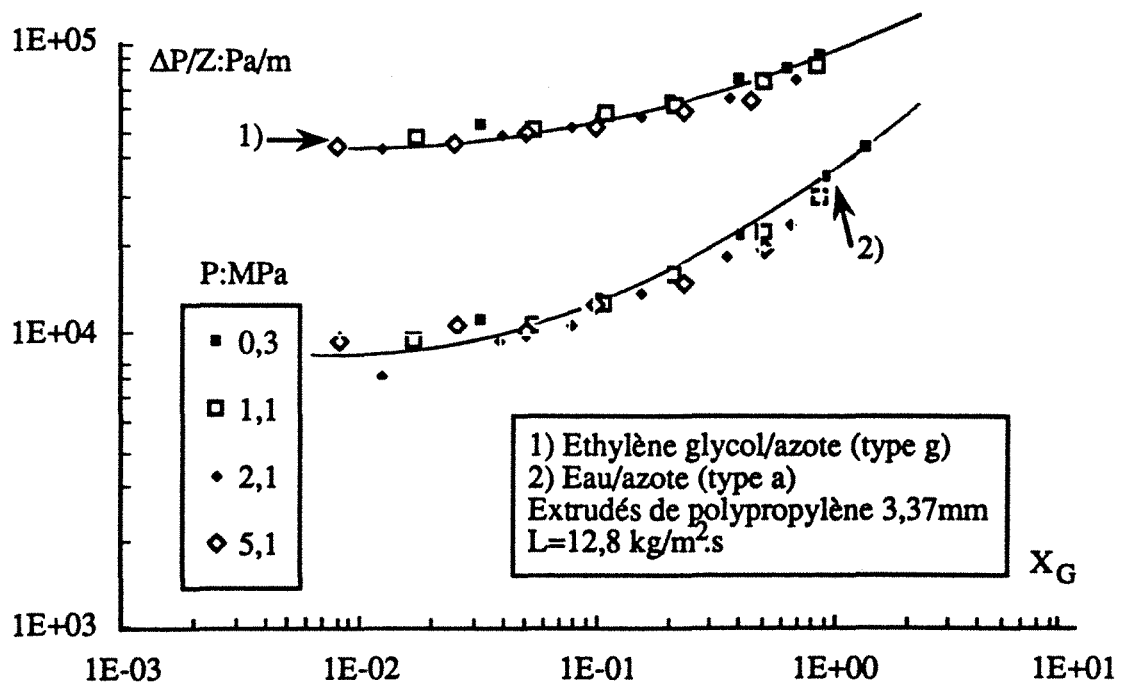
La figure III.10A montre l'évolution de la perte de pression gaz-liquide en fonction du débit de quantité de mouvement adimensionnel du gaz en co-courant descendant à différentes pressions pour le système: eau/azote/ $L=12,8\text{kg/m}^2.\text{s}/0,3-5,1\text{MPa}/d_v=3,37\text{ mm}$ (type a). Les figures III.10B à E regroupées en annexe III.3 reportent les résultats obtenus avec les autres systèmes: eau+ 40% saccharose/azote/ $L=3,3-13,2\text{kg/m}^2.\text{s}/0,3-5,1\text{MPa}/d_p=2\text{ mm}$ (type b), éthanol/azote/ $L=6,6-13,2\text{kg/m}^2.\text{s}/0,3-5,1\text{MPa}/d_p=2\text{ mm}$ (type e), PC/azote/ $L=6,6-13,2\text{kg/m}^2.\text{s}/0,3-2,1\text{MPa}/d_p=2\text{ mm}$ (type f) et ETG/azote/ $L=12,8\text{kg/m}^2.\text{s}/0,3-2,1\text{MPa}/d_v=3,37\text{ mm}$ (type g). Des données en écoulement à co-courant ascendant sont montrées sur la figure III.11: eau/azote/ $L=12,8\text{kg/m}^2.\text{s}/0,3-5,1\text{MPa}/d_v=3,37\text{ mm}$ (type a) et ETG/azote/ $L=12,8\text{kg/m}^2.\text{s}/0,3-5,1\text{MPa}/d_v=3,37\text{ mm}$ (type g). Dans tous les cas, la perte de pression augmente quand le débit de quantité de mouvement du gaz augmente:

- * à vitesse superficielle de gaz constante, la perte de pression croît quand la masse volumique du gaz croît,
- * à débit liquide et masse volumique du gaz constants, la perte de pression varie dans le même sens que u_G ,
- * quelle que soit la pression, quand L et G sont maintenus constants, la perte de pression décroît quand u_G décroît,
- * pour L et G constants, la perte de pression diminue quand la masse volumique du gaz augmente,

* pour un même liquide quand X_G est constant, la perte de pression augmente avec le débit liquide. Ce qui signifie, à notre avis, que les inerties du gaz et du liquide sont pondérées différemment dans le processus global de dissipation de l'énergie mécanique. Pour accroître d'un facteur 3 la perte de pression, il faut un facteur 10^5 sur le débit de quantité de mouvement du gaz, alors qu'un facteur 4 seulement sur l'inertie du liquide suffit pour doubler la perte de pression (voir figure III.10D cas de PC/azote).

Au-delà de $X_G=0,1$, pour un système gaz-liquide-solide donné et un débit liquide constant, la perte de pression biphasique est corrélée univoquement à X_G . En deçà de $X_G=0,1$ (aux faibles vitesses de gaz), les forces de capillarité, de gravité et de viscosité dominent. Au-delà, quand le liquide ne développe pas un effet inhibiteur de coalescence important, on peut prévoir la chute de pression à n'importe quelle pression rien qu'à partir d'expériences réalisées à pression atmosphérique. Connaissant la pression P et le débit massique G , on calcule le rapport $\left[\frac{G}{\sqrt{\rho_G}} \right]_P$ et pourvu qu'il soit plus grand que $\frac{L}{10\sqrt{\rho_L}}$, on détermine le débit massique de gaz qui conduirait à la même perte de pression à pression atmosphérique ou *vice versa*.

Figure III.11 Evolution de la perte de pression biphasique en fonction du critère adimensionnel modifié de Lockhart et Martinelli (1949) à différents niveaux de pression à débit massique de liquide donné. Cas d'un système aqueux coalescent non-visqueux et d'un système organique visqueux en écoulement à co-courant vers le haut.



Ces résultats montrent la possibilité de simuler hydrodynamiquement le comportement d'un réacteur d'hydrorafinage à haute pression par des leures comme de l'azote ou n'importe quel autre gaz plus dense à des pressions beaucoup plus faibles. Si on veut estimer la perte de pression dans un RCLFA ou un RCLNA opérant sous 21 MPa d'hydrogène, des mesures avec de l'azote à $21 \frac{m(H_2)}{m(N_2)} \frac{z_{N_2}}{z_{H_2}} \approx 1,3$ MPa suffisent pour prévoir la puissance dépensée pour une même vitesse superficielle des gaz. De l'argon à 1,6 MPa et s'écoulant à la même vitesse, produit un effet inertiel équivalent à 40 MPa d'hydrogène à température ambiante.

III.4.4 Effet de la viscosité du gaz sur la perte de pression

Les variations de la viscosité dynamique des gaz avec la pression sont faibles comparativement à l'effet de la température: la viscosité de He, N₂ et Ar augmente de moins de 50% quand la pression augmente de 0,1 à 8,1 MPa à température ambiante (autour de $1,8 \cdot 10^{-5}$ Pa.s), alors que celle de l'hydrogène (subcritique) jusqu'à 50 MPa est deux fois plus petite (autour de $0,9 \cdot 10^{-5}$ Pa.s). A l'heure actuelle, il est difficile de prouver expérimentalement, si oui ou non la viscosité du gaz à un quelconque effet sur la perte de pression gaz-liquide dans les RCLFA et les RCLNA. En ce qui nous concerne, nous n'observons aucun effet de viscosité du gaz. Les figures III.12 et III.13 montrent que si de l'hélium à 2,1 MPa est utilisé à la place de l'azote à 0,3 MPa, toutes choses égales par ailleurs, la perte de pression est identique à G et L donnés aussi bien pour un écoulement vers le haut que pour un écoulement vers le bas et des liquides coalescents ou peu moussants (eau/azote-hélium, PC/azote, hélium). A 523 K (250 °C) et jusqu'à 81,1 MPa, la viscosité de l'hydrogène tourne autour de $1,4 \cdot 10^{-5}$ Pa.s, qui représente la viscosité typique de l'azote à température ambiante jusqu'à 10 MPa (voir tables de L'Air Liquide 1976, P907:hydrogène, P1043:azote). Comme l'effet visqueux de l'azote est secondaire en régimes inertiels dans le domaine exploré dans ce travail, il devrait en être de même pour de l'hydrogène à haute température et pression élevée toujours dans le même régime. Ce qui peut confirmer l'idée attrayante du **SIMULATEUR INERTIEL** indiquée plus haut. Les résultats des figures III.12 et III.13 ne devraient pas surprendre en considérant que dans nos conditions de travail, le garnissage étant totalement mouillé, l'interface gaz-liquide reste la seule interface possible offerte au transfert de quantité de mouvement du gaz par cisaillement (et ceci est encore plus vrai pour le fonctionnement en RCLNA). En écoulement vers le bas, le modèle de Ng (1986) prévoit un débit minimum de mouillage du garnissage de l'ordre de $5 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ à pression atmosphérique, les débits utilisés ici sont tous supérieurs à cette valeur. A haute pression, le débit minimum de mouillage est plus faible car la saturation du liquide croît avec la pression à G et L constants (voir Chapitre IV). Néanmoins, la notion de simulateur inertiel ne sera totalement acceptable que lorsque l'on aura effectué des mesures hydrodynamiques à différentes températures avec des gaz choisis de manière à maintenir la masse volumique constante en variant leurs viscosités.

Figure III.12 Variation, à masse volumique constante de gaz, de la perte de pression biphasique en écoulement à co-courant descendant et ascendant en fonction du débit massique d'azote et d'hélium. Cas d'un système aqueux coalescent de type a.

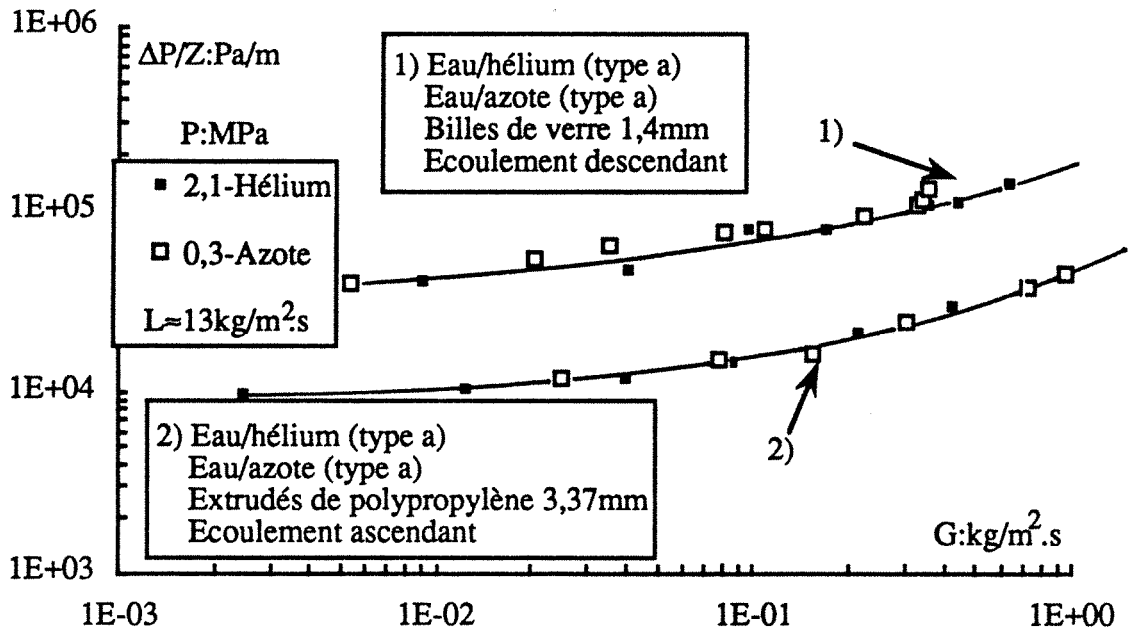
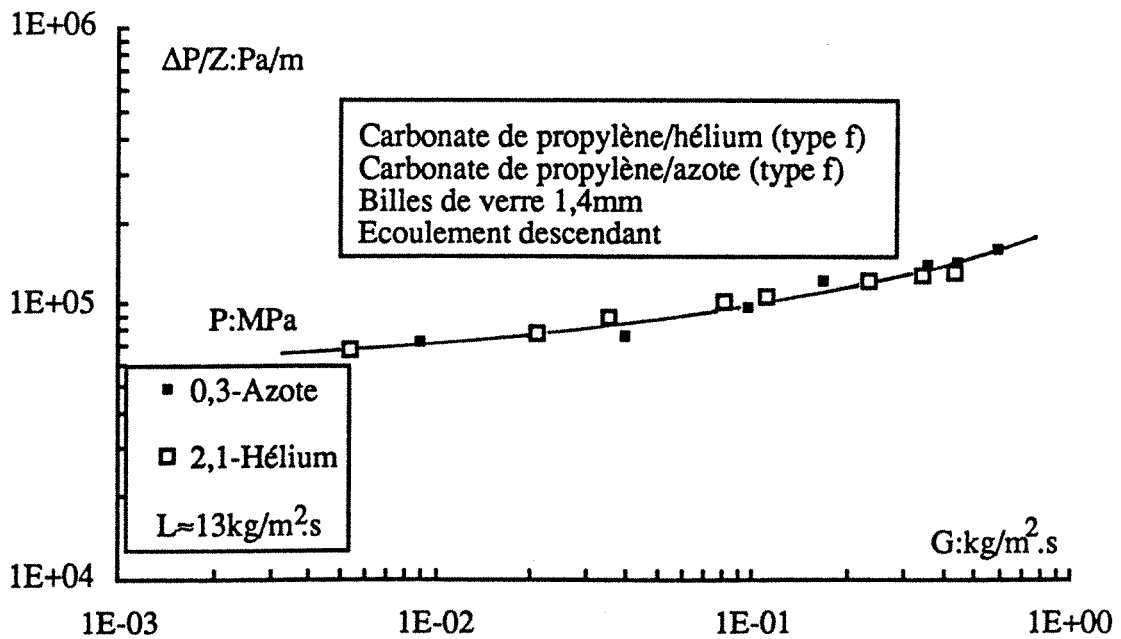


Figure III.13 Variation, à masse volumique constante de gaz, de la perte de pression biphasique en écoulement à co-courant descendant en fonction du débit massique d'azote et d'hélium. Cas d'un système organique peu moussant de type f.



III.4.5 Effet de la viscosité du liquide sur la perte de pression

A débits massiques de gaz et de liquide ou à X_G constants, la perte de pression gaz-liquide est une fonction croissante de la viscosité du liquide indépendamment du sens de l'écoulement biphasique et à n'importe quel niveau de pression. La figure III.14A (RCLFA), montre clairement cette gradation, des systèmes eau/azote/ $d_p=2\text{mm}$ (type a), PC/azote/ $d_p=2\text{mm}$ (type f), eau+40% saccharose/azote/ $d_p=2\text{mm}$ (type b) et ETG/azote/ $d_p=2\text{mm}$ (type g) sur la colonne de 1,0 m de haut. Il en est de même pour les systèmes: eau+ 1500mol/m³ DEA/azote+CO₂ traces/2,1 MPa/ $d_v=3,37\text{mm}$ (type c) et eau+40%ETG+ 1500mol/m³ DEA/azote+CO₂ traces/2,1 MPa/ $d_v=3,37\text{mm}$ (type d) sur la colonne de 39,5 cm de haut (voir figure III.14B en annexe III.4). La figure III.15 (RCLNA) montre le même type de comportement sur la colonne de 39,5 cm de haut avec les systèmes: éthylène-glycol (ETG)/azote/5,1 MPa/ $d_v=3,37\text{mm}$ (type g) et eau/azote/5,1 MPa/ $d_v=3,37\text{mm}$ (type a). Ces résultats confirment bien que les forces de cisaillement à l'interface liquide-solide et gaz-liquide côté liquide ne doivent pas être sous-estimées face aux forces d'inertie. Yang (1989) et Yang et coll. (1990) rapportent des observations similaires aux nôtres à partir d'une étude à pression atmosphérique des RCLNA. Morsi (1989), Morsi et coll. (1982), Sai et Varma (1987) et Clements et Schmidt (1980) signalent eux-aussi la même dépendance dans le cas des RCLFA.

III.4.6 Influence du phénomène de moussage sur la perte de pression

A notre connaissance, aucune publication (mises à part Larachi et coll. 1990, 1991a, b, Wild et coll. 1991) ne fait référence à des études hydrodynamiques sur le phénomène de moussage dans les lits fixes à haute pression. Déjà à pression atmosphérique, la perte de pression est beaucoup plus élevée avec les systèmes inhibiteurs de coalescence (moussants) qu'avec les systèmes coalescents (Midoux et coll. 1976 pour les RCLFA, Yang et coll. 1990 pour les RCLNA). Le phénomène persiste aussi à haute pression comme le montrent les résultats de la figure III.16A (en RCLFA), obtenus sur les systèmes eau/azote/5,1-1,1 MPa/ $L=13,2\text{ kg/m}^2\cdot\text{s}$ / $d_p=2\text{mm}$ (type a) et eau+1%éthanol/azote/5,1-1,1 MPa/ $L=13,2\text{ kg/m}^2\cdot\text{s}$ / $d_p=2\text{mm}$ (type c). La figure III.16B consignée en annexe III.5 montre les mêmes tendances pour un plus faible débit massique de liquide ($L=7\text{ kg/m}^2\cdot\text{s}$). Le phénomène de moussage et la coalescence des bulles est très complexe et ne peut être quantifié par la seule tension superficielle du liquide. L'abaissement de cette tension superficielle, de l'eau pure à l'eau + 1% éthanol (qui joue le rôle d'une impureté) n'excède pas 7% à température ambiante alors que la perte de pression peut augmenter d'un facteur 5 pour P, L et G donnés. Il semblerait que ces phénomènes soient liés à des gradients de tension superficielle entre l'interface et le sein du liquide dûs aux traces d'impuretés (généralement organiques). Nous avons observé expérimentalement que la vitesse de gaz correspondant à l'apparition du régime moussant pulsé (voir chapitre II) diminuait quand la pression augmentait et que l'amplitude en pression

Figure III.14A Influence de la viscosité du liquide sur la perte de pression biphasique *versus* le critère modifié de Lockhart et Martinelli (1949) pour un débit liquide donné, lors d'un écoulement à co-courant descendant.

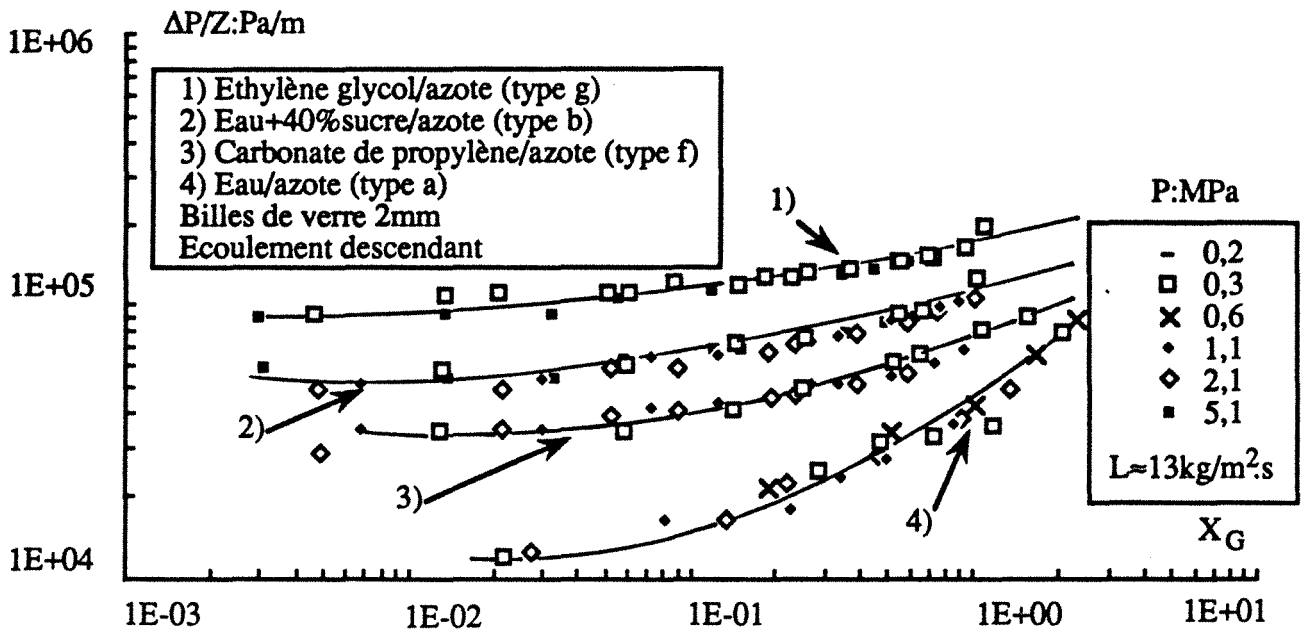
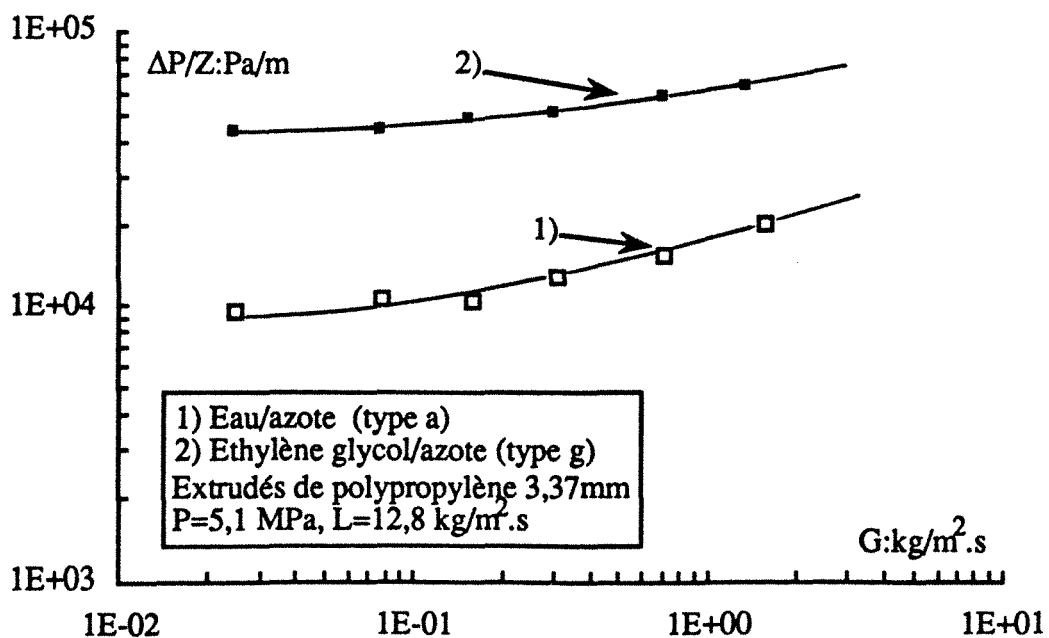


Figure III.15 Influence de la viscosité du liquide sur la perte de pression biphasique *versus* le débit massique superficiel de gaz pour un débit liquide donné, lors d'un écoulement à co-courant ascendant.



des pulsations périodiques dans ce régime devenait de plus en plus importante à haute pression et pouvait atteindre plusieurs bars.

III.4.7 Effet des taille, forme et nature des particules sur la perte de pression

La perte de pression augmente quand la taille des particules diminue comme l'illustre la figure III.17A dans le cas du système du type d (eau+1500mol/m³ DEA/azote+CO₂ traces/L=1,39 kg/m².s/1,1 MPa) en écoulement descendant à travers la colonne de 39,5 cm de haut à travers des billes de verre de:0,85-1,16-1,98-3,02 mm. La figure III.17B en annexe III.6 illustre pour le même système, l'effet de la taille de particules non-sphériques sur la perte de pression avec des cylindres de charbon actif:d_v=1,39 mm et des extrudés de polypropylène hydrophilisés:d_v=3,37 mm. Le même effet est observé quand des liquides organiques sont utilisés: cas des systèmes du type f, PC/hélium/L=13,2 kg/m².s/1,1 MPa/billes de verre:2 et 1,4 mm et PC/azote/L=13,2kg/m².s/2,1 MPa/billes de verre:2 et 1,4 mm en écoulement à courant vers le bas sur la colonne de 1,0 m de haut (voir figure III.17C en annexe III.6). Alors que Sai et Varma (1987), Morsi et coll. (1981, 1984) rapportent le même effet, Purwasasmita (1985) n'observe aucune influence de la taille des particules en comparant les données obtenues sur un lit de billes de verre de 3 mm et un lit de catalyseurs cylindriques d'alumine de 1,4x5 mm. La saturation liquide augmente avec l'abaissement de la taille du garnissage (voir chapitre IV) -la porosité changeant pratiquement très peu dans les cas typiques du RCLFA et RCLNA: 38%-34%-, l'aire de couche augmente et les passages dans les pores (qui rétrécissent) deviennent de plus en plus tortueux et par conséquent les forces d'inertie et de frottement côté liquide s'intensifient.

III.4.8 Effet de la mouillabilité du garnissage sur la perte de pression

Nous avons voulu étudier l'effet de l'état de surface d'un garnissage plastique sur l'hydrodynamique (perte de pression et saturation liquide totale, voir chapitre suivant) du réacteur fonctionnant en mode RCLNA et en RCLFA. Des extrudés (en l'état) non-poreux de polypropylène PE707T de *Multibase* chargés de talc (taux de charge 70%) sont introduits dans la colonne d'abord en l'état (hydrophobe) puis une nouvelle fois après avoir subi un traitement chimique en surface. Le traitement est réalisé au moyen d'une solution sulfochromique (810 cm³ H₂SO₄ dans 1000 cm³ H₂O, K₂Cr₂O₇ à 170 g.l⁻¹) pour rendre les particules mouillables. Celles-ci sont ensuite étuvées à 70°C pendant 15 minutes afin de permettre la formation d'une pellicule hydrophile de près d'un dixième de millimètre d'épaisseur (Linek et coll. 1974). Le traitement chimique permet d'augmenter la tension superficielle critique de mouillage du polypropylène de 0,020 N.m⁻¹ à 0,071 N.m⁻¹ (Linek et coll. 1977, 1984).

L'influence du caractère mouillant du garnissage est montré sur la figure III.18 pour le système du type a, eau/azote/L=12,8 kg/m².s/1,1 MPa/d_v=3,37mm en écoulement vers le

Figure III.16A Répercussions du phénomène d'inhibition de coalescence sur la perte de pression biphasique en écoulement à co-courant descendant sous pression. Cas d'un système aqueux coalescent rendu inhibiteur de coalescence par addition de traces d'éthanol.

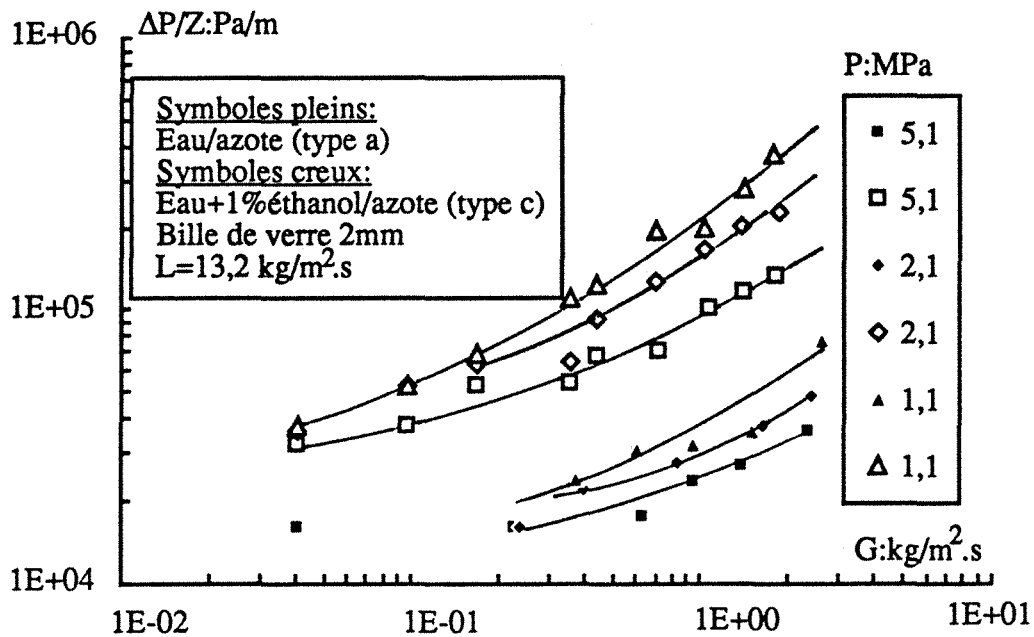
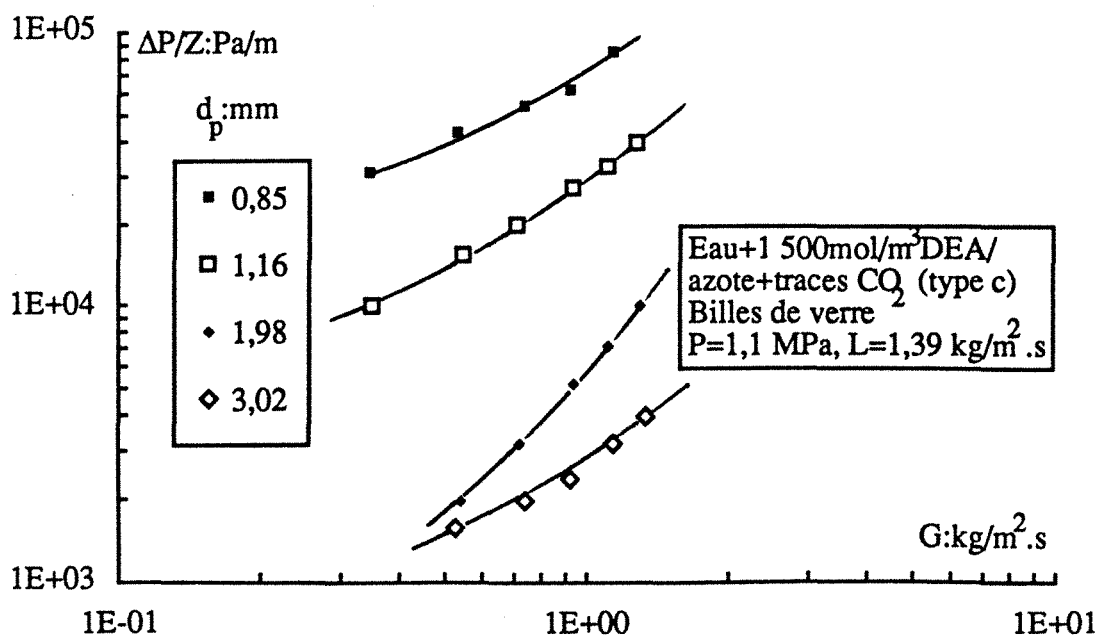


Figure III.17A Influence du diamètre des garnissages sphériques sur la perte de pression biphasique dans le cas d'un système aqueux (légèrement) moussant en écoulement à co-courant vers le bas.



bas et vers le haut et des extrudés de polypropylène utilisés d'abord en l'état (hydrophobes) puis traités chimiquement par une solution sulfochromique pour les rendre mouillables. Il n'y a pas d'influence apparente du phénomène de mouillage du solide sur la perte de pression biphasique. Nous avons vérifié que les particules en l'état introduites initialement étaient bien hydrophobes. En réalité les particules deviennent progressivement mouillables à cause de l'encrassement par des impuretés présentes dans l'installation (rouille par exemple). En effet, après plusieurs jours de fonctionnement, nous avons vidé la colonne et retesté la mouillabilité du garnissage. Celui-ci a changé d'apparence et s'était recouvert d'un fin film d'impuretés qui a augmenté sa propension au mouillage. Linek et coll. (1974) ont montré que les performances du transfert de matière gaz-liquide (aire interfaciale et coefficient volumétrique de transfert de matière côté liquide) dans les colonnes avec un garnissage plastique de polyéthylène ou de polypropylène hydrophiles étaient nettement supérieures à celles des mêmes garnissages non-traités. A la lumière de nos résultats, pour des applications industrielles, nous pensons qu'il n'est pas nécessaire de traiter les particules pour augmenter leur tension de mouillage critique. L'encrassement par les fluides les rendra très vite hydrophiles (mouillables).

III.4.9 Effet du sens de l'écoulement sur la perte de pression

L'influence du sens de l'écoulement gaz-liquide sur **LA PERTE DE PRESSION PAR FROTTEMENT** en fonction du débit massique de gaz est montrée sur la figure III.19A dans le cas d'un système du type a: eau/azote/ $L=12,8 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ /5,1 MPa/ $d_v=3,37 \text{ mm}$ et d'un système du type g: ETG/azote/ $L=12,8 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ /2,1 MPa/ $d_v=3,37 \text{ mm}$. Les figures III.19B à D regroupées en annexe III.7 effectuent la même comparaison à d'autres pressions. La perte de pression est plus élevée en écoulement vers le bas qu'en écoulement vers le haut. Ce résultat peut paraître surprenant étant donné la forte saturation liquide qui devrait conférer au réacteur une différence de pression hydrostatique supplémentaire dans le cas de l'écoulement ascendant. Specchia et coll. 1974 en effectuant une comparaison de leurs résultats en écoulement ascendant avec les résultats de Gianetto et coll. 1973 en écoulement vers le bas trouvent dans le second cas des pertes de pression inférieures qu'ils ont expliqué par un effet probable de la gravitation et de l'importante saturation liquide. Ces auteurs n'ont cependant pas précisé s'ils ont mesuré des pertes de pression totale ou par frottement. Les résultats demandent à être confirmés.

III.4.10 Effet du phénomène d'hystérèse sur la perte de pression

Beaucoup de chercheurs se sont intéressés, depuis la fin des années 1970, au phénomène d'hystérèse dans les RCLFA. Kan et Greenfield (1978) ont observé que la perte de pression gaz-liquide suivait des trajectoires différentes $\Delta P/Z$ versus G fonction du débit maximum de gaz atteint pendant les procédures de drainage et d'imbibition du réacteur à débit

Figure III.18 Indépendance de la perte de pression biphasique par rapport au garnissage traité ou non traité. Cas d'un écoulement à co-courant descendant et ascendant.

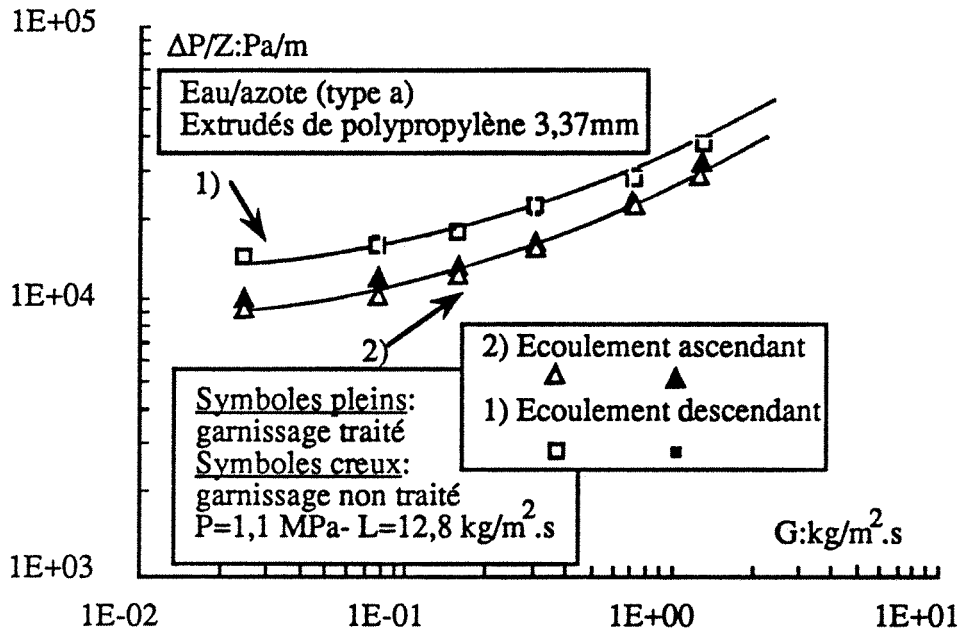
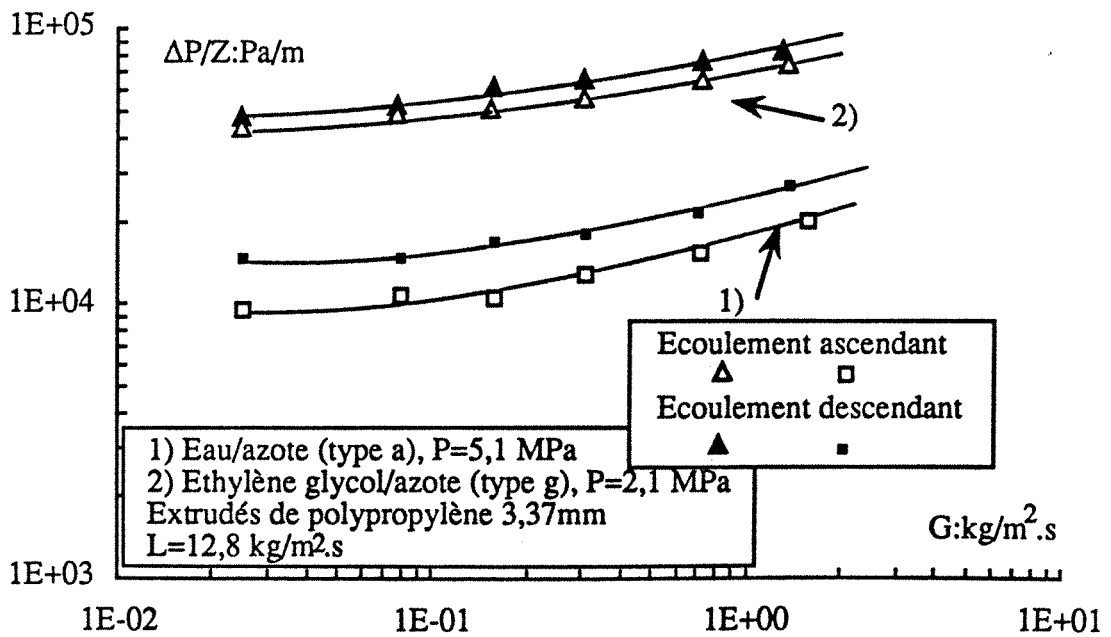


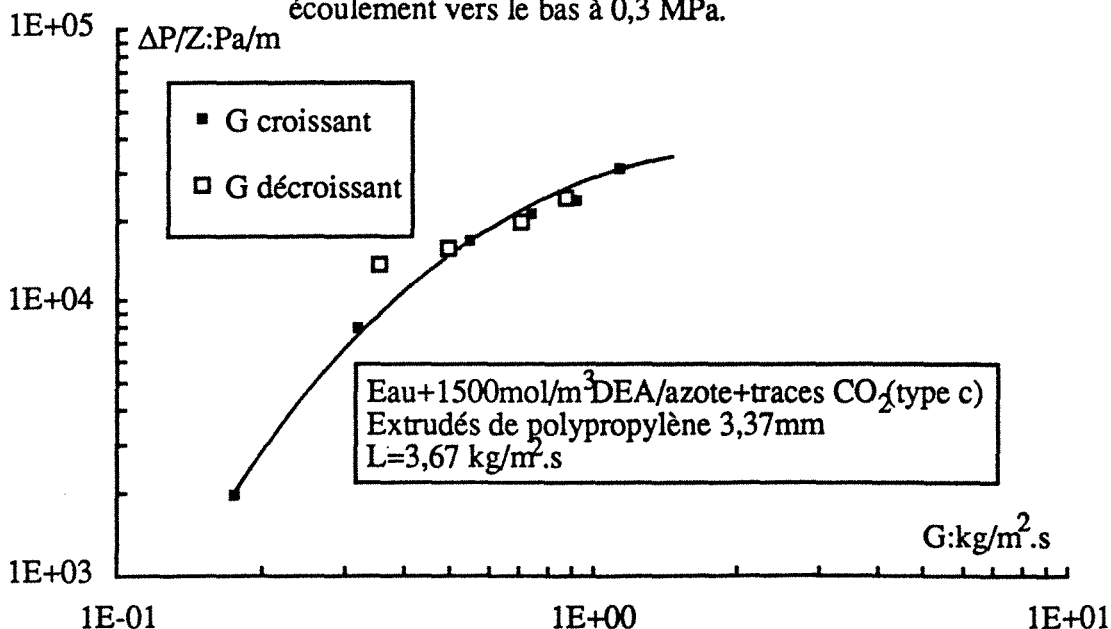
Figure III.19A Influence du sens de l'écoulement biphasique sur la perte de pression dans le cas d'un système aqueux coalescent de type a et d'un système visqueux de type g.



liquide constant. La perte de pression mesurée en drainage de lit est toujours supérieure à celle mesurée durant la décroissance du débit de gaz. Levec et coll. (1986, 1988) et Christensen et coll. (1986), ont observé aussi que la perte de pression était plus faible pendant la procédure d'imbibition du lit, à vitesse de gaz constante, par accroissement de la vitesse de liquide que pendant le drainage (abaissement de la vitesse du liquide). Selon eux, l'hystérèse affecte aussi la saturation liquide. Lazzaroni et coll. (1989, 1990) rapportent ces effets dans leurs études de la perte de pression, la saturation liquide et le taux de mouillage du garnissage en régime ruisselant. Wammes (1990) et Wammes et coll. (1991a) n'ont pas observé d'effet d'hystérèse sur la perte de pression et la saturation liquide dans le cas des systèmes eau/azote, eau+40%éthanol/azote et éthanol/azote jusqu'à 6 MPa en écoulement arrosé avec et sans débit de gaz. Dans le cas des solutions aqueuses d'amines, ils ont rapporté (Wammes 1990, Wammes et coll. 1991c) un effet d'hystérèse sur l'aire interfaciale gaz-liquide et la perte de pression biphasique qu'ils ont expliqué par le fait que l'introduction d'agent anti-mousse pouvait affecter la mouillabilité des billes de verre utilisées dans leur travail. Dans le cas des écoulements ascendants, Yang (1989) n'observe pas d'hystérèse sur la perte de pression à des vitesses de gaz au-delà de 2cm/s. En deçà de cette vitesse, il note que la perte de pression est légèrement inférieure lors la procédure de drainage qu'il explique par un effet probable de la rétention gazeuse statique. Ajoutons qu'une modélisation de ce phénomène a été tentée par Chu et Ng (1989).

La figure III.20 montre des résultats de perte de pression en écoulement à co-courant vers le bas obtenus avec le système eau+1500mol/m³ DEA/azote+CO₂ traces/0,3 MPa/d_v (polypropylène hydrophilisé)=3,37mm (type c) à un débit liquide L=3,67 kg/m².s. Nous ne constatons aucun effet d'hystérèse sur la perte de pression en relation avec la manière d'ajuster les débits de gaz.

Figure III.20 Absence de l'effet d'hystérèse sur la perte de pression biphasique dans le cas d'un système de type c en écoulement vers le bas à 0,3 MPa.



Ces résultats vont dans le même sens que ceux de Wammes (1990):

- 1) les particules de polypropylène faisant office de garnissage ont été traitées chimiquement pour les rendre hydrophiles,
- 2) aucun agent anti-mousse n'a été utilisé dans ce cas,

Ces facteurs favorisent un mouillage optimal des particules donc un phénomène d'hystérèse peu probable.

III.5 COMPARAISON AVEC LES TRAVAUX DE LA LITTÉRATURE

Le problème majeur de la représentation de la perte de pression par des corrélations adimensionnelles est la description de la géométrie du milieu poreux. Il est bien connu que les pertes de pression monophasiques de chacun des fluides sont très sensibles à la porosité du lit et à sa structure. Quatre types d'approche sont utilisées pour corrélérer les pertes de pression biphasique dans les RCLFA et les RCLNA (Ellman et coll. 1988, Yang et coll. 1990):

1) **LES CORRELATIONS DIMENSIONNELLES** entièrement empiriques dont l'utilisation est limitée au domaine sur lequel sont basées les variables opératoires (Wen et coll. 1963, Blok et coll. 1983, Rao et Drinkenburg 1983, Clements et Schmidt 1980, Barrios 1987, Hutton et Leung 1974).

2) **LES CORRELATIONS ENERGETIQUES ADIMENSIONNELLES** basées sur des bilans d'énergie ou de quantité de mouvement et utilisant le critère original de Lockhart et Martinelli, 1949 (EQ.III.1) ou ses variantes (Larkins et coll. 1961, Charpentier et coll. 1969, Sato et coll. 1973, Midoux et coll. 1976, Rao et coll. 1983a et Sai et Varma 1987). Notre équipe a proposé un certain nombre de corrélations basées sur une telle approche. La corrélation suivante obtenue par Tosun (1984) et Midoux et coll. (1976) pour le régime ruisselant (RCLFA) étant de ce type:

$$\sqrt{\frac{\Delta P_{GL}}{\Delta P_L}} = 1 + \chi_G + 1,424 \chi_G^{0,576} \quad \text{EQ.III.5}$$

Pour les écoulements à co-courant ascendant, Yang (1989) et Yang et coll. (1990) proposent la corrélation de type Larkins (Larkins et coll. 1961) suivante pour les systèmes coalescents:

$$\frac{\Delta P_{GL}}{\Delta P_L} = \left[1 + \chi_G^2 \right] 10 \left[\frac{0,082 (\sigma_L / \mu_L)^{0,61}}{0,099 (\sigma_L / \mu_L)^{0,61} + [\log(\chi_G)]^2} \right] \quad \text{EQ.III.6}$$

L'avantage offert par cette approche de corrélation réside dans la manière d'éviter les propriétés géométriques du milieu poreux dans la perte de pression monophasique (de liquide en l'occurrence). L'inconvénient est que jusqu'à présent, il n'existe aucune corrélation précise de la perte de pression monophasique. Bien que dans tous les cas on puisse utiliser des relations du type Ergun (1952), il est nécessaire de déterminer expérimentalement au

préalable pour chaque lit, les paramètres de Blake-Kozeny-Carman (terme laminaire) et de Burke-Plummer (terme inertiel). Dans le cas contraire, le calcul *a priori* peut s'avérer imprécis. Par ailleurs, les premières corrélations du type énergétique ne prennent pas suffisamment en compte l'effet de la viscosité du liquide (Midoux et coll. 1983, Morsi et coll. 1980, Morsi 1982, Hasseni 1986). Dans la corrélation de Yang (EQ.III.6), les auteurs suggèrent l'estimation de la perte de pression monophasique par la corrélation suivante (voir Chapitre I):

$$f = \frac{63,2}{Re_\epsilon^{0,85}} + 1,07 \quad \text{EQ.III.7}$$

Nos résultats de perte de pression en co-courant ascendant sous pression sont comparés à la corrélation de Yang (1989) sur la figure III.21. Celle-ci sous-estime systématiquement (jusqu'à 60%) nos mesures avec une déviation standard remarquablement bonne mais un biais différent de l'unité. Néanmoins, la corrélation conditionne très bien les effets de la viscosité du liquide (eau et ETG) et de la masse volumique du gaz (dioxyde de carbone, argon, azote et hélium: 0,3 - 5,1 MPa). Dans une étude récente de la perte de pression dans les RCLNA atmosphériques, Gutsche (1990) a constaté un décalage semblable (jusqu'à 60% aussi) par rapport à ses mesures avec le système eau/air et des billes de verre de 1,4, 3,1 et 6 mm, l'effet de la taille des particules étant par contre bien pris en compte.

3) **LES CORRELATIONS ADIMENSIONNELLES** basées sur l'analyse dimensionnelle et ne nécessitant pas la connaissance des pertes de pression monophasiques *in situ*, mais seulement celle des variables opératoires. Cependant, comme l'ont montré Midoux et coll. (1983) et Ellman et coll. (1988), la plupart des corrélations de ce type utilisées hors de leur domaine de validité ne représentent pas correctement l'influence de la masse volumique du gaz (*via* la masse molaire) ou la viscosité du liquide quand elle est importante. C'est le cas par exemple des corrélations de Turpin et Huntington (1967), Larkins et coll. (1961) (données corrélées par Turpin et Huntington), Specchia et Baldi (1977), Hofmann (1977, 1978), Kan et Greenfield (1979) et Sai et Varma (1987) qui ont corrélé la perte de pression biphasique dans les RCLFA et RCLNA en termes d'un facteur de frottement basé sur l'inertie du gaz et exprimé en fonction du rapport **Z** des nombres de Reynolds du gaz et du liquide. Les relations III.8 et III.9 représentent les deux premières corrélations de ce type proposées par Turpin et Huntington (1967) pour les écoulement à co-courant descendant et ascendant respectivement:

$$\log(f_{LG}) = 3,457 - 1,37\log(Z) + 0,0048 [\log(Z)]^2 + 0,0414[\log(Z)]^3 \quad \text{EQ.III.8}$$

$$\log(f_{LG}) = 3,474 - 1,12\log(Z) - 0,1771 [\log(Z)]^2 + 0,0806[\log(Z)]^3 \quad \text{EQ.III.9}$$

où

Figure III.21 Diagramme de parité comparant les prédictions de la corrélation énergétique de perte de pression biphasique de Yang (1989) à nos résultats de perte de pression dans un RCLNA sous pression.

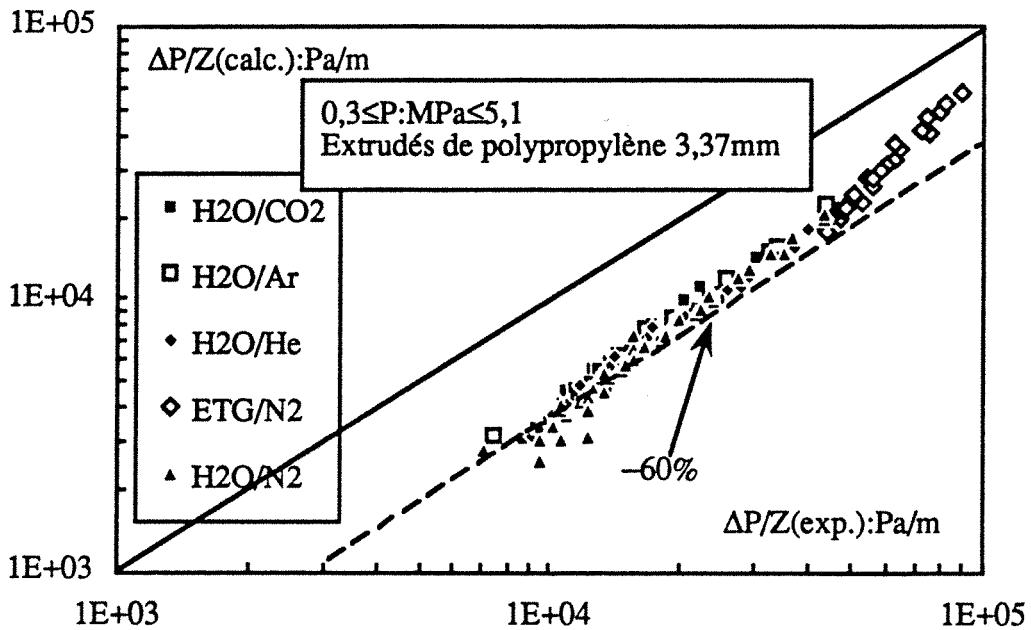
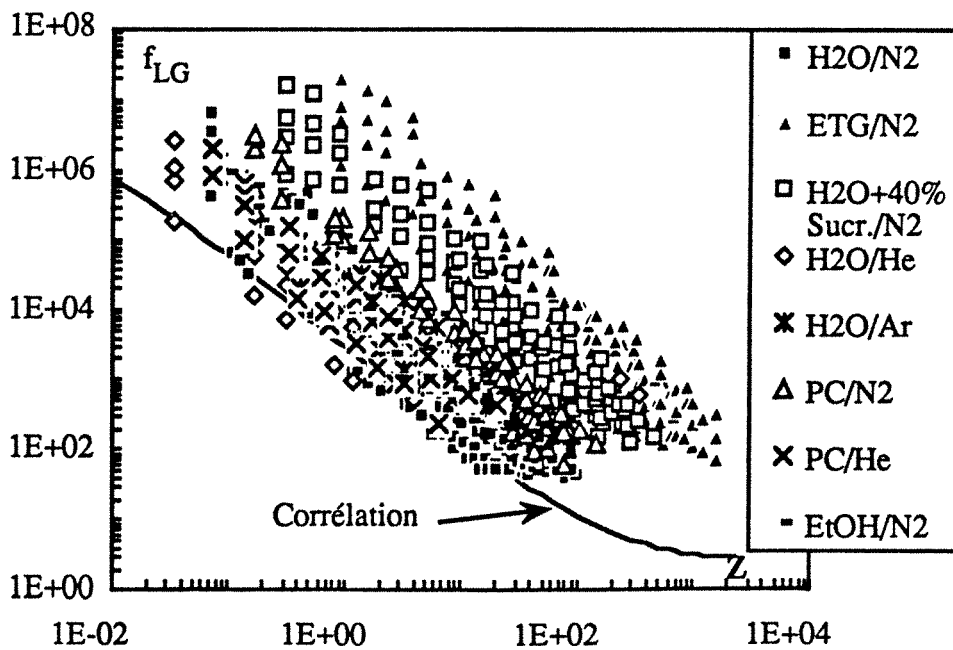


Figure III.22 Comparaison des prédictions de la corrélation adimensionnelle de perte de pression biphasique de Turpin et Huntington (1967) pour un écoulement vers le bas à nos résultats de perte de pression dans un RCLFA sous pression.



$$f_{LG} = \frac{\Delta P/Z_{GL} d_e \rho_G}{2G^2} \quad \text{et} \quad Z = \frac{Re_G^{1,167}}{Re_L^{0,767}} \quad \text{EQ.III.10}$$

d_e étant le diamètre hydraulique de Carman.

Les figures III.22 et III.23 comparent aux deux corrélations ci-dessus, nos résultats de perte de pression en co-courant descendant et ascendant obtenus à haute pression obtenus sur la colonne de 1,0 m et des billes de verre de 2 et 1,4 mm dans le premier cas et la colonne de 0,395 m de haut et les particules de polypropylène dans le second cas. L'utilisation de ces corrélations pour estimer des pertes de pression à haute pression peut conduire à des erreurs d'estimation pouvant aller jusqu'à un facteur 10^4 . Les raisons de ces divergences sont les suivantes: les auteurs des corrélations représentent l'effet de la vitesse du gaz par un nombre de Reynolds gaz alors qu'elles ont été établies à partir de mesures avec le système eau/air à température et pression ambiantes. Comme nous l'avons montré précédemment, décrire la perte de pression en faisant appel à la viscosité du gaz (*via* Re_G) est purement artefactuel et n'a pas été encore confirmé expérimentalement. Les figures précédentes montrent un étagement systématique en fonction de la masse volumique du gaz (pression et/ou masse molaire) et de la viscosité du liquide. Tosun (1984), en étudiant des systèmes gaz-liquide différents du système classique air/eau en co-courant vers le bas, note une forte variance de ses points expérimentaux par rapport à la corrélation III.8 en mettant en cause son incapacité à décrire des systèmes avec des liquides plus visqueux que l'eau et/ou des gaz différents de l'air. Shah (1979) déconseille l'emploi de cette corrélation pour l'évaluation de la perte de pression à haute pression. Bien que Specchia et Baldi (1977) aient modifié la fraction Z en y incluant les propriétés physiques du liquide par l'introduction du paramètre ψ du diagramme de Charpentier (Charpentier et Favier 1975), ces auteurs ont accordé beaucoup trop de poids à l'effet de la tension superficielle du liquide devant l'effet de sa viscosité sans tenir compte bien sûr de l'effet de la masse volumique du gaz. Cette corrélation, à l'instar des corrélations de Turpin et Huntington (1967), conduit à des sous-estimations drastiques de la perte de pression. Midoux et coll. (1983), sur la base des résultats à pression atmosphérique dont ils disposaient, et après avoir évalué le degré de confiance à accorder à ce type de corrélations ont proposé une fonction du facteur de frottement f_{LG} tel que défini par ses prédécesseurs lié au rapport Z^* modifié pour prendre en compte l'effet de la viscosité du liquide d'une part, l'effet de la masse volumique du gaz d'autre part et défini comme suit:

$$Z^* = \frac{Re_G^{1,167}}{Re_L^{0,767}} \left(1,95 + \frac{\mu_L}{\mu_w} \frac{\rho_w}{\rho_L} \right) \left(\frac{\rho_{air}}{\rho_G} \right)^{0,54} \quad \text{EQ.III.11}$$

Ils proposent la corrélation suivante:

$$\log(f_{LG}) = 2,4946 - 1,2689 \log(Z^*) + 0,0427 [\log(Z^*)]^2 - 0,093 [\log(Z^*)]^3 \quad \text{EQ.III.12}$$

Figure III.23 Comparaison des prédictions de la corrélation de Turpin et Huntington (1967) pour un écoulement vers le haut à nos résultats de perte de pression dans un RCLNA sous pression.

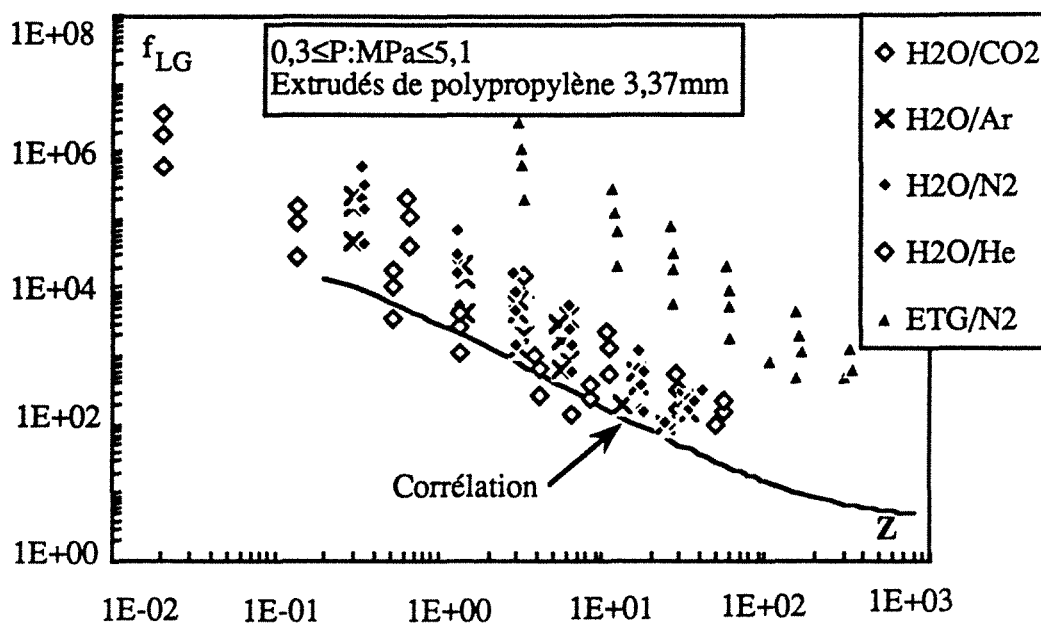
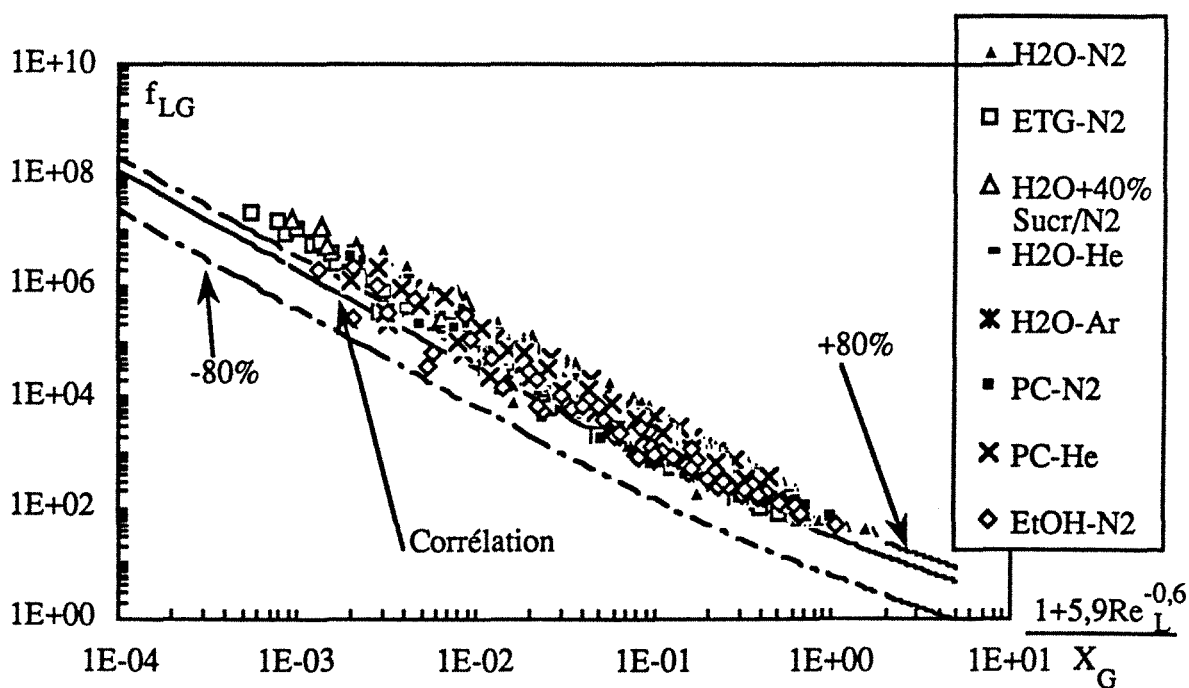


Figure III.24 Comparaison des prédictions de la corrélation adimensionnelle de Midoux et coll. (1983) pour un écoulement vers le bas à nos résultats de perte de pression dans un RCLFA sous pression.



La comparaison des résultats de perte de pression à cette corrélation montre une meilleure prise en compte de l'influence de la viscosité du liquide mais reste cependant inconsistante face à l'effet de la pression. En effet, ces auteurs ont considéré l'écart de la masse volumique du gaz à celle de l'air pris dans les mêmes conditions (de pression notamment) *via* la masse molaire seulement; pour de l'air à 10 MPa et 0,1 MPa, Z^* serait constant et les facteurs de frottement identiques aux deux niveaux de pression, ce qui est inexact.

Pour notre part, nous jugeons risqué et dangereux l'emploi de ces corrélations pour le dimensionnement des RCLFA et RCLNA à haute pression (et peut-être aussi à haute température). Les résultats des paragraphes III.4.3 et III.4.4 ont clairement montré le rôle assumé par l'inertie du gaz dans la dissipation de l'énergie mécanique, l'effet du cisaillement visqueux du gaz restant marginal et l'intervention du Reynolds gaz, inappropriée.

4) LES CORRELATIONS ADIMENSIONNELLES HYBRIDES, adoptées par Midoux et coll. (1983), Ellman (1988), Ellman et coll. (1988, 1990). Cette approche combine les deux types de corrélation précédents: un facteur de frottement est exprimé en fonction de groupes sans dimension qui prennent en compte les effets d'inertie des fluides *via* le nombre de Lockhart et Martinelli modifié X_G (EQ.III.2) -2^{ème} approche-; la viscosité et la tension superficielle du liquide sont prises en compte par les nombres de Reynolds et de Weber correspondants -3^{ème} approche-.

Midoux et coll. (1983) proposent la corrélation suivante valable en écoulement à courant vers le bas en régime de haute interaction:

$$f_{LG} = 7,60 \left[\frac{1 + \frac{5,9}{Re_L^{0,6}}}{X_G} \right]^{1,8} + 22,4 \left[\frac{1 + \frac{5,9}{Re_L^{0,6}}}{X_G} \right]^{1,03} \quad \text{EQ.III.13}$$

Les données obtenues sur la colonne de 1 m en écoulement vers le bas à travers les billes de verre de 1,4 et 2 mm, sont comparées à la corrélation sur la figure III.24. Malgré un léger biais, l'influence de la viscosité du liquide et de la masse volumique du gaz sont très bien pris en compte.

Ellman (1988), à partir d'une importante banque de données (5000 mesures), obtenues par tous les chercheurs de notre groupe durant ces vingt dernières années, a amélioré la corrélation précédente de Midoux et coll. (1983) en en proposant deux nouvelles en basse et haute interaction (voir tableau III.1) où des données à haute pression de Hasseni et coll. (1987a, b) sont adjointes. Le domaine sur lequel sont basées ses corrélations est montré dans le tableau III.3. A la différence de Midoux et coll. (1983) et Turpin et Huntington (1967), Ellman exprime le facteur de frottement en fonction du diamètre hydraulique de Krischer et Kast (1978) au lieu de celui de Carman.

Tableau III.3 Base de données utilisée par Ellman (1988)

Propriétés physiques:U.S.I.	
masse volumique liquide.....	$650 \leq \rho_L \leq 1146$
masse volumique gaz	$0,164 \leq \rho_G \leq 116,4$
viscosité liquide.....	$3,1 \cdot 10^{-4} \leq \mu_L \leq 6,6 \cdot 10^{-2}$
viscosité gaz.....	$1,75 \cdot 10^{-5} \leq \mu_G \leq 2,68 \cdot 10^{-5}$
tension superficielle.....	$0,019 \leq \sigma_L \leq 0,078$
Propriétés géométriques des particules et des lits	
diamètre équivalent.....	$0,00116 \leq d_p \leq 0,00306$
porosité du lit.....	$0,273 \leq \epsilon \leq 0,489$
forme des particules.....	sphères, cylindres
hauteur de lit.....	$0,49 \leq Z \leq 2$
diamètre de colonne.....	$0,023 \leq D \leq 0,3$
Conditions opératoires	
débit massique liquide.....	$0,5 \leq L \leq 105$
débit massique gaz.....	$0,0001 \leq G \leq 10$
pression totale.....	$1 \cdot 10^5 \leq P \leq 101 \cdot 10^5$

La figure III.25 compare nos données de perte de pression en écoulement vers le bas à la corrélation établie en régime de forte interaction par Ellman (1988). A l'heure actuelle, cette corrélation demeure la plus générale et la plus éprouvée statistiquement, mais elle n'est cependant pas définitive. Elle reste assez lourde et compliquée vu le nombre de paramètres ajustés qu'on y dénombre (près de 10). Sur la figure III.26, nous comparons les résultats obtenus en écoulement vers le haut sur la colonne de 39,5 cm de haut avec la même corrélation. Nous constatons une excellente prise en compte de l'influence de la masse volumique du gaz et de la viscosité du liquide avec, cependant, une sous-estimation systématique de la perte de pression. Yang et coll. (1990) ont remarqué aussi, que la corrélation d'Ellman en régime de haute interaction, sous-estimait leurs résultats de perte de pression en co-courant ascendant à la pression atmosphérique.

Une estimation de la fiabilité par la technique de Bolles et Fair (1979), nous permet de comparer certaines des corrélations aux résultats expérimentaux. Le tableau III.4 montre le biais, la déviation standard et le coefficient de confiance (à 95%) de la fonction objectif logarithmique pour les corrélations de Turpin et Huntington (1967), Charpentier et coll. (1969), Midoux et coll. (1976, 1983) et Ellman et coll. (1988), dans le cas de l'écoulement à co-courant vers le bas. La corrélation d'Ellman est celle qui convient le mieux à nos données sans être entièrement parfaite.

Figure III.25 Comparaison des prédictions de la corrélation adimensionnelle d'Ellman et coll. (1988) pour un écoulement vers le bas en haute interaction à nos résultats de perte de pression dans un RCLFA sous pression.

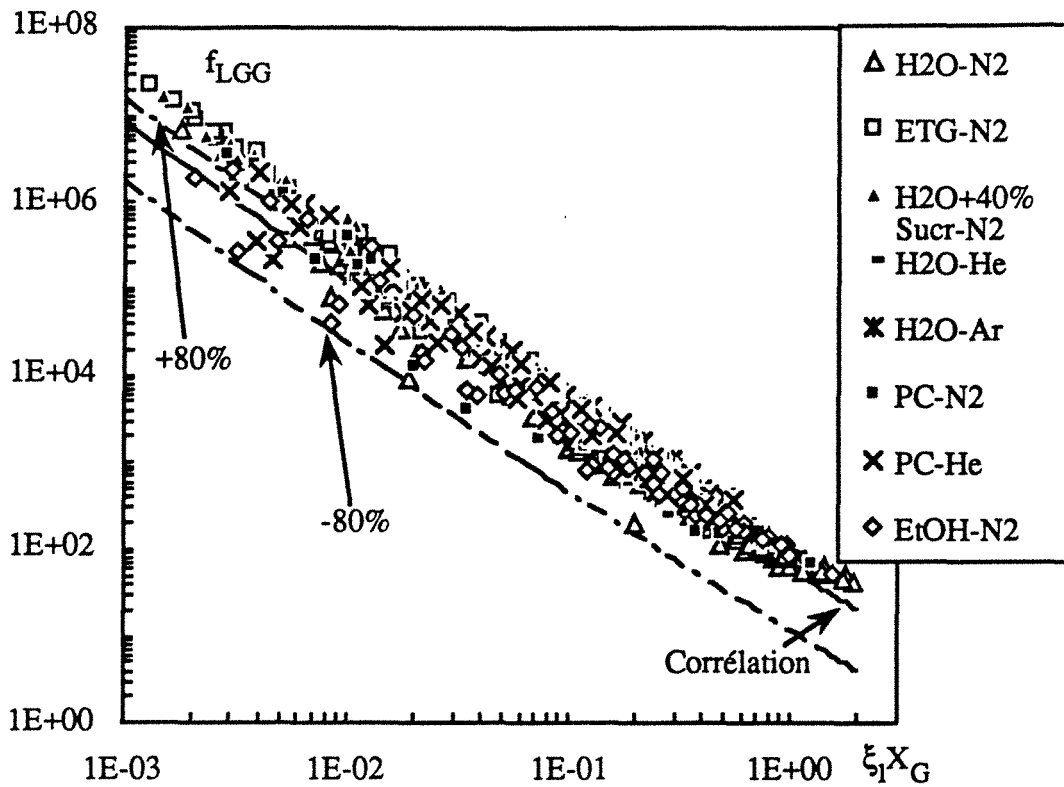


Figure III.26 Comparaison des prédictions de la corrélation adimensionnelle d'Ellman et coll. (1988) pour un écoulement vers le bas en haute interaction à nos résultats de perte de pression dans un RCLNA sous pression.

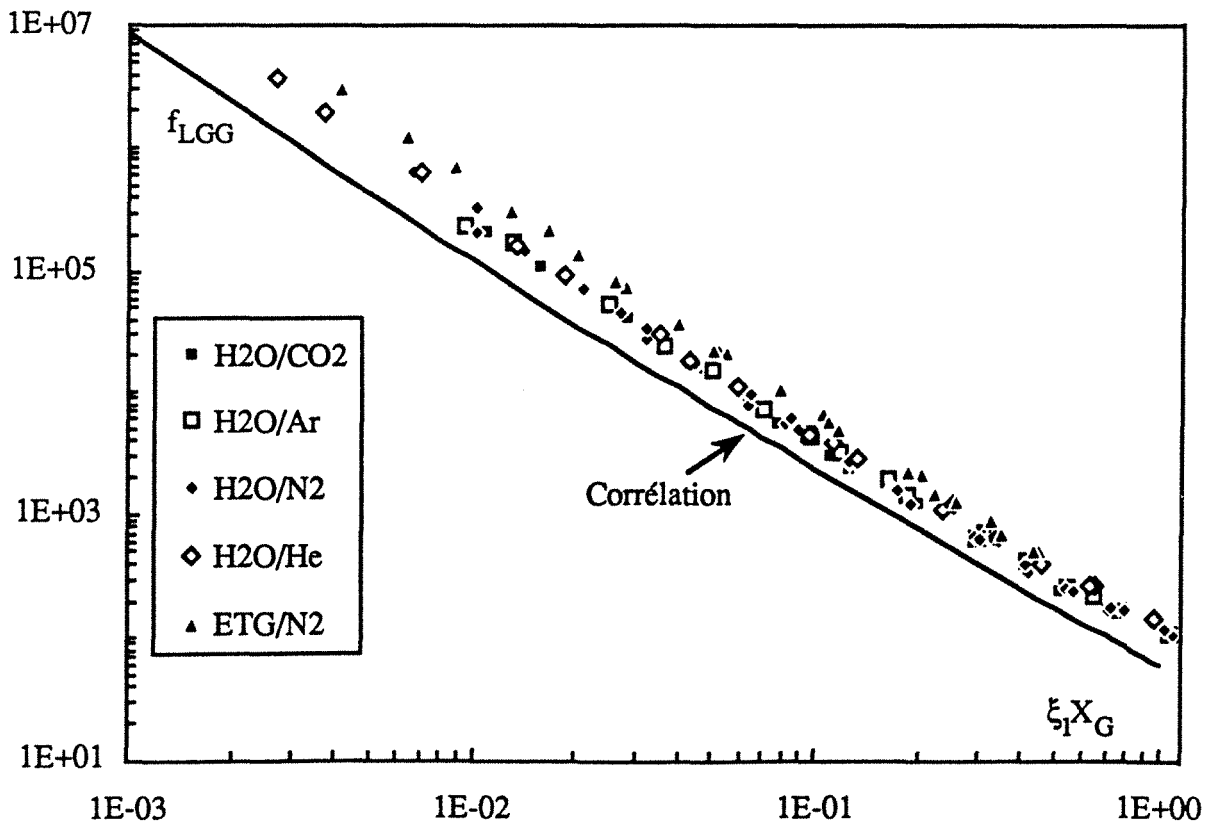


Tableau III.4 Comparaison statistique de quelques corrélations de perte de pression pour les écoulements à co-courant vers le bas et nos résultats expérimentaux.

Référence	biais	déviati on standard de la fonction objectif logarithmique	facteur de confiance à 95%
Midoux et coll. 1976.....	0,18	0,42	2,03
Midoux et coll. 1983 (EQ.III.13)	2,72	0,51	2,37
Midoux et coll.1983(? , Tab.III.1)	0,24	0,51	2,37
Turpin et Huntington 1967.....	20,1	2	-
Charpentier et coll. 1969.....	4,68	0,33	1,75
Ellman et coll. 1988.....	1,75	0,43	2,07
ce travail (EQ.III.14).....	0,98	0,31	1,69

Pour ces raisons, nous présentons deux corrélations fortement simplifiées de la perte de pression gaz-liquide pour les écoulements descendant et ascendant respectivement, à partir de la corrélation d'Ellman correspondant au régime de haute interaction pour des systèmes non-moussants. Leurs paramètres (au nombre de 2 pour chacune d'elles) sont déterminés par régression multiple sur la forme linéarisée des deux corrélations.

Pour l'écoulement vers le bas, nous proposons la corrélation suivante (coefficient de corrélation multiple=0,911):

$$f_{LGG} = \frac{1}{\kappa^2} \left[A_b + \frac{B_b}{\sqrt{\kappa}} \right] \quad \text{EQ.III.14}$$

$$\text{où } \kappa = X_G (Re_L We_L)^{\frac{1}{4}} \quad ; \quad A_b = 31,3 \pm 3,9 \text{ et } B_b = 17,3 \pm 0,6$$

Cette corrélation est valable pour les systèmes coalescents et faiblement moussants aussi bien en régime ruisselant qu'en haute interaction. Considérant la diversité des systèmes utilisés, l'accord à $\pm 50\%$ est raisonnable (voir figure III.27).

Pour l'écoulement vers le haut, nous proposons la corrélation suivante:

$$f_{LGG} = \frac{1}{\kappa^2} \left[A_h + \frac{B_h}{\sqrt{\kappa}} \right] \quad \text{EQ.III.15}$$

$$\text{où } A_h = 53,4 \pm 5,0 \text{ et } B_h = 18,2 \pm 1,0$$

Cette corrélation est basée sur plus de 800 points expérimentaux regroupant nos données et celles d'autres chercheurs (Yang 1989, Yang et coll. 1990, Gutsche 1990, Camacho et coll. 1984, 1987 et Barrios 1987) pour des systèmes non-moussants en régime à

Figure III.27 Proposition d'une corrélation adimensionnelle de perte de pression biphasique pour les écoulement à co-courant descendant sous pression.

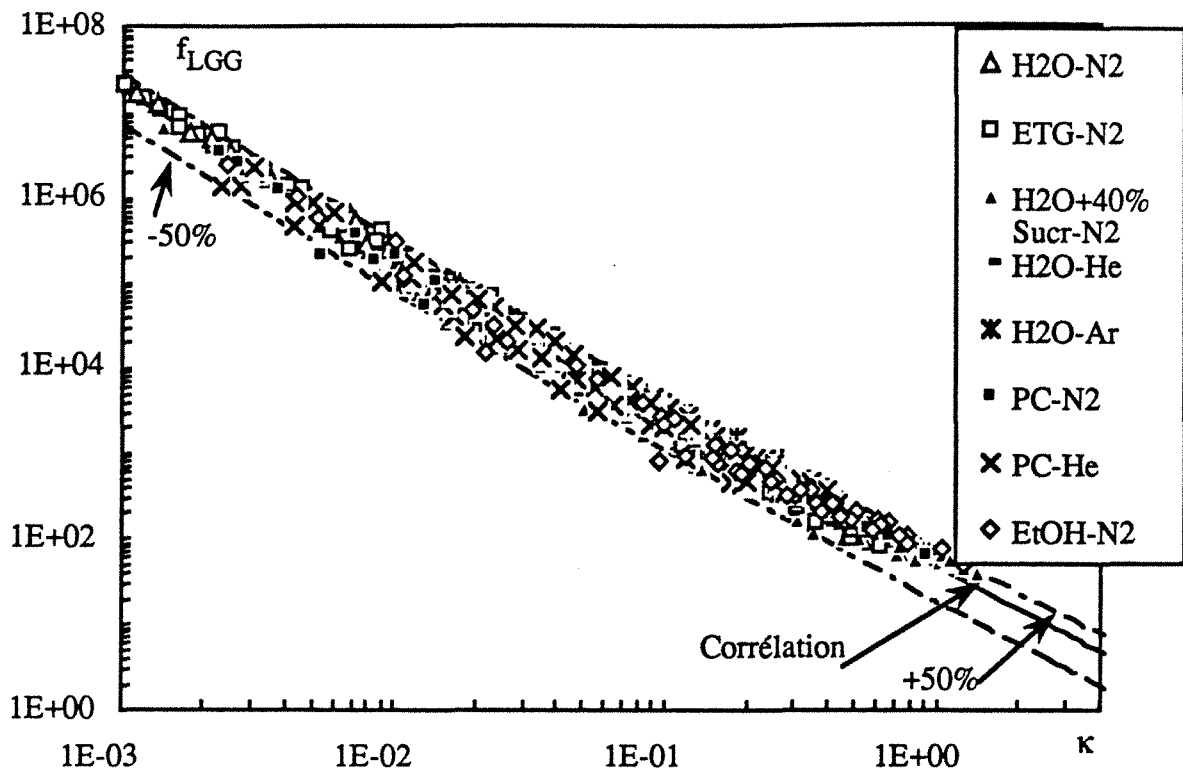
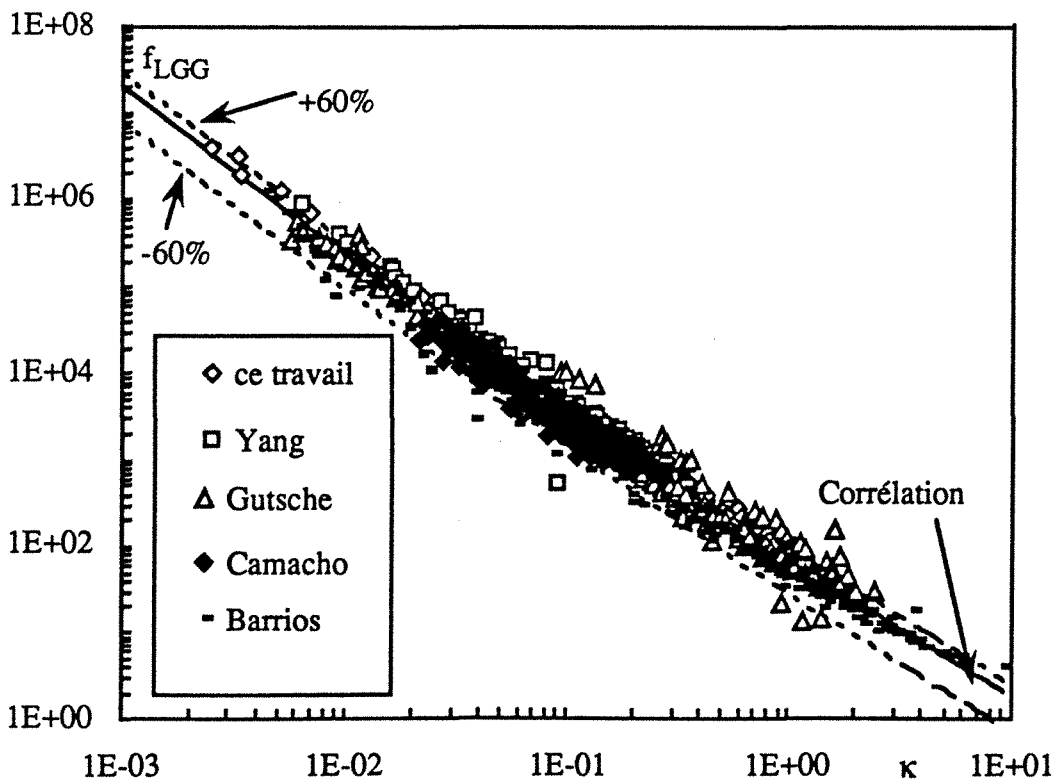


Figure III.28 Proposition d'une corrélation adimensionnelle de perte de pression biphasique pour les écoulement à co-courant ascendant sous pression.



bulles (basse interaction) et pulsé (haute interaction). La comparaison avec les données expérimentales est montrée sur la figure III.28, compte tenu de la quantité de données corrélées, l'accord à $\pm 60\%$ est raisonnable.

III.6 CONCLUSION

Une étude expérimentale exhaustive de la perte de pression biphasique dans les réacteurs à lit fixe traversés par un gaz et un liquide en écoulement ascendant ou descendant sous pression (jusqu'à 8,1 MPa) a été présentée. Plus de 1500 mesures expérimentales de la perte de pression ont été obtenues sur 31 systèmes gaz-liquide-solide afin d'étudier l'influence de la pression, de la masse molaire du gaz, des débits des fluides, de l'inhibition de coalescence, des taille, géométrie et mouillabilité du garnissage, de la viscosité des liquides, du sens de l'écoulement et de l'hystérèse.

Indépendamment du sens de l'écoulement, la perte de pression décroît à débits massiques constants de gaz et de liquide quand la pression augmente. Au contraire, à vitesses superficielles données de gaz et de liquide, elle croît avec la pression.

La pression affecte uniquement la masse volumique du gaz (donc son inertie), la contribution visqueuse des gaz dans la dissipation de l'énergie mécanique est tout-à-fait secondaire.

Pour les systèmes non-moussants (ou faiblement), la racine carrée du rapport des débits de quantité de mouvement (critère modifié de Lockhart et Martinelli) du gaz et du liquide (EQ.III.3) représente un critère d'extrapolation approprié de la perte de pression dans les RCLFA et RCLNA sous pression, pourvu qu'il soit suffisamment élevé ($X_G > 0,1$). Par conséquent, il est possible d'estimer des pertes de pression à pression élevée en effectuant seulement des essais à pression atmosphérique à débit de quantité de mouvement de gaz identique. Des simulateurs inertiels gazeux peuvent être utilisés à des pressions relativement basses pour estimer la perte de pression dans les réacteurs d'hydrogénation ou d'hydrorafinage à haute pression. Pour les systèmes moussants, cette approche n'est pas valable en raison des effets interfaciaux non-négligeables.

Les corrélations du type Turpin et Huntington, faisant appel à des nombre de Reynolds gaz, ne tiennent pas du tout compte de l'effet de la masse volumique du gaz sur la perte de pression et doivent être évitées dans le calcul des lits fixes opérant à pression élevée.

Deux nouvelles corrélations de la perte de pression biphasique en écoulement descendant (jusqu'à 8,1 MPa) et ascendant (jusqu'à 5,1 MPa) respectivement, basées sur nos résultats expérimentaux et des résultats de la littérature, sont développées dans le cas des systèmes coalescents et peu moussants en régimes de haute et basse interactions.

III.7 NOMENCLATURE

SYMBOLES LATINS

- A constante de Blake-Kozeny-Carman (-)
- a_c aire de couche (m^{-1})
- B constante de Burke-Plummer (-)
- d_p diamètre de particule (m)
- d_e diamètre hydraulique de Carman, $\frac{2\epsilon d_p}{3(1-\epsilon)}$ (m)
- d_h diamètre hydraulique de Krischer, $d_p \sqrt[3]{\left[\frac{16\epsilon^3}{9\pi(1-\epsilon)^2}\right]}$ (m)
- d_v diamètre équivalent en volume (m)
- D diamètre de colonne (m)
- f facteur de frottement en écoulement monophasique, $\frac{\Delta P/Z d_p \epsilon^3}{(1-\epsilon)\rho u^2}$ (-)
- f_{LG} facteur de frottement, $\frac{(\Delta P/Z)_{GL} d_e \rho_G}{2G^2}$ (-)
- f_{LGG} facteur de frottement, $\frac{(\Delta P/Z)_{GL} d_h \rho_G}{2G^2}$ (-)
- f'_{LGG} facteur de frottement, $\frac{2(\Delta P/Z)_{GL} d_p \rho_G}{G^2}$ (-)
- f_{LGL} facteur de frottement, $\frac{2(\Delta P/Z)_{GL} d_p \rho_L}{L^2}$ (-)
- $f_{LG}^\#$ facteur de frottement, $\frac{2(\Delta P/Z)_{GL} d_p}{\rho_G v_G^2}$ (-)
- f'_{LG} facteur de frottement, $\frac{2(\Delta P/Z)_{GL} d_p}{\rho_L (u_L + u_G)^2}$ (-)
- Fr_G^\sim nombre de Froude gaz, $\frac{u_G^2}{g d_p \epsilon^2 \beta^2}$
- g accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$)
- G débit massique superficiel de gaz ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
- Ga_e nombre de Galilée, $\frac{\rho^2 g d_p^3 \epsilon^3}{\mu^2 (1-\epsilon)^3}$ (-)
- \mathcal{H}_p fraction de la colonne occupée par les bouchons liquides en régime pulsé (-)
- k^* perméabilité réduite, cf Biswas et Greenfield 1988 (m^2)
- L débit massique superficiel de liquide ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
- m masse molaire ($g.mol^{-1}$)
- M paramètre modèle de Biswas et Greenfield 1988 (-)

N	paramètre modèle de Biswas et Greenfield 1988 (-)
P	pression (MPa)
Re	nombre de Reynolds, $\frac{\rho u d_p}{\mu}$ (-)
Re _ε	nombre de Reynolds, $\frac{\rho u d_p}{\mu(1-\varepsilon)}$ (-)
Re [#]	nombre de Reynolds, $\frac{\rho v d_p \varepsilon}{\mu(1-\varepsilon)}$ (-)
Re _L	nombre de Reynolds, $\frac{\rho_L (u_L + u_G) d_e}{\mu_L}$
Re _L [~]	nombre de Reynolds, $\frac{\rho_L u_L d_p}{\mu_L \varepsilon \beta}$
u	vitesse superficielle (m.s ⁻¹)
v	vitesse interstitielle (m.s ⁻¹)
We	nombre de Weber, $\frac{(\rho u)^2 d_p}{\rho \sigma_L}$ (-)
X _G	nombre modifié de Lockhart-Martinelli, EQ.III.3 (-)
X'	rapport adimensionnel des puissances dissipées en écoulement monophasique de gaz et de liquide, cf Morsi 1982 (-)
Z	facteur de compressibilité (-)
Z	hauteur du lit (m)
Z	nombre adimensionnel, $\frac{Re_G^{1,167}}{Re_L^{0,767}}$ (-)
Z*	nombre adimensionnel, $\frac{Re_G^{1,167}}{Re_L^{0,767}} \left[1,95 + \frac{\mu_L}{\mu_w} \frac{\rho_w}{\rho_L} \right] \left[\frac{\rho_{air}}{\rho_G} \right]^{0,54}$

SYMBOLES GRECS

β	saturation liquide (volume liquide/volume poreux) (-)
$\frac{\Delta P}{Z}$	perte de pression linéique (Pa.m ⁻¹)
ε	porosité du lit (-)
φ _v	facteur de sphéricité défini par rapport à la sphère équivalente de même volume (-)
λ	paramètre adimensionnel de Baker (-), EQ.II.1
μ	viscosité dynamique (Pa.s)
ν	viscosité cinématique (m ² .s ⁻¹)
ψ	paramètre adimensionnel de Baker (Chap. II), $\frac{\sigma_w}{\sigma_L} \sqrt[3]{\frac{\mu_L}{\mu_w} \left[\frac{\rho_w}{\rho_L} \right]^2}$ (-)

Ψ	puissance adimensionnelle dissipée dans l'écoulement gaz-liquide, cf Morsi 1982 (-)
ρ	masse volumique (kg.m^{-3})
σ	tension superficielle (N.m^{-1})
χ_G	critère de Lockhart et Martinelli, EQ.III.1 (-)

ACRONYMES

DEA	diéthanolamine
ETG	éthylène-glycol
PC	carbonate de propylène
RCLFA	réacteur catalytique à lit fixe arrosé
RCLNA	réacteur catalytique à lit noyé ascendant

INDICES

c	relatif à la tension superficielle critique de mouillage
d	relatif à la fraction dynamique de la saturation
G	gaz
L	liquide
GL	biphasique gaz-liquide
LGG	gaz-liquide par rapport au gaz
s	solide
t	relatif à la fraction totale de la saturation
w	eau
ϕ_A	relatif à la dissipation par accélération et décélération
ϕ_B	phase gaz dispersée dans le bouchon liquide, régime pulsé
ϕ_{GC}	phase gaz continue, hors bouchon liquide, régime pulsé
ϕ_{GL}	interface gaz-liquide
ϕ_{LC}	phase liquide continue dans le bouchon liquide, régime pulsé
ϕ_{GS}	interface liquide-solide
ϕ_M	relatif à la dissipation par turbulence

EXPOSANTS

w	mouillé
---	---------

III.8 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Arastoopour, H. et J. Semrau, 1989, Mathematical analysis of two-phase flow in low-permeability porous media. *AIChE Journal*, **35**, 1710-1718.

Arribard, T., 1990, Étude d'un réacteur catalytique à lit fixe fonctionnant sous pression à co-courant de gaz et de liquide vers le bas et vers le haut. Rapport de microthèse, ENSIC, INPL, Nancy, FRANCE.

Barrios, E.M.Q., 1987, Étude de l'hydrodynamique des réacteurs en lit fixe avec écoulement de gaz et de liquide en co-courant ascendant. Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), ENSPM, France.

Barthole-Delauney, Gh., A. Storck, A. Laurent et J.C. Charpentier, 1982, Electrochemical determination of liquid-solid mass transfer in a fixed-bed irrigated gas-liquid reactor with downward cocurrent flow. *Int. Chem. Engng.*, **22**, 244.

Battin, F., 1987, Hydrodynamique d'un réacteur catalytique à lit fixe fonctionnant sous pression à co-courant de gaz et de liquide vers le bas. Diplôme d'Etudes Approfondies, LSGC, ENSIC, INPL, Nancy, France.

Beaudry, E.G., P.L. Mills et M.P. Dudukovic, 1986, Gas-liquid downflow, upflow and countercurrent flow in packed beds: reactor performance for a gas-limiting reaction. *Proc. World Congress III of Chemical Engineering, Society of Chem. Engrs. of Japan, Tokyo*, 21-25 septembre. 173-176.

Biswas, J. et P.F. Greenfield, 1985, Two-phase flow through vertical capillaries-Existence of a stratified flow pattern. *Int. J. Multiphase flow*, **11**, 553-563.

Biswas, J., G.V. Bhaskar et P.F. Greenfield, 1988, Stratified flow model for two-phase pressure drop prediction in trickle beds. *AIChE Journal*, **34**, 510-513.

Blok, J.R., J. Varkevisser et A.A.H. Drinkenburg, 1983, Transition to pulsing flow, holdup and pressure drop in packed columns with cocurrent gas-liquid downflow. *Chem. Engng. Sci.*, **38**, 687-699.

Bolles, W.L. et J.R. Fair, 1979, Performance and design of packed distillation columns. *Int. Chem. Chem. Eng. Symp. Series*, N°56.

Camacho-Rubio, F., P. Gonzalez-Tello, E. Jurado-Alameda et S. Rodriguez-Vives, 1984, Perdida de presión por fricción y saturación de líquido en flujo bifásico ascendente en columnas de relleno. *Anales de Química*, **80**, 302-307.

Camacho-Rubio, F., P. Gonzalez-Tello, E. Jurado-Alameda et S. Rodriguez-Vives, 1987, Perdida de presión por fricción en columnas de relleno: flujo bifásico ascendente y sistemas no espumantes. *Anales de Química*, **83**, 189-194.

Charpentier, J.C., C. Prost et P. Le Goff, 1969, Chute de pression pour des écoulements à co-courant dans les colonnes à garnissage arrosé: comparaison avec le garnissage noyé. *Chem. Engng. Sci.*, **24**, 1777-1794.

Charpentier, J.C. et M. Favier, 1975, Some liquid holdup experimental data in trickle-bed reactors for foaming and nonfoaming hydrocarbons. *AIChE Journal*, **21**, 1213-1218.

Charpentier, J.C., 1976, Recent progress in two-phase gas-liquid mass transfer in packed beds. *Chem. Engng. Journal*, **11**, 161-181.

Christensen, G., S.J. McGovern et S. Sundaresan, 1986, Cocurrent downflow of air and water in a two-dimensional packed column. *AIChE Journal*, **32**, 1677-1689.

Chu, C.F. et K.M. Ng, 1986, Model for pressure drop hysteresis in trickle-beds. *AIChE Journal*, **35**, 1365-1369.

Clements, L.D. et P.C. Schmidt, 1980, Two-phase pressure drop in cocurrent downflow in packed beds: Air-silicone oil systems. *AIChE Journal*, **26**, 314.

Ellman, M.J., N. Midoux, A. Laurent et J.C. Charpentier, 1988, A new, improved pressure drop correlation for trickle-bed reactors. *Chem. Engng. Sci.*, **43**, 2201-2206.

Ellman, M.J., 1988, Caractéristiques des réacteurs triphasiques à lit fixe fonctionnant à co-courant vers le bas. Thèse de Doctorat INPL, Nancy, France.

Ellman, M.J., N. Midoux, G. Wild, A. Laurent et J.C. Charpentier, 1990, A new, improved liquid hold-up correlation for trickle-bed reactors. *Chem. Engng. Sci.*, **45**, 1677-1684.

Ergun, S., 1952, Fluid flow through packed columns. *Chem. Eng. Progress.*, **48**, 89-94.

Ford, L.H., 1960, Multiphase flow through porous media, with special reference to the turbulent regime. Thèse de Ph.D., Université de Londres, Grande Bretagne. Citée par Saada (1975) et Shah (1979).

Gianetto, A., V. Specchia et G. Baldi, 1973, Absorption in packed tower with concurrent downward high velocity flow. Part II: Mass transfer. *AIChE Journal*, **19**, 916.

Goto, S., J. Levec et J.M. Smith, 1975, Mass transfer in packed beds with two-phase flow. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **14**, 473-478.

Goto, S. et J.M. Smith, 1975, Trickle-bed reactor performance. Part I: Hold-up and mass transfer. *AIChE Journal*, **21**, 706.

Goto, S. et K. Mabuchi, 1984, Oxidation of ethanol in gas-liquid cocurrent upflow and downflow reactors. *Can. J. Chem. Eng.*, **62**, 865-869.

Gutsche, S., 1990, Transfert de chaleur dans un réacteur à lit fixe à co-courant ascendant de gaz et de liquide. Thèse de Doctorat INPL, Nancy, France.

Hasseni, W., 1986, Etude hydrodynamique sous pression d'un réacteur catalytique à lit fixe arrosé. Diplôme d'Etudes Approfondies, LSGC, ENSIC, INPL, Nancy, France.

Hasseni, W., A. Laurent, N. Midoux et J.C. Charpentier, 1987a, Hydrodynamics of a trickle-bed reactor operating under pressure (0-10MPa): Flow regimes and pressure drop. Communication S-17, 9^{ème} Congrès International de CHISA, Prague, Tchécoslovaquie.

Hasseni, W., A. Laurent, N. Midoux et J.C. Charpentier, 1987b, Régimes d'écoulements dans un réacteur catalytique à lit fixe arrosé fonctionnant sous pression (0,1-10MPa) à co-courant de gaz et de liquide vers le bas. *Entropie*, **137/138**, 127-133.

Hofmann, H., 1977, Hydrodynamics, transport phenomena and mathematical models of trickle-bed reactors. *Int. Chem. Eng.*, **17**, 19-28.

Hofmann, H., 1978, Multiphase catalytic packed reactors. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **17**, 71-117.

Hutton, B.E.T. et L.S. Leung, 1974, cocurrent gas-liquid flow in packed colmuns. *Chem. Engng. Sci.*, **29**, 1681-1685.

Kan, K.M. et P.F. Greenfield, 1978, Multiple hydrodynamic states in cocurrent two-phase downflow through packed beds. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **17**, 482-485.

Kan, K.M. et P.F. Greenfield, 1978, Pressure drop and holdup in two-phase cocurrent trickle flows through beds of small packings. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **18**, 740-745.

Krischer, O. et W. Kast, 1978, Trocknungstechnik, 3^{ème} édition, Springer-Verlag, Berlin.

L'air liquide, Encyclopédie des gaz, 1976, Elsevier, Amsterdam, Hollande.

Larachi, F., A. Laurent et N. Midoux, 1990, Pressure effects on the liquid saturation of a trickle-bed reactor operating up to 8.1 MPa. 10^{ème} Int. Cong. Chem. Eng., *Chem. Equipment, Design and Automation CHISA*, 28-31 Août, Prague, Tchécoslovaquie, Communication N°939.

Larachi, F., A. Laurent, N. Midoux et G. Wild, 1991a, Experimental study of a trickle-bed reactor operating at high pressure: Two-phase pressure drop and liquid saturation. *Chem. Engng. Sci.*, **46**, 1233-1246.

Larachi, F., A. Laurent, N. Midoux et G. Wild, 1991b, Liquid saturation data in trickle beds operating under elevated pressure. *AIChE Journal*, **37**, 1109-1112.

Larkins, R.P., R.R. White et D.W. Jeffrey, 1961, Two-phase concurrent flow in packed beds. *AIChE Journal*, **7**, 231-239.

Latifi, M.A., A. Laurent, et A. Storck, 1988, Liquid-solid mass transfer in packed bed with downward co-current gas-liquid flow. *The Chem. Eng. J.*, **38**, 47.

Lazzaroni, C.L., H.R. Keselman et N.S. Fígoli, 1989, Trickle-bed reactors. Multiplicity of hydrodynamic states. Relation between the pressure drop and the liquid holdup. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 119-121.

Lazzaroni, C.L., H.R. Keselman et N.S. Fígoli, 1990, Trickle-bed reactors. Relation between the pressure drop and the liquid holdup with wetting efficiency. *Latin American Research*, **20**, 203-204.

Levec, J., A.E. Sáez et R.G. Carbonell, 1986, The hydrodynamics of trickling flow in packed beds. Part II: Experimental observations. *AIChE Journal*, **32**, 369-380.

Levec, J., K. Grosser et R.G. Carbonell, 1988, The hysteretic behavior of pressure drop and liquid hold-up in trickle beds. *AIChE Journal*, **34**, 1027-1030.

Linek, V., V. Stoy, V. Machon et Z. Krivsky, 1974, Increasing the effective interfacial area in plastic-packed absorption columns. *Chem. Engng. Sci.*, **29**, 1955-1960.

Linek, V., Z. Krivsky et P. Hudec, 1977, Effective interfacial area in plastic-packed absorption columns, *Chem. Engng. Sci.*, **32**, 323-326.

Linek, V., P. Petricek, P. Benes et R. Braun, 1984, Effective interfacial area and liquid side mass transfer coefficients in absorption columns packed with hydrophilised and untreated plastic packings, *Chem. Eng. Res. Des.*, **62**, 13-21.

Lockhart, R.W. et R.C. Martinelli, 1949, Proposed correlation of data for isothermal two-phase, two-component flow in pipes. *Chem. Engng. Prog.*, **45**, 39.

Mazzarino, I., S. Sicardi et G. Baldi, 1987, Hydrodynamics and solid-liquid contacting effectiveness in an upflow multiphase reactor. *Chem. Engng. Journal*, **36**, 151-160.

Mazzarino, I., M. Occhetti, G. Baldi et S. Sicardi, 1989, Performance of a packed bed reactor with a two-phase upward flow. *Chem. Eng. Comm.*, **75**, 225-240.

Midoux, N., M. Favier et J.C. Charpentier, 1976, Flow pattern, pressure loss and liquid holdup data in gas-liquid downflow packed beds with foaming and nonfoaming hydrocarbons. *Journal Chem. Engng. Japan*, **9**, 350-356.

Midoux, N., M. Purwasasmita et J.C. Charpentier, 1983, Étude de l'hydrodynamique et du transfert de masse dans des trickle-beds à forte vitesse de gaz et de liquide. Comptendu de fin d'études, LSGC, NANCY.

Montagna, A. et Y.T. Shah, 1975, Backmixing effect in an upflow cocurrent hydrodesulfurization reactor. *Chem. Engng. Journal*, **10**, 99-105.

Morsi, B.I., N. Midoux, A. Laurent et J.C. Charpentier, 1980, Hydrodynamique et aires interfaciales en écoulement gaz-liquide à cocourant vers à travers un lit fixe. Influence de la nature du liquide. *Entropie*, **91**, 38-47.

Morsi, B.I., N. Midoux, A. Laurent et J.C. Charpentier, 1981, Hydrodynamic and gas-liquid interfacial parameters of co-current two-phase downward flow in trickle-bed reactors. *7ème Int. Cong. Chem. Eng., Chem. Equipment, Design and Automation CHISA*, 31 Août-4 Septembre, Prague, Tchécoslovaquie, Communication E2-N°24.

Morsi, B.I., N. Midoux, A. Laurent et J.C. Charpentier, 1982, Hydrodynamics and interfacial areas in downward cocurrent gas-liquid flow through fixed beds. Influence of the nature of the liquid. *Int. Chem. Eng.*, **22**, 142-151.

Morsi, B.I., A. Laurent, N. Midoux, G. Barthole-Delauney, A. Storck et J.C. Charpentier, 1984, Hydrodynamics and gas-liquid-solid reactor interfacial parameters of cocurrent downward two-phase flow in trickle-bed reactors. *Chem. Eng. Commun.*, **25**, 267-293.

Morsi, B.I., 1989, Mass transfer coefficients in a trickle-bed reactor with high and low viscosity organic solutions. *The Chem. Eng. Journal*. **41**, 41.

Movilliat, P-M, 1991, Étude des paramètres de transfert de matière dans un réacteur catalytique à lit fixe opérant sous pression à co-courant de gaz et de liquide vers le bas. Rapport de microthèse, ENSIC, INPL, Nancy, FRANCE.

Nakamura, M., K. Tashita et S. Sugiyama, 1981, Radial mixing of liquid in a packed bed with gas-liquid cocurrent upflow. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **7**, 151-156

Ng, K.M., 1986, A model for flow regime transitions in cocurrent down-flow trickle-bed reactors. *AIChE Journal*, **32**, 115-122.

Oyevaar, M.H., 1989, Gas-liquid contacting at elevated pressures. Thèse de Ph.D., Université de Twente, Enschede, Hollande.

Oyevaar, M.H., T. de la Rie, C.L. van der Sluijs et K.R. Westerterp, 1989, Interfacial areas and gas hold-ups in bubble columns and packed bubble columns at elevated pressures. *Chem. Eng. Process.*, **26**, 1-14.

Purwasasmita, M., 1985, Contribution à l'étude des réacteurs fonctionnant à cocourant vers le bas à fortes vitesses de gaz et de liquide. Thèse de Docteur Ingénieur. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

Ragaini, V. et C. Tine, 1984, Upflow reactor for selective hydrogenation of pyrolysis gasoline. A comparative study with respect to downflow. *Applied catalysis*, **10**, 43-51.

Ramachandran, P.A. et R.V. Chaudhari, 1983, Three-phase catalytic reactors, *Gordon and Breach Science Publishers*, New-York.

Rao, V.G. et A.A.H. Drinkenburg, 1983, Pressure drop and hydrodynamic properties of pulses in two-phase gas-liquid downflow through packed columns. *The Can. J. of Chem. Eng.*, **61**, 158-167.

Rao, V.G., M.S. Ananth et Y.B.G. Varma, 1983a, Hydrodynamics of two-phase cocurrent downflow through packed beds. Part I: Macroscopic model. *AIChE Journal*, **29**, 467-473.

Rao, V.G., M.S. Ananth et Y.B.G. Varma, 1983b, Hydrodynamics of two-phase cocurrent downflow through packed beds. Part II: Experiment and correlations. *AIChE Journal*, **29**, 473-483.

Rao, V.G. et A.A.H. Drinkenburg, 1985, A model for pressure drop in two-phase gas-liquid downflow through packed columns. *AIChE Journal*, **31**, 1010-1018.

Saada, M.Y., 1975, Fluid mechanics of co-current two-phase flow in packed beds: pressure drop and liquid hold-up studies. *Per. Poly. Chem. Eng.*, **19**, 317-337.

Sáez, A.E. et R.G. Carbonell, 1985, Hydrodynamic parameter for gas-liquid cocurrent flow in packed beds. *AIChE Journal*, **31**, 52-62.

Sai, P.S.T. et Y.B.G. Varma, 1987, Pressure drop in gas-liquid downflow through packed beds. *AIChE Journal*, **31**, 52.

Sato, Y., T. Hirose, F. Takahashi et M. Toda, 1973, Pressure loss and liquid hold-up in packed bed reactor with cocurrent gas-liquid downflow. *J. Chem. Engng. Japan*, **6**, 147.

Shah, Y.T., 1979, Gas-liquid-solid reactor design. *McGraw-Hill*, New-York.

Snider, J. et J.J. Perona, 1974, Mass transfer in a fixed bed gas-liquid catalytic reactor with concurrent upflow. *AIChE Journal*, **20**, 1172-1177.

Specchia, V., S. Sicardi et A. Gianetto, 1974, Absorption in packed towers with concurrent upward flow. *AIChE Journal*, **20**, 646-652.

Specchia, V. et G. Baldi, 1977, Pressure drop and liquid hold-up for two-phase concurrent flow in packed beds. *Chem. Engng. Sci.*, **32**, 515-523.

Storck, A., M.A. Latifi, G. Barthole, A. Laurent et J.C. Charpentier, 1986, Electrochemical study of liquid-solid mass transfer in packed bed electrodes with upward and downward co-current gas-liquid flow. *J. Applied Electrochemistry*, **16**, 947-963.

Tosun, G., 1984, A study of cocurrent downflow of non-foaming gas-liquid systems in a packed bed. 2 Pressure drop: Search of a correlation. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **23**, 35-39.

Tung, V.X. et V.K. Dhir, 1988, A hydrodynamic model for two-phase flow through porous media. *Int. J. Multiphase flow*, **14**, 47-65.

Turpin, J.L. et R.L. Huntington, 1967, Prediction of pressure drop two-phase, two-component concurrent flow in packed beds. *AIChE Journal*, **13**, 1196-1202.

Wammes, W.J.A., 1990, Hydrodynamics in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor at elevated pressures. Thèse de Ph.D., Université de Twente, Enschede, Hollande.

Wammes, W.J.A., S.J. Mechielsen et K.R. Westerterp, 1990a, The influence of the reactor pressure on the hydrodynamics of cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor. *Chem. Engng. Sci.*, **45**, 2247-2254.

Wammes, W.J.A., S.J. Mechielsen et K.R. Westerterp, 1990b, The transition between trickle flow and pulse flow in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor at elevated pressures. *Chem. Engng. Sci.*, **45**, 3149-3158.

Wammes, W.J.A. et K.R. Westerterp, 1990c, Hydrodynamics in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor at elevated pressure. Communication Session 1. *2nd Int. Symp. on High Pressure Chemical Engineering*, Erlangen, RFA. 435-440.

Wammes, W.J.A., S.J. Mechielsen et K.R. Westerterp, 1991a, The influence of pressure on the liquid hold-up in a co-current gas-liquid trickle-bed reactor operating at low gas velocities. *Chem. Engng. Sci.*, **46**, 409-417.

Wammes, W.J.A., Middelkamp, J. et K.R. Westerterp, 1991b, Hydrodynamics in a co-current gas-liquid trickle-bed reactor at elevated pressures. Soumis à *AIChE Journal*.

Wammes, W.J.A et K.R. Westerterp, 1991c, Gas-liquid interfacial area in a co-current trickle-bed reactor at elevated pressures. A paraître.

Wen, C.Y., W.S. O'Brien et L.T. Fan, 1963, Pressure drop through packed beds operated cocurrently. *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 47.

Wild, G., F. Larachi et A. Laurent, 1991, The hydrodynamic characteristics of cocurrent downflow and cocurrent upflow gas-liquid-solid catalytic fixed bed reactors: the effect of pressure. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **46**, 467-490.

Wilkinson, P.M et L.L. van Dierendonck, 1990, Pressure and gas density on bubble break-up and gas hold-up in bubble columns. *Chem. Engng. Sci.*, **45**, 2309-2315.

Yang, X.-L., 1989, Études hydrodynamiques des réacteurs à lit fixe avec écoulement à co-courant ascendant de gaz et de liquide. Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), ENSPM, France.

Yang, X.-L., J.-P. Euzen et G. Wild, 1990, Étude de la perte de pression dans les réacteurs à lit fixe avec écoulement à co-courant ascendant de gaz et de liquide. *Entropie*, **150**, 29.

**ÉTUDE DE LA SATURATION LIQUIDE TOTALE
DANS LES RÉACTEURS A LIT FIXE SOUS
PRESSION EN ÉCOULEMENT A CO-COURANT
DESCENDANT ET ASCENDANT
DE GAZ ET DE LIQUIDE.**

Résumé

Une étude expérimentale exhaustive de la saturation liquide externe dans les réacteurs à lit fixe traversés par un gaz et un liquide en écoulement ascendant ou descendant sous pression (jusqu'à 8,1 MPa) est présentée. Plus de 1000 mesures expérimentales de la saturation ont été obtenues sur 20 systèmes gaz-liquide-solide afin d'étudier l'influence de la pression, de la masse molaire du gaz, des débits et vitesses des fluides, de l'inhibition de coalescence, des taille, géométrie et mouillabilité du garnissage, de la viscosité des liquides et du sens de l'écoulement. La pression influence l'hydrodynamique par l'intermédiaire de la masse volumique du gaz et de son inertie. La saturation liquide est indépendante de la pression aux faibles vitesses superficielles de gaz. A plus grande vitesse, l'influence de la pression sur la saturation liquide peut être interprétée qualitativement à partir d'analogies avec les colonnes à bulles sous pression. Une nouvelle corrélation empirique est proposée pour l'écoulement vers le bas. Si les liquides ne moussent pas, le modèle de la densité de flux de glissement permet d'obtenir une estimation acceptable de la saturation liquide indépendamment de la pression et du sens de l'écoulement.

SOMMAIRE

IV.1 INTRODUCTION	149
IV.2 DÉFINITIONS	149
IV.3 REVUE DES TRAVAUX DE LA LITTÉRATURE	150
IV.3.1 Les lits fixes à co-courant descendant sous pression (RCLFA)	150
IV.3.1 Les récentes études sur les lits fixes à co-courant ascendant (RCLNA)	152
IV.3.3 Étude comparative de la saturation liquide dans les RCLFA et RCLNA	154
IV.3.4 Rétrospective sur l'effet de la pression dans les colonnes à bulles gaz-liquide et gaz-liquide-solide	154
IV.4 MÉTHODE EXPÉRIMENTALE ET SYSTEMES ÉTUDIÉS	155
IV.4.1 Choix de la technique d'injection de traceurs	157
IV.4.2 Dispositif d'injection des traceurs	158
IV.4.3 Chaîne de mesure mise en oeuvre pour l'acquisition des signaux	158
IV.4.4 Étalonnage des sondes conductimétriques et choix des traceurs	159
IV.5 PRÉSENTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	159
IV.5.1 Méthode de calcul	159
IV.5.2 Effet des débits des fluides sur la saturation liquide	162
IV.5.3 Effet de la masse volumique du gaz sur la saturation liquide	165
IV.5.3.1 <i>Via</i> la pression	165
IV.5.3.2 <i>Via</i> la masse molaire	169
IV.5.3.3 Essais d'interprétation de l'influence de la masse volumique du gaz sur la saturation liquide	169
IV.5.4 Effet de la nature du gaz sur la saturation liquide	173
IV.5.5 Effet de la viscosité du liquide sur la saturation liquide	174

IV.5.6	Effet de l'inhibition de coalescence sur la saturation liquide	174
IV.5.7	Effet des taille, forme et nature du garnissage sur la saturation liquide	177
IV.5.8	Effet de la mouillabilité du garnissage sur la saturation liquide	177
IV.5.9	Effet du sens de l'écoulement et des régimes hydrodynamiques sur la saturation liquide	178
IV.5.10	La densité de flux de glissement: une alternative pour la corrélation de la saturation liquide dans les lits fixes	180
IV.5.10.1	Définitions et historique	180
IV.5.10.2	Systèmes coalescents et faiblement moussants	182
IV.5.10.3	Systèmes inhibiteurs de coalescence	184
IV.5.10.4	Extrapolation de la saturation liquide dans les lits fixes sous pression	185
IV.6	COMPARAISON AVEC LES CORRÉLATIONS DE LA LITTÉRATURE	186
VI.7	CONCLUSION	194
IV.8	NOMENCLATURE	195
IV.9	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	197

IV.1 INTRODUCTION

Carrefour entre les aspects de transfert de matière, de chaleur et d'hydrodynamique, la saturation liquide (voir définition au §IV.2) constitue un paramètre hydrodynamique fondamental des réacteurs catalytiques à lit fixe arrosé (RCLFA) ou à lit noyé ascendant (RCLNA).

Du point de vue hydrodynamique, ce paramètre est fortement tributaire du régime d'écoulement du réacteur. Dans les procédés d'hydrotraitement, les RCLFA nécessitent une saturation liquide appréciable. Par conséquent, afin d'éviter des chutes de pression prohibitives, ils opèrent le plus souvent à la transition entre les régimes ruisselant et pulsé. De plus, ce paramètre affecte l'efficacité de mouillage du catalyseur et les performances de transfert de matière: une saturation liquide élevée est souhaitable dans des procédés pour lesquels la réaction a exclusivement lieu sur le catalyseur mouillé. Cependant, une faible saturation liquide suffit si la réaction se déroule aux interfaces gaz-solide et liquide-solide (cas de l'hydrogénation du benzène). Par ailleurs, nombre de réactions mises en œuvre dans les réacteurs catalytiques à lit fixe sont exothermiques; la connaissance de la saturation liquide devient cruciale dans la prévention des points chauds et de l'emballement. De ce point de vue, les RCLNA offrent un avantage indiscutable par rapport aux RCLFA. Ils sont néanmoins moins employés dans l'industrie, l'intérêt qu'on leur porte étant encore très récent. Dans l'introduction du chapitre III, nous avons discuté les avantages et les inconvénients de ces réacteurs l'un par rapport à l'autre, le lecteur intéressé pourra s'y référer.

IV.2 DÉFINITIONS

La quantité de liquide retenue dans un lit de particules traversé par l'écoulement simultané d'un gaz et d'un liquide à co-courant vers le bas (RCLFA) ou vers le haut (RCLNA), est décrite par le rapport entre le volume de liquide présent dans le lit rapporté à un volume de référence. Ce dernier, peut être soit le volume poreux soit le volume géométrique du réacteur. Dans le premier cas, on la désigne par le terme "saturation liquide" ou "taux de rétention" -en anglais: "*liquid saturation*"-, dans le second, par le terme "rétention liquide", en anglais "*liquid hold-up*". Nous caractériserons, quant à nous, la quantité de liquide présente dans le réacteur, pour des conditions données de fonctionnement, par la saturation liquide ou saturation tout court, étant entendu qu'il s'agit de celle du liquide, sauf mention contraire explicite.

Il convient, en outre, de distinguer entre les différentes composantes de la saturation liquide:

La saturation interne ou microcapillaire (β_i , $\beta_{\mu c}$) constitue la fraction de volume de liquide retenue dans les pores des grains engorgés (partiellement ou totalement) de liquide.

La saturation statique, résiduelle ou macrocapillaire ($\beta_s, \beta_r, \beta_{Mc}$) constitue la fraction de volume de liquide retenue aux jointures des grains par capillarité après arrêt de l'écoulement et égouttage. Elle dépend des propriétés physiques du liquide (corrélées *via* le nombre adimensionnel d'Eötvös), d'une dimension linéaire caractéristique du poreux et de l'angle de contact aux trois interfaces gaz, liquide et solide dans le cas d'un garnissage peu mouillable (Charpentier et coll. 1968, Sáez et Carbonell 1985).

La saturation capillaire (β_c) constitue la somme des saturations micro et macrocapillaires.

La saturation non-capillaire, dynamique ou libre ($\beta_{nc}, \beta_d, \beta_l$) constitue la fraction de liquide recueillie par égouttage après coupure simultanée des alimentations de gaz et de liquide.

La saturation inactive (β_j) représente la fraction de liquide non-brassée par l'écoulement pendant le fonctionnement du réacteur; elle est constituée par les zones stagnantes de la phase liquide. β_j est inférieure à β_{Mc} (Rao et coll. 1983, Schubert et coll. 1986), elles peuvent être égales à la limite (Villermaux et coll. 1969).

La saturation active (β_a) désigne la fraction vive de liquide dans le réacteur en fonctionnement. Généralement, β_d est inférieur à β_a (Satterfield 1975, Hofmann 1977). β_a et β_j sont déterminées par traçage.

La saturation externe (β_e) est constituée par la somme des saturations active et inerte ou macrocapillaire et dynamique.

La saturation totale (β_t) englobe toutes les contributions précédentes:

$$\beta_t = \beta_{\mu c} + \beta_{Mc} + \beta_d = \beta_{\mu c} + \beta_j + \beta_a = \beta_{\mu c} + \beta_e \quad \text{EQ.IV.1}$$

IV.3 REVUE DES TRAVAUX DE LA LITTÉRATURE

Une compilation plus détaillée de toutes les corrélations connues à ce jour, peut être trouvée dans les thèses de Purwasasmita (1985), Ellman (1988) et Yang (1989).

IV.3.1 Les lits fixes à co-courant descendant sous pression -RCLFA-

A notre connaissance, les premières mesures de saturation liquide sous pression dans un RCLFA sont dues à Abbott et coll. (1967). Ces auteurs ont effectué des mesures sur l'écoulement du système azote/butane (liquide) à travers un lit de catalyseurs de 1,16 mm entre 2,41 et 3,79 MPa. Les résultats obtenus ont été corrélés en fonction de critère de Lockhart et Martinelli (1949) à l'instar de la corrélation proposée par Larkins et coll. (1961) (à partir de mesures de saturation liquide à pression atmosphérique).

Kohler et Richarz (1985) ont déterminé la saturation liquide par la technique de distribution des temps de séjour en injectant des impulsions salines (de KCl) en phase liquide pour des pressions allant de l'atmosphère à une pression maximale de 1,0 MPa (température

ambiante). Ils ont utilisé une colonne en acier inoxydable de 30 mm de diamètre garnie sur une hauteur maximale de 0,80 m soit avec des billes de verre ou des sphères poreuses d'alumine (1,5 mm) soit avec des cylindres poreux d'alumine (3 mm). Les fluides testés étaient de l'eau et une solution organique (toutes deux non-visqueuses et coalescentes), de l'azote et de l'hydrogène ($Re_G < 10$ et $0,1 < Re_L < 8$). Leurs conditions de travail concernaient essentiellement la région de transition entre les régimes ruisselant et pulsé. En ruissellement de liquide et en absence d'écoulement de gaz, les saturations liquides dynamiques (déduites après soustraction de la rétention macro et microcapillaire) sont bien représentées par la corrélation de Specchia et Baldi (1977) correspondant au régime de basse interaction. En écoulement simultané de gaz et de liquide, ils ont proposé une seconde corrélation basée sur une modification de la corrélation de Specchia et Baldi (1977) développée pour les systèmes non-moussants en écoulement gaz-liquide à haute interaction.

Ellman (1988) et Ellman et coll.(1990) ont établi une importante banque de données sur l'hydrodynamique et le transfert de matière gaz-liquide dans les RCLFA (presque 5000 données) et ont développé deux corrélations de la saturation liquide dynamique pour les régimes de basse et de haute interaction respectivement fonctions des mêmes nombres adimensionnels que les corrélations de la perte de pression biphasique. Le domaine expérimental sur lequel sont basées leurs corrélations est montré sur le tableau III.3 du chapitre précédent. Testée sur des données de rétentions totales obtenues avec le système eau/azote jusqu'à 8,1 MPa, la corrélation d'Ellman (1990) établie pour le régime de haute interaction conduit à une estimation acceptable (Wild et coll. 1991, Ellman et coll. 1990). Il faut ajouter que les limites asymptotiques de ces corrélations représentent les limites asymptotiques de la saturation totale (ou externe pour des particules non-poreuses) quand $L \rightarrow 0$ ou $L \rightarrow \infty$.

Récemment, Wammes (1990), Wammes et coll. (1990a, b, c, 1991a, b) ont présenté des mesures de saturation liquide dynamique obtenue par drainage jusqu'à 7,5 MPa dans une colonne de 51 mm de diamètre et 2,70 m de hauteur maximale garnie soit de billes de verre de 3 mm soit de cylindre d'alumine de $3,2 \times 3,2 \text{ mm}^2$. Les systèmes gaz-liquide utilisés sont soit aqueux coalescents (eau/azote, eau/hélium), aqueux coalescents légèrement visqueux (eau+ 40%ETG/azote) et organiques coalescents (éthanol/azote, éthanol/hélium). Les régimes hydrodynamiques concernés étaient le régime ruisselant, pulsé, à bulles dispersées et leurs frontières correspondantes dont les gammes de vitesses superficielles de gaz et de liquide sont $[0,03-0,36 \text{ m.s}^{-1}]$ et $[0,005-0,017 \text{ m.s}^{-1}]$ respectivement. Ils ont constaté l'abaissement de la saturation liquide dynamique avec l'élévation de la pression à vitesses superficielles données des fluides qu'ils ont attribué à la prédominance des forces de gravité sur les forces de frottement. Ils ont remarqué l'absence de l'influence de la nature du gaz sur la saturation liquide; celle-ci demeurerait constante pour l'hélium et l'azote pris à des pressions différentes à masses volumiques identiques, toutes choses égales par ailleurs. A l'instar de Kohler et

Richarz (1985), les saturations dynamiques obtenues en écoulement de liquide seul et en écoulement biphasique sont bien représentées par les corrélations de type Specchia et Baldi (1977) correspondant au régime de basse interaction. En absence d'écoulement de gaz, la pression n'affectait pas du tout la saturation dynamique. Ils ont noté cependant que la relation $\log(\beta_d)$ versus $\log(Re_L)$ présentait une rupture de pente pour des Reynolds de liquide compris entre 11 et 15. L'exposant 0,36 prévaut pour Re_L quand il est inférieur à 11, en accord avec les résultats publiés précédemment par Satterfield et Way (1972) et Goto et Smith (1975). L'exposant 0,55 prévaut pour Re_L quand il est supérieur à 15, en accord avec les résultats publiés précédemment par Specchia et Baldi (1977). Les auteurs attribuent cette rupture de pente au remplacement d'un écoulement de liquide en régime laminaire par un écoulement en régime turbulent. Cette interprétation est à notre avis sujette à caution puisque les études réalisées en écoulement monophasique -de liquide- (en colonne noyée) ont montré que la turbulence dans les milieux poreux se développait à des Reynolds beaucoup plus élevés que la limite de 15 préconisée par Wammes (voir Chapitre I et les articles de: Jolls et Hanratty 1969, Schneebelli 1955 et Latifi 1988). Il est probable que ce phénomène soit dû plutôt à un changement de la texture du liquide et de son étalement sur le garnissage tel que cela a été discuté par Charpentier et coll. (1968). Le débit liquide qui correspond à la rupture de la pente de la courbe $\log(\beta_d)$ versus $\log(Re_L)$ (c'est à dire à $Re_L = 11$ à 15) est de l'ordre de 4 à 5 $kg.m^{-2}.s^{-1}$, limite correspondant vraisemblablement au passage de la colonne de l'état partiellement mouillé à l'état complètement mouillé (voir Ng 1986, Gianetto et coll. 1978). Par ailleurs, Wammes et coll. n'ont pas observé ce changement de pente dans le cas des liquides visqueux (eau+ 40%ETG) où vraisemblablement tout le garnissage est mouillé dès les faibles nombres de Reynolds.

IV.3.2 Les récentes études sur les lits fixes à co-courant ascendant -RCLNA-

Les travaux ayant trait à l'étude de la saturation liquide sous pression dans les RCLNA sont aussi rares que ceux traitant de la perte de pression biphasique sous pression (Chapitre III). A l'heure actuelle nous n'en avons dénombré que deux.

Saada (1975) a étudié l'écoulement du système eau/air dans une colonne de 40 cm de haut et 45,2 mm de diamètre garnie de billes de verre de 0,514; 0,974 et 2,064 mm. Sa pression d'étude n'a pas dépassé 1,36 MPa et les gammes respectives des vitesses superficielles de gaz et de liquide sont $[0,004 \leq u_G(m/s) \leq 1,8]$ et $[0,001 \leq u_L(m/s) \leq 0,4]$. Les saturations liquides totales (ou externes) ont été déterminées par gamma-métrie. Cet auteur a proposé deux corrélations de la saturation liquide basées sur une analyse dimensionnelle de l'écoulement en exprimant les contributions inertielle et visqueuse de chacune des phases en termes de nombres de Reynolds. A l'instar de Ford (1960), cet auteur n'observe que deux régimes d'écoulement: le régime monophasique dans les pores pour les faibles vitesses de fluides et le régime biphasique dans les pores aux grandes vitesses.

van Gelder (1988) et van Gelder et Westerterp (1990) ont publié des mesures de rétention liquide totale (volume de liquide par unité de volume de réacteur) et de coefficients de dispersion axiale à très faibles vitesses de gaz et de liquide en régime à bulles ($u_G \leq 0,0145 \text{ m.s}^{-1}$ et $0,02 \cdot 10^{-3} \leq u_L \text{ (m.s}^{-1}) \leq 0,151 \cdot 10^{-3}$) entre 0,2 et 1,2 MPa. Les mesures ont été effectuées sur une colonne en acier inoxydable de 65 mm de diamètre et 50 cm de haut garnie avec des cylindres de verre de $3,8 \times 4,8 \text{ mm}^2$ et traversée par un écoulement ascendant d'hydrogène et de méthanol. La rétention liquide a été mesurée par la méthode impulsométrique (D.T.S.). Ces auteurs ont constaté qu'en régime à bulles, la rétention liquide était indépendante du débit massique et de la masse volumique du gaz, mais semblait décroître légèrement quand la vitesse superficielle augmentait. Ils ont corrélé empiriquement leurs résultats en termes de vitesses superficielles de gaz et de liquide et ont suggéré plusieurs relations empiriques. Conjointement, Oyevaar (1989) et Oyevaar et coll. (1989) ont conforté l'indépendance de la rétention liquide vis-à-vis de la pression aux faibles vitesses de gaz lors de l'étude du transfert de matière dans une colonne noyée ($L=0$ et jusqu'à 1,3 MPa) garnie de cylindres de verre (de $5 \times 4 \text{ mm}^2$) en régime à bulles. Ils ont en effet trouvé que l'aire interfaciale gaz-liquide était indépendante de la pression (du moins jusqu'à 1,85 MPa) ou de la masse volumique du gaz à vitesse superficielle de gaz donnée (tant qu'elle restait inférieure à 3 cm.s^{-1}). Nous avons constaté aussi que ni l'aire interfaciale gaz-liquide (dans le cas du RCLFA, voir Chapitre V) ni la saturation liquide (dans le cas du RCLFA et du RCLNA, voir plus bas) n'étaient affectées par la pression quand elles étaient exprimées en fonction de la vitesse superficielle du gaz tant que l'interaction gaz-liquide restait assez faible.

Une importante étude expérimentale de la rétention liquide externe (mesurée au moyen de quatre techniques différentes: drainage, gravimétrie, gamma-métrie et D.T.S.) dans les RCLNA atmosphériques a été menée par l'équipe de l'*Institut Français du Pétrole* avec les récents travaux publiés par Yang (1989) et Yang et coll. (1989). Ces auteurs ont étudiés l'influence sur la rétention liquide externe de plusieurs paramètres tels que les vitesses des fluides ($u_G \leq 0,15 \text{ m.s}^{-1}$ et $0,001 \leq u_L \text{ (m.s}^{-1}) \leq 0,03$), la taille des particules, le diamètre de la colonne, la viscosité du liquide, la coalescence et les régimes d'écoulement. En s'inspirant de l'approche de la vitesse de glissement dans les colonnes à bulles (en supposant que le glissement entre le gaz et le liquide est négligeable), ils ont proposé deux corrélations à un paramètre pour l'estimation de la rétention liquide externe dans le cas des systèmes coalescent et des systèmes inhibiteurs de coalescence englobant les régimes à bulles, pulsé et leur transition.

Récemment, Gutsche (1990) et Gutsche et coll. (1989a, b, c) ont étudié l'hydrodynamique et le transfert de chaleur dans deux réacteurs (diamètres des colonnes 5 et 10 cm) catalytiques à lit noyé ascendant atmosphériques en faisant varier principalement la taille des billes de verre employées comme garnissage (1; 1,4; 3,1 et 6 mm) et en utilisant le système air/eau. La gamme des débits explorée ($G \leq 5 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$; $0,1 \leq L: \text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \leq 20$)

englobe aussi bien le régime à bulles que le régime pulsé pour les grosses particules (>2 mm). Pour des particules de diamètre inférieur à 2 mm, ces auteurs observent un régime d'écoulement monophasique dans les pores à la place du régime à bulles aux faibles vitesses de gaz à l'instar de Saada (1975) et Ford (1960). Les saturations liquides externes ont été mesurées par D.T.S. en injectant des impulsions de traceurs salins (solutions aqueuses de KCl) dans la phase liquide par la méthode conductimétrique. La corrélation de Yang (1989) et Yang et coll. (1989) de la saturation liquide externe pour les systèmes coalescents convient assez bien sur leurs résultats tant que les débits de gaz restent faibles.

IV.3.3 Étude Comparative de la saturation liquide dans les RCLFA et RCLNA

A l'heure actuelle, à notre connaissance personne ne s'est intéressé à une étude comparative de la saturation liquide dans un lit fixe en écoulement gaz-liquide vers le haut ou vers le bas à haute pression. A pression quasi-atmosphérique, seuls Turpin et Huntington (1967) et Martin et coll. (1980) ont réalisé une étude comparative des saturations liquides dynamiques (déterminées par drainage) dans un lit fixe fonctionnant tantôt en écoulement de gaz et de liquide vers le haut, tantôt en écoulement vers le bas.

Pour Turpin et Huntington (1967), la pression maximale n'a pas dépassé 0,34 MPa dans les gammes suivantes de débits massiques superficiels de gaz et de liquide: $0,022 \leq G: \text{kg/m}^2.\text{s} \leq 6,51$ et $6,51 \leq L:\text{kg/m}^2.\text{s} \leq 54,25$. Les essais ont été menés dans 3 colonnes de diamètres 5,1; 10,2 et 15,2 cm garnies sur une hauteur de 2,13 m avec des cylindres d'alumine de 7,6 et 8,23 mm de diamètre. Ils ont conclu que dans leur domaine de travail, la saturation liquide dynamique en écoulement vers le haut était toujours supérieure à celle correspondant à un écoulement descendant, toutes choses égales par ailleurs.

Martin et coll. (1980) ont simulé l'écoulement gaz-liquide d'hydrocarbures dans une matrice rocheuse à partir d'essais sur une colonne de 1,5 m de haut et 0,05 m de diamètre garnie de bille de verre de diamètre compris entre 160 et 200 microns traversée par du dioxyde de carbone et de l'iso-octane à pression atmosphérique dans les gammes respectives suivantes de vitesses de gaz et de liquide: $10^{-4} \leq u_G:\text{m/s} \leq 4 \cdot 10^{-4}$ et $1,4 \cdot 10^{-5} \leq u_L:\text{m/s} \leq 7,2 \cdot 10^{-5}$. Ces auteurs ont conclu qu'à qualité d'écoulement de liquide donnée en régimes de faible interaction, la saturation liquide totale en écoulement ascendant était supérieure à celle en écoulement descendant.

IV.3.4. Rétrospective sur l'effet de la pression dans les colonne à bulles gaz-liquide et gaz-liquide-solide

Dans des études récentes sur les colonnes à bulles gaz-liquide et gaz-liquide-solide à hautes pression et température, Tarmy et coll. (1984), Idogawa et coll. (1986, 1987), Oyevaar (1989), Oyevaar et coll. (1989), Wilkinson et van Dierendonck (1990) et Clark (1990) ont constaté que l'élévation de la pression, pour une vitesse superficielle donnée du gaz,

provoquait l'accroissement de la rétention gazeuse (ou l'abaissement de la rétention liquide comme c'est le cas dans notre étude) et la diminution du diamètre des bulles. Ils ont en outre observé que la transition entre le régime à fines bulles homogène (caractérisé par une faible augmentation de la vitesse de glissement en fonction de la rétention gazeuse) et le régime turbulent à grosses bulles déformées "*Churn turbulent flow*" (caractérisé par une forte augmentation de la vitesse de glissement en fonction de la rétention gazeuse) se décalait vers des vitesses de gaz plus grandes quand la pression augmentait. Dans les lits fixes à co-courant descendant, Wammes (1990), Wammes et coll. (1990a, b, c, 1991a, b) et nous mêmes (cf chapitre II ou Wild et coll. 1991), avons constaté que la passage du régime ruisselant au régime pulsé se décalait systématiquement vers des débits supérieurs quand la pression augmentait. Plusieurs interprétations ont été proposées pour expliquer l'augmentation de la rétention gazeuse avec la pression. Dans un état de l'art sur les colonnes à bulles sous pression, Oyevaar et Westerterp (1989) lient l'effet de la pression sur la rétention gazeuse aux performances du distributeur. Pour eux, l'accroissement de la pression dans les colonnes gaz-liquide empêche le développement de grosses bulles au niveau du distributeur en raison de leur importante quantité de mouvement, celles-ci se détachent plus tôt avec une fréquence plus grande (LaNauze et Harris 1974), coalescent moins vite et séjournent plus longtemps dans le réacteur à cause de la diminution de leur vitesse ascensionnelle (ρ_G augmentant). Clark (1990) ajoute un autre scénario dans lequel la tension superficielle du liquide inhiberait la coalescence des bulles en plus de la tendance qu'ont ces dernières à minimiser leur rapport volume/surface quand la pression croît. Pour Wilkinson et van Dierendonck (1990), l'effet de la pression sur la rétention gazeuse s'explique comme un changement de la distribution de la taille des bulles sous l'influence de trois facteurs: la formation des bulles au niveau du distributeur, leur coalescence (effet de la pression négligeable, sic) et leur dislocation pendant l'ascension. La troisième étape a été expliquée au moyen de la théorie de l'instabilité de Kelvin-Helmholtz; les bulles deviennent moins stables à haute pression ce qui favorise leur dislocation en bulles plus petites. Quant au rôle du solide sur la rétention gazeuse, selon Clark (1990) ce dernier favoriserait la coalescence prématurée des bulles de gaz et déplacerait la transition bulles homogènes-régime turbulent à grosses bulles vers des vitesses de gaz plus faibles qu'en absence de solide.

IV.4 MÉTHODE EXPÉRIMENTALE & SYSTEMES ÉTUDIÉS

Nous nous proposons de présenter dans ce chapitre, une étude expérimentale exhaustive de la saturation liquide totale dans une colonne à lit fixe fonctionnant en écoulement à co-courant de gaz et de liquide tantôt descendant tantôt ascendant sous une pression maximale de 8,1 MPa. Près de 1300 mesures ont été obtenues sur 20 systèmes gaz-liquide-solide différents.

Nous adopterons la même nomenclature qu'au chapitre III pour qualifier le comportement hydrodynamique et la nature des liquides utilisés dans cette étude:

- a) systèmes aqueux coalescents non-visqueux (exemple: eau/azote, eau/argon),
- b) systèmes aqueux coalescents visqueux (exemple: eau+40% saccharose/azote),
- c) systèmes aqueux moussants non-visqueux (exemple: eau+1% éthanol/azote),
- d) systèmes aqueux moussants visqueux (β non mesuré),
- e) systèmes organiques coalescents non-visqueux (exemple: éthanol/azote),
- f) systèmes organiques moussants (exemple: carbonate de propylène/azote),
- g) systèmes organiques visqueux (exemple: ETG/azote).

Le tableau IV.1 regroupe les différents systèmes étudiés, les conditions opératoires correspondantes, la gamme de variation des caractéristiques des garnissages utilisés ainsi que les propriétés physiques des gaz et des liquides. A l'instar des résultats du chapitre précédent sur la perte de pression biphasique, les régimes d'écoulement concernés ici sont: les régimes ruisselant, pulsé et à bulles en écoulement vers le bas, les régimes à bulles et pulsé en écoulement vers le haut ainsi que leurs différentes transitions.

Plus bas, nous discuterons de l'influence sur la saturation liquide totale des paramètres suivants:

- i) débits massiques et vitesses superficielles des fluides,
- ii) masse volumique du gaz *via* la pression opératoire et/ou la masse molaire,
- iii) nature et viscosité du gaz,
- iv) viscosité du liquide,
- v) inhibition de la coalescence,
- vi) taille, forme et nature des particules,
- vii) mouillabilité du garnissage,
- viii) sens de l'écoulement.

Les schémas d'installation figurent au chapitre III (voir figure III.1 pour la version longue et figure III.2 pour la version courte). La saturation liquide est déterminée à partir du temps de passage de la phase liquide mesuré conductimétriquement par la technique de distribution des temps de séjour (injection quelconque et détection en un point amont et un point aval, méthode dite d'Aris 1959). Deux petits orifices distants de 915 mm sur la colonne en version longue et 360 mm sur la colonne en version courte, ont été usinés sur les deux brides extrêmes pour accueillir des tiges en acier inoxydable. Guipées et isolées de la paroi du réacteur sur toute la longueur d'enfoncement dans les brides par une gaine étanche en polypropylène, ces tiges (9a et 9b) pénètrent sur un rayon (~10 mm) dans la colonne et font office d'électrodes. Un troisième orifice a été percé sur la bride centrale de la colonne pour étudier l'influence de la position axiale sur la saturation liquide. Dans tous les cas, c'est la paroi du réacteur qui joue le rôle de contre-électrode.

Tableau IV.1 Conditions expérimentales explorées lors de la mesure de la saturation liquide

Propriétés physiques:U.S.I.	
masse volumique liquide.....	$790 \leq \rho_L \leq 1204$
masse volumique gaz	$0,33 \leq \rho_G \leq 95$
viscosité liquide.....	$1 \cdot 10^{-3} \leq \mu_L \leq 1,9 \cdot 10^{-2}$
viscosité gaz.....	$1,47 \cdot 10^{-5} \leq \mu_G \leq 2,34 \cdot 10^{-5}$
tension superficielle.....	$0,022 \leq \sigma_L \leq 0,074$
tension superficielle critique de mouillage(*).....	$0,020 \leq \sigma_c \leq 0,071$
Propriétés géométriques des particules et des lits	
diamètre équivalent.....	$0,0014 \leq d_p \text{ ou } d_v \leq 0,00337$
porosité du lit.....	$0,35 \leq \varepsilon \leq 0,38$
forme des particules.....	sphères, extrudés
hauteur de lit.....	$0,395 \leq Z \leq 1$
diamètre de colonne.....	0,023
aire de couche.....	$1204 \leq a_c \leq 2786$
facteur de sphéricité(@).....	$0,91 \leq \phi_v \leq 1$
masse volumique(#).....	$1705 \leq \rho_s \leq 2500$
Conditions opératoires	
débit massique liquide.....	$1,8 \leq L \leq 24,5$
débit massique gaz.....	$0,002 \leq G \leq 3$
pression totale.....	$2 \cdot 10^5 \leq P \leq 8,1 \cdot 10^5$
direction.....	ascendant, descendant
Liquides	
eau, eau+1%éthanol, eau+40%saccharose, éthanol, carbonate de propylène, éthylène-glycol	
Gaz	
hélium, azote, argon, dioxyde de carbone	
Garnissages	
billes de verre, extrudés de polypropylène hydrophobe et hydrophilisé	

(*) voir Linek et coll. (1974, 1977, 1984)

(@) valeur moyennées sur plus de 100 observations au microscope optique

(#) mesurée par pycnométrie à hélium

IV.4.1 Choix de la technique d'injection de traceurs

Les principaux critères guidant le choix et la mise en oeuvre d'une technique de mesure (de la saturation dans les lits fixes, en l'occurrence) sont d'abord: son coût puis son degré de difficulté à l'implantation et sa faisabilité. Shah (1979), Greenfield et Sudarmana

(1986) et Yang (1989) ont répertorié les différentes techniques disponibles à ce jour en matière de mesure des saturations de gaz et de liquide dans les lits fixes (mesures par: volumétrie, gravimétrie, conductimétrie, traçage salin, traçage radioactif, gamma-métrie, colorimétrie, spectrophotométrie, titrage, technique nucléaire neutronique...). Il est clair que l'adaptation d'une technique de mesure éprouvée en ambiance douce (pression et température ambiante) n'est pas toujours facile à mettre en oeuvre à haute pression (et/ou haute température). Sur notre installation, nous avons d'abord tenté d'adapter, sans succès malheureusement, à la haute pression, la méthode de drainage (volumétrie) en disposant deux vannes à commande pneumatique aux extrémités du réacteur pour isoler la colonne de son environnement avant la collecte du liquide. Malheureusement, durant les procédures de dépressurisation de la colonne, des problèmes d'effets *Champagne* provoquaient à chaque fois la perte d'une partie non-négligeable du liquide. Nous avons par conséquent jeté notre dévolu sur la méthode des traceurs par conductimétrie d'abord parce qu'elle est robuste et pas excessivement onéreuse, ensuite parce qu'elle fournit une information en ligne et immédiate sur l'écoulement.

IV.4.2 Dispositif d'injection des traceurs

La boucle d'injection de traceur a été conçue pour permettre de réaliser l'écoulement du liquide dans des conditions de pression élevées sans aucune perturbation. Elle est constituée par une branche de tubes d'inox de 1/4 pouce de diamètre commutant sur le circuit liquide en amont du réacteur (6) (figures III.1 et III.2) par l'intermédiaire de deux vannes trois-voies commandées pneumatiquement par un seul vérin. Deux vannes trois-voies supplémentaires permettent d'ouvrir le tube d'admission du traceur à la pression atmosphérique après injection dans le réacteur. Durant l'alimentation de la boucle, le tube d'admission est balayé pendant un temps suffisamment long par la solution traçante pour chasser toute bulle de gaz et renouveler en traceur frais la boucle. La circulation externe du traceur est assurée par une pompe péristaltique. La quantité de traceur injectée est toujours la même puisque elle est déterminée par le volume du tube d'admission (cavités mortes dans les vannes prises en compte) qui est de 2,1 cm³.

IV.4.3 Chaîne de mesure mise en oeuvre pour l'acquisition des signaux

Les électrodes placées à la paroi de la colonne sont reliées à deux conductimètres TACUSSEL CD 810 (temps de réponse < 1/2 seconde, sortie analogique 0-5 volts) connectés à leur tour à une chaîne d'acquisition de données assurée par une carte analogique-numérique RTI 800 d'*Analog Device* pilotée par un logiciel d'acquisition de données LABTECH NOTEBOOK de *Laboratory Technologies Corporation* sur un ordinateur personnel Victor VPCIIe. Les données acquises (à 10 Hz) sont stockées sur disquettes (en format ASCII) en attente d'être transférées et traitées sur une station de travail SUN ou SPARK.

IV.4.4 Étalonnage des sondes conductimétriques et choix des traceurs

L'étalonnage des sondes conductimétriques a été effectué *in situ* en écoulement monophasique ascendant de solutions de liquide à différentes concentrations en sel, en colonne noyée. Les conductimètres imposaient à chaque fois une tension alternative haute fréquence (16 kHz) aux électrodes pour éviter leur polarisation et obtenir une relation linéaire entre la concentration en électrolyte dans le liquide et sa conductivité électrique dans une gamme de variation la plus large possible (Larachi 1988). Par ailleurs, si dans le cas de solutions aqueuses le choix du traceur n'est pas capital, il en va autrement pour les liquides organiques de plus faible constante diélectrique que l'eau tel que l'éthylène-glycol par exemple pour lesquels la dissolution et la dissociation des électrolytes courants n'est pas simple. Quatre traceurs ont été sélectionnés en fonction de nos besoins:

- * NaCl à 40 g/l dans l'eau ou les solutions aqueuses à 40% de sucre ou à 1% d'éthanol,
- * LiClO₄, NaClO₄ et (C₄H₉)₄NBr à 40g/l pour les liquides organiques tels que ETG ou PC.

IV.5 PRÉSENTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX & DISCUSSION

IV.5.1 Méthode de calcul

La méthode d'injection des traceurs utilisée ici (méthode de l'impulsion quelconque et détection en deux points aval: méthode d'Aris 1959) permet d'accéder à la saturation liquide **TOTALE** (voir Shah 1979, Schwartz et coll. 1976, Hofmann 1977, Gianetto et coll. 1978, Sicardi et coll. 1980, Kohler et Richarz 1985 et Ramachandran et coll. 1987). Quand les particules sont non-poreuses, elle revient à mesurer la saturation liquide externe (active et inactive comprises ou macrocapillaire et dynamique comprises). Pour un traceur non-volatile, la saturation liquide totale est reliée au temps de passage de la phase liquide τ par l'équation suivante:

$$\beta = \frac{L \tau}{\epsilon \rho_L Z} \quad \text{EQ.IV.2}$$

Un impressionnant nombre de modèles d'écoulement et de techniques d'identification paramétrique existent dans la littérature pour la modélisation de l'écoulement de la phase liquide dans les RCLFA et les RCLNA (pour la revue voir: Shah 1979, Mills et Dudukovic 1989, Greenfield et Sudarmana 1986). Dans notre étude, l'hypothèse d'un écoulement piston, piston avec dispersion axiale (modèle PD) enfin piston et échange avec zones stagnantes (modèle PE), a été testée. Dans chaque cas, le temps de passage τ du liquide, le critère de Péclet axial Pe , le nombre d'unités de transfert NUT entre zone vive et zone morte, le rapport \mathcal{R} entre saturation liquide β_a active et totale ou externe β_e , sont déterminés par identification paramétrique dans le domaine temporel à partir d'une optimisation (programme du complexe de *Box* ou programme *Comet*) de fonctions d'écart (au sens quadratique) entre signal

expérimental de sortie (y) et signal calculé sur la base du produit de convolution du signal d'entrée expérimental (x) et de la réponse impulsionnelle (E) d'un modèle PE ou d'un modèle PD ouvert à la dispersion axiale. A chaque fois, une centaine de points sont sélectionnés pour le calcul des paramètres des modèles *via* la fonction objectif suivante:

$$\sigma^2 = \sum_{k=1,100} \left[y(t_k) - \int_0^{t_k} x(l) E(t_k-l) dl \right]^2 \quad \text{EQ.IV.3}$$

La réponse impulsionnelle (adimensionnelle) dans le cas d'un modèle piston avec dispersion axiale dans un récipient ouvert aux bords s'écrit (Nauman et Buffham 1983):

$$E(\theta) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Pe}{\pi \theta^3}} \exp\left[-\frac{Pe(1-\theta)^2}{4\theta}\right] \quad \text{EQ.IV.4}$$

La réponse impulsionnelle (adimensionnelle) dans le cas d'un modèle piston avec échange s'écrit (Midoux 1971):

$$E(\theta) = \delta(\theta - \mathcal{R}) \exp(-NUT) + \frac{NUT}{\sqrt{(1-\mathcal{R})(\theta-\mathcal{R})}} \exp\left[-\frac{NUT(1+\theta-2\mathcal{R})}{1-\mathcal{R}}\right] \mathbf{I}_1\left[2NUT\sqrt{\frac{\theta-\mathcal{R}}{1-\mathcal{R}}}\right] \mathbf{U}(\theta-\mathcal{R}) \quad \text{EQ.IV.5}$$

avec

$$\theta = t/\tau$$

δ : fonction impulsion de Dirac

\mathbf{U} : fonction échelon de Heaviside

\mathbf{I}_1 : fonction de Bessel de première espèce d'ordre 1

Les figures IV.1a et IV.1b montrent un exemple typique de réponse des sondes conductimétriques d'entrée et de sortie à une impulsion de traceur. La figure IV.1a a été obtenue en écoulement vers le bas avec le système eau/azote à 8,1 MPa en régime ruisselant. Les signaux de la figure IV.1b ont été obtenus avec le système eau/argon en écoulement ascendant à 2,1 MPa en régime à bulles. Sur les mêmes figures nous avons représenté la courbe de sortie théorique correspondant aux meilleurs ajustements des modèles PD et PE. On voit sur la figure IV.1a qu'aucun des modèles PD et PE ne prétend être meilleur que l'autre tout en conduisant indifféremment à un ajustement correct. Pour toutes les séries de mesures effectuées, le nombre de Péclet axial estimé était de l'ordre de la centaine (modèle PD) et la saturation externe était presque totalement active ($\mathcal{R} \sim 1$, $NUT \sim 10$, modèle PE). Ces résultats sont en accord avec ceux de Bennett et Goodbridge (1970), Schubert et coll. (1986) et Kushalkar et Pangarkar (1990). Ces auteurs ont montré à partir d'essais de traçage

Figure IV.1A Courbes de réponse (réduites) typiques à une impulsion de traceur de deux sondes conductimétriques placées aux extrémité du réacteur. Ajustements du modèle PD et PE sur des signaux obtenus en mode RCLFA en régime ruisselant à 8,1 MPa avec le système eau/azote type a.

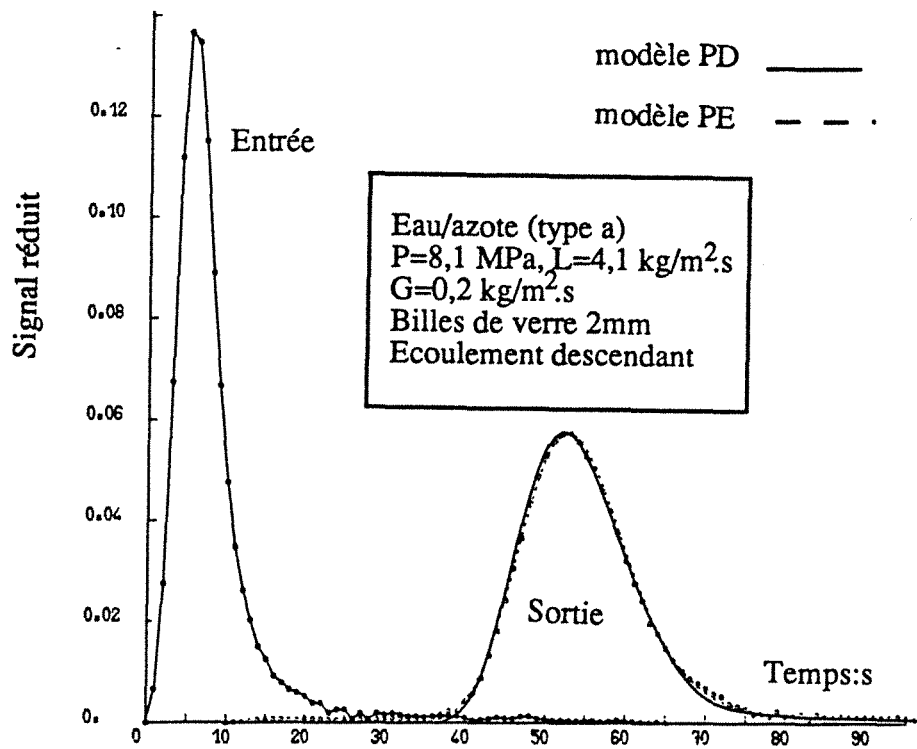
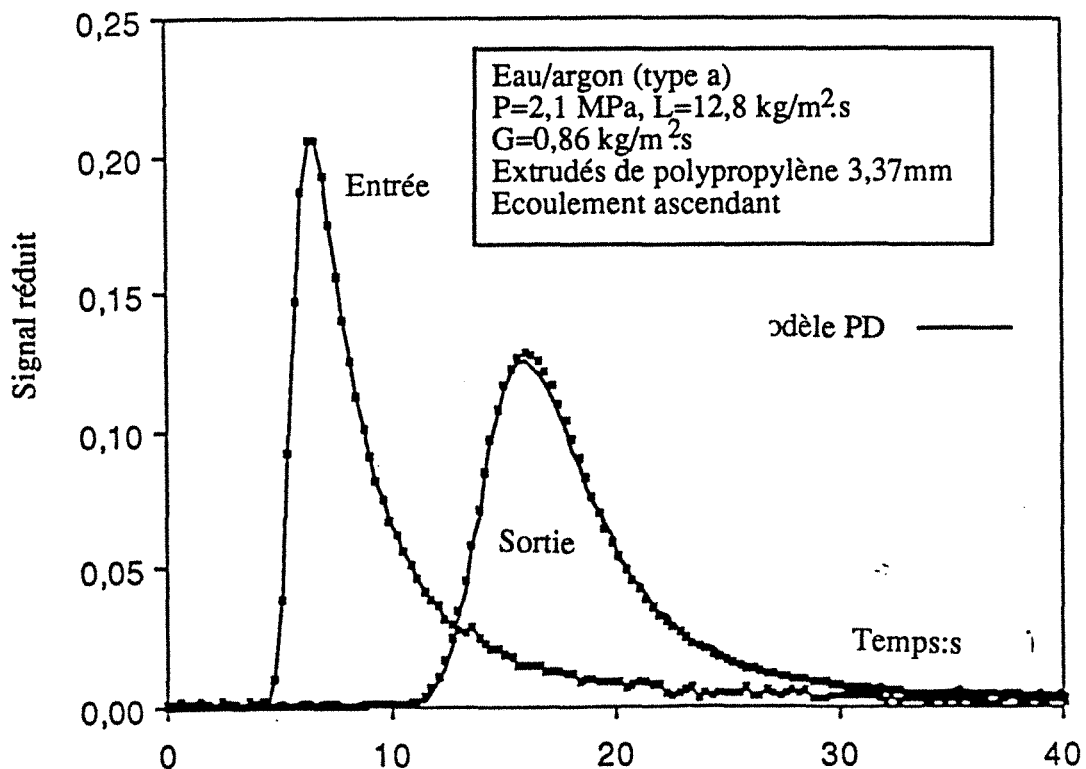


Figure IV.1B Courbes de réponse (réduites) typiques à une impulsion de traceur de deux sondes conductimétriques placées aux extrémité du réacteur. Ajustement du modèle PD sur des signaux obtenus en mode RCLNA en régime à bulles à 2,1 MPa avec le système eau/argon type a.



en purge échelon dans des colonnes à garnissage, que la saturation inactive pendant l'opération du réacteur était toujours inférieure à la saturation statique qui resterait piégée entre les particules après arrêt de l'écoulement et drainage de la partie dynamique. Cependant, les résultats obtenus par Kushalkar et Pangarkar (1990) semblent montrer que la saturation liquide externe (garnissage non-poreux) est systématiquement sous-estimée si elle était mesurée à partir de brèves injections de traceur. Nous persistons à croire cependant que même en injectant de brèves impulsions de traceurs, on accède à la saturation liquide externe (voir plus bas les résultats obtenus dans le cas de l'éthylène glycol à faible vitesse de gaz et à haute pression, figures IV.4 et IV.5).

Les essais répétés jusqu'à 5 fois semblent être reproductibles à 5-10%. Pourvu que la concentration en traceur dépende proportionnellement de la conductivité électrique, la technique d'injection de traceur semble être avantageuse comparativement à d'autres techniques de mesure (drainage par exemple), puisqu'elle fournit une estimation en ligne de la saturation liquide sans interrompre la marche du réacteur. Malheureusement, son efficacité n'est pas garantie quand la phase liquide devient très dispersée (régime en brouillard) ou la saturation liquide très faible en régime ruisselant en écoulement vers le bas. Dans ce cas les risques de la sous-estimer sont inévitables. Ajoutons que souvent, notamment quand les liquides sont organiques, il n'est pas facile de trouver des électrolytes susceptibles de s'y dissoudre. Enfin, quand les particules sont poreuses, le dépouillement et l'interprétation des D.T.S. devient très vite compliqué (voir Yang 1989 et Yang et coll. 1990).

IV.5.2 Effet des débits des fluides sur la saturation liquide

La figure IV.2A montre l'évolution typique de la saturation liquide (totale ou externe) en fonction des débits massiques de gaz et de liquide à des pressions supérieures à la pression atmosphérique en écoulement descendant pour le système: eau/azote/8,1 MPa/ $d_p=2$ mm (type a). Les figures IV.2B à F présentées en annexe IV.1 illustrent la variation de la saturation liquide des systèmes: eau+40% saccharose/azote/5,1 MPa/ $d_p=2$ mm (type b), eau+1% éthanol/azote/2,1 MPa/ $d_p=2$ mm (type c), éthanol/azote/5,1 MPa/ $d_p=2$ mm (type e), carbonate de propylène (PC)/azote/1,1 MPa/ $d_p=2$ mm (type f) et éthylène-glycol (ETG)/azote/2,1 MPa/ $d_p=2$ mm (type g). A pression constante, la saturation liquide est une fonction croissante du débit massique de liquide et une fonction décroissante du débit massique de gaz indépendamment du comportement hydrodynamique du système gaz-liquide. Ces tendances ont déjà été observées par plusieurs chercheurs dans des études effectuées à basse pression (Charpentier et coll. 1969, Charpentier et Favier 1975, Blok et Drinkenburg 1982a, b, Morsi et coll. 1978, 1982, Morsi 1989, Midoux et coll. 1976, Goto et Smith 1975, Specchia et Baldi 1977, Clements et Schmidt 1980 et Sai et Varma 1988). A débit liquide donné (β versus G), la saturation liquide décroît d'abord rapidement dès l'introduction d'un faible débit de gaz puis devient de moins en moins sensible aux grands débits massiques de

Figure IV.2A Evolution typique de la saturation liquide totale en fonction des débits massiques superficiels de gaz et de liquide pour un système aqueux coalescent non-visqueux en écoulement à co-courant vers le bas.

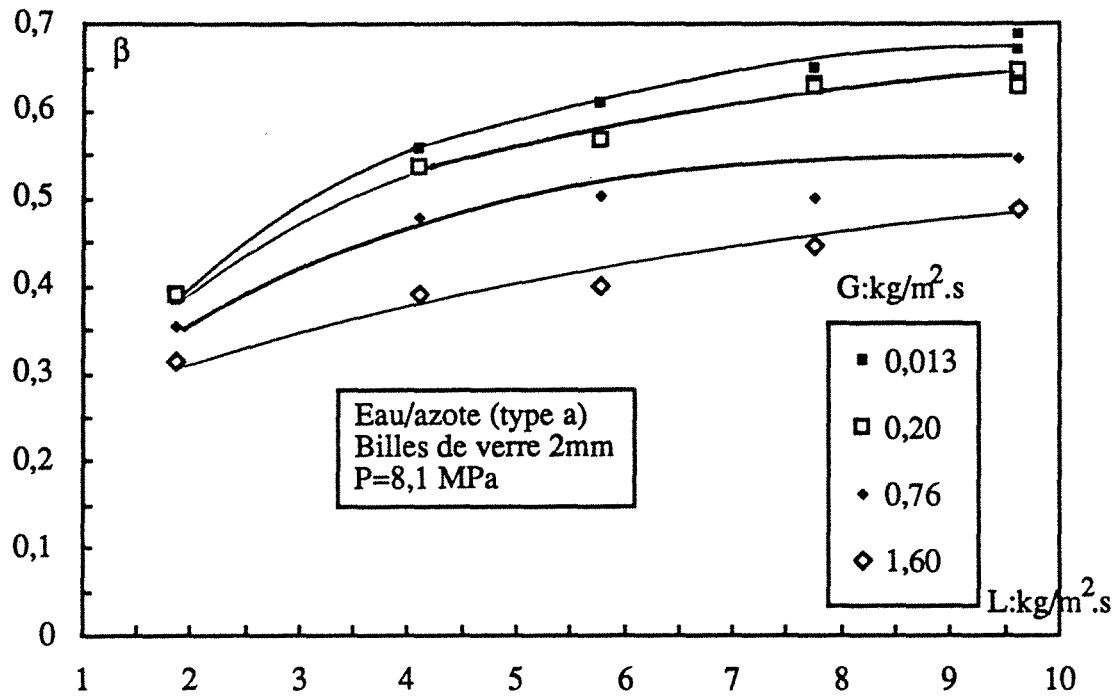
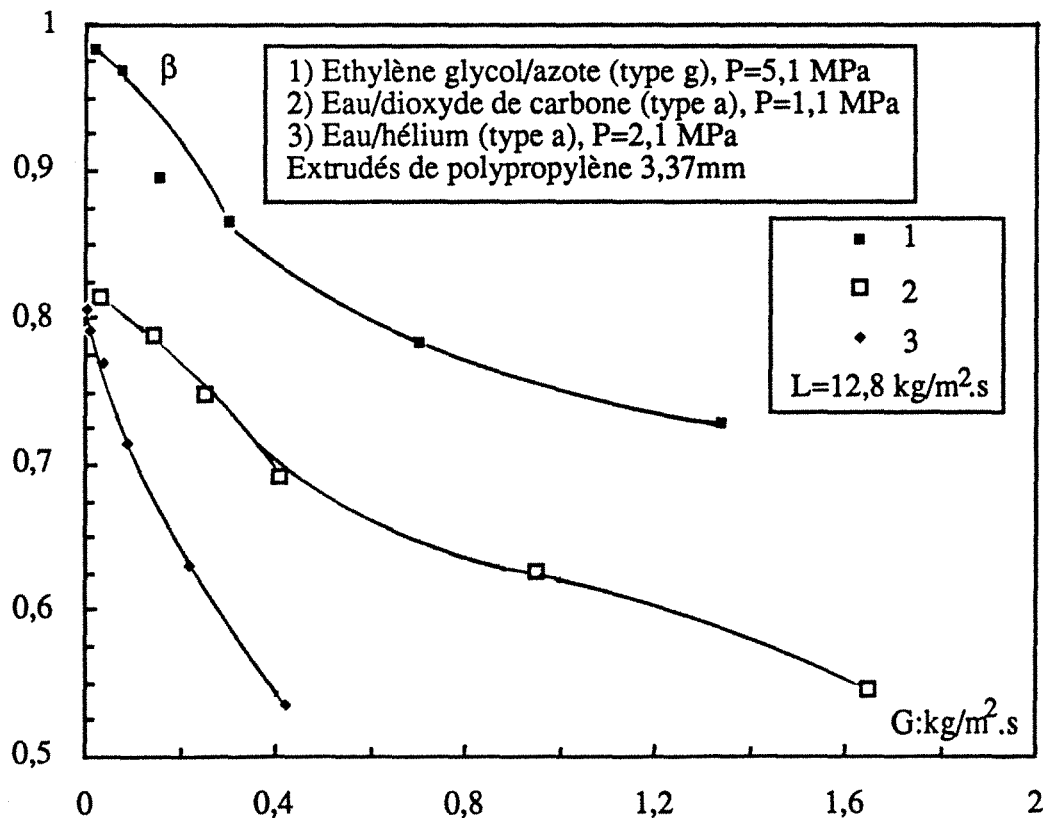


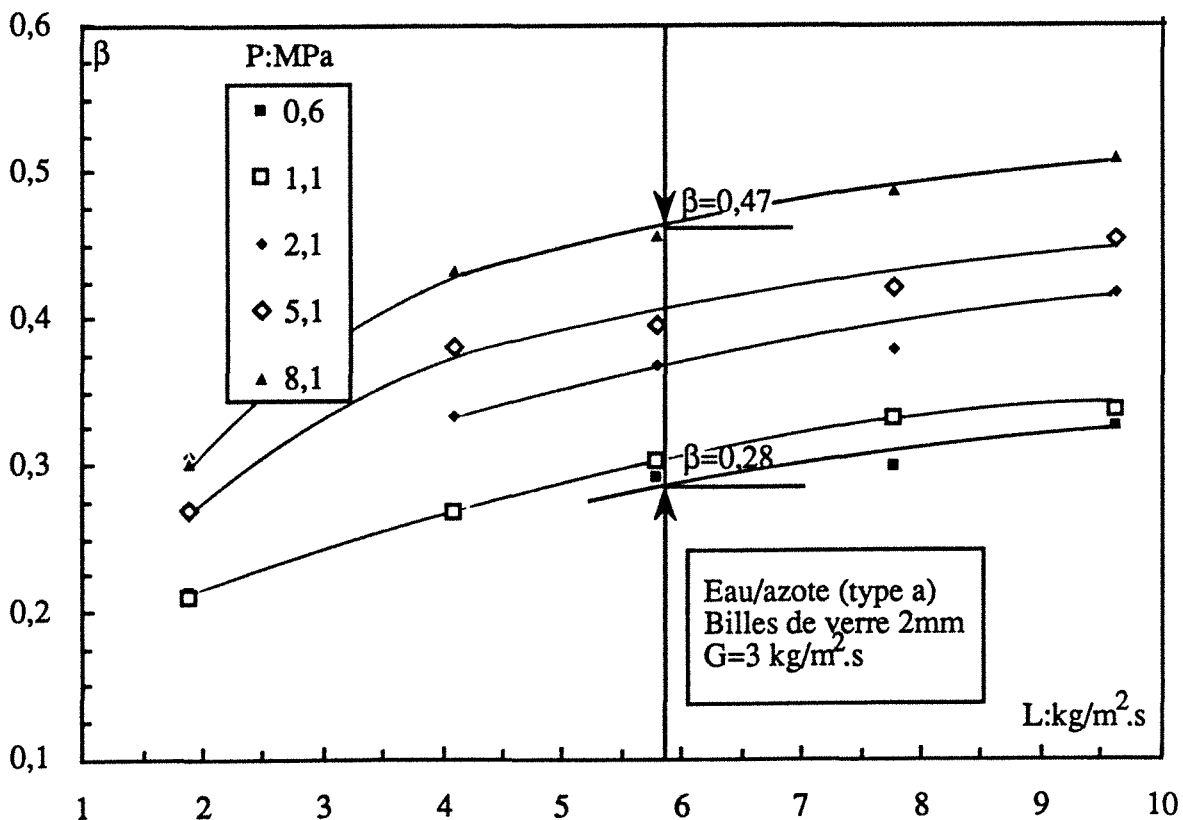
Figure IV.3 Evolution typique de la saturation liquide totale en fonction du débit massique superficiel de gaz pour trois systèmes: aqueux coalescent non-visqueux et organique visqueux en écoulement à co-courant vers le haut.



gaz. La même tendance est constatée sur les courbes de variation de β versus L à débit massique de gaz constant. Au début, un accroissement abrupt de la saturation liquide aux faibles débits liquides suivi d'une faible croissance aux grands débits. Blok et Drinkenburg (1982a, b) et Rao et Drinkenburg (1983), à partir d'études à pression atmosphérique, ont remarqué le même phénomène qu'ils ont attribué à un changement progressif de régimes d'écoulement partant du ruisselant (région à forte variation de la saturation liquide avec les débits) au régime pulsé (région caractérisée par une valeur asymptotique de la saturation liquide).

La figure IV.3 illustre dans le cas des écoulements à co-courant ascendant sous pression le même type de dépendance de la saturation liquide vis-à-vis des débits. Cas des systèmes eau/hélium/2,1 MPa/ $d_v=3,37$ mm et eau/CO₂/1,1 MPa/ $d_v=3,37$ mm (type a) et ETG/azote/5,1 MPa/ $d_v=3,37$ mm (type g). A débit liquide constant, la saturation liquide décroît plus rapidement aux faibles débits massiques de gaz qu'aux débits plus élevés, indépendamment de la pression et du système gaz-liquide. Yang (1989), Yang et coll. (1989) et Gutsche (1990) constatent aux basses pressions un effet similaire. En accord avec les résultats de Yang (1989), on devrait s'attendre à une influence moindre du débit liquide sur sa saturation en régime à bulles contrairement au régime ruisselant en écoulement vers le bas où nous avons vu que la saturation liquide était fortement tributaire du débit liquide.

Figure IV.4A Influence de la masse volumique du gaz *via* la pression opératoire sur la saturation liquide totale. Evolution typique dans l'échelle des débits massiques superficiels de gaz et de liquide. Cas d'un système aqueux coalescent non-visqueux en écoulement à co-courant vers le bas.



IV.5.3 Effet de la masse volumique du gaz sur la saturation liquide

IV.5.3.1 *via* la pression

La figure IV.4A montre l'influence de la pression opératoire sur la saturation liquide fonction du débit massique de gaz (ou de liquide) en écoulement à co-courant vers le bas ($0,6 \leq P:\text{MPa} \leq 8,1$) obtenus sur la colonne de 1,0 m de haut pour le système eau/azote/ $G=3\text{kg/m}^2.\text{s}/d_p=2$ mm (type a). Les figures IV.4B à F regroupées en annexe IV.2 illustrent la variation de β en fonction de la pression pour les autres comportements: eau+40% saccharose/azote/ $L=13,2\text{kg/m}^2.\text{s}/d_p=2$ mm (type b), eau+1% éthanol/azote/ $L=13,2\text{kg/m}^2.\text{s}/d_p=2$ mm (type c), éthanol/azote/ $L=13,2\text{kg/m}^2.\text{s}/d_p=2$ mm (type e), PC/hélium/ $L=13,2\text{kg/m}^2.\text{s}/d_p=2$ mm (type f) et ETG/azote/ $L=13,2\text{kg/m}^2.\text{s}/d_p=2$ mm (type g). Il apparaît, à débits massiques constants des fluides et indépendamment du comportement hydrodynamique du système gaz-liquide, que la saturation liquide est une fonction **croissante** de la pression. Un facteur 14 sur la pression (P de 0,6 à 8,1 MPa) et à $G=3 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (système eau/azote, voir figure IV.4A) fait passer la saturation liquide de 0,28 à 0,47 à $L \equiv 6 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ soit une sous-estimation de près de 70% de la saturation liquide à 8,1 MPa si elle était estimée à partir d'un essai à 0,6 MPa. Ce décalage en fonction de la pression est d'autant plus important que le système développe un effet inhibiteur de coalescence: à $G=0,4 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et $L=13,2 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ la saturation de l'eau+1% éthanol (figure IV.4C) double quand la pression varie de 0,3 à 5,1 MPa. Dans les mêmes conditions, un liquide peu moussant comme le carbonate de propylène subit (figure IV.4E), pour le même accroissement de la pression que pour la solution aqueuse à 1% éthanol, une augmentation de sa saturation liquide dans un rapport intermédiaire entre celui de l'eau (pure) et l'eau à 1% éthanol. L'éthylène glycol (figure IV.4F) à $G=0,4 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et $L \equiv 13,2 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ voit sa saturation passer de 0,60 à 0,88 soit 47% supérieure en faisant varier la pression d'un facteur 17 (de 0,3 à 5,1 MPa). A noter qu'au-delà de 2,1 MPa et aux faibles débits de gaz, la colonne est complètement noyée dans le cas de l'éthylène glycol étant donné sa forte viscosité ($\sim 19 \text{ mPa.s}$), indépendamment du sens de l'écoulement.

L'étude de la saturation liquide en écoulement à co-courant ascendant révèle le même type de dépendance à l'égard de la pression ($0,3 \leq P:\text{MPa} \leq 5,1$). L'accroissement de cette dernière provoque l'accroissement de la saturation liquide à débits massiques constants et ce quel que soit le comportement hydrodynamique du système gaz-liquide (figures IV.5A et B): eau/azote/ $L=12,8\text{kg/m}^2.\text{s}/d_v=3,37$ mm (type a) et ETG/azote/ $L=12,8\text{kg/m}^2.\text{s}/d_v=3,37$ mm (type g). De la même façon que pour un écoulement vers le bas, en écoulement vers le haut à $G=0,4 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et $L=13 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, la pression (variée de 0,3 à 5,1 MPa) provoque quantitativement le même déplacement de la saturation de l'éthylène glycol (de 0,6 à 0,86 soit 44%).

Figure IV.5A Influence de la masse volumique du gaz *via* la pression opératoire sur la saturation liquide totale. Evolution typique dans l'échelle des débits massiques superficiels de gaz à débit massique constant de liquide. Cas d'un système aqueux coalescent non-visqueux en écoulement à co-courant vers le haut.

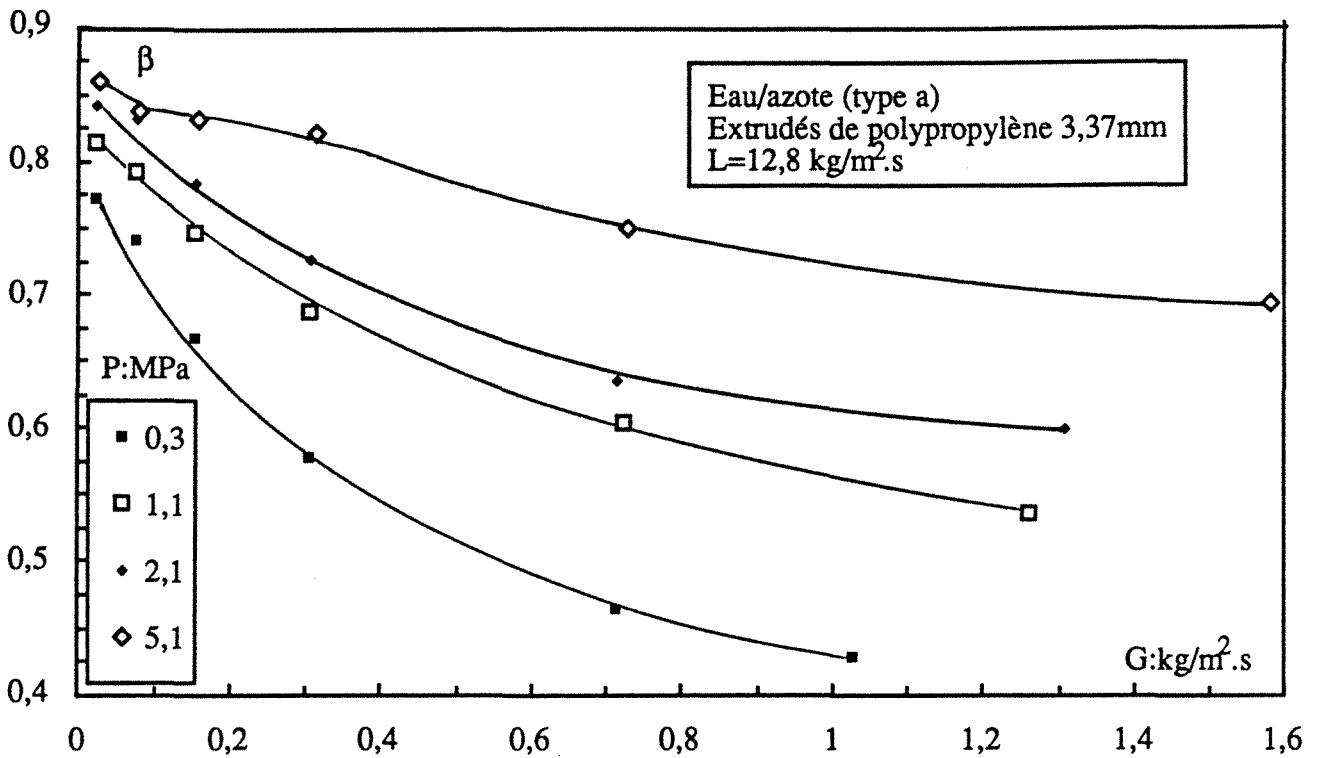
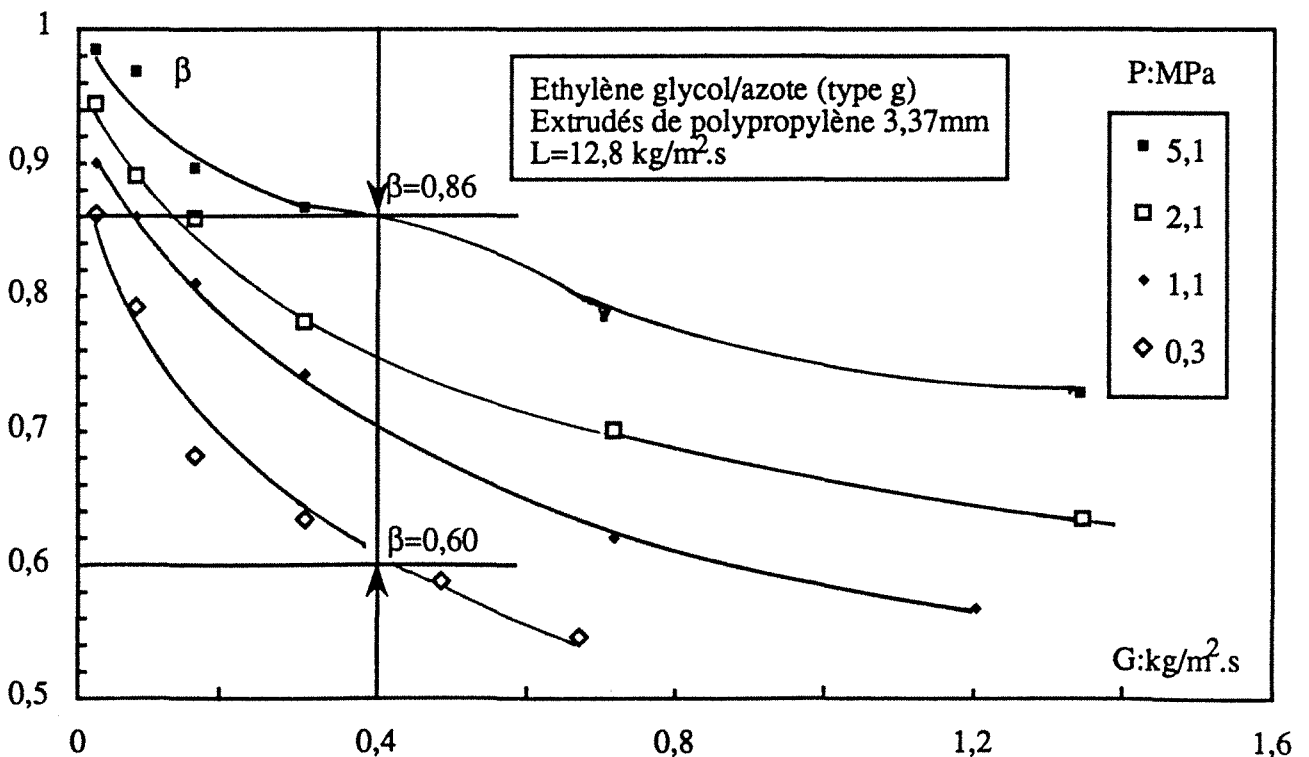


Figure IV.5B Influence de la masse volumique du gaz *via* la pression opératoire sur la saturation liquide totale. Evolution typique dans l'échelle des débits massiques superficiels de gaz à débit massique constant de liquide. Cas d'un système organique visqueux en écoulement à co-courant vers le haut.



Pour pouvoir apprécier autrement l'effet de la pression du gaz sur la saturation liquide, cette dernière peut être exprimée en fonction de la vitesse superficielle du gaz pour voir si l'effet de la pression persiste toujours. Comme cela est illustré sur la figure IV.6A (eau/azote/ $L=1,9$ à $24,5\text{kg/m}^2\cdot\text{s}/d_p=2$ mm (type a) descendant), pour une vitesse superficielle de $3\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et pour un débit liquide donné, la saturation liquide **diminue** quand on augmente la pression. Ce résultat reste vrai pour n'importe quel couple gaz-liquide en écoulement descendant ou ascendant, voir figures IV.6B à D en annexe IV.2 pour les systèmes PC/azote/ $L=13,2\text{kg/m}^2\cdot\text{s}/d_p=2$ mm (type f) descendant, eau/ CO_2 / $L=12,8\text{kg/m}^2\cdot\text{s}/d_v=3,37$ mm (type a) ascendant et ETG/azote/ $L=12,8\text{kg/m}^2\cdot\text{s}/d_v=3,37$ mm (type g) ascendant. Néanmoins, cette diminution est marquée dans une moindre proportion par la pression que dans le cas des représentation β versus G . On trouve ainsi à $u_G=3\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et $L = 5,8\text{kg/m}^2\cdot\text{s}$ pour le système eau/azote en écoulement descendant (voir figure IV.6A), que l'accroissement de la pression de $0,2$ à $8,1$ MPa (soit un facteur 41) provoque la diminution de la saturation liquide de $0,53$ à $0,40$ (c'est-à-dire 33% de moins à $8,1$ MPa qu'à $0,2$ MPa). Pour un système légèrement moussant tel que PC/azote en écoulement vers le bas (figure IV.6B), la saturation du carbonate de propylène passe de $0,53$ à $0,46$ (soit 13% de moins) quand P passe de $0,3$ à $5,1$ MPa (soit un facteur 17) avec $u_G=10\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et $L = 13,2\text{ kg/m}^2\cdot\text{s}$. Les mêmes écarts sur β persistent en considérant l'écoulement en sens inverse. Pour un couple (u_G, u_L) et un système gaz-liquide donnés, Wammes (1990) a noté également dans ses recherches sur les écoulements à co-courant descendant que l'augmentation de la pression provoquait un abaissement de la saturation liquide dans des proportions semblables à celles trouvées dans notre étude.

Figure IV.6A Influence de la masse volumique du gaz via la pression opératoire sur la saturation liquide totale. Evolution typique dans l'échelle des vitesses superficielles de gaz. Cas d'un système aqueux coalescent non-visqueux en écoulement à co-courant vers le bas.

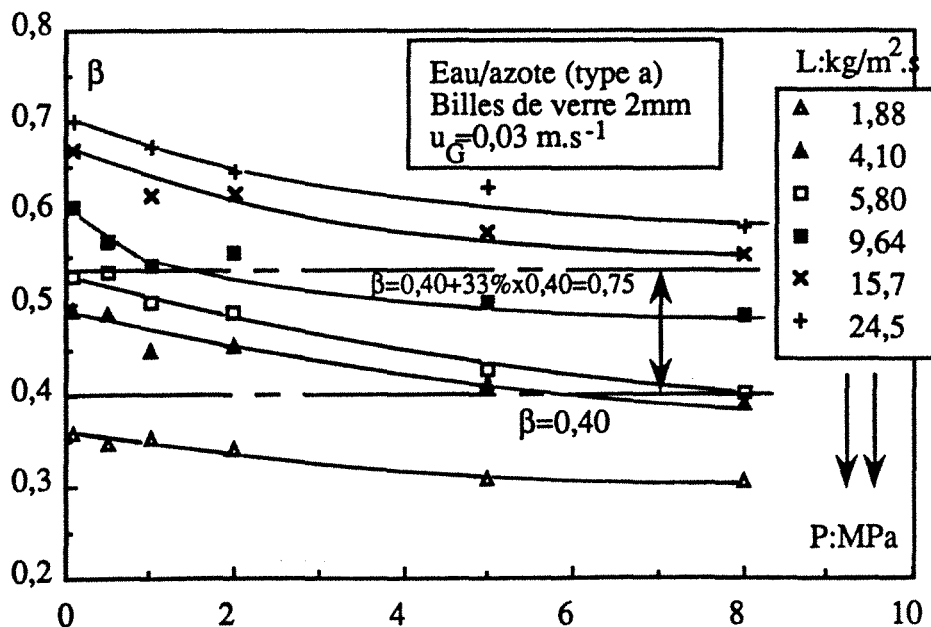
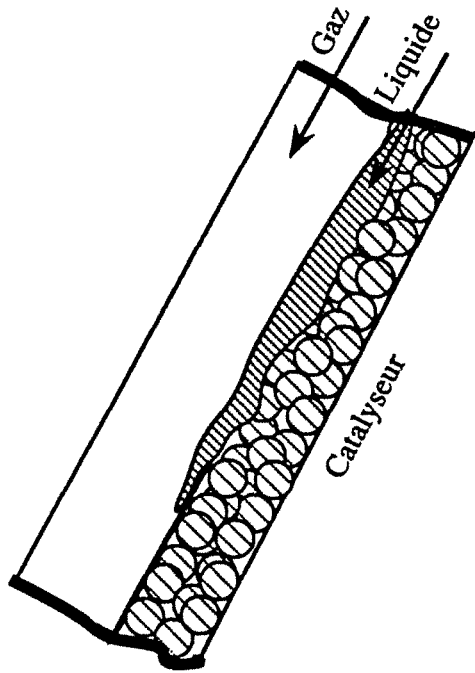
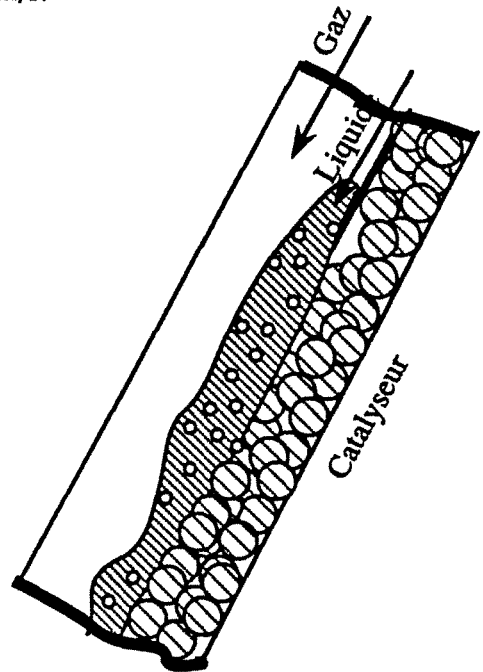


Figure IV.6E Texture biphasique probable en mode RCLFA expliquant l'indépendance de la saturation liquide par rapport à la pression aux très faibles vitesses de gaz.



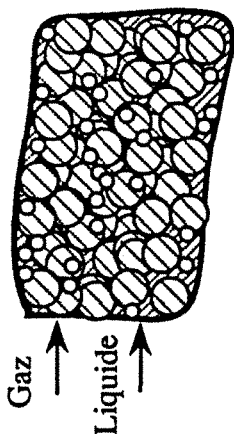
Ecoulement gaz-liquide stratifié et ségrégé.

Figure IV.6F Texture biphasique probable en mode RCLFA expliquant la dépendance de la saturation liquide par rapport à la pression aux vitesses de gaz supérieures à 2cm/s.



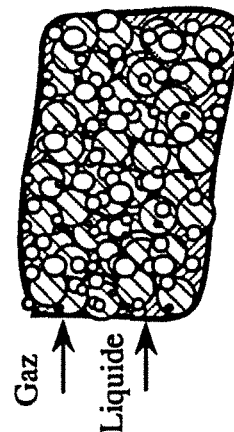
Ecoulement à rides rétention gazeuse partiellement transportée par le liquide

Figure IV.6G Texture biphasique probable en mode RCLNA expliquant l'indépendance de la saturation liquide par rapport à la pression aux très faibles vitesses de gaz.



rupture et coalescence de bulles peu probables

Figure IV.6H Texture biphasique probable en mode RCLNA expliquant la dépendance de la saturation liquide par rapport à la pression aux vitesses de gaz supérieures à 2cm/s.



rupture de bulles certaine. Coalescence de bulles possible.

Les figures IV.6A à D montrent aussi que pour de faibles vitesses superficielles du gaz, la saturation liquide est indépendante de la pression. Dans ces conditions et d'un point de vue pratique, ce résultat implique qu'il n'est pas nécessaire de mesurer une saturation liquide à haute pression. Des mesures effectuées à basse pression et une même vitesse de gaz devraient conduire à des valeurs identiques de β , toutes choses égales par ailleurs.

IV.5.3.2 via la masse molaire

En augmentant la masse volumique du gaz par l'intermédiaire de sa masse molaire, à pression constante, la saturation liquide augmente à débits massiques constants de fluides. Cette augmentation est observée indépendamment de la pression, du comportement hydrodynamique des systèmes gaz-liquide et du sens de l'écoulement.

Les figures IV.7A, B et C respectivement montrent des résultats obtenus en système coalescent aqueux, type a (eau/argon-azote-hélium/5,1MPa/L=13,2kg.m⁻².s⁻¹/d_p=1,4mm) et organique moyennement moussant, type f (PC/azote-hélium/5,1MPa/L=13,2kg.m⁻².s⁻¹/d_p=2mm) en co-courant descendant et en système aqueux du type a en co-courant ascendant (eau/dioxyde de carbone-argon-azote-hélium/2,1MPa/L=12,8kg.m⁻².s⁻¹/d_v=3,37mm). La ligne en trait plein, en-dessous des points correspondant à l'hélium représente la saturation liquide hypothétique dans un RCLFA ou un RCLNA fonctionnant sous atmosphère d'hydrogène (pur). Comme à pression donnée, l'hydrogène est le gaz le moins dense, la saturation du liquide serait donc plus faible qu'avec n'importe quel autre gaz à débits massiques et pression donnés. A P=2,1 MPa, G=0,4 kg.m⁻².s⁻¹ et L=12,8 kg.m⁻².s⁻¹, la saturation de l'eau pressurisée à l'hélium est de 0,53, elle est de 0,73 sous atmosphère de CO₂, soit 38% supérieure pour un facteur 11 sur la masse volumique du gaz. La saturation de l'eau sous la même pression en hydrogène conduirait à un écart beaucoup plus grand. A noter sur les figures précédentes, la forte pente de variation de la courbe β versus G avec les gaz de faible masse molaire.

Au chapitre III, nous avons proposé une méthode d'estimation de la perte de pression dans les lits fixes à co-courant vers le bas ou vers le haut opérant sous pression d'hydrogène à partir de mesures faites sur des simulateurs inertiels à basse pression. Nous verrons plus bas que cela reste vrai aussi concernant la saturation liquide (§IV.5.4).

IV.5.3.3 Essais d'interprétation de l'influence de la masse volumique du gaz sur la saturation liquide

Compte tenu des résultats des figures IV.4A à F, IV.5A et B, IV.6A à D et IV.7A à C, la pression (masse molaire) du gaz se répercute sur la saturation liquide dans les lits fixes sous deux formes:

a) la première, intuitive et à caractère géométrique est bien mise en exergue à partir des représentations du type β versus G. Cet effet peut être expliqué de la façon suivante:

Figure IV.7A Influence de la masse volumique du gaz *via* sa masse molaire sur la saturation liquide totale. Evolution typique dans l'échelle des débits massiques de gaz à débit massique de liquide constant. Cas de systèmes aqueux coalescents non-visqueux en écoulement à co-courant vers le bas.

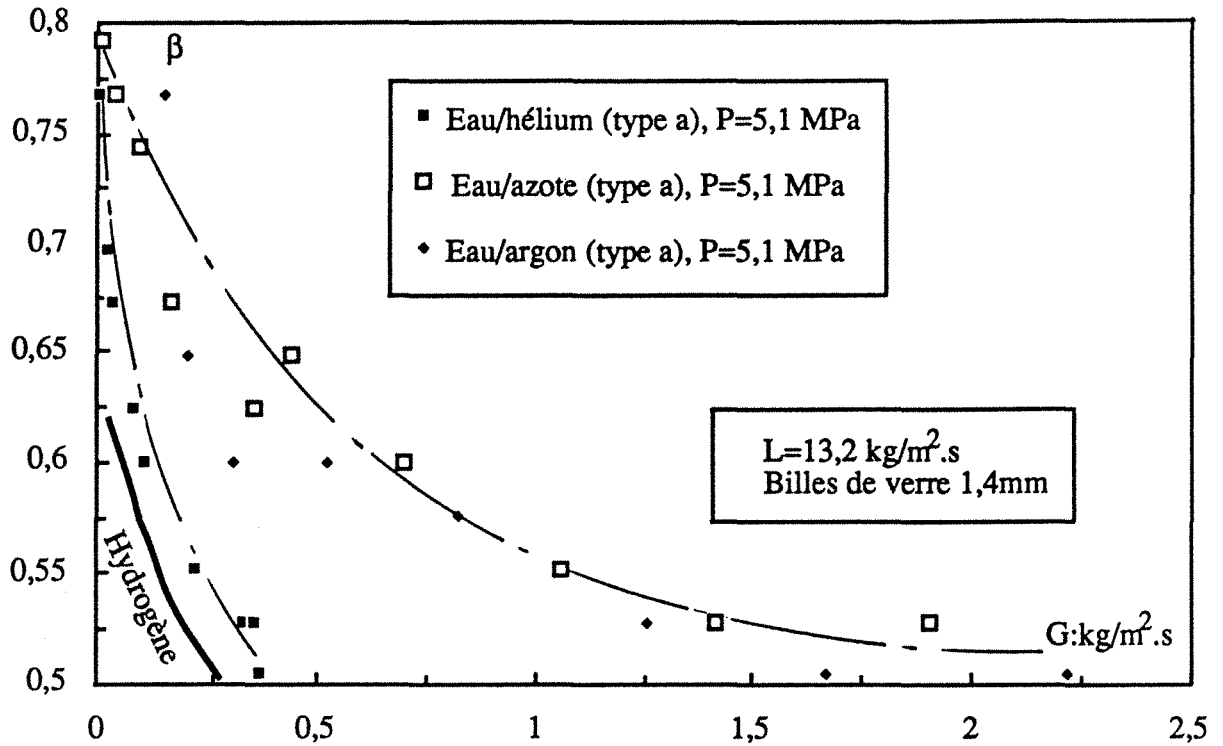


Figure IV.7B Influence de la masse volumique du gaz *via* sa masse molaire sur la saturation liquide totale. Evolution typique dans l'échelle des débits massiques de gaz à débit massique de liquide constant. Cas de systèmes organiques (peu) moussants en écoulement à co-courant vers le bas.

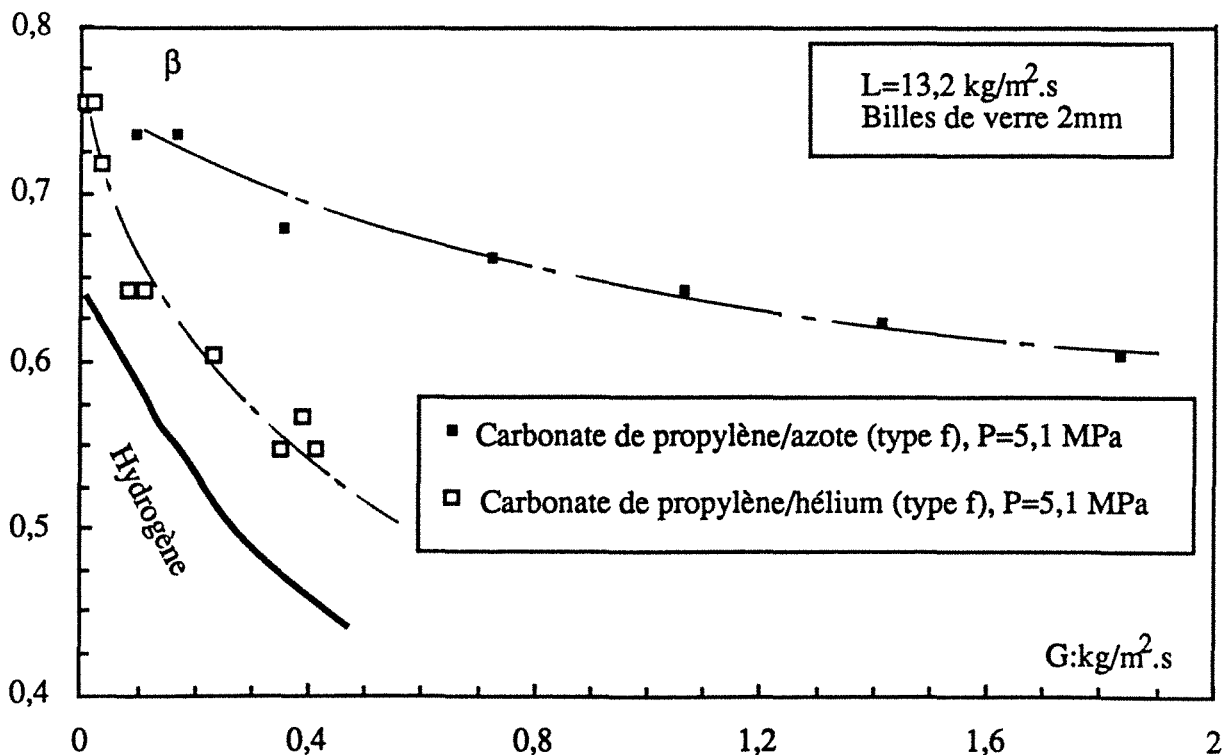


Figure IV.7C Influence de la masse volumique du gaz *via* sa masse molaire sur la saturation liquide totale. Evolution typique dans l'échelle des débits massiques de gaz à débit massique de liquide constant. Cas de systèmes aqueux coalescents non-visqueux en écoulement à co-courant vers le haut.

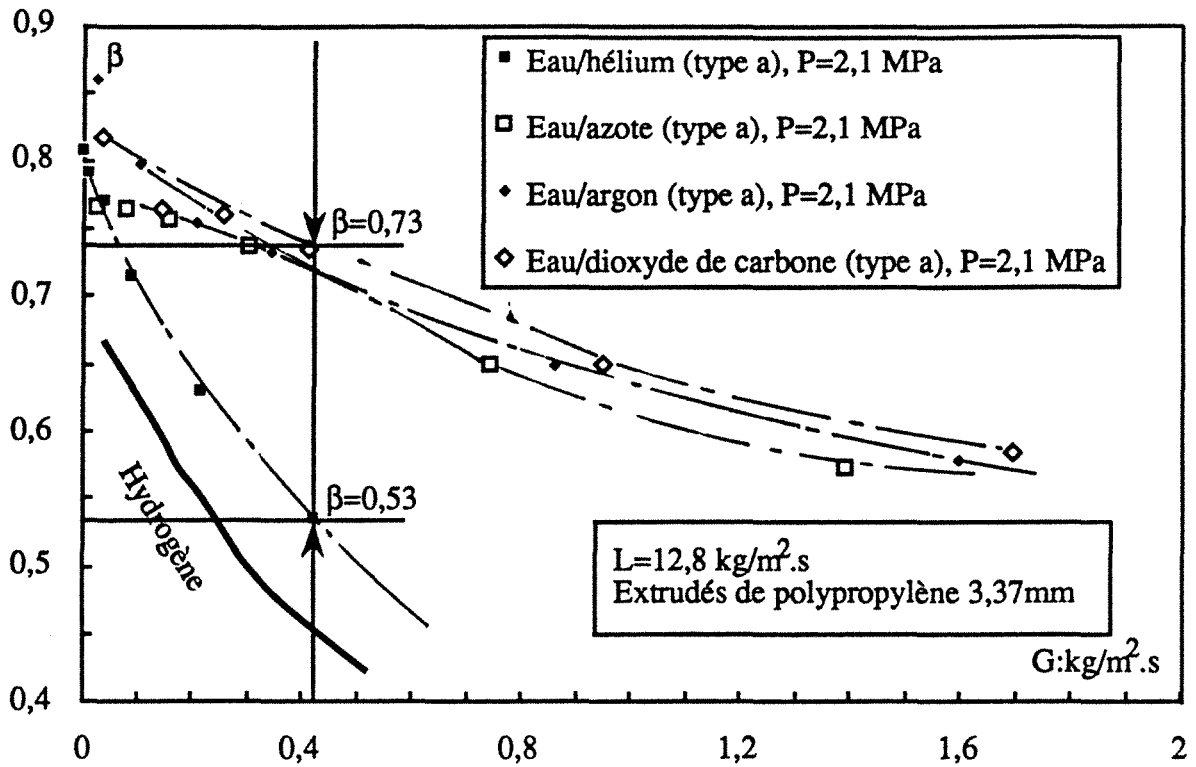
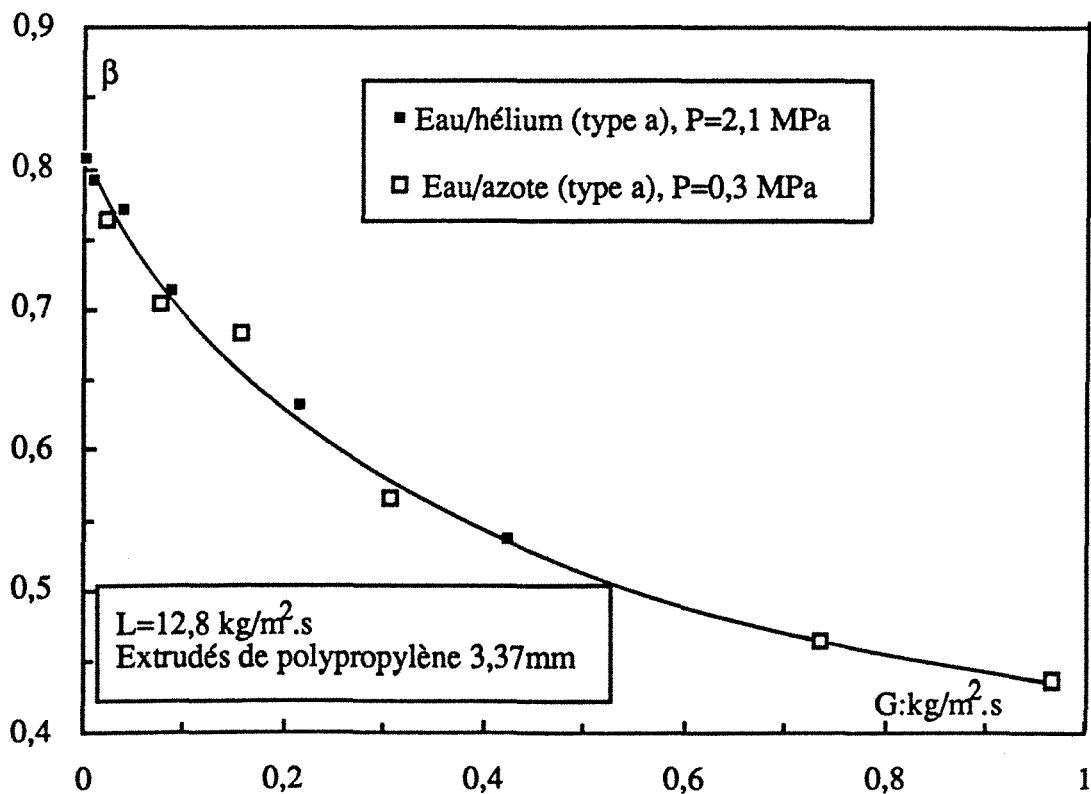


Figure IV.8 Variation, à masse volumique constante de gaz, de la saturation liquide totale en écoulement à co-courant ascendant en fonction du débit massique d'azote et d'hélium. Cas d'un système aqueux coalescent non-visqueux de type a.



A débits massiques constants, l'accroissement de la masse volumique du gaz (*via* la pression ou la masse molaire) oblige ce dernier à se confiner dans un volume de plus en plus réduit. Sa vitesse superficielle baisse et le temps de séjour moyen de la phase liquide croît (faibles cisaillements à l'interface gaz-liquide) induisant une plus forte rétention liquide.

b) la seconde est liée à la distribution des fluides et aux régimes d'écoulement dans le réacteur. Tout au long de l'analyse qui va suivre, nous essayerons de faire le lien entre notre étude et les études déjà existantes sur la rétention gazeuse dans les colonnes à bulles gaz-liquide ou triphasiques à haute pression (voir §IV.3.4). Nous discuterons les représentations β *versus* u_G .

Considérons d'abord le cas de l'écoulement à co-courant vers le bas:

La pression n'affectant pas directement la phase liquide, nous nous focaliserons par conséquent sur la phase gazeuse et ses répercussions sur la saturation liquide.

En deçà de 2 cm.s^{-1} (figure IV.6A et B), l'écoulement de la phase gazeuse par rapport au liquide à travers le lit est stratifié et ségrégé (absence de bulles dans les films, filets et gouttelettes de liquide) avec peu de conflits entre fluides pour l'occupation d'espaces (Melli et coll. 1990) et un effet mineur de la pression sur β (voir figure IV.6E). L'inertie du gaz est faible, et l'hydrodynamique dominée par les forces de gravité, de capillarité et de viscosité. Les cisaillements à l'interface gaz-liquide restent faibles mais significatifs malgré tout pour que le temps de séjour moyen du liquide diminue quand u_G augmente. Ce comportement asymptotique n'apparaît pas sur les courbes β *versus* G qui s'étagent avec la pression quel que soit G (figures IV.4A à F et IV.5A et B).

Dès que la vitesse de gaz dépasse 2 cm.s^{-1} , l'écoulement n'est plus ségrégé. MALGRE LA POSSIBILITE DE DEMEURER EN REGIME RUISSELANT, la quantité de mouvement transportée par le gaz devient significative et de fines bulles de gaz pénètrent dans le liquide aux niveaux des rétrécissements des pores (là où les vitesses locales sont importantes). Le gaz séjourne moins longtemps que le liquide dans le réacteur; sa fraction dispersée dans le liquide fait croître son temps de séjour moyen et donc sa rétention (voir figure IV.6F).

Considérons maintenant le cas de l'écoulement à co-courant vers le haut:

Le régime de basse interaction (régime à bulles) dans cette configuration d'écoulement ne présente pas la même topographie des phases qu'en régime de basse interaction (ruisselant) en écoulement vers le bas, en ce sens que l'écoulement des phases n'est pas du type stratifié. Aux faibles vitesses de gaz, la colonne est noyée (phase liquide homogène) et le gaz s'écoule sous forme de bulles (phase discontinue). Il est intéressant de constater à partir des figures IV.6C et D, que là encore β est indépendante de la pression quand $u_G < 1$ à 2 cm.s^{-1} . van Gelder (1988) et van Gelder et Westerterp (1990), en étudiant un réacteur du même type que le nôtre,

aboutissent aux mêmes conclusions. Oyevaar (1989), Oyevaar et coll. (1989) étayent ces résultats en trouvant que l'aire interfaciale gaz-liquide dans une colonne à bulles garnie ($L=0$) est indépendante de la pression quand u_G reste de l'ordre du cm.s^{-1} . Wilkinson et van Dierendonck (1990) constatent que la dépendance de la rétention gazeuse dans une colonne à bulles (sans solide) vis-à-vis de la masse volumique du gaz est faible quand u_G est inférieur à 3 cm.s^{-1} . Ils ont trouvé que l'emploi de deux distributeurs de gaz différents mais tous deux peu performants n'avait aucune influence sur la rétention gazeuse. Pour eux, l'effet de la pression sur la taille des bulles dès leur formation au niveau du distributeur est éliminé quand le diamètre des orifices est grand. Dans un article moins récent, Hofmann (1978) a souligné aussi l'effet négligeable du distributeur dans les RCLNA. L'inertie de la phase gazeuse n'est pas suffisamment élevée pour favoriser la rupture des bulles. La fréquence de libération des bulles au niveau du distributeur est également assez faible pour que la coalescence des bulles soit peu probable. Ces arguments constituent, à notre sens, une interprétation plausible de la non-dépendance de la saturation liquide dans un RCLNA vis-à-vis de la pression quand u_G est faible (voir figure IV.6G).

Aux vitesses élevées de gaz, quand la pression augmente, les grosses bulles se désagrègent en bulles plus petites sous l'effet de l'inertie (voir figure IV.6H). A haute pression, ces petites bulles (plus nombreuses) séjournent plus longtemps dans le réacteur ce qui peut expliquer la diminution de la saturation liquide avec la pression. Ajoutons que l'influence de la coalescence des bulles ne peut pas être négligée dans un lit fixe. La rétention gazeuse effective est nécessairement inférieure à celle escomptée en absence de coalescence, ce qui explique pourquoi qu'un facteur 10 (ou plus) sur la pression n'arrive pas à réduire considérablement (disons du simple à la moitié) β comme c'est le cas dans les colonnes à bulles.

IV.5.4 Effet de la nature du gaz sur la saturation liquide

L'effet de la nature du gaz a déjà été souligné au chapitre III lors de l'étude de la perte de pression biphasique sous pression dans les RCLFA et les RCLNA. Nous avons conclu que la viscosité du gaz n'était pas déterminante et que le gaz participait essentiellement par sa composante inertielle dans le processus global de la dissipation de l'énergie mécanique dans les milieux poreux. Sous certaines réserves, des simulateurs inertiels moins dangereux que l'hydrogène pouvaient être utilisés pour estimer la perte de pression biphasique dans des réacteurs d'hydrogénation.

En ce qui concerne la saturation liquide nous pouvons formuler les mêmes conclusions. Sur la figure IV.8 nous voyons que si de l'hélium à 2,1 MPa est utilisé à la place de l'azote à 0,3 MPa, la saturation liquide est identique à G et L donnés. Ce résultat est vrai aussi bien en écoulement vers le haut que vers le bas. Dans le but de confirmer si la viscosité du gaz intervient ou pas, il est nécessaire d'effectuer des mesures à différentes températures

avec différents gaz de telle sorte que leur masse volumique soit la même dans tous les cas. S'il s'avère que la viscosité du gaz a un effet secondaire, il serait alors possible de simuler parfaitement l'aspect hydrodynamique (perte de pression et saturation liquide) d'un réacteur d'hydrogénation à haute pression (20 MPa par exemple) à partir de mesures avec d'autres gaz à une pression plus basse.

IV.5.5 Effet de la viscosité du liquide sur la saturation liquide

A débits massiques donnés, la saturation du liquide est une fonction croissante de sa viscosité indépendamment de la pression et du sens de l'écoulement. Cette gradation est clairement montrée sur la figure IV.9A dans le cas de mesures effectuées avec: eau/azote/ $d_p=2\text{mm}$ (type a), PC/azote/ $d_p=2\text{mm}$ (type f), eau+40% saccharose/azote/ $d_p=2\text{mm}$ (type b) et ETG/azote/ $d_p=2\text{mm}$ (type g), sur la colonne en version longue en co-courant descendant à 2,1 MPa. La figure IV.9B présentée en annexe IV.3 illustre la comparaison avec les mêmes systèmes à une pression de 1,1 MPa. Morsi et coll. 1978, 1982, Morsi 1989, Clements et Schmidt 1980 et Sai et Varma 1988 ont observé le même effet à pression atmosphérique.

La figure IV.10 montre des résultats obtenus sur la colonne en version courte en co-courant ascendant à 5,1 MPa et en co-courant descendant à 2,1 MPa avec les systèmes: eau/azote/ $d_v=3,37\text{mm}$ (type a) et ETG/azote/ $d_v=3,37\text{mm}$ (type g). Yang (1989) et Yang et coll. (1989) ont trouvé que la viscosité du liquide n'avait pas d'influence sur sa saturation dans un RCLNA. Cependant, le liquide le plus visqueux utilisé par ses auteurs (4 mPa.s) l'était 5 fois moins que l'éthylène-glycol utilisé ici.

IV.5.6 Effet de l'inhibition de coalescence sur la saturation liquide

Mises à part des études à pression atmosphérique sur des RCLFA (Midoux et coll. 1976) et sur des RCLNA (Yang 1989, Yang et coll. 1989), aucun article n'est disponible à ce jour sur une étude de la saturation liquide en système inhibiteur de coalescence à haute pression dans les lits fixes.

Dans notre étude de l'écoulement à co-courant vers le bas jusqu'à 5,1 MPa, à l'instar de la perte de pression biphasique, nous avons observé une forte influence du caractère inhibiteur de coalescence du liquide sur β . La figure IV.11 montre des résultats obtenus sur l'eau +1% éthanol (moussante) et l'eau (coalescente) à 1,1 et 5,1 MPa avec l'azote comme gaz. A P, L et G constants, β est plus faible dans le premier cas que dans le second. Actuellement, aucun modèle quantitatif n'est disponible pour caractériser le phénomène d'inhibition de coalescence et son influence sur l'hydrodynamique et le transfert de matière dans les lits fixes gaz-liquide-solide. Cependant, la faible saturation du liquide inhibiteur de coalescence peut qualitativement être attribuée à la haute stabilité des fines bulles à se fixer sur les particules et

Figure IV.9A Influence de la viscosité dynamique du liquide sur la saturation liquide totale *versus* le débit massique de gaz pour un débit liquide donné, lors d'un écoulement à co-courant descendant.

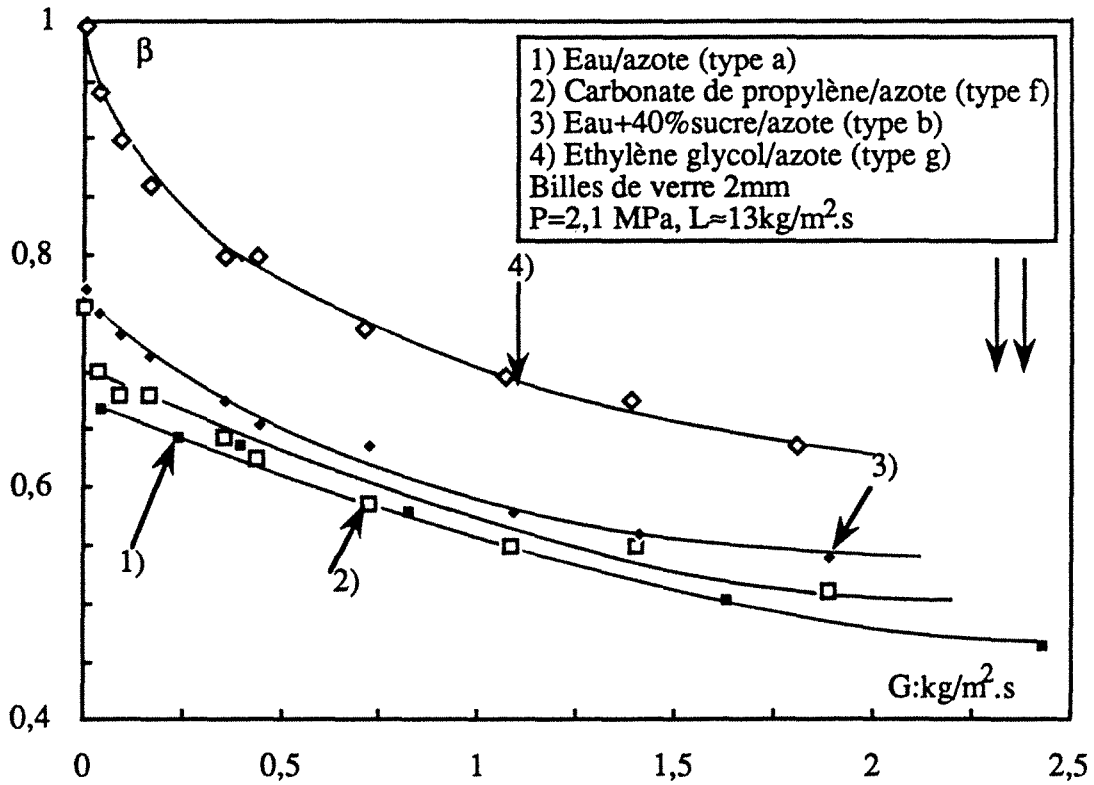


Figure IV.10 Influence de la viscosité dynamique du liquide sur la saturation liquide totale *versus* le débit massique de gaz pour un débit liquide donné, lors d'un écoulement à co-courant ascendant et descendant.

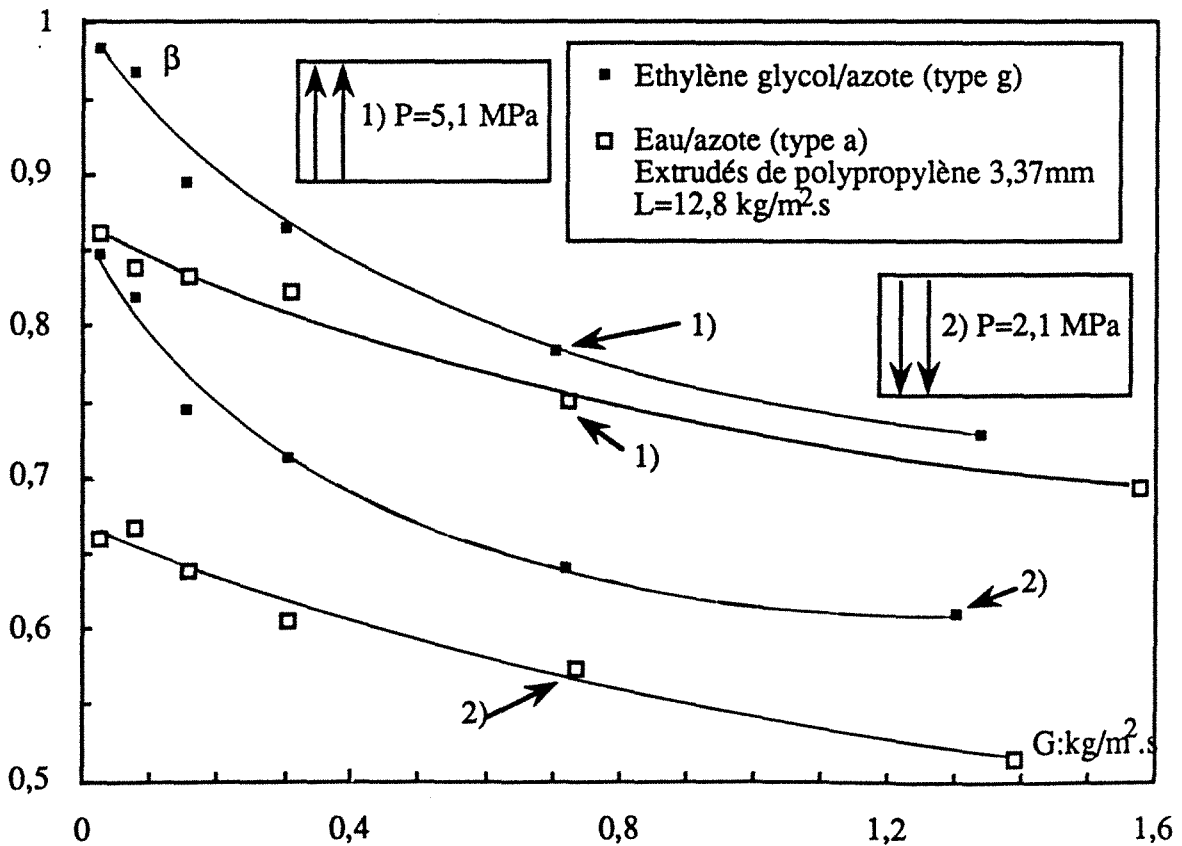


Figure IV.11 Répercussions du phénomène d'inhibition de coalescence sur la saturation liquide totale en écoulement à co-courant descendant sous pression. Cas d'un système aqueux coalescent rendu inhibiteur de coalescence par addition de traces d'éthanol

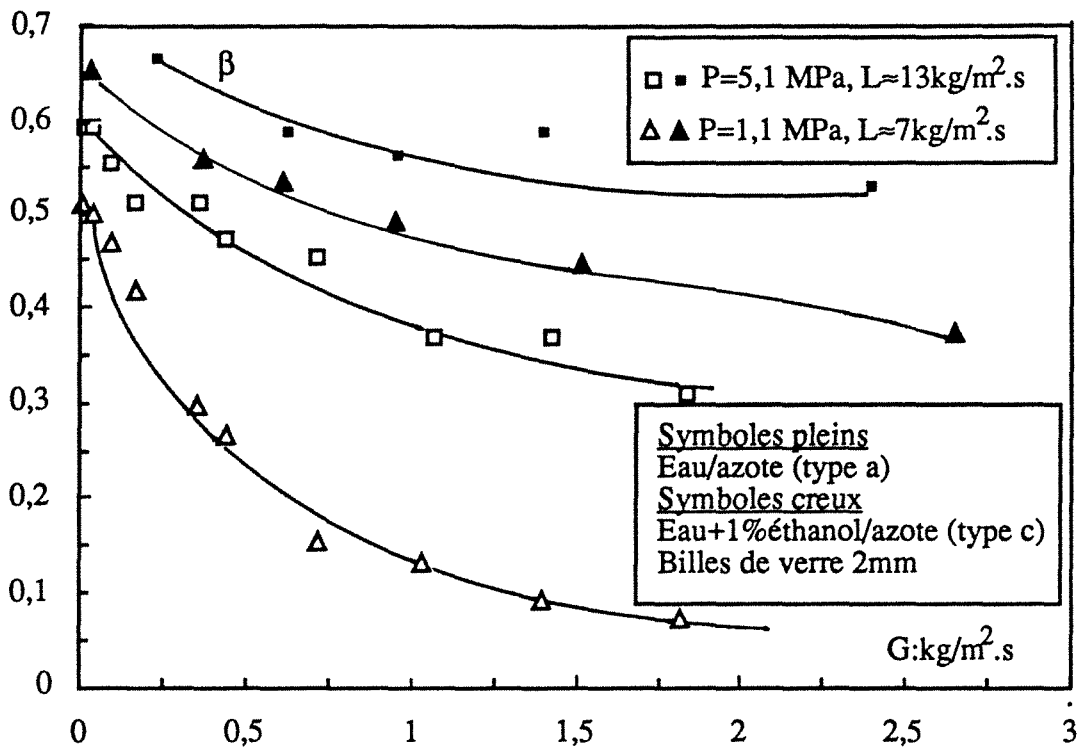
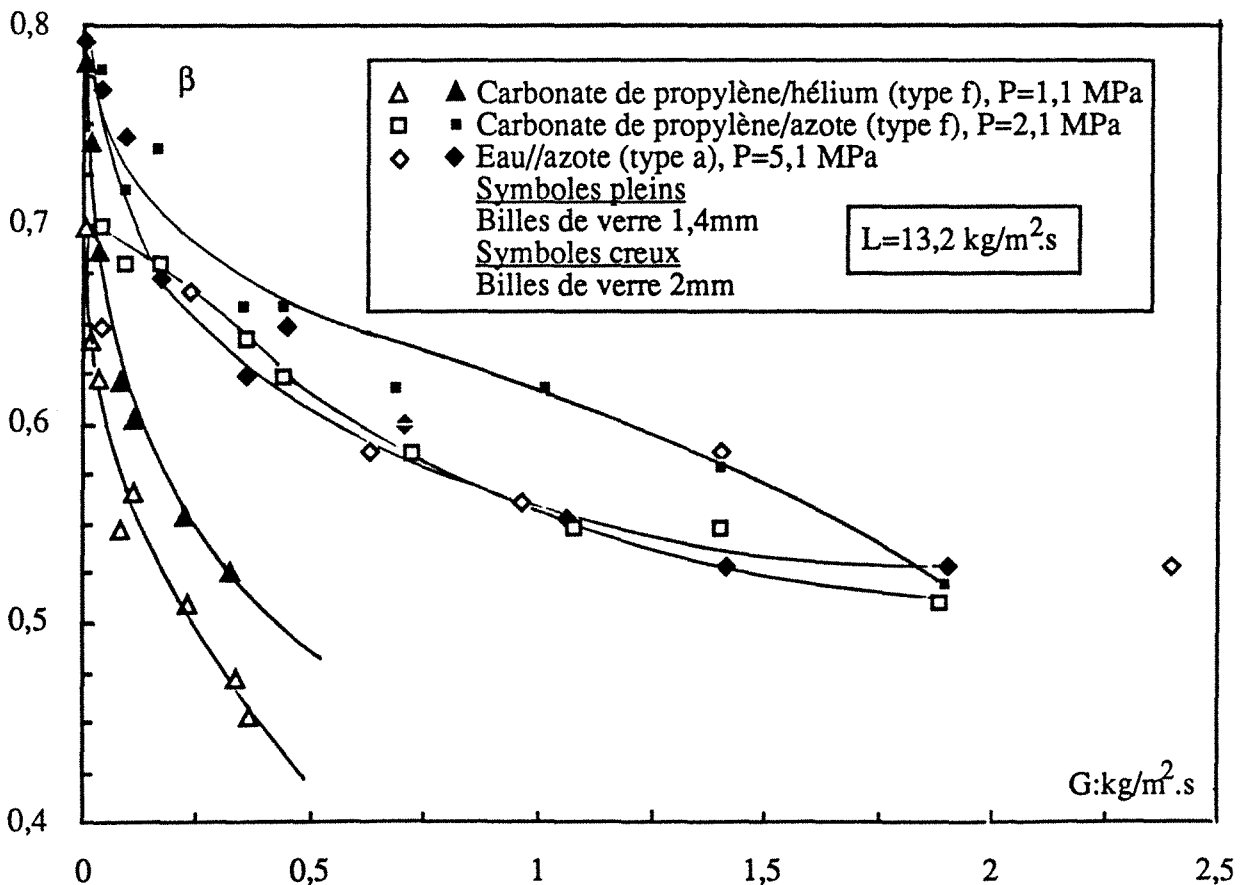


Figure IV.12 Influence du diamètre des garnissages sphériques sur la saturation liquide totale dans le cas de systèmes aqueux coalescent non-visqueux type a et organique (peu moussants type f), en écoulement à co-courant vers le bas.



à leurs jointures entraînant ainsi la diminution du temps de séjour moyen du liquide. D'autres détails propres à ces systèmes sont consignés aux chapîtres II et III.

IV.5.7 Effet des taille, forme et nature du garnissage sur la saturation liquide

La saturation liquide décroît quand la taille des particules croît comme l'illustre la figure IV.12 dans le cas de l'écoulement vers le bas du système eau/azote/5,1 MPa/L=13kg/m²s/billes de verre 1,4mm, extrudés cylindriques de polypropylène 3,37mm (type a). Le même effet est observé lorsqu'un liquide organique peu moussant est utilisé. La figure IV.12 montre cette influence avec les systèmes: PC/azote/2,1 MPa/L=13,2kg/m²s/billes de verre 1,4, 2 mm et PC/hélium/1,1 MPa/L=13,2kg.m⁻²s⁻¹/billes de verre 1,4 et 2mm. Clements et Schmidt 1980 et Morsi et coll. 1981 ont trouvé la même tendance lors d'études à pression atmosphérique. Morsi et coll. 1981 ont constaté que la saturation liquide totale (mesurée par pesée) à travers un empilement d'anneaux Raschig (grande porosité) était inférieure, toutes choses égales par ailleurs, à celle correspondant à un empilement de billes de verre (faible porosité) de plus petit diamètre. Ils ont expliqué leurs résultats par l'importante tortuosité du poreux dans le second cas qui favoriserait une plus grande saturation macrocapillaire. Nos mesures par traçage contredisent le fait que la saturation inactive du liquide augmente quand la taille des particules diminue. Néanmoins, on pourrait imaginer que le lit, devenant plus tortueux avec les petites particules, prolonge la traversée du liquide dans le réacteur, et qu'en conséquence son temps de séjour moyen devienne plus grand.

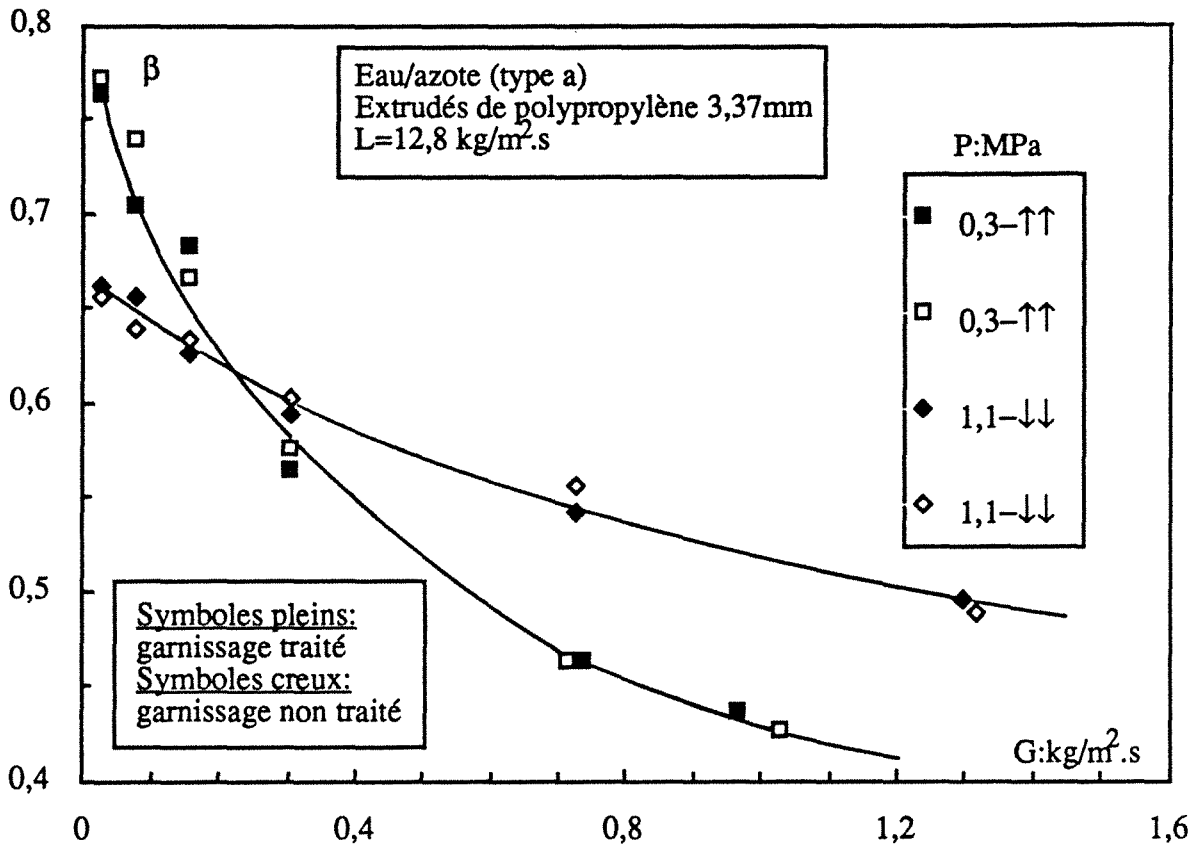
IV.5.8 Effet de la mouillabilité du garnissage sur la saturation liquide

L'influence du caractère mouillant du garnissage sur la saturation liquide est montré sur la figure IV.13 dans le cas du système du type a, eau/azote/L=12,8kg.m⁻²s⁻¹/1,1 MPa/d_v=3,37mm en écoulement vers le bas et eau/azote/L=12,8kg.m⁻²s⁻¹/0,3MPa/d_v=3,37 mm en écoulement vers le haut. Les extrudés de polypropylène constituant le lit sont utilisés d'abord en l'état (non-mouillables) puis sont rendus hydrophiles par traitement chimique de surface avec une solution sulfochromique (voir §III.4.8). Lors d'essais préliminaires, l'immersion d'un lot de particules hydrophobes dans l'eau a montré que d'innombrables bulles de gaz restaient fixées à la surface du solide partiellement mouillé. Le même garnissage traité chimiquement se recouvrait totalement d'eau. On devrait par conséquent s'attendre à une saturation liquide beaucoup plus faible si le garnissage était hydrophobe.

Il n'y a pas une influence apparente du caractère hydrophobe ou hydrophile du solide sur la saturation liquide comme le montre la figure IV.13. En réalité, les particules s'encrassent très vite par les impuretés présentes dans l'installation (rouille) rendant difficile l'étude du phénomène de mouillage. D'un point de vue pratique, et notamment dans les colonnes de lavage empilées d'un garnissage plastique hydrophobe, nous pensons qu'il n'est pas

indispensable de traiter en surface le solide puisque l'encrassement dans l'installation l'hydrophilisera.

Figure IV.13 Indépendance de la saturation liquide totale par rapport au garnissage traité ou non traité. Cas d'un écoulement à co-courant ascendant et descendant.



IV.5.9 Effet du sens de l'écoulement et des régimes hydrodynamiques sur la saturation liquide

Les figures IV.14A et IV.14B comparent des résultats de saturation liquide en écoulement ascendant et descendant obtenus avec un système aqueux coalescent (type a) à 0,3 et 5,1 MPa et un système organique visqueux coalescent (type g) à 0,3 et 2,1 MPa: eau/azote/ $L=12,8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} / d_v=3,37 \text{ mm}$, ETG/azote/ $L=12,8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} / d_v=3,37 \text{ mm}$. Tant que le régime concerné est à basse interaction (ruisselant à co-courant vers le bas ou à bulles à co-courant vers le haut) et indépendamment de la pression, la saturation liquide obtenue en écoulement ascendant est toujours supérieure à celle déterminée dans les mêmes conditions en écoulement descendant. Turpin et Huntington (1967) ont déjà constaté une telle différence avec le système eau/air à pression quasi-atmosphérique ($\leq 0,34 \text{ MPa}$) mais cependant sans distinction des régimes d'écoulement. Les figures précédentes montrent qu'en régime pulsé aux grandes vitesses de gaz, la saturation liquide devient asymptotiquement indépendante du sens de l'écoulement. Un tel comportement a été signalé par Yang (1989) qui a montré

Figure IV.14A Influence du sens de l'écoulement et des régimes hydrodynamiques sur la saturation liquide totale dans le cas d'un système aqueux coalescent non-visqueux type a.

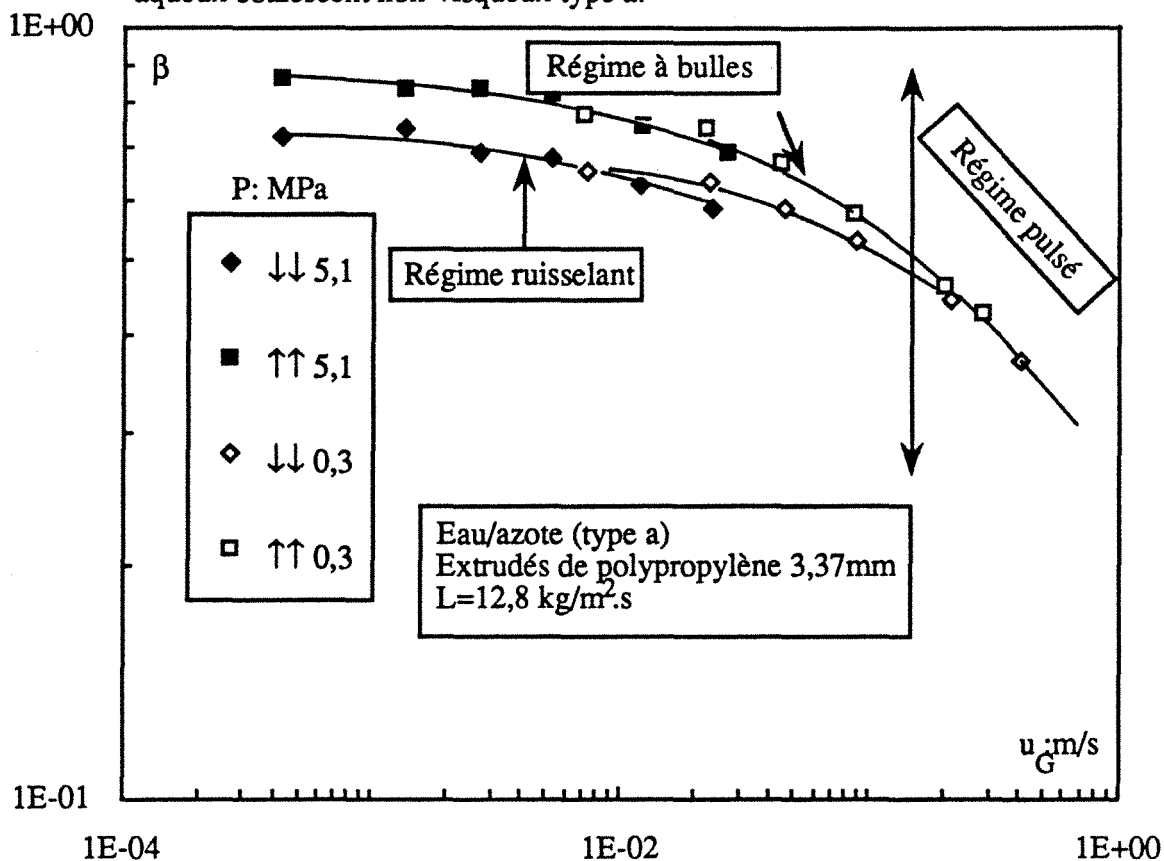
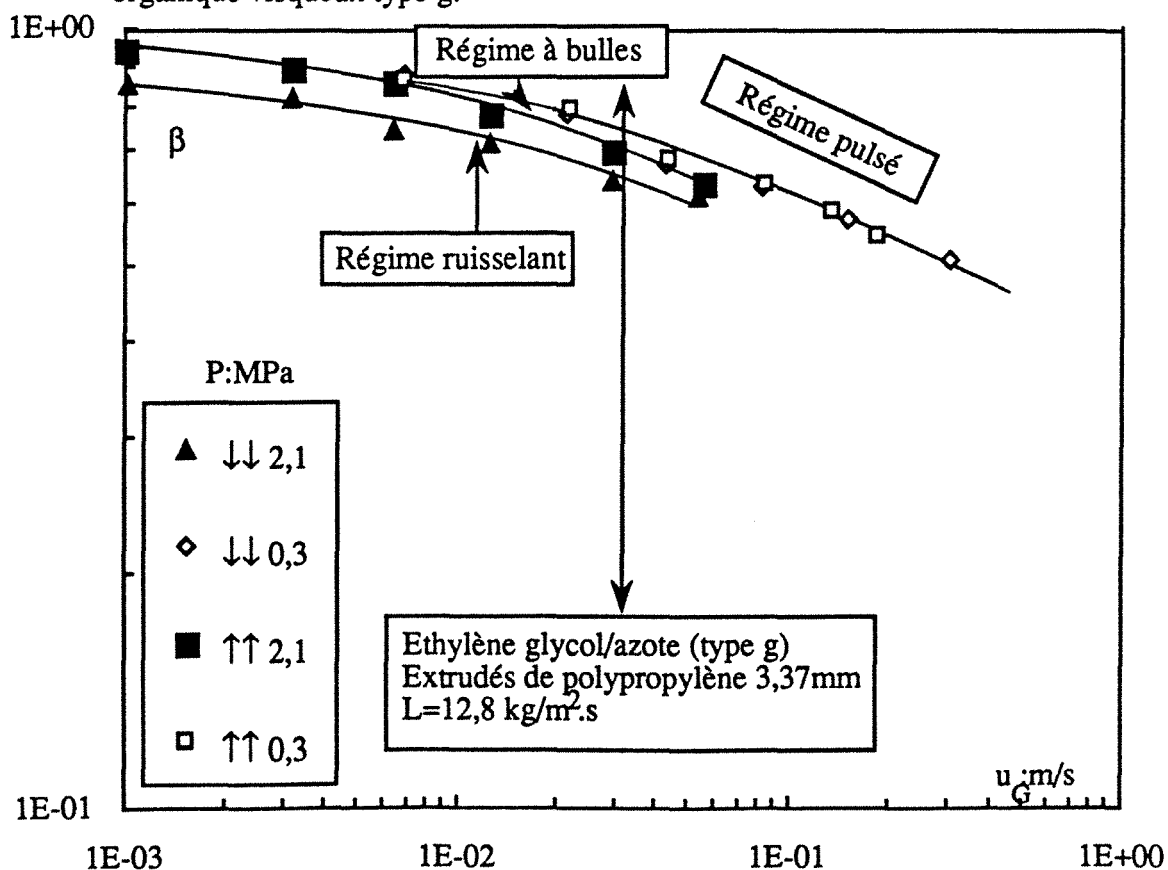


Figure IV.14B Influence du sens de l'écoulement et des régimes hydrodynamiques sur la saturation liquide totale dans le cas d'un système organique visqueux type g.



l'équivalence hydrodynamique des régimes pulsés pour les deux configurations d'écoulement. Cet auteur a en effet trouvé que la corrélation de perte de pression d'Ellman et coll. (1988) établie pour les RCLFA en régime de haute interaction convenait à ses données de perte de pression en écoulement vers le haut en régime pulsé.

La différence entre les valeurs de β obtenues en co-courant ascendant et descendant aux mêmes conditions pourrait être expliquée de la manière suivante:

En régime ruisselant en écoulement vers le bas, seule la force de gravité agit dans le sens de l'écoulement. En régime à bulles en écoulement ascendant, la force de poussée agit sur le gaz pour le chasser très vite tandis que la gravité a tendance à retenir le liquide. Conjointement, pour des vitesses de fluides données, le phénomène de coalescence des bulles en écoulement vers le haut est beaucoup plus actif qu'en écoulement vers le bas, ce qui oblige le gaz à séjourner moins longtemps dans le premier cas que dans le second cas.

IV.5.10 La densité de flux de glissement: une alternative pour la corrélation de la saturation liquide dans les lits fixes

IV.5.10.1 définitions & historique

Le modèle de la densité de flux de glissement (ou de vitesse de glissement) est une approche semi-empirique qui considère que l'interaction entre phases dépend du mouvement relatif de ces phases plutôt que du mouvement des phases individuellement (Fan 1989). Ce concept a été appliqué pour la première fois par Gaudin (1939) qui a corrélé la vitesse de glissement de fines particules solides à leur rétention en fluidisation liquide-solide. Depuis, cet outil a été généralisé à d'autres types de contacteurs polyphasiques. Bien qu'il existe plusieurs expressions de la densité de flux de glissement, on peut admettre dans tous les cas qu'elle représente le densité de flux volumique (vitesse superficielle en fût vide) d'une phase de référence (la phase dispersée par exemple) par rapport à une surface se déplaçant à une vitesse égale à la densité de flux volumique totale (Wallis 1969).

Dans le cas des colonnes à bulles gaz-liquide, Wallis (1969) l'exprime comme suit:

$$\mathbf{j}_{DF} = \frac{G}{\rho_G} - \epsilon_G \left(\frac{G}{\rho_G} + \frac{L}{\rho_L} \right) \quad \text{EQ.IV.6}$$

Cette définition de la densité de flux de glissement a été adoptée par Tarmy et coll. (1984) pour extrapoler des rétentions d'hydrogène à partir de colonnes pilotes à bulles triphasiques d'hydroliquéfaction de charbon (procédés EDS). Oyevaar (1989), Oyevaar et coll. (1989) et Clark (1990) l'ont adopté eux aussi pour discuter l'influence de la pression sur les régimes d'écoulement des colonnes à bulles gaz-liquide à hautes pression et température.

Godfrey et Slater (1991) utilisent la définition suivante:

$$\mathbf{j}_{DF} = \frac{u_c}{\beta_{cont}} - \frac{u_d}{1 - \beta_{cont}} \quad \text{EQ.IV.7}$$

dans une tentative de corrélation généralisée de la densité de flux de glissement en fonction de la rétention de la phase dispersée en extraction liquide-liquide dans les colonnes: à garnissage, Kühni, à plateaux perforés pulsés, agitées rotatives et à plateaux inverses (*reciprocating plate column*).

Dans les lits fixes à co-courant ascendant et à contre-courant de gaz et de liquide à travers un lit de particules (de grande taille), Chu et coll. 1983 et Dhir 1984 ont développé un modèle semi-empirique de la densité de flux de glissement en fonction de la rétention gazeuse et des débits des fluides. Tung et Dhir (1988) utilisent la définition suivante de la vitesse de glissement en régime à bulles:

$$\mathbf{j}_{DF} = \frac{\beta}{1 - \beta} \frac{G}{\rho_G} - \frac{L}{\rho_L} \quad \text{EQ.IV.8}$$

Darton et Harrison (1975), étendent l'idée aux lits fluidisés triphasiques ascendants, et utilisent la définition suivante pour corréler les rétentions des fluides:

$$\mathbf{j}_{DF} = \frac{G}{\rho_G} - \epsilon_G \left[\frac{G}{\rho_G} + \frac{1 - \epsilon_G}{\epsilon_L} \frac{L}{\rho_L} \right] \quad \text{EQ.IV.9}$$

Toujours en fluidisation triphasiques, notre équipe (Saberian-Broudjenni et coll. 1984, 1987, Wild et coll. 1987, 1989, Nacef et coll. 1988) a proposé la définition suivante:

$$\mathbf{j}_{DF} = \frac{G}{\rho_G} - \frac{\epsilon_G}{\epsilon} \left[\frac{G}{\rho_G} + \frac{L}{\rho_L} \right] \quad \text{EQ.IV.10}$$

Dans l'adaptation du concept de densité de flux de glissement aux RCLFA et les RCLNA, nous utiliserons la même définition que Saberian-Broudjenni et coll. (1987):

$$\mathbf{j}_{DF} = \frac{G}{\rho_G} - (1 - \beta) \left[\frac{G}{\rho_G} + \frac{L}{\rho_L} \right] \quad \text{EQ.IV.11}$$

Cette relation est équivalente à:

$$\beta = 1 + \frac{\mathbf{j}_{DF} + \frac{G}{\rho_G}}{\frac{G}{\rho_G} + \frac{L}{\rho_L}} \quad \text{EQ.IV.12}$$

La densité de flux de glissement définie par l'équation IV.11 peut être interprétée comme la vitesse relative de la phase gazeuse par rapport à un référentiel représenté par l'écoulement gaz-liquide débitant dans la section de passage offerte au gaz. Plus bas, nous verrons que la densité de flux de glissement constitue un moyen intéressant pour estimer des saturations liquides dans des lits fixes, indépendamment de la pression, de la vitesse superficielle du liquide et du sens de l'écoulement. A noter que la relation IV.11 est semblable à la relation IV.6 donnée par Wallis (1969).

Saberian-Broudjenni et coll. (1984, 1987), Wild et coll. (1987, 1989) et Nacef et coll. (1988) ont démontré que sous certaines conditions, la densité de flux de glissement peut

constituer un critère d'extrapolation en fluidisation triphasique: le liquide étant coalescent et le régime hydrodynamique hétérogène, la densité de flux de glissement ne dépend ni de la vitesse du liquide, ni de sa viscosité, ni de la taille et de la masse volumique des particules. Elle est seulement fonction de la vitesse superficielle du gaz et de la masse volumique du liquide.

IV.5.10.2 systèmes coalescents et faiblement moussants

La figure IV.15A montre l'évolution de la densité de flux de glissement en fonction de la vitesse superficielle de l'azote à différents débits massiques d'eau sous une pression de 2,1 MPa en écoulement à co-courant vers le bas à travers le lit de billes de verre de 2 mm. Pourvu que la vitesse de gaz dépasse 1 à 2 cm.s⁻¹ (pour $u_G < 1\text{cm.s}^{-1}$, les données ne sont pas

représentées), \dot{j}_{DF} ne dépend pas de L mais uniquement de u_G .

Comme l'illustre la figure IV.15B (PC/azote/L=13,2kg.m⁻²s⁻¹/P=0,3-5,1 MPa/d_p=2 mm, type f en écoulement vers le bas et eau/argon/L=12,8kg.m⁻²s⁻¹/P=0,3-2,1 MPa/d_v=3,37

mm en écoulement vers le haut), \dot{j}_{DF} est aussi indépendant de la pression. Ces tendances sont valables également quand des liquides coalescents ou faiblement moussants de basse tension superficielle (éthanol) ou de viscosité importante (éthylène-glycol), sont utilisés. Les conclusions relatives à l'écoulement descendant restent vraies aussi pour l'écoulement ascendant.

D'une façon générale, pour un système gaz-liquide-solide donné, des corrélations empiriques du type:

$$\dot{j}_{DF} = A u_G^b \quad \text{EQ.IV.13}$$

une fois remplacées dans EQ.IV.12, permettent d'obtenir une assez bonne estimation de la saturation liquide pour un couple (u_G, u_L) donnés. Le tableau IV.2 réunit les paramètres de l'équation IV.13 calculés à partir de l'ensemble de nos résultats (près de 1000 données), de ceux de Yang (1989), de Rode (1991) et de Gutsche (1990) en RCLNA et RCLFA et de ceux de Nacef et coll. (1989) en lit fluidisé. En première approximation, la densité de flux de glissement ne dépend pas des propriétés du gaz, du liquide et du solide (pression, masse volumique, tension superficielle, diamètre de particule). En fait, même si cette influence existe, la précision des mesures n'est pas suffisante pour la mettre en évidence. Pour l'ensemble de nos données A et b sont respectivement compris entre 0,40-0,54 et 0,91-1,07.

L'exposant b (sans dimension) est toujours voisin de l'unité, alors que la paramètre A est une caractéristique de la qualité de la distribution biphasique gaz-liquide et est de l'ordre de 0,5 à 0,9. Ce dernier est nécessairement plus petit dans les lits fixes que dans les lits fluidisés, comme le confirment les résultats du tableau IV.2. Cette différence peut s'expliquer

Figure IV.15A Indépendance de la densité de flux de glissement *versus* la vitesse superficielle de gaz par rapport au débit massique superficiel de liquide dans le cas d'un écoulement à co-courant vers le bas sous pression avec un système aqueux coalescent non-visqueux.

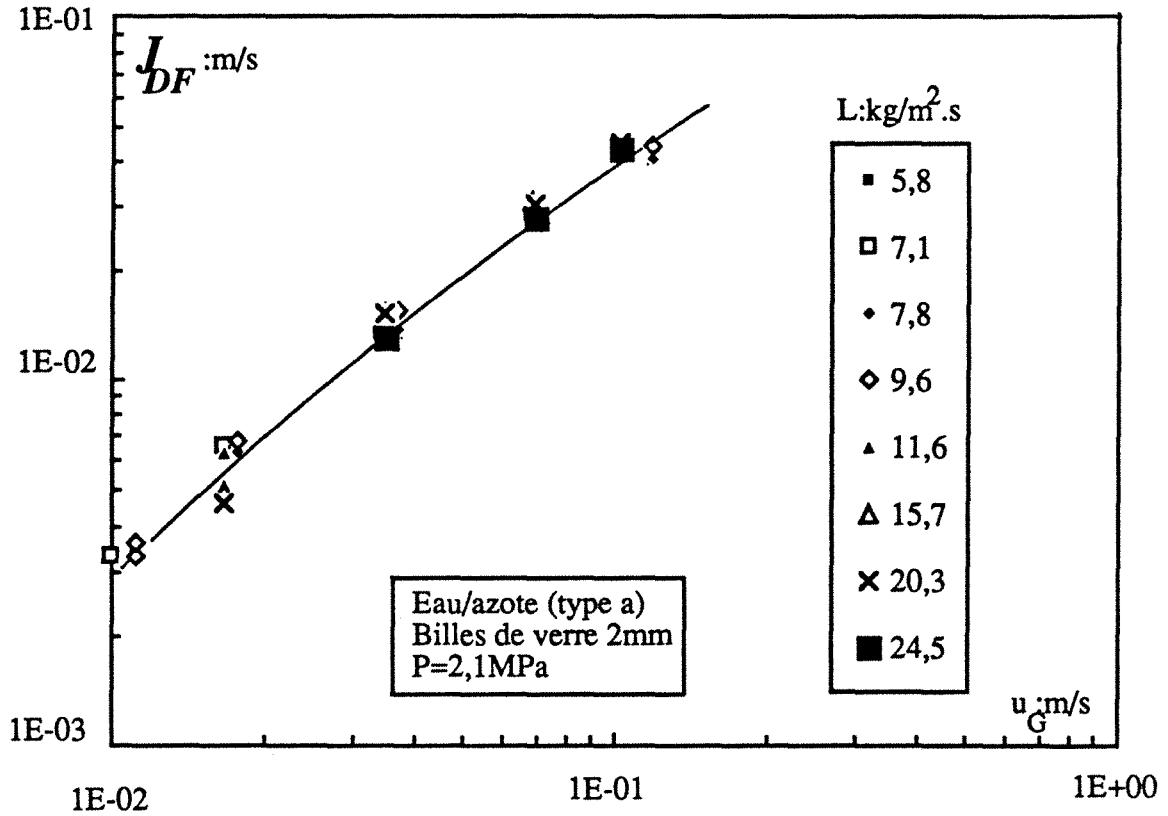
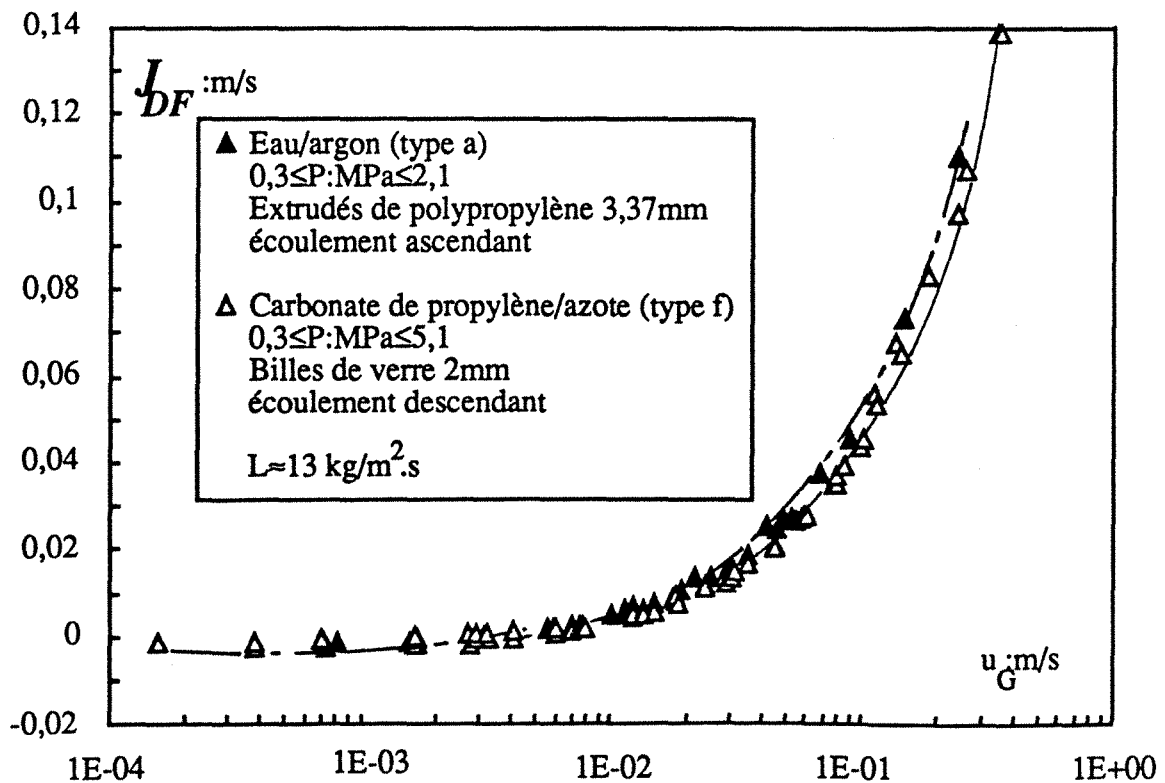


Figure IV.15B Indépendance de la densité de flux de glissement *versus* la vitesse superficielle de gaz par rapport à la pression opératoire dans le cas de systèmes aqueux coalescent non-visqueux type a et organique (peu) moussant type f en écoulement à co-courant vers le bas et vers le haut.



par: (1) la meilleure distribution des fluides dans un milieu poreux que dans un distributeur classique des colonnes fluidisées (grilles, plateaux et tores perforés), (2) une plus importante dissipation d'énergie mécanique (perte de pression) dans les lits fixes.

Tableau IV.2 Paramètres de la corrélation de la vitesse de glissement (EQ.IV.13) pour les lits fixes et les lits fluidisés.

système gaz-liquide	A[(m/s) ^{1-b}]	b
diamètre de particule (mm):		
d _p =1,4mm, billes de verre		
carbonate de propylène/azote (d)	0,53	1,04
d _p =2mm, billes de verre		
eau/azote (d)	0,41	1,0
carbonate de propylène/hélium (d)	0,43	0,96
carbonate de propylène/azote (d)	0,40	0,95
éthanol/azote (d)	0,41	0,95
eau+40% saccharose/azote (d)	0,47	0,99
éthylène-glycol/azote (d)	0,51	0,94
d _v =3,37mm, extrudés de polypropylène		
eau/hélium (a)	0,41	0,92
eau/azote (d)	0,41	1,0
eau/azote (a)	0,42	0,94
eau/argon (a)	0,49	0,97
eau/dioxyde de carbone (a)	0,41	0,94
éthylène-glycol/azote (d)	0,45	0,91
éthylène-glycol/azote (a)	0,54	1,0
d _v =2,8mm, cylindres poreux (*)		
cyclohexane/air (a)	0,77	1,07
d _p =1mm, billes de verre (**)		
eau/azote (a)	0,36	0,81
d _p =5mm, billes de verre (***)		
eau+électrolyte/azote (d)	0,61	1,06
d _p =2mm, billes de verre (****)		
eau/azote (a fluidisation)	0,80	1,0

(a) ascendant (d) descendant

* Yang (1989)

** Gutsche (1990)

*** Rode (1991)

**** Nacef et coll.(1988)

IV.5.10.3 systèmes inhibiteurs de coalescence

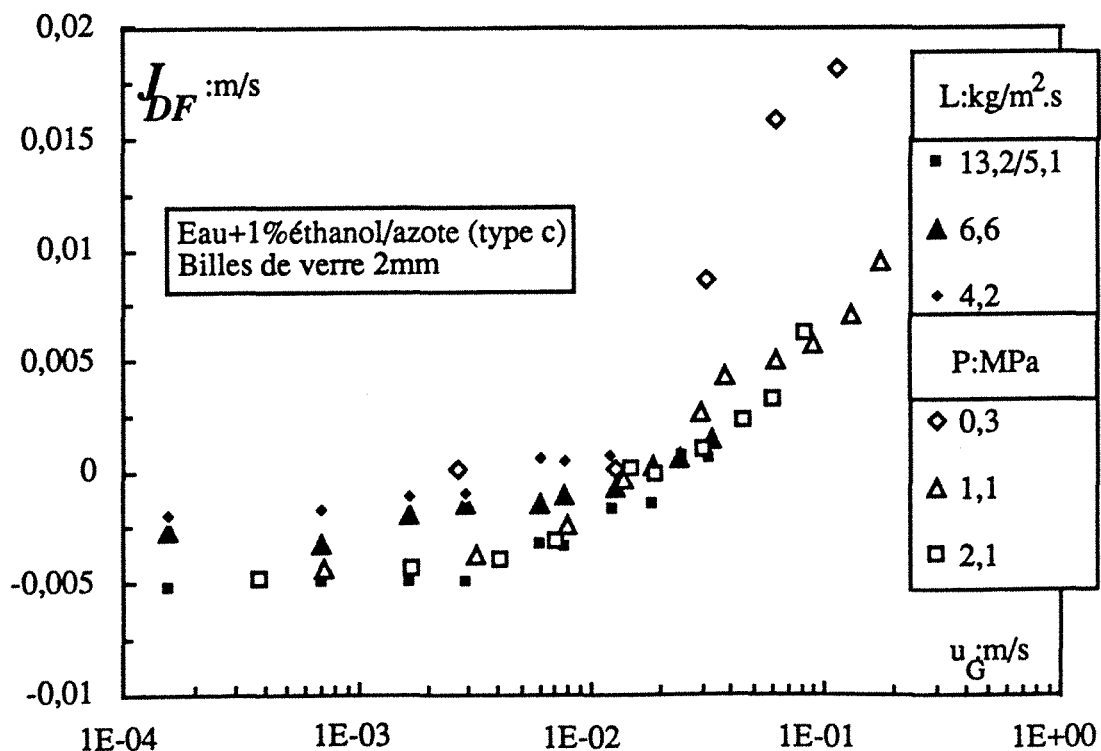
Si le modèle de la densité de flux de glissement permet de corréler les saturations de liquides coalescents ou faiblement moussants dans les lits fixes, il en va autrement quand le

liquide développe des propriétés inhibitrices de coalescence. La figure IV.16 montre dans le cas du système eau+1%éthanol/azote, que j_{DF} versus u_G dépend non seulement du débit massique de liquide mais aussi de la pression. De plus, la vitesse de glissement est significativement plus faible ($< 2 \text{ cm.s}^{-1}$) que dans le cas des liquides coalescents (voir figures IV.15A, IV.15B et IV.16). La vitesse de glissement diminue avec l'accroissement du débit liquide et/ou de la pression. La figure IV.16 montre qu'à 5,1 MPa et pour $L=13,2 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, j_{DF} est négative quelle que soit la vitesse de gaz. Ce résultat ne doit pas surprendre étant donné la faible saturation caractéristique des liquides inhibiteurs de coalescence (voir §IV.5.6).

IV.5.10.4 extrapolation de la saturation liquide dans les lits fixes sous pression

Le modèle de la densité de flux de glissement peut être employé pour estimer la saturation d'un liquide (non-inhibiteur de coalescence) lors du dimensionnement de lits fixes sous pression en écoulement ascendant ou descendant. Le concepteur peut par exemple mesurer à l'échelle du pilote, la saturation liquide en ambiance douce (pression pas très élevée) et établir des relations d'étalonnage du type EQ.IV.13. Pourvu que ce dernier opère dans le même régime d'écoulement que le véritable réacteur, la saturation liquide à haute pression dans ce cas peut être évaluée à partir des équations IV.12 et IV.13.

Figure IV.16 Dépendance de la densité de flux de glissement versus la vitesse superficielle de gaz par rapport à la pression opératoire et le débit massique superficiel de liquide dans le cas de systèmes inhibiteurs de coalescence. Cas d'un système aqueux moussant de type c.



IV.6 COMPARAISON AVEC LES CORRÉLATIONS DE LA LITTÉRATURE.

La saturation liquide est corrélée selon les mêmes approches que la perte de pression biphasique.

1) LES CORRÉLATIONS DIMENSIONNELLES entièrement empiriques dont l'emploi hors du domaine de validité est risqué (Turpin et Huntington 1967, Morsi et coll. 1982, Achwal et Stepanek 1976, Heilmann 1969, van Gelder et Westerterp 1990). Tel est le cas par exemple des corrélations de Turpin et Huntington (1967) proposées pour les écoulements à co-courant vers le haut (EQ.IV.14) et vers le bas (EQ.IV.15) respectivement:

$$\beta_d = -0,035 + 0,182 \left(\frac{L}{G} \right)^{0,24} \quad \text{EQ.IV.14}$$

$$\beta_d = -0,017 + 0,132 \left(\frac{L}{G} \right)^{0,24} \quad \text{EQ.IV.15}$$

Compte tenu de l'étude paramétrique présentée dans ce chapitre, il est évident que ces corrélations ne sont pas robustes. Le diagramme de parité (figure IV.17), comparant nos données en écoulement vers le haut avec la relation IV.14, montre que la corrélation sous-estime systématiquement nos résultats. L'écart est sans doute lié à la technique de mesure qui n'est pas la même. Alors que la technique d'injection de traceur conduit à la saturation externe, la méthode d'égouttage adoptée par Turpin et Huntington (1967) permet d'estimer la saturation liquide non-capillaire. Par ailleurs, l'effet de la pression sur la saturation liquide n'est pas du tout pris en compte par la corrélation (*idem* pour la comparaison de β en écoulement vers le bas avec EQ.IV.15). En la comparant à ses résultats de saturation liquide externe à pression atmosphérique, Gutsche (1990) constate que cette corrélation ne tient pas suffisamment compte de l'effet du diamètre du garnissage. Les corrélations de Barrios (1986), Heilmann (1969), van Gelder et Westerterp (1990), Achwal et Stepanek (1976) et Camacho-Rubio et coll. (1984) pour les écoulements ascendants sont tout aussi médiocre.

2) LES CORRÉLATIONS ENERGETIQUES ADIMENSIONNELLES basées sur le critère adimensionnel de Lockhart et Martinelli (1949) ou ses variantes (Bakos et Charpentier 1970, Sato et coll. 1973, 1974, Midoux et coll. 1976, Larkins et coll. 1961 et Abbott et coll. 1967) ne sont pas pratiques pour la prévision de la saturation liquide dans les réacteurs industriels car elles nécessitent l'estimation des pertes de pression monophasiques en gaz seul et en liquide seul (ce point a déjà été discuté dans la section III.5 du chapitre III). La corrélation suivante obtenue par Midoux et coll. (1976) en régime ruisselant (écoulement descendant) est de ce type:

$$\beta_e = \frac{1}{1 + 1,52 \chi_G^{0,81}} \quad \text{EQ.IV.16}$$

Figure IV.17 Diagramme de parité comparant nos résultats de saturation liquide totale en écoulement à co-courant ascendant avec la corrélation de Turpin et Huntington (1967) correspondante.

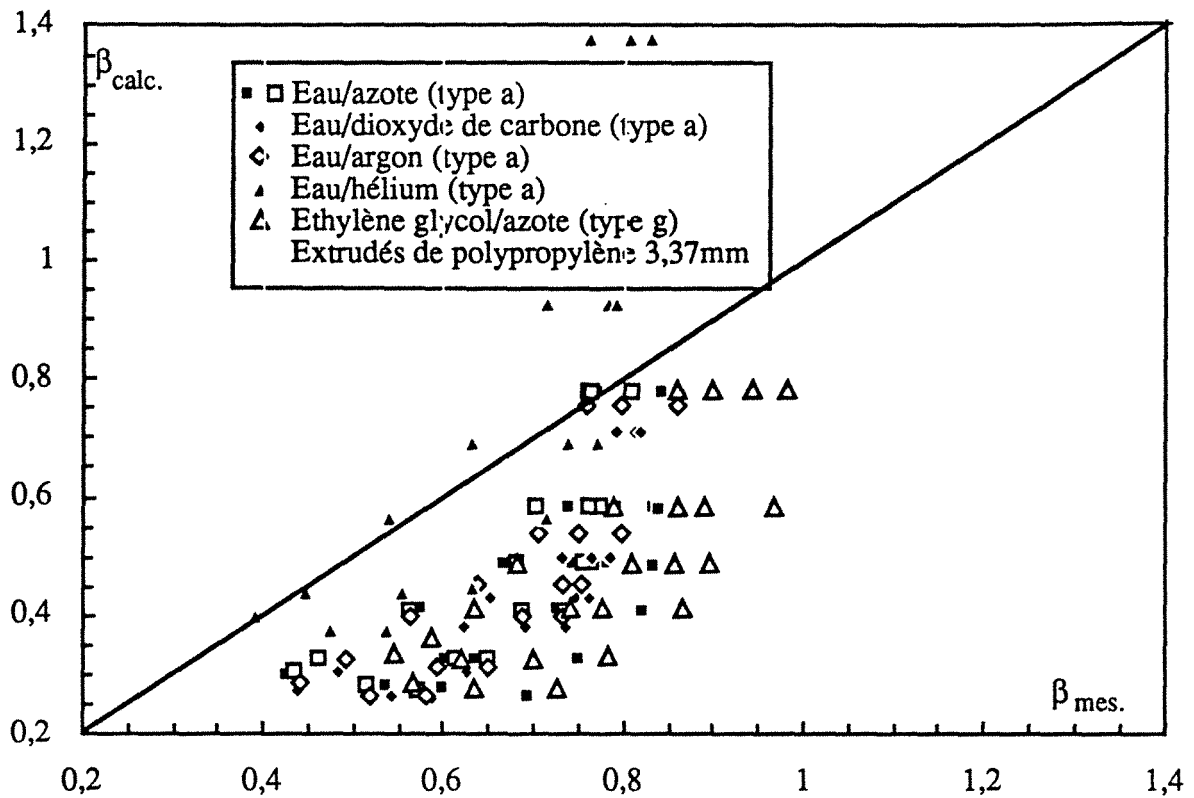
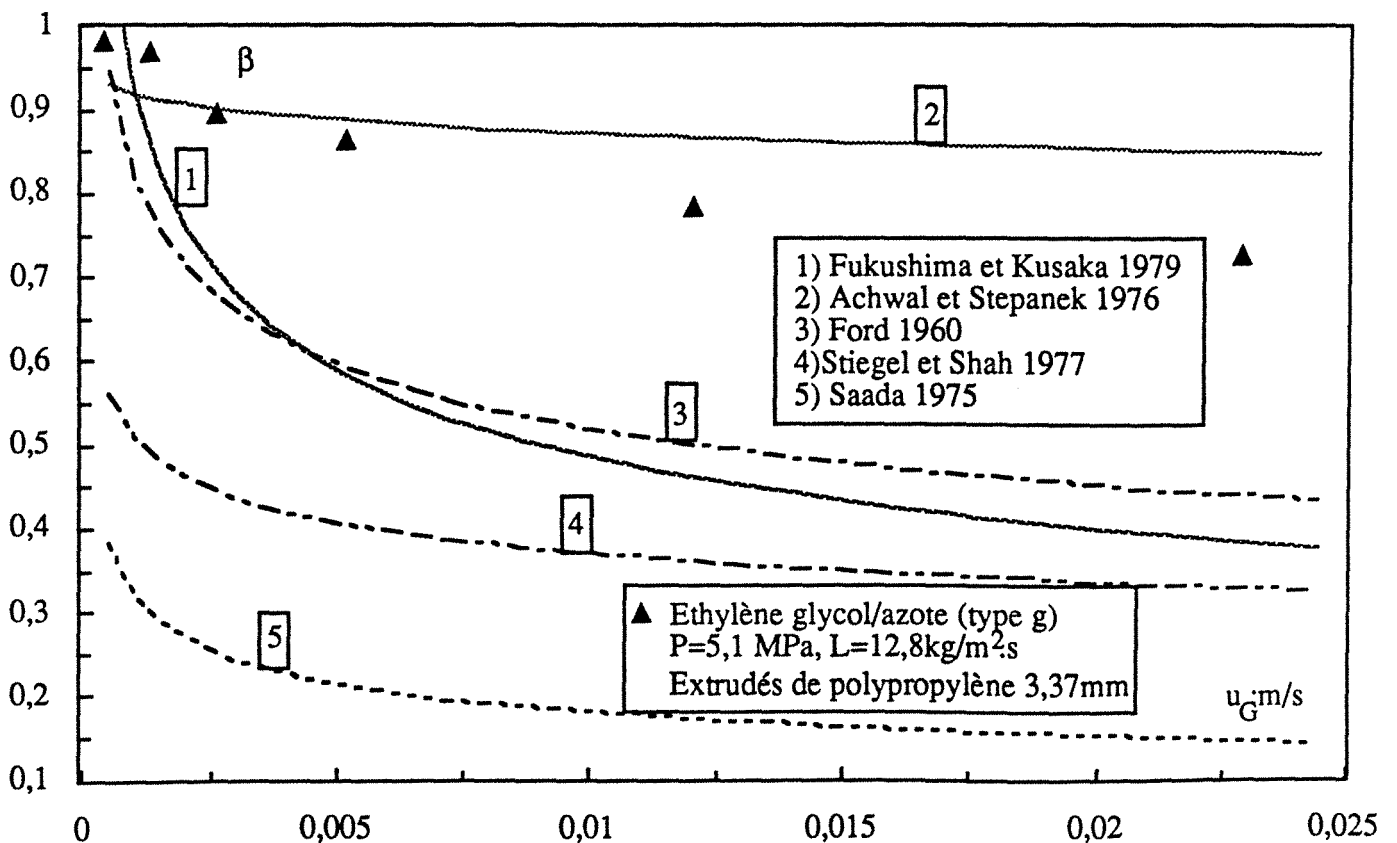


Figure IV.18 Comparaison des prédictions de quelques corrélations de saturation liquide de type adimensionnel à la saturation totale mesurée avec un liquide organique visqueux (type g) à haute pression en écoulement à co-courant vers le haut.



Excepté la corrélation de Sato et coll. (1974) pour les écoulements vers le haut, ce type de corrélations est exclusif aux RCLFA.

3) **LES CORRELATIONS ADIMENSIONNELLES** basées sur une analyse qualitative de l'écoulement biphasique, elles expriment la saturation liquide en fonction de monômes de puissances des nombres adimensionnels Re_L , Re_G , We_G , Ga , facteurs de lit et de forme, rapports de propriétés physiques (Specchia et Baldi 1977, Matsuura et coll. 1979, Clements et Schmidt 1980, Rao et coll. 1983, Sai et Varma 1988, Kohler et Richarz 1985, Wammes 1990, Fukushima et Kusaka 1979, Saada 1975, Stiegel et Shah 1977 et Ford 1960). Parmi elles, les corrélations respectives de Kohler et Richarz (1985) et Specchia & Baldi-Wammes (1977, 1990) lors d'un écoulement simultané de gaz et de liquide vers le bas et la corrélation de Stiegel et Shah (1977) pour un écoulement vers le haut:

$$\beta_e = \beta_r + \frac{0,71 Re_L^{0,53}}{Re_G^{0,31} Ga^{0,42}} \left(\frac{a_c d_p}{\epsilon} \right)^{0,65} \quad \text{EQ.IV.17}$$

$$\beta_e = \beta_r + \frac{3,8 Re_L^{0,55}}{\left[1 + \frac{\Delta P}{Z \rho_L G} \right]^{0,42} Ga^{0,42}} \left(\frac{a_c d_p}{\epsilon} \right)^{0,65} \quad \text{EQ.IV.18}$$

$$\beta_e = 0,873 \frac{Re_L^{0,052}}{Re_G^{0,092}} \quad \text{EQ.IV.19}$$

où la saturation résiduelle β_r peut-être estimée à partir de la corrélation de Sáez et Carbonell (1985) (voir chapitre II, EQ.II.13).

Concernant les écoulements ascendants, toutes les corrélations de ce type sont basées sur des mesures avec le système eau/air à des pressions qui n'excèdent pas 1,36 MPa (Saada 1975). La figure IV.18 montrent à quel point ces corrélations sous-estiment la saturation de l'éthylène glycol en écoulement ascendant avec de l'azote sous 5,1 MPa.

La figure IV.19 compare l'ensemble de nos données (environ 800, tous régimes confondus et excepté les points du système moussant eau+1%éthanol/azote) obtenues sur la colonne de 1 m en écoulement vers le bas pour des pressions allant jusqu'à 8,1 MPa avec la corrélation de Specchia et Baldi (1977) éprouvée par Wammes (1990) sur ses mesures de saturation liquide à haute pression et avec des liquides de moyenne viscosité. L'accord est assez satisfaisant et presque toutes les mesures sont à l'intérieur des limites à $\pm 30\%$. L'estimation de la fiabilité de cette corrélation par la technique de Bolles et Fair (1979), montre que celle-ci présente un biais et un facteur de confiance remarquablement bons (voir Tableau IV.3). L'inconvénient de cette corrélation est son caractère implicite entre β et $\Delta P/Z$. Souvent on ne connaît ni l'une, ni l'autre. Estimer la perte de pression par une corrélation

Figure IV.19 Diagramme de parité comparant nos résultats de saturation liquide totale en écoulement à co-courant descendant avec la corrélation de Specchia et Baldi (1977).

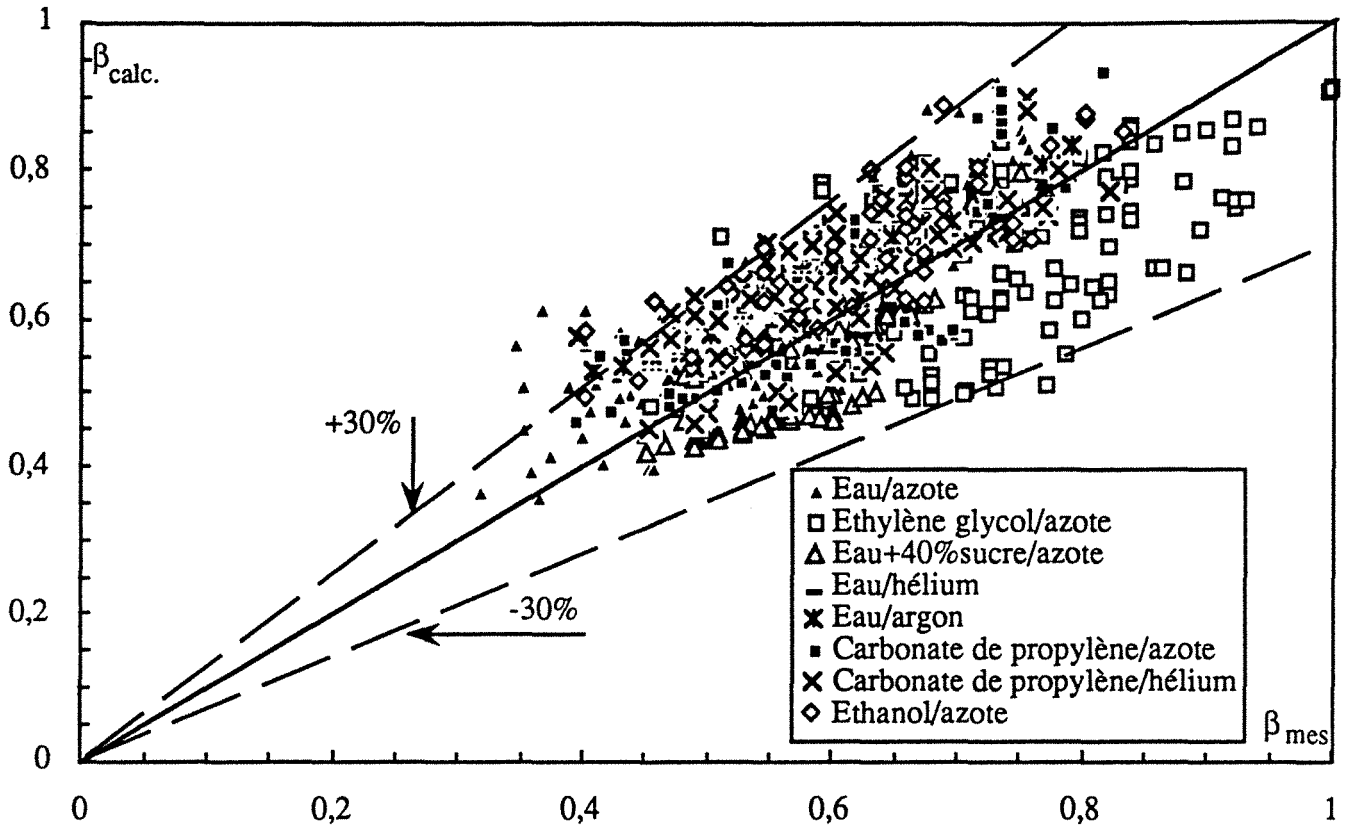
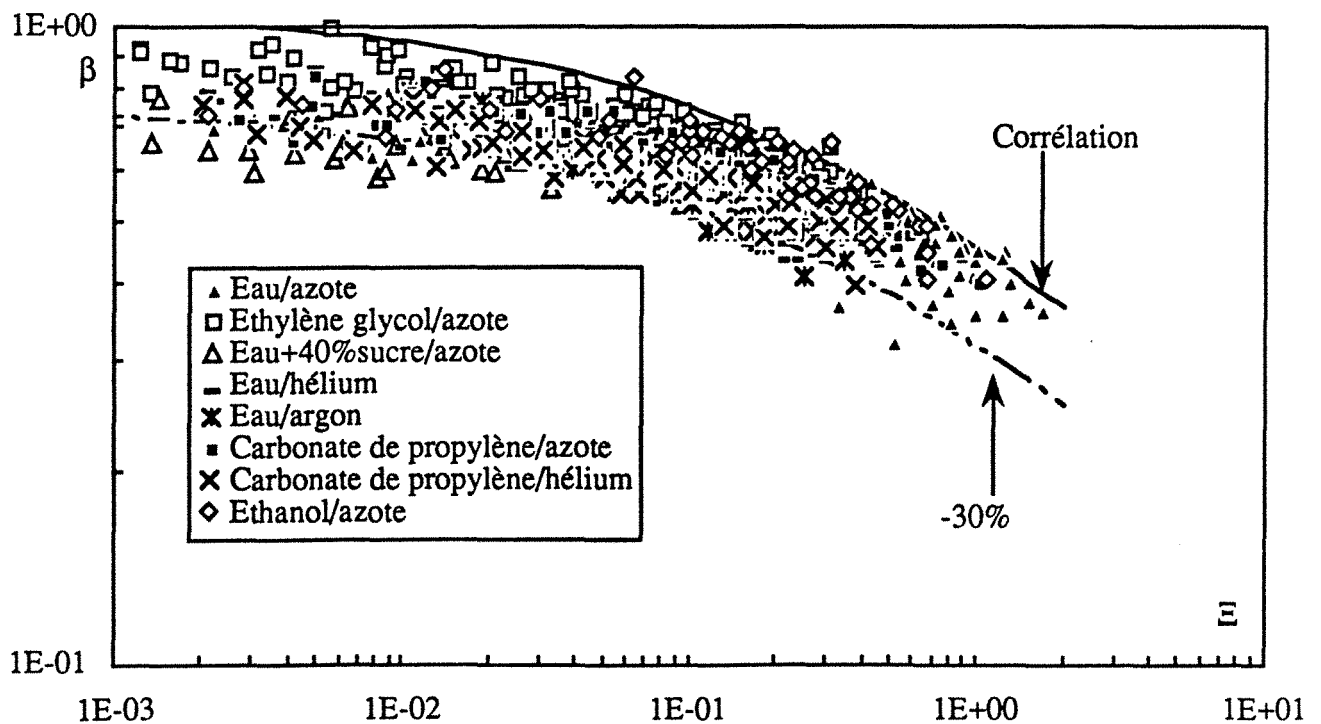


Figure IV.20 Comparaison des prédictions de la corrélation de Midoux et coll. (1983) aux résultats de saturation liquide totale pour les écoulements à co-courant vers le bas sous pression.



explicite du type Turpin et Huntington (1967) (voir chapitre III) pour déterminer ensuite la saturation liquide peut constituer une procédure à haut risque pour le concepteur non averti.

4) **LES CORRELATIONS ADIMENSIONNELLES HYBRIDES** adoptées par Midoux et coll. (1983), Ellman (1988), Ellman et coll. (1988, 1990) pour les écoulements descendants. Cette approche combine les deux types de corrélation précédents 2) et 3): la saturation liquide (externe ou dynamique) est exprimée en fonction de groupes sans dimension qui prennent en compte les effets d'inertie des fluides *via* le critère modifié de Lockhart et Martinelli (1949) X_G (EQ.III.3, chapitre III); la viscosité et la tension superficielle du liquide sont prises en compte par les nombres de Reynolds et de Weber.

La corrélation suivante a été établie par Midoux et coll. (1983) pour décrire les saturations liquides en écoulement vers le bas en régime de haute interaction (pulsé et à bulles déformées):

$$\beta_e = \frac{\zeta_1 a_c^{0,3}}{1 + \zeta_2 \Xi \zeta_3} \quad \text{EQ.IV.20}$$

avec

$$\Xi = \frac{X_G}{1 + \frac{5,9}{Re_L^{0,6}}}$$

$(\zeta_1 ; \zeta_2 ; \zeta_3) = (0,11; 1,4; 0,5)$ pour les particules sphériques

$(\zeta_1 ; \zeta_2 ; \zeta_3) = (0,099; 1,825; 0,4)$ pour les particules cylindriques

et a_c en m^{-1} .

La figure IV.20 montre que la plupart de nos points sont encadrés par la corrélation et son enveloppe à -30%. Bien que cette corrélation soit plus biaisée que celle de Specchia et Baldi (1977), elle présente un facteur de confiance (voir Tableau IV.3) nettement meilleur (sa dispersion n'est que de 30% en tout). De plus, elle est directe et ne nécessite pas la connaissance de la perte de pression biphasique pour l'estimation de β .

Ellman (1988) a dérivé deux corrélations hyperparamétrées de la saturation liquide, une pour le régime à faible interaction (ruisselant) et une pour le régime à forte interaction en écoulement descendant à partir d'une banque de données qu'il a élaboré sur la base des résultats de notre équipe obtenus durant ces deux décennies. Cet auteur n'a pas été suffisamment explicite sur le type de saturations corrélées. Leur comportement asymptotique penche pour β_e plutôt que β_d :

$$\log_{10}(\beta_e) = 0,001 - \frac{R}{\xi_3} \quad \text{EQ.IV.21}$$

avec

$$\xi_3 = X_G^{\vartheta_1} R e_L^{\vartheta_2} W e_L^{\vartheta_3} \left(\frac{a_c d_h}{1 - \varepsilon} \right)^{\vartheta_4}$$

R	S	ϑ_1	ϑ_2	ϑ_3	ϑ_4	Interaction
0,16	0,65	-0,5	-0,25	0,2	0,25	haute
0,42	0,48	-0,5	-0,3	0	0,3	faible

Des deux corrélations, celle établie en faible interaction conduit à une plus grande dispersion des résultats. La figure IV.21 compare toutes les données obtenues en écoulement vers le bas sur la colonne de 1m à la corrélation (à $\pm 30\%$) de la forte interaction. Ses biais et facteur de confiance (Tableau IV.3) sont légèrement moins bons que ceux de la corrélation de Midoux et coll. (1983).

Sans être entièrement parfaites, les trois corrélations précédentes (Wammes 1990, Specchia et Baldi 1977, Midoux et coll. 1983 et Ellman 1988) sont celles qui conviennent le mieux à nos données pour l'écoulement descendant. Elles restent cependant médiocres vu l'écart à $\pm 30\%$. Par conséquent, nous proposons une nouvelle corrélation (fortement simplifiée) de la saturation liquide externe (tous régimes hydrodynamiques confondus) en fonction du critère modifié de Lockhart et Martinelli (1949), des nombres de Weber et Reynolds liquides; les paramètres sont ajustés par régression multiple (coefficient de corrélation multiple=87%, niveau de signification 97,5%):

$$\log_{10}(1 - \beta_e) = - \frac{1,22 W e_L^{\iota_1}}{X_G^{\iota_2} R e_L^{\iota_3}} \quad \text{EQ.IV.22}$$

ι_1	ι_2	ι_3
0,15 \pm 0,016	0,15 \pm 0,08	0,20 \pm 0,013

L'accord entre les résultats calculés et mesurés (figure IV.22) est correct avec un écart maximum de $\pm 15\%$, un biais de 0,99 et un facteur de confiance de 0,009 (tableau IV.3).

5) **LES CORRELATIONS ANALOGIQUES** basées sur l'analogie d'écoulement dans des contacteurs différents. C'est le cas par exemple de la corrélation de Yang (1989) qui a été développée pour les écoulements dans les RCLNA à partir du modèle de la densité de flux de glissement:

$$\beta_e = \frac{u_L + \left(1 - \frac{C_0}{\varepsilon}\right) u_G}{u_G + u_L} \quad \text{EQ.IV.23}$$

avec $C_0=0,28$ pour des liquides moussants et 0,16 pour des liquides coalescents. Cette relation ressemble beaucoup à la relation IV.13 liant la densité de flux de glissement à la vitesse

Figure IV.21 Comparaison des prédictions de la corrélation d'Ellman (1988) de la saturation liquide valable pour le régime de haute interaction à l'ensemble de nos résultats obtenus en co-courant descendant sous pression sur la colonne de 1m.

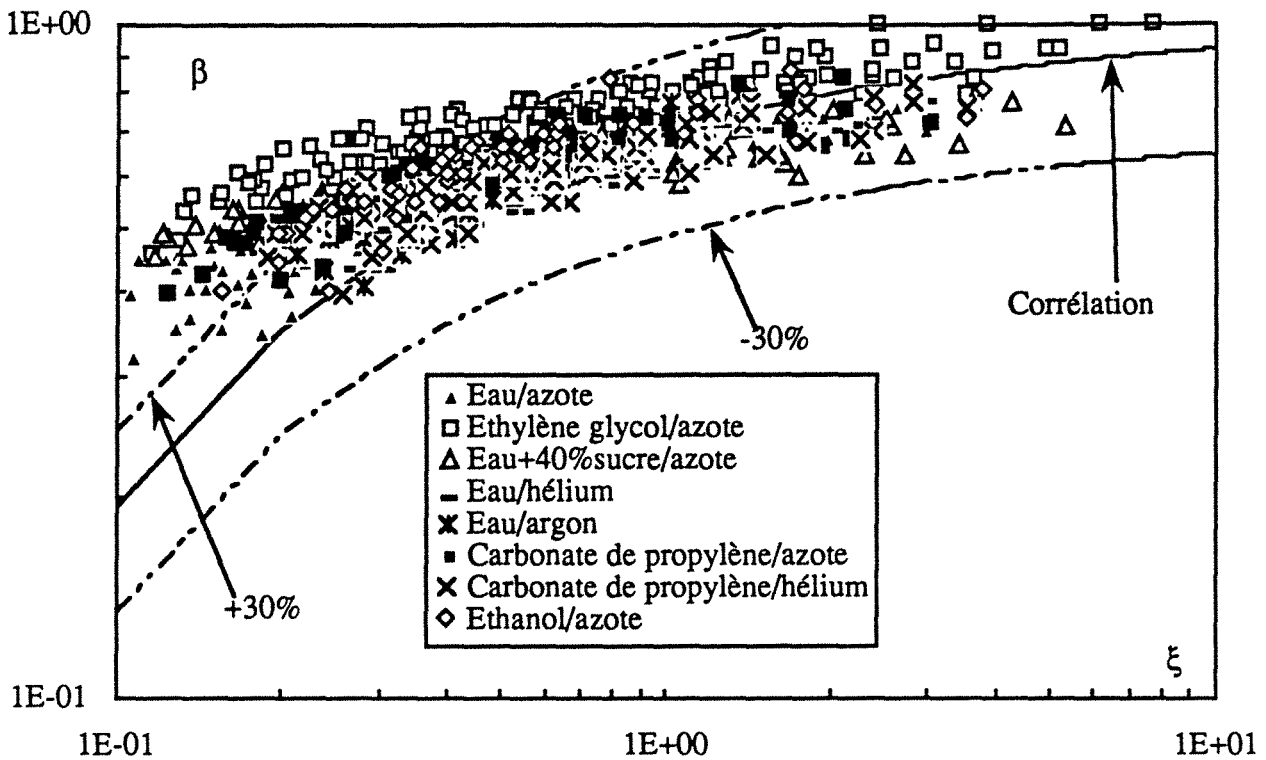
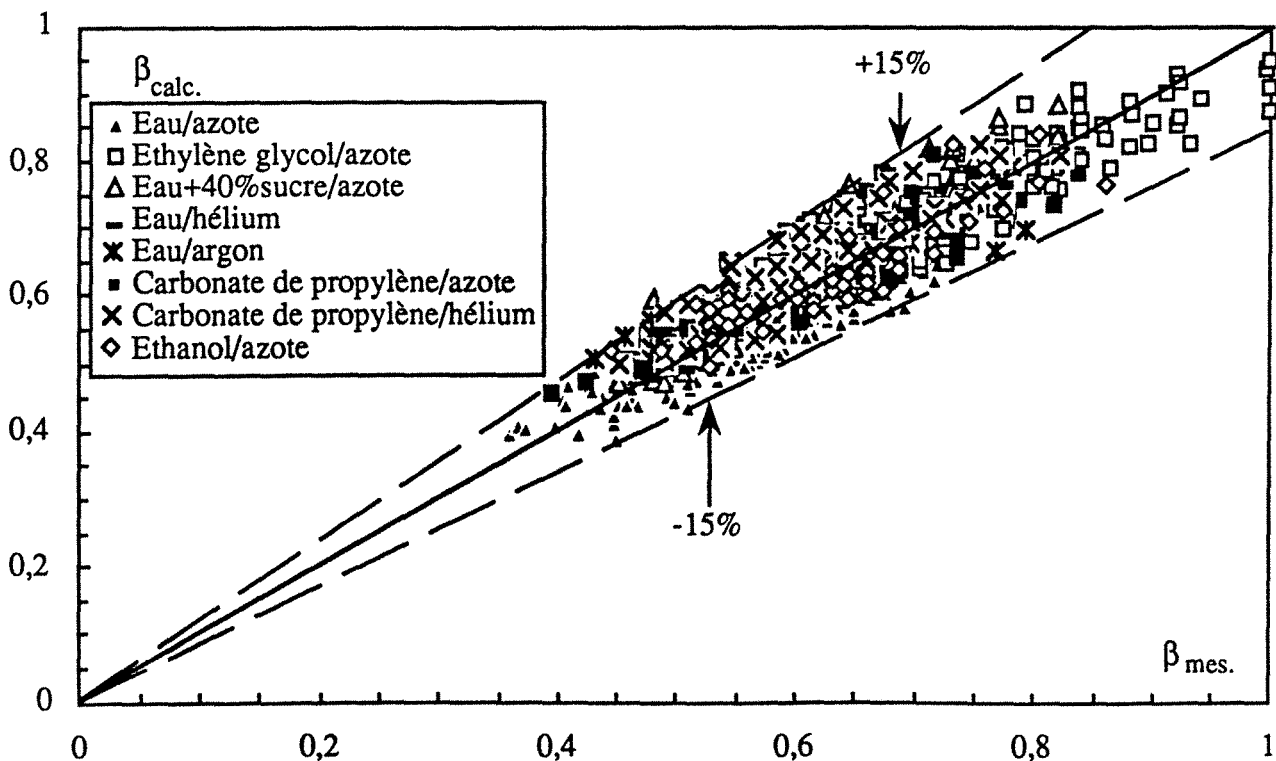


Figure IV.22 Diagramme de parité montrant les prédictions de la corrélation de saturation liquide proposée pour les RCLFA sous pression par rapport aux saturations liquide totale mesurées.

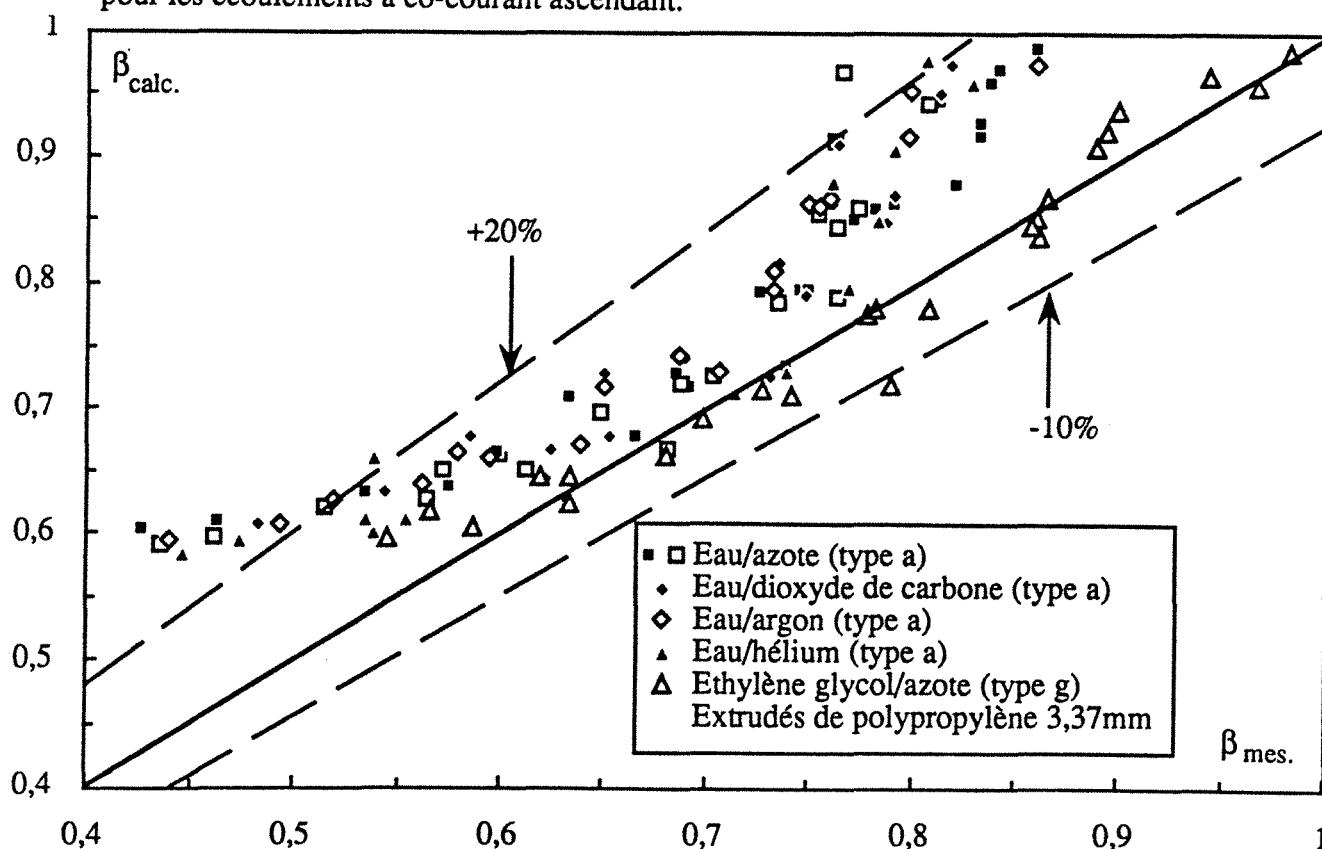


superficielle de gaz. La corrélation, ses enveloppes à -10% et +20% est comparée dans un diagramme de parité à nos données de l'écoulement vers le haut sur la figure IV.23. Excepté aux grandes vitesses de gaz, l'accord entre mesures et corrélation est acceptable. Aux grandes vitesses de gaz, la corrélation surestime les saturations liquides mesurées.

Tableau IV.3 Comparaison statistique de quelques corrélations de saturation liquide pour les écoulements à co-courant vers le bas et nos résultats expérimentaux.

Référence	biais	déviati on standard de la fonction objectif logarithmique	facteur de confiance à 95%
Midoux et coll. 1983(EQ.IV.20)	0,80	0,13	1,25
Sai et Varma 1988.....	6,96	0,46	2,18
Kohler et Richarz 1985 (EQ.IV.17)	1,94	0,48	2,25
Ellman et coll. 1990 (EQ.IV.21)	1,19	0,19	1,38
Specchia et Baldi (1977) -			
Wammes 1990 (EQ.IV.18).....	0,95	0,18	1,36
ce travail (EQ.IV.22).....	0,99	0,009	1,02

Figure IV.23 Diagramme de parité comparant les prédictions de la corrélation de Yang (1989) de saturation liquide des RCLNA à nos résultats expérimentaux de saturation liquide totale pour les écoulements à co-courant ascendant.



IV.7 CONCLUSION

Une étude expérimentale exhaustive de la saturation liquide externe dans les réacteurs à lit fixe traversés par un gaz et un liquide en écoulement ascendant et descendant sous pression (jusqu'à 8,1 MPa) a été présentée. Plus de 1000 mesures expérimentales de la saturation ont été obtenues sur 20 systèmes gaz-liquide-solide afin d'étudier l'influence de la pression, de la masse molaire du gaz, des débits et vitesses des fluides, de l'inhibition de coalescence, des taille, géométrie et mouillabilité du garnissage, de la viscosité des liquides et du sens de l'écoulement.

Indépendamment du sens de l'écoulement, quand la pression croît, la saturation liquide croît à débits massiques constants de gaz et de liquide. Elle décroît par contre à vitesses superficielles constantes de fluides.

Aucune évidence expérimentale ne soutient l'hypothèse du rôle joué par la viscosité du gaz sur la saturation liquide. La pression (et la masse molaire) n'affecte que la masse volumique du gaz. L'emploi de simulateurs inertiels à pression modérée peut conduire à l'estimation de β dans un réacteur d'hydrogénation sous pression.

A faible vitesse superficielle de gaz (<1 à 2 cm.s^{-1}), la saturation liquide n'est pas influencée par la pression aussi bien pour un écoulement ascendant qu'un écoulement descendant. La prédiction de β sous une haute pression à partir d'une mesure à pression atmosphérique est possible. La ségrégation de l'écoulement en régime ruisselant (RCLFA) et le faible effet du distributeur, de la coalescence et de la dislocation des bulles en régime à bulles (RCLNA) pourrait expliquer ces résultats.

Pour des vitesses de gaz supérieures et des liquides coalescents ou faiblement moussants, le modèle de la densité de flux de glissement permet d'estimer β à haute pression à partir d'expériences réalisées à pression atmosphérique, si sa mesure pose problème.

En vue d'estimer la saturation liquide dans les réacteurs sous pression, le concepteur de RCLFA ou de RCLNA peut utiliser les corrélations de Specchia et Baldi (1977), Midoux et coll. (1983) ou la nôtre dans le cas de l'écoulement à co-courant descendant. La corrélation d'Ellman et coll. (1990) peut être utilisée à condition que β soit aux alentours de 60 à 70%. Aux faibles vitesses de gaz, la corrélation de Yang (1989) peut être utilisée pour l'estimation de saturations liquides dans les RCLNA.

ENFIN, IL FAUT ETRE CONSCIENT QUE TOUTES LES DONNEES PRESENTEES ICI ONT ETE OBTENUES SUR UNE COLONNE-PILOTE DE PETITE ECHELLE, DES EXPERIENCES SUR DES REACTEURS PLUS VOLUMINEUX SONT A NOTRE SENS NECESSAIRES POUR LA GENERALISATION DE NOS OBSERVATIONS.

IV.8 NOMENCLATURE

SYMBOLES LATINS

A	paramètre, EQ.IV.13 ((m/s) ^{1-b})
a _c	aire de couche (m ⁻¹)
b	paramètre, EQ.IV.13 (-)
β	coefficient de dispersion axiale (m ² .s ⁻¹)
d _h	diamètre hydraulique de Krischer, $d_p \sqrt[3]{\frac{16\epsilon^3}{9\pi(1-\epsilon)^2}}$ (m)
d _p	diamètre de particule (m)
d _v	diamètre équivalent en volume (m)
E	réponse impulsionnelle su système (s ⁻¹)
G	débit massique superficiel de gaz (kg.m ⁻² .s ⁻¹)
Ga	nombre de Galilée, $\frac{\rho^2 g d_p^3}{\mu^2}$ (-)
\dot{J}_{DF}	densité de flux de glissement (m.s ⁻¹)
L	débit massique superficiel de liquide (kg.m ⁻² .s ⁻¹)
l	variable muette, EQ.IV.3 (s)
NUT	nombre d'unités de transfert (-)
P	pression opératoire (MPa)
Pe	nombre de Péclet axial, $\frac{v_L Z}{\beta}$ (-)
\mathcal{R}	saturation liquide active réduite/saturation externe (-)
Re	nombre de Reynolds, $\frac{\rho u d_p}{\mu}$ (-)
t _k	temps courant (s)
u	vitesse superficielle (m.s ⁻¹)
u _c	vitesse superficielle de la phase continue (m.s ⁻¹)
u _d	vitesse superficielle de la phase discontinue (m.s ⁻¹)
v	vitesse interstitielle (m.s ⁻¹)
We	nombre de Weber, $\frac{(\rho u)^2 d_p}{\rho \sigma_L}$ (-)
X _G	nombre modifié de Lockhart-Martinelli, EQ.III.3 (-)
x	signal d'entrée réduit (s ⁻¹)
y	signal de sortie réduit (s ⁻¹)
Z	hauteur du lit (m)

SYMBOLES GRECS

β	saturation liquide (volume liquide/volume poreux) (-)
$\frac{\Delta P}{Z}$	perte de pression linéique (Pa.m ⁻¹)
ϵ	porosité du lit (-)
ϵ_G	rétenion gazeuse (-), volume gaz/volume réacteur
ϵ_L	rétenion liquide (-), volume liquide/volume réacteur
ϕ_v	facteur de sphéricité défini par rapport à la sphère équivalente de même volume (-)
μ	viscosité dynamique (Pa.s)
ρ	masse volumique (kg.m ⁻³)
σ	tension superficielle (N.m ⁻¹)
σ^2	fonction objectif (s ⁻²)
τ	temps de passage du liquide (s)
θ	temps réduit (-)
χ_G	critère de Lockhart et Martinelli, EQ.III.1 (-)
ξ_3	combinaison adimensionnelle, EQ.IV.21 (-)
Ξ	combinaison adimensionnelle, EQ.IV.20 (-)

ACRONYMES

D.T.S.	distribution des temps de séjour
ETG	éthylène-glycol
PC	carbonate de propylène
PD	piston avec dispersion axiale
PE	piston et échange avec zones stagnantes
RCLFA	réacteur catalytique à lit fixe arrosé
RCLNA	réacteur catalytique à lit noyé ascendant

INDICES

a	active
c	capillaire
c	critique
cont	relatif à la phase continue
d	dynamique
e	externe
G	gaz
J	inactive
i	interne
L	liquide
l	libre
Mc	macrocapillaire

nc	non-capillaire
r	résiduelle
s	statique
s	solide
t	totale
μc	microcapillaire

IV.9 BIBLIOGRAPHIE

Abbott, M.D., G.R. Moore et J.L. Ralph, 1967, Communication S4 présentée, Proc. 7th ABG Conf., citée par Y.T. Shah (1979) et M. Purwasasmita (1985).

Achwal, S.K. et J.B. Stepanek, 1976, Holdup profiles in packed beds. *The Chem. Engng. Journal*, **12**, 69-75.

Aris, R., 1959, Notes on the diffusion-type model for longitudinal mixing flow. *Chem. Engng. Sci.*, **9**, 266-267.

Bakos, M. et J.C. Charpentier, 1970, Taux de rétention pour des écoulements gaz-liquide à co-courant vers le bas dans les colonnes à garnissage arrosé et noyé. *Chem. Engng. Sci.*, **25**, 1822-1825.

Barrios, E.M.Q., 1987, Etude de l'hydrodynamique des réacteurs en lit fixe avec écoulement de gaz et de liquide en co-courant ascendant. Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, France

Bennett, A. et F. Goodbridge, 1970, Hydrodynamic and mass transfer studies in packed absorption columns. Part I: Axial liquid dispersion. *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **48**, T232-T240.

Blok, J.R. et A.A.H. Drinkenburg, 1982a, Hydrodynamics and mass transfer in pulsing trickle-bed columns. *ACS Symposium series N°196*, Chemical Reaction Engineering, Washington D.C., 393-409.

Blok, J.R. et A.A.H. Drinkenburg, 1982b, Hydrodynamic properties of pulses in two-phase downflow operated packed columns. *The Chem. Engng. Journal*, **25**, 89-99.

Bolles, W.L. et J.R. Fair, 1979, Performance and design of packed distillation columns. *Int. Chem. Chem. Eng. Symp. Series*, N°56.

Camacho-Rubio, F., P. Gonzalez-Tello, E. Jurado-Alameda et S. Rodriguez-Vives, 1984, Perdida de presión por fricción y saturación de líquido en flujo bifásico ascendente en columnas de relleno. *Anales de Química*, **80**, 302-307.

Charpentier, J.C., C. Prost et P. LeGoff, 1968, Écoulement ruisselant de liquide dans une colonne à garnissage. Détermination des vitesses et des débits relatifs des films, des filets et des gouttes. *Chim. et Ind. Gén. Chim.*, **100**, 653-665.

Charpentier, J.C., C. Prost et P. Le Goff, 1969, Chute de pression pour des écoulements à co-courant dans les colonnes à garnissage arrosé: comparaison avec le garnissage noyé. *Chem. Engng. Sci.*, **24**, 1777-1794.

Charpentier, J.C. et M. Favier, 1975, Some liquid holdup experimental data in trickle-bed reactors for foaming and nonfoaming hydrocarbons. *AIChE Journal*, **21**, 1213-1218.

Chu, W., V.K. Dhir et J.S. Marshall, 1983, Study of pressure drop, void fraction and relative permeabilities of two-phase flow through porous media. Communication présentée à *21st National Heat Transfer Conference*. Seattle, Washington. *AIChE Symp. Series*, N° 225, 79, 224-235. Cité par V.X. Tung et V.K. Dhir (1988).

Clark, K.N., 1990, The effect of high pressure and temperature on phase distributions in a bubble column. *Chem. Engng. Sci.*, **45**, 2301-2307.

Clements, L.D. et P.S. Schmidt, 1980, Dynamic liquid holdup in two-phase downflow in packed beds: Air-silicone oil system. *AIChE Journal*, **26**, 317-319.

Darton, R.C. et D. Harrison, 1975, Gas and liquid holdup in three phase fluidization. *Chem. Engng. Sci.*, **30**, 581-586.

Dhir, V.K., 1984, Some aspects of two-phase flow through porous media. *Proc. Japan-US Semin. on Two-phase Flow Dynamics*, Lake Placid, New-York. Cité par V.X. Tung et V.K. Dhir (1988).

Ellman, M.J., 1988, Caractéristiques des réacteurs triphasiques à lit fixe fonctionnant à co-courant vers le bas. Thèse de Doctorat INPL, Nancy, France.

Ellman, M.J., N. Midoux, G. Wild, A. Laurent et J.C. Charpentier, 1990, A new, improved liquid hold-up correlation for trickle-bed reactors. *Chem. Engng. Sci.*, **45**, 1677-1684.

Fan, L.-S., 1989, Gas-liquid-solid fluidization engineering. 1989, *Butterworth Series in Chemical Engineering*, Stoneham, MA 02180.

Ford, L.H., 1960, Multiphase flow through porous media, with special reference to the turbulent regime. Thèse de Ph.D., Université de Londres, Grande Bretagne. Citée par Saada (1975) et Shah (1979).

Fukushima, S. et K. Kusaka, 1979, Gas-liquid mass transfer and hydrodynamic flow region in packed columns with cocurrent upward flow. *J. Chem. Engng. of Japan*, **12**, 296-301.

Gaudin, A.M., 1939, Principles of mineral dressing. Éditions McGraw-Hill. Cité par J.C. Godfrey et M.J. Slater (1991).

Gianetto, A., G. Baldi, V. Specchia et S. Sicardi, 1978, Hydrodynamics and solid-liquid contacting effectiveness in trickle-bed reactors. *AIChE Journal*, **24**, 1087-1104.

Godfrey, J.C. et M.J. Slater, 1991, Slip velocity relationships for liquid-liquid extraction columns. *Trans. IChemE*, **69**, Part A, 130-141. Mars.

Goto, S. et J.M. Smith, 1975, Trickle-bed reactor performance. *AIChE Journal*, **21**, 706-712.

Greenfield, P.F. et D. Sudarmana, 1986, Residence-time modeling of trickle-flow reactors. Cheremisoff, M.P. (éditeur), *Encyclopædia of fluid mechanics*, Houston Gulf Publishing, 1019-1067.

Gutsche, S., 1990, Transfert de chaleur dans un réacteur à lit fixe à co-courant ascendant de gaz et de liquide. Thèse de Doctorat INPL, Nancy, France.

Gutsche, S., G. Wild, N. Midoux et H. Martin, 1989, Hydrodynamik und Wärmeübergang in zweiphasig im Aufstrom durchströmten Festbettreaktoren. *Chem.-Ing.-Tech.*, **61**, 733-736.

Gutsche, S., G. Wild, C. Roizard, N. Midoux et J.C. Charpentier, 1989, Heat transfer phenomena in packed bed reactors with cocurrent upflow of a gas and a liquid. *Veszprem, Proc. of the 5th CAC*, volume 2, 402-408.

Gutsche, S., G. Wild, N. Midoux et H. Martin, 1989, Hydrodynamique et transfert de chaleur dans un réacteur à lit fixe à cocourant vers le haut d'un gaz et d'un liquide. Congrès SFT de thermique Nancy, 195-204.

Heilmann, W., 1969, Thèse de PhD, Erlangen, RFA. Cité par H. Hofmann (1978).

Hofmann, H., 1977, Hydrodynamics, transport phenomena and mathematical models of trickle-bed reactors. *Int. Chem. Eng.*, **17**, 19-28.

Hofmann, H., 1978, Multiphase catalytic packed reactors. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **17**, 71-117.

Idogawa, K., K. Ikeda, T. Fukuda et S. Morooka, 1986, Behaviour of bubbles of the air-water system in a column under high pressure. *Int. Chem. Engng.*, **26**, 468-474.

Idogawa, K., K. Ikeda, T. Fukuda et S. Morooka, 1987, Effect of gas and liquid properties on the behaviour of bubbles in a column under high pressure. *Int. Chem. Engng.*, **27**, 93-99.

Jolls, K.R. et T.J. Hanratty, 1969, Use of electrochemical techniques to study mass transfer rates and local skin friction to a sphere in a dumped bed. *AIChE Journal*, **15**, 199-205.

Kohler, M. et W. Richarz, 1985, Investigation of liquid holdup in trickle-bed reactors. *Ger. Chem. Engng.*, **8**, 295-300.

Kushalkar, K.B. et V.G. Pangarkar, 1990, Liquid holdup and dispersion in packed columns. *Chem. Engng. Sci.*, **45**, 759-763.

LaNauze, R.D. et I.J. Harris, 1974, Gas bubble formation at elevated pressures. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **52**, 337-348. Citée par M.H. Oyevaar (1989) et K.N. Clark (1990).

Larachi, F., 1988, Etude hydrodynamique d'un réacteur catalytique à lit fixe arrosé fonctionnant sous pression à co-courant de gaz et de liquide vers le bas: Pertes de charge, taux

de rétention du liquide et régimes d'écoulement. Diplôme d'Etudes Approfondies, LSGC, ENSIC, INPL, Nancy, France.

Latifi, M.A., 1988, Analyse globale et locale des phénomènes de transfert de matière liquide-solide dans un réacteur à lit fixe fonctionnant à co-courant vers le bas de gaz et de liquide. Thèse de doctorat INPL, Nancy, France.

Larkins, R.P., R.R. White et D.W. Jeffrey, 1961, Two-phase concurrent flow in packed beds. *AIChE Journal*, **7**, 231-239.

Linek, V., V. Stoy, V. Machon et Z. Krivsky, 1974, Increasing the effective interfacial area in plastic-packed absorption columns. *Chem. Engng. Sci.*, **29**, 1955-1960.

Linek, V., Z. Krivsky et P. Hudec, 1977, Effective interfacial area in plastic-packed absorption columns, *Chem. Engng. Sci.*, **32**, 323-326.

Linek, V., P. Petricek, P. Benes et R. Braun, 1984, Effective interfacial area and liquid side mass transfer coefficients in absorption columns packed with hydrophilised and untreated plastic packings, *Chem. Eng. Res. Des.*, **62**, 13-21.

Lockhart, R.W. et R.C. Martinelli, 1949, Proposed correlation of data for isothermal two-phase, two-component flow in pipes. *Chem. Engng. Prog.*, **45**, 39-48.

Martin, J.M., M. Combarous et J.C. Charpentier, 1980, Physical gas-liquid mass transfer for co-current flow through porous medium with low liquid and gas flowrates corresponding to the conditions of enhanced oil recovery. *Chem. Engng. Sci.*, **35**, 2362-2366.

Matsuura, A., T. Akehata et T. Shirai, 1979, Correlation for dynamic holdup in packed beds with cocurrent gas-liquid downflow. *J. Chem. Engng. of Japan*, **12**, 263-269.

Melli, T.R., J.M. de Santos, W.B. Kolb et L.E. Scriven, 1990, Cocurrent downflow in networks of passages. Microscale roots of macroscale flow regimes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2367-2379.

Midoux, N., 1971, Étude de la dispersion axiale dans la phase gazeuse des colonnes à garnissage. Influence de la dispersion dans les deux phases sur l'efficacité du transfert de matière. Thèse de Docteur-Ingénieur de l'université de Nancy I, FRANCE.

Midoux, N., M. Favier et J.C. Charpentier, 1976, Flow pattern, pressure loss and liquid holdup data in gas-liquid downflow packed beds with foaming and nonfoaming hydrocarbons. *Journal Chem. Engng. Japan*, **9**, 350-356.

Midoux, N., M. Purwasasmita et J.C. Charpentier, 1983, Étude de l'hydrodynamique et du transfert de masse dans des trickle-beds à forte vitesse de gaz et de liquide. Comptendu de fin d'études, LSGC, NANCY.

Mills, P.L. et M.P. Dudukovic, 1989, Convolution and deconvolution of nonideal tracer response data with application to three-phase packed beds. *Comput. Chem. Engng.*, **13**, 881-898.

Morsi, B.I., N. Midoux et J.C. Charpentier, 1978, Flow patterns and some holdup experimental data in trickle-bed reactors for foaming, nonfoaming, and viscous organic liquids. *AIChE Journal*, **24**, 357-360.

Morsi, B.I., N. Midoux, A. Laurent et J.C. Charpentier, 1981, Hydrodynamic and gas-liquid interfacial parameters of co-current two-phase downward flow in trickle-bed reactors. *7^{ème} Int. Cong. Chem. Eng., Chem. Equipment, Design and Automation CHISA*, 31 Août-4 Septembre, Prague, Tchécoslovaquie, Communication E2-N°24.

Morsi, B.I., N. Midoux, A. Laurent et J.C. Charpentier, 1982, Hydrodynamics and interfacial areas in downward cocurrent gas-liquid flow through fixed beds. Influence of the nature of the liquid. *Int. Chem. Eng.*, **22**, 142-151.

Morsi, B.I., 1989, Mass transfer coefficients in a trickle-bed reactor with high and low viscosity organic solutions. *Chem. Eng. Journal*, **41**, 41-48.

Nacef, S., G. Wild, A. Laurent et S.D. Kim, 1988, Effet d'échelle en fluidisation gaz-liquide-solide. *Entropie*, **143/144**, 83-101.

Nacef, S., G. Wild, A. Laurent et J.C. Charpentier, 1989, Effets de la coalescence sur l'hydrodynamique des réacteurs à lit fluidisé à co-courant vers le haut. *Récents Progrès en Génie des Procédés; Séparations, Mélanges, Réactions, Études finalisées. Volume 3 (8a)*, 149-154, éditeurs: J. Bertrand, C. Gourdan et J.P. Riba, Éditions Lavoisier, Technique et Documentation, Paris, France.

Nauman, E.B. et B.A. Buffham, 1983, *Mixing in continuous flow systems*. Wiley Interscience.

Ng, K.M., 1986, A model for flow regime transitions in cocurrent down-flow trickle-bed reactors. *AIChE Journal*, **32**, 115-122.

Oyevaar, M.H., 1989, Gas-liquid contacting at elevated pressures. Thèse de Ph.D., Université de Twente, Enschede, Hollande.

Oyevaar, M.H., T. de la Rie, C.L. van der Sluijs et K.R. Westerterp, 1989, Interfacial areas and gas hold-ups in bubble columns and packed bubble columns at elevated pressures. *Chem. Eng. Process.*, **26**, 1-14.

Oyevaar, M.H. et K.R. Westerterp, 1989, Mass transfer phenomena and hydrodynamics in agitated gas-liquid reactors and bubble columns at elevated pressures: State of the art. *Chem.-Eng. Process.*, **25**, 85-98.

Purwasasmita, M., 1985, Contribution à l'étude des réacteurs fonctionnant à co-courant vers le bas à fortes vitesses de gaz et de liquide. Thèse de Docteur Ingénieur. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

Ramachandran, P.A., M.P. Dudukovic et P.L. Mills, 1987, Recent advances in the analysis and design of trickle-bed reactors. *Sadhana*, **10**, 269.

Rao, V.G., M.S. Ananth et Y.B.G. Varma, 1983, Hydrodynamics of two-phase cocurrent downflow through packed beds. Part II: Experiment and correlations. *AIChE Journal*, **29**, 473-483.

Rao, V.G. et A.A.H. Drinkenburg, 1983, Pressure drop and hydrodynamic properties of pulses in two-phase gas-liquid downflow through packed columns. *The Can. J. of Chem. Eng.*, **61**, 158-167.

Rode, S., 1991, Communication personnelle.

Saada, M.Y., 1975, Fluid mechanics of co-current two-phase flow in packed beds: pressure drop and liquid hold-up studies. *Per. Poly. Chem. Eng.*, **19**, 317-337.

Saberian-Broudjenni, M., G. Wild, J.C. Charpentier, Y. Fortin, J.P. Euzen et R. Patoux, 1984, Contribution à l'étude de l'hydrodynamique des réacteurs à lit fluidisé gaz-liquide-solide. *Entropie*, **120**, 30-44.

Saberian-Broudjenni, M., G. Wild, J.C. Charpentier, Y. Fortin, J.P. Euzen et R. Patoux, 1987, Contribution to the hydrodynamic study of gas-liquid-solid fluidized bed reactors. *Int. Chem. Engng.*, **27**, 423-440.

Sáez, A.E. et R.G. Carbonell, 1985, Hydrodynamic parameter for gas-liquid cocurrent flow in packed beds. *AIChE Journal*, **31**, 52-62.

Sai, P.S.T. et Y.B.G. Varma, 1988, Flow pattern of the phases and liquid saturation in gas-liquid concurrent downflow through packed beds. *Can. J. Chem. Engng.*, **66**, 353-360.

Satterfield, C.N. et P.F. Way, 1972, The role of the liquid phase in the performance of a trickle-bed reactor. *AIChE Journal*, **18**, 305-311.

Sato, Y., T. Hirose, F. Takahashi et M. Toda, 1973, Pressure loss and liquid holdup in packed bed reactor with cocurrent gas-liquid downflow. *J. Chem. Engng. of Japan*, **6**, 147-152.

Sato, Y., T. Hirose et T. Ida, 1974, Upward cocurrent gas-liquid flow in packed beds. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **38**, 534-535.

Satterfield, C.N., 1975, Trickle-bed reactors, *AIChE Journal*, **21**, 209.

Schneebeli, G., 1955, Expérience sur la limite de validité de la loi de Darcy et l'apparition de la turbulence dans un écoulement de filtration. *La Houille Blanche*, N°2, 141-149.

Schubert, C.N., J.R. Lindner et R.M. Kelly, 1986, Experimental methods for measuring static liquid holdup in packed columns. *AIChE Journal*, **32**, 1920-1923.

Schwartz, J.G., E. Weger et M.P. Dudukovic, 1976, Liquid holdup and dispersion in trickle-bed reactors. *AIChE Journal*, **22**, 953.

Shah, Y.T., 1979, Gas-liquid-solid reactor design. *McGraw-Hill*, New-York.

Sicardi, S., G. Baldi et V. Specchia, 1980, Hydrodynamic models for the interpretation of the liquid flow in trickle-bed reactors. *Chem. Engng. Sci.*, **35**, 1775.

Specchia, V. et G. Baldi, 1977, Pressure drop and liquid hold-up for two-phase concurrent flow in packed beds. *Chem. Engng. Sci.*, **32**, 515-523.

Stiegel, G.J. et Y.T. Shah, 1977, Axial dispersion in a rectangular bubble column. *The Can. J. of Chem. Engng.*, **55**, 3-8.

Tarmy, B.L., M. Chang, C.A. Coulaloglou et P.R. Ponzi, 1984, Hydrodynamic characteristics of three phase reactors. *Chem. Engng.*, octobre, 18-23.

Tung, V.X. et V.K. Dhir, 1988, A hydrodynamic model for two-phase flow through porous media. *Int. J. Multiphase Flow*, **14**, 47-65.

Turpin, J.L. et R.L. Huntington, 1967, Prediction of pressure drop two-phase, two-component concurrent flow in packed beds. *AIChE Journal*, **13**, 1196-1202.

van Gelder, K.B., 1988, A packed bubble column reactor. Use of an evaporating solvent. Thèse de PhD, Université de Twente, Enschede, Hollande.

van Gelder, K.B. et K.R. Westerterp, 1990, Residence time distribution and hold-up in a cocurrent upflow packed bed reactor at elevated pressure. *Chem. Eng. Technol.*, **13**, 27-40.

Villiermaux, J. et W.P.M. van Swaaij, 1969, Modèle représentatif de la distribution des temps de séjour dans un réacteur semi-infini à dispersion axiale avec zones stagnantes. Application à l'écoulement ruisselant dans des colonnes d'anneaux Raschig. *Chem. Engng. Sci.*, **24**, 1097.

Wallis, G.B., 1969, One-dimensional two-phase flow. McGraw-Hill, New-York (USA).

Wammes, W.J.A., 1990, Hydrodynamics in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor at elevated pressures. Thèse de Ph.D., Université de Twente, Enschede, Hollande.

Wammes, W.J.A., S.J. Mechielsen et K.R. Westerterp, 1990a, The influence of the reactor pressure on the hydrodynamics of cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor. *Chem. Engng. Sci.*, **45**, 2247-2254.

Wammes, W.J.A., S.J. Mechielsen et K.R. Westerterp, 1990b, The transition between trickle flow and pulse flow in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor at elevated pressures. *Chem. Engng. Sci.*, **45**, 3149-3158.

Wammes, W.J.A. et K.R. Westerterp, 1990c, Hydrodynamics in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor at elevated pressure. Communication Session 1. *2nd Int. Symp. on High Pressure Chemical Engineering*, Erlangen, RFA. 435-440.

Wammes, W.J.A., S.J. Mechielsen et K.R. Westerterp, 1991a, The influence of pressure on the liquid hold-up in a co-current gas-liquid trickle-bed reactor operating at low gas velocities. *Chem. Engng. Sci.*, **46**, 409-417.

Wammes, W.J.A., Middelkamp, J. et K.R. Westerterp, 1991b, Hydrodynamics in a co-current gas-liquid trickle-bed reactor at elevated pressures. Soumis à *AIChE Journal*.

Wild, G., M. Saberian-Broudjenni et J.C. Charpentier, 1987, The hydrodynamics of gas-liquid-solid fluidized beds: the bubble wake models revisited. 531-545 dans *Trends in*

Chemical Engineering, volume II, éditeurs: B.D. Kulkarni, M.A. Mashelkar et M.M. Sharma, Wiley Eastern Ltd, New-Delhi, Inde.

Wild, G., S. Nacef, A. Laurent et S.D. Kim, 1989, The hydrodynamics of gas-liquid-solid fluidized beds: Influence of the distributor and scale effects. 515-522 dans *Fluidization VI*, éditeurs: J.R. Grace, L.M. Shemilt et M.A. Bergougnou, Engineering foundation, New-York.

Wild, G., F. Larachi et A. Laurent, 1991, The hydrodynamic characteristics of cocurrent downflow and cocurrent upflow gas-liquid-solid catalytic fixed bed reactors: the effect of pressure. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 46, 467-490.

Wilkinson, P.M et L.L. van Dierendonck, 1990, Pressure and gas density on bubble break-up and gas hold-up in bubble columns. *Chem. Engng. Sci.*, 45, 2309-2315.

Yang, X.-L., 1989, Études hydrodynamiques des réacteurs à lit fixe avec écoulement à co-courant ascendant de gaz et de liquide. Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), ENSPM, France.

Yang, X.L., G. Wild et J.P. Euzen, 1989, Étude de la rétention liquide dans les réacteurs à lit fixe avec écoulement ascendant de gaz et de liquide. *Entropie*, 150, 17-28.

Yang, X.L., J.P. Euzen et G. Wild, 1990, Residence time distribution of the liquid in gas-liquid cocurrent upflow fixed-bed reactors with porous particles. *Chem. Engng. Sci.*, 45, 3311-3317.

**ÉTUDE DU TRANSFERT DE MATIERE GAZ-
LIQUIDE SOUS PRESSION DANS LES
RÉACTEURS A LIT FIXE A CO-COURANT
DESCENDANT DE GAZ ET DE LIQUIDE.
AIRE INTERFACIALE GAZ-LIQUIDE
ET
COEFFICIENT VOLUMÉTRIQUE DE
TRANSFERT DE MATIERE CÔTÉ LIQUIDE.**

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry, no matter how small, should be recorded to ensure the integrity of the financial statements. This includes not only sales and purchases but also expenses, income, and transfers between accounts.

The second part of the document provides a detailed explanation of the accounting cycle. It outlines the ten steps involved in the process, from identifying the accounting entity to preparing financial statements. Each step is described in detail, including the necessary documents and procedures to follow.

The third part of the document discusses the various methods used to record transactions. It compares the double-entry system with the single-entry system, highlighting the advantages and disadvantages of each. It also explains how to use T-accounts to organize and summarize the data.

The fourth part of the document covers the process of adjusting the accounts. It explains why adjustments are necessary and how they are made. It discusses the different types of adjustments, such as accruals, deferrals, and depreciation, and provides examples of how to record them.

The fifth part of the document discusses the preparation of financial statements. It explains the different types of statements, such as the balance sheet, income statement, and statement of cash flows, and how they are prepared. It also discusses the importance of comparing the results of the current period with those of the previous period.

The sixth part of the document discusses the importance of internal controls. It explains how internal controls can help to prevent errors and fraud, and how they can be designed to ensure the accuracy and reliability of the financial information.

The seventh part of the document discusses the role of the accountant. It explains the different types of accountants, such as tax accountants, cost accountants, and management accountants, and the responsibilities of each. It also discusses the importance of continuing education and professional development.

The eighth part of the document discusses the future of accounting. It discusses the impact of technology on the profession, such as the use of spreadsheets and accounting software, and the need for accountants to stay up-to-date on the latest developments.

The ninth part of the document discusses the ethical responsibilities of accountants. It explains the importance of honesty, integrity, and objectivity, and how these principles should be applied in all aspects of the profession.

The tenth part of the document discusses the importance of communication skills. It explains how accountants must be able to communicate effectively with clients, colleagues, and the public, and how this can be achieved through clear and concise writing and speaking.

Résumé

Ce chapitre présente des résultats expérimentaux sur l'aire interfaciale gaz-liquide a et le coefficient volumétrique de transfert de matière côté liquide $k_L a$ dans un réacteur catalytique à lit fixe arrosé (0,395 m de haut et 0,023 m de diamètre) à co-courant vers le bas garni de billes de verre (0,85; 1,2; 2 et 3 mm), d'alumine sphérique (2 mm), de cylindres de charbon actif (1,6 mm) ou d'extrudés hydrophilisés de polypropylène (3,37 mm) et opérant sous pression (0,3-3,2 MPa). a a été déterminée par absorption gaz-liquide avec réaction chimique en régime rapide de pseudo-premier ordre par rapport à CO_2 dans des solutions aqueuses de diéthanolamine (DEA) à 1,5 kmol.m⁻³, viscosifiées à 0, 20 et 40% massique d'éthylène glycol (ETG). $k_L a$ a été déterminé par absorption de CO_2 en régime lent dans une solution visqueuse d'éthylène-glycol à 0,050 kmol.m⁻³ de DEA.

Un modèle thermodynamique a été développé pour l'estimation des paramètres de transfert gaz-liquide lors de l'abattement de CO_2 dans des solutions d'amines dans les colonnes à garnissage en tenant compte de l'effet de sel et de la déviation de la loi de Henry avec la pression.

Les résultats obtenus ont montré que les paramètres de transfert gaz-liquide étaient des fonctions croissantes des débits massiques (ou des vitesses superficielles) de gaz et de liquide à pression donnée. A débits massiques constants, ils diminuaient à mesure que la pression croissait. L'aire interfaciale gaz-liquide était insensible à la pression opératoire (jusqu'à 3,1 MPa) et ne dépendait que de la vitesse superficielle de gaz tant que les débits liquides d'arrosage n'excédaient pas 2 kg.m⁻².s⁻¹. Pour des vitesses superficielles de gaz ne dépassant pas 3 cm.s⁻¹, ni a ni $k_L a$ ni k_L ne dépendent de la pression. Au-delà de cette vitesse, l'augmentation de la pression améliore le transfert de matière gaz-liquide côté liquide.

Une nouvelle corrélation empirique de l'aire interfaciale a en fonction du nombre modifié de Lockhart-Martinelli X_G , du nombre de Reynolds liquide Re_L et du critère de Kapitza liquide Ka_L , est proposée pour le régime ruisselant et la transition ruisselant-pulsé:

$$\frac{a}{a_c} = 584 X_G^{0,86} Re_L^{1,48} Ka_L^{-0,5}$$

SOMMAIRE

V.1 INTRODUCTION	209
V.2 REVUE DE LA LITTÉRATURE	209
V.2.1 Rétrospective bibliographique sur l'effet de la pression sur les coefficients de transfert de matière côté liquide dans les autoclaves, cuves agitées mécaniquement et colonnes à bulles gaz-liquide	211
V.3 MÉTHODE EXPÉRIMENTALE ET SYSTEMES ÉTUDIÉS	212
V.4 ANALYSE THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES CO ₂ -AMINES	218
V.4.1 Propriétés du mélange gazeux CO ₂ -N ₂ -H ₂ O (vap.), CO ₂ -N ₂ -ETG (vap.)	219
V.4.1.1 équation d'état, coefficients de fugacité, masse volumique	219
V.4.1.2 viscosité du mélange gazeux	220
V.4.1.3 diffusivité de CO ₂ dans le gaz	220
V.4.2 Propriétés de la phase liquide	220
V.4.2.1 équation d'état, coefficients d'activité	221
V.4.2.2 viscosité dynamique des solutions liquides	222
V.4.2.3 masse volumique des solutions liquides	223
V.4.2.4 diffusivité de l'amine et du CO ₂ dans la solution liquide	224
V.4.2.5 solubilité de CO ₂ dans les solutions d'amine, effet de sel, loi de Krichevsky-Kasarnovsky	225
V.4.3 Cinétiques de carbamatation des amines	227
V.4.4 Équilibres thermodynamiques	230
V.5 MODÉLISATION DU TRANSFERT RÉACTIF DU CO ₂ DANS LES SOLVANTS AQUEUX ET ORGANIQUES DANS LES RCLFA SOUS PRESSION	230
V.5.1 Cas d'une réaction rapide de pseudo- 1er ordre par rapport à CO ₂ . Détermination de l'aire interfaciale gaz-liquide a	232

V.5.2	Cas d'une réaction lente. Détermination du coefficient de transfert de matière côté liquide $k_L a$	235
V.6	PRÉSENTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	235
V.6.1	Aire interfaciale gaz-liquide a	235
V.6.1.1	effet des débits massiques des fluides sur a	235
V.6.1.2	effet de la masse volumique (<i>via</i> la pression) du gaz sur a	236
V.6.1.2.1	essais d'interprétation de l'influence de la masse volumique du gaz sur a	238
V.6.1.3	effet de la viscosité du liquide sur a	241
V.6.1.4	effet de la taille et forme du garnissage sur a	243
V.6.2	Coefficient de transfert de matière côté liquide $k_L a$	243
V.6.2.1	effet des débits massiques, des vitesses des fluides et de la pression sur $k_L a$	243
V.6.2.1.1	essais d'interprétation de l'influence de la masse volumique du gaz sur $k_L a$	245
V.7	COMPARAISON AVEC LES CORRÉLATIONS DE LA LITTÉRATURE, ANALYSE STATISTIQUE	247
V.8	CONCLUSION	245
V.9	NOMENCLATURE	255
V.10	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	258

V.1 INTRODUCTION

Les réacteurs de raffinage et d'hydrotraitement à lit fixe arrosé à co-courant de gaz et de liquide vers le bas (RCLFA) sont souvent dimensionnés sur la base de l'invariance de la LHSV "en anglais *Liquid Hour Space Velocity*" où il est supposé que la vitesse de la réaction engageant le réactif liquide à traiter (disons toutes les espèces sulfurées contenues dans le brut) est proportionnelle à sa concentration et au volume de catalyseur. La LHSV telle que définie ci-dessous:

$$LHSV = \frac{u_L}{Z} = \frac{k_{app}(1-\epsilon)}{\ln \left(\frac{[Sulf]_e}{[Sulf]_s} \right)} \quad \text{EQ.V.1}$$

considère la réaction isotherme, l'écoulement du liquide du type piston et souffre surtout de l'hypothèse d'un transfert de matière gaz-liquide non-limitant devant le transfert liquide-solide, la réaction catalytique et la diffusion dans les pores du catalyseur. D'autres chercheurs ont suggérés des critères d'extrapolation différents comme Henry et Gilbert (1973) qui considèrent que le taux de conversion du réactif liquide est proportionnel à la saturation liquide dynamique et non pas à la quantité de catalyseur dans le réacteur. Là encore, l'approche considère les résistances gaz-liquide négligeables devant la résistance globale. La description mathématique formelle de toutes les étapes incriminées dans le transfert du réactif gazeux du sein de la phase gazeuse jusqu'au pore du catalyseur où la réaction s'effectue, existe (voir Chaudhari et Ramachandran 1991). Le problème est que la plupart des paramètres contenus dans ces modèles exhaustifs sont inconnus. Une connaissance plus détaillée du transfert gaz-liquide dans des conditions avoisinant celles du réacteur grandeur nature devrait permettre l'allègement des facteurs de sécurité lors de la conception des RCLFA.

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence de la pression opératoire sur l'aire interfaciale gaz-liquide et le coefficient volumétrique de transfert de matière côté liquide dans un RCLFA pilote. Nous verrons que dans certains cas, l'utilisation dans les modèles exhaustifs des valeurs de a et $k_L a$ mesurées à pression atmosphérique suffisent à la description du transfert de matière du côté liquide. Mais que mêmes à des vitesses de fluides relativement modérées, l'hydrodynamique se trouve considérablement affectée par la pression pour changer significativement a et $k_L a$. L'élévation de la pression améliore le transfert gaz-liquide côté liquide (a et $k_L a$ augmentent).

V.2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

Bien que les réacteurs catalytiques à lit fixe arrosé (RCLFA) à co-courant de gaz et de liquide soient d'usage courant dans de nombreux procédés, chimiques (hydrogénations, hydratations, hydrogénolyses, oxydations, aminations, voir Germain et coll. 1979),

biologiques (traitement des eaux usées par boues activées) et pétrochimiques (hydrotraitement, etc.), très peu de chercheurs se sont penchés sur une étude expérimentale du transfert de matière gaz-liquide et de l'hydrodynamique sur des réacteurs pilotes fonctionnant dans des conditions similaires à celles en grandeur nature, c'est-à-dire à hautes température et pression (notamment).

Les rares publications traitant de l'hydrodynamique des lits fixes (à co-courant) à haute pression ont été résumées dans les trois chapitres précédents (voir aussi Larachi et coll. 1991 a, b, c). Actuellement, une seule source bibliographique rapporte des mesures d'aire interfaciale gaz-liquide a à haute pression. En ce qui concerne la mesure du coefficient volumétrique de transfert de matière gaz-liquide côté liquide $k_L a$ à haute pression dans un RCLFA, LA LITTÉRATURE OUVERTE NE FAIT RÉFÉRENCE À AUCUNE PUBLICATION À CE PROPOS.

Wammes (1990) a étudié l'influence de la pression sur l'aire interfaciale gaz-liquide entre 0,2 et 5 MPa et température ambiante d'un RCLFA en régime ruisselant et à la transition avec le régime pulsé. La colonne (53 cm de haut et 51 mm de diamètre) utilisée était garnie soit de billes de verre de 3 mm soit de cylindres poreux d'alumine de 3,2x3,2 mm². L'aire interfaciale gaz-liquide a été déterminée par absorption d'un gaz dans un liquide accompagnée par une réaction chimique rapide entre CO₂ et la DEA (en solution aqueuse à 0 et 40% ETG). Selon Wammes, l'aire interfaciale est notablement améliorée quand la pression du réacteur augmente à vitesses superficielles constantes de gaz et de liquide, le liquide étant visqueux ou pas. Il note, cependant, une influence marginale de la viscosité et de la vitesse superficielle du liquide. Il a constaté que l'aire interfaciale gaz-liquide développait un effet d'hystérèse en régime ruisselant quand la vitesse superficielle se situait en deçà de 0,6 cm.s⁻¹. En drainage a est plus petite qu'en imbibition.

Signalons les travaux de Bravo et Fair (1982) sur les colonnes garnies à distiller à haute pression. Ces auteurs ont publiés une corrélation de l'aire interfaciale gaz-liquide dans les colonnes à distiller à contre-courant valable jusqu'à 1,12 MPa. Il faut indiquer que a a été déduite et non pas mesurée en faisant le rapport entre les mesures de coefficients volumétriques de transfert côté gaz et liquide dans les colonnes à distiller et les coefficients de transfert k_L et k_G estimés à partir des corrélations d'Onda et coll. (1968).

Enright et Chuang (1978) ont publiés des mesures de coefficients globaux de transfert de matière (incluant la résistance liquide-solide) à haute pression (jusqu'à 6 MPa) et haute température (jusqu'à 167°C) lors de l'échange catalytique du deutérium entre le gaz (hydrogène deutéré) et de l'eau en vue de la production d'eau lourde. Les essais ont été effectués dans une colonne à garnissage à contre-courant opérant en régime ruisselant. La colonne (3,15 m de haut et 20 cm de diamètre) est garnie de selles d'intalox en céramique de 12,7 mm sur lesquelles du platine déposé sur du charbon est fixé. Selon ces chercheurs, le coefficient global de transfert de matière est amélioré avec l'accroissement des débits

massiques de gaz et de liquide à pression et température donnés. A débits massiques constants, le coefficient global de transfert de matière décroît quand la pression croît, il augmente par contre avec l'élévation de la température.

Le but de ce chapitre est de fournir de nouvelles mesures sur l'aire interfaciale gaz-liquide et le coefficient volumétrique de transfert de matière côté liquide (déterminés par la méthode chimique) dans un RCLFA opérant sous pression (jusqu'à 3,2 MPa) à température ambiante en régime ruisselant et à la transition avec le régime pulsé. Nous examinerons successivement, l'effet de la pression, des débits massiques de gaz et de liquide, de la vitesse superficielle du gaz, de la viscosité du liquide et de la taille des particules.

V.2.1 Rétrospective bibliographique sur l'effet de la pression sur les coefficients de transfert de matière côté liquide dans les autoclaves, cuves agitées mécaniquement et colonnes à bulles gaz-liquide.

Étant donné que des études de transfert de matière gaz-liquide sous pression ont été effectuées sur d'autres types de contacteurs, il serait intéressant de faire un parallèle avec l'étude du transfert gaz-liquide dans un lit fixe sous pression. Nous nous restreindrons ici aux travaux afférant à la mesure de $k_L a$ sous pression et à l'effet de la pression sur k_L .

Selon Phillips (1973), k_L n'est pas influencé par la pression dans les fermenteurs rotatifs horizontaux. En redépouillant les résultats de Yoshida et Arakawa (1968), il a conclu que l'effet possible de la pression (variant de 0,1 à 3 MPa) sur k_L dans les autoclaves (interface gaz-liquide plane) serait un *artefact* lié à un phénomène d'adsorption du gaz à l'interface gaz-liquide pouvant fausser la mesure du flux absorbé lorsque celui-ci est faible.

Teramoto et coll. (1974) en étudiant une cuve agitée (fermée au gaz) en régime d'interface plane et en régime d'autoaspiration sous pression jusqu'à 10 MPa, ont conclu que le changement de k_L avec la pression ne pouvait avoir lieu sans le changement des propriétés du liquide avec P.

Albal et coll. (1983) étudient l'effet de la pression (1,38 à 9,65 MPa) sur k_L dans une cuve (fermée au gaz) agitée mécaniquement. En s'appuyant sur les conclusions de Sridhar et Potter (1980) concernant l'effet négligeable de P sur l'aire interfaciale gaz-liquide au-delà de 1 MPa, ils ont conclu que k_L ne dépendait pas de la pression même si l'addition de promoteurs de turbulence (billes de verre de 75 microns) dans le liquide l'améliorait.

Ledakowicz et coll. (1984) travaillant sur la même installation que celle d'Albal et coll. (1983) entre 0,1 et 6 MPa aboutissent aux mêmes conclusions.

Deimling et coll. (1984) étudiant l'effet de la pression (variant de 1 à 4,5 MPa) sur le coefficient de transfert k_L dans des liquides du type Fischer-Tropsch dans un autoclave à interface plane, ne signalent aucune influence notable de P, pour eux seul le changement de l'aire interfaciale est responsable de la variation de $k_L a$ avec la pression (à cause de l'entraînement de fines bulles dans le liquide car σ_L est très faible).

Karandikar et coll. (1986) utilisant le même type de liquides entre 1 et 4 MPa concluent que seule l'évolution de a affecte $k_L a$ en fonction du changement de la pression.

Vafopoulos et coll. (1975) aboutissent aux mêmes conclusions que leurs prédécesseurs lors de l'étude de l'influence de la pression (jusqu'à 1MPa) sur k_L dans une colonne à bulles et une cuve agitée mécaniquement (ouverte au gaz).

Chang (1990) mesure les coefficients volumétriques de transfert côté liquide (n-hexane) entre 0,1 et 5 MPa dans un autoclave (fermé au gaz). Selon la nature du gaz, il trouve que sous une pression croissante d'hydrogène, d'azote et de méthane $k_L a$ décroît, croît ou reste constant selon la vitesse de rotation du mobile d'agitation. Il explique ces variations avec le changement possible de a et de k_L avec la pression.

Bichari (1990) et Bichari et coll. (1991) ont mesuré par absorption physique de CO₂ pur dans l'eau, le coefficient volumétrique $k_L a$ dans une cuve agitée fermée au gaz et au liquide jusqu'à 5,1 MPa par une méthode manométrique. Ils ont constaté que $k_L a$ ne dépendait pas de la pression, sans toutefois préciser la topographie de l'interface gaz-liquide dans leurs conditions de travail. Les faibles vitesses de rotation des mobiles utilisées laissent à penser qu'il s'agit du régime d'interface plane, leurs résultats rejoignant par conséquent les conclusions de Teramoto (1974), Deimling (1984) et Karandikar (1986) concernant l'indépendance de k_L vis-à-vis de la pression.

D'autres études de ce type sont discutées dans un état de l'art sur les cuves agitées et les colonnes à bulles, publié par Oyevaar et Westerterp (1989), Chang et coll. (1988) et Chang (1990).

Excepté Chang (1990), tous les autres auteurs concluent que si effet de la pression sur k_L il y a, celui-ci devrait être lié aux changements des propriétés du liquide, autrement k_L est indépendant de la pression.

V.3 MÉTHODE EXPERIMENTALE & SYSTEMES ÉTUDIÉS

Nous nous proposons de présenter dans ce chapitre, une importante étude expérimentale menée sur une colonne en acier inoxydable (qualité 316) de 0,023 m de diamètre et 0,395 m de haut sous une pression maximale de 3,2 MPa en vue de déterminer l'aire interfaciale gaz-liquide et le coefficient volumétrique de transfert de matière côté liquide. 190 mesures de a et 43 mesures de $k_L a$ ont été obtenues à partir de 12 systèmes gaz-liquide-solide différents.

Nous adopterons la même nomenclature qu'aux deux chapitres précédents pour la qualification du comportement hydrodynamique et de la nature des liquides utilisés dans cette étude:

- a) systèmes aqueux coalescents non-visqueux (non-mesurés),
- b) systèmes aqueux coalescents visqueux (non-mesurés),

- c) systèmes aqueux moussants non-visqueux (exemple: eau+DEA/azote+CO₂),
- d) systèmes aqueux moussants visqueux (eau+ETG+DEA/azote+CO₂),
- e) systèmes organiques coalescents non-visqueux (non-mesurés),
- f) systèmes organiques moussants (non-mesurés),
- g) systèmes organiques visqueux (exemple: ETG+DEA/azote+CO₂).

Le tableau V.1 réunit les différents systèmes étudiés, les conditions opératoires correspondantes, les caractéristiques des garnissages utilisés ainsi que les propriétés physiques des liquides. L'ensemble des expériences concerne seulement les régimes hydrodynamiques: ruisselant et transition entre les régimes ruisselant et pulsé. α a été déterminée par absorption gaz-liquide avec réaction chimique en régime rapide de pseudo-premier ordre par rapport CO₂ dans des solutions aqueuses de diéthanolamine (DEA) à 1500 kmol.m⁻³, viscosifiées à 0, 20 et 40% massique d'éthylène glycol (ETG). $k_L \alpha$ a été déterminé par absorption de CO₂ en régime lent dans une solution visqueuse d'éthylène-glycol à 50 mol.m⁻³ de DEA.

Nous examinerons successivement l'influence des paramètres suivants sur l'aire interfaciale gaz-liquide:

- i) débits massiques et vitesses superficielles des fluides,
- ii) masse volumique du gaz *via* la pression opératoire,
- iii) viscosité du liquide,
- iv) taille et forme des particules.

En ce qui concerne les coefficients de transfert de matière côté liquide, nous nous restreindrons à l'étude de l'influence de:

- i) la vitesse du gaz et des débits massiques des fluides,
- ii) la masse volumique du gaz.

Dans sa dernière version, le schéma de l'installation est montré sur la figure V.1. Les détails techniques signalés aux chapitres III et IV ne seront pas repris ici.

Les solutions liquides sont stockées dans un réservoir (2) de forme rectangulaire en acier inoxydable d'une capacité de 40 litres. Pendant le fonctionnement avec le réacteur pressurisé, ce réservoir est ouvert à l'atmosphère bien que des clapets anti-retour soient prévus sur la ligne d'écoulement du gaz et au refoulement de la pompe. La température de la solution est maintenue à 25 °C au moyen d'un circuit d'eau thermostatée (3). Un niveau à liquide en *teflon* permet de contrôler la quantité de solution restante. Les solutions aqueuses sont préparées à partir d'eau permutée (conductivité électrique < 20 μS.cm⁻¹), de DEA (pureté > 98%) et d'ETG (pureté > 99%) fournis par Merck. Le mélange gazeux est réalisé en ajoutant du CO₂ (pureté > 99,9%, pression de conditionnement 6 MPa) à 5% molaire en moyenne dans de l'azote (pureté > 99,9%, pression de conditionnement 20 MPa), tous deux fournis par Air Gaz. Le CO₂ détendu passe d'abord dans un réchauffeur (8) puis un débitmètre à flotteur Brooks HP1410 (9) avant de se mélanger à de l'azote (inerte) dans une chambre de mélange (10) de 0,415 litre de capacité. Un dispositif de prélèvement

d'échantillons gazeux dans le réacteur sous pression permet d'échantillonner des volumes gazeux provenant de l'entrée et de la sortie du réacteur. Ce dispositif (12) situé juste à la sortie

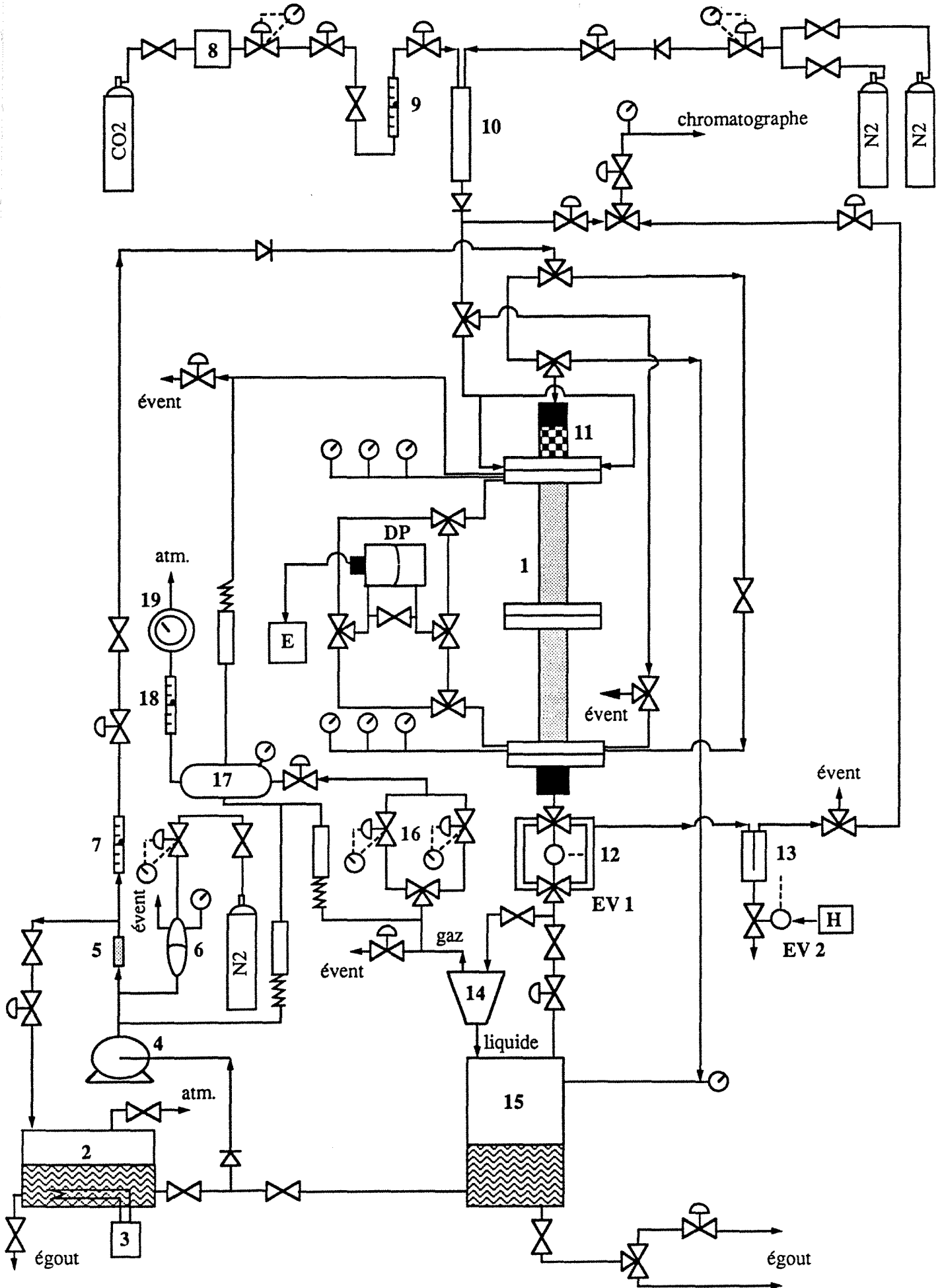
Tableau V.1 Conditions expérimentales explorées lors de la mesure de l'aire interfaciale gaz-liquide et du coefficient volumétrique de transfert de matière côté liquide

Propriétés physiques:U.S.I.	
masse volumique liquide.....	$1016,3 \leq \rho_L \leq 1112,4$
masse volumique gaz	$3,4 \leq \rho_G \leq 36,6$
viscosité liquide.....	$1,2 \cdot 10^{-3} \leq \mu_L \leq 3,8 \cdot 10^{-3}$
viscosité gaz.....	$1,75 \cdot 10^{-5} \leq \mu_G \leq 1,8 \cdot 10^{-5}$
tension superficielle.....	$0,048 \leq \sigma_L \leq 0,064$
Propriétés géométriques des particules et des lits	
diamètre équivalent.....	$0,00085 \leq d_p \text{ ou } d_v \leq 0,00337$
porosité du lit.....	$0,321 \leq \varepsilon \leq 0,394$
forme des particules.....	sphères, cylindres, extrudés
hauteur de lit.....	$Z = 0,395$
diamètre de colonne.....	0,023
aire de couche.....	$1262 \leq a_c \leq 4577$
facteur de sphéricité(@).....	$0,91 \leq \phi_v \leq 1$
masse volumique(#).....	$1705 \leq \rho_s \leq 2500$
Conditions opératoires	
débit massique liquide.....	$1,4 \leq L \leq 8$
débit massique gaz.....	$0,02 \leq G \leq 1,8$
pression totale.....	$3 \cdot 10^5 \leq P \leq 3,2 \cdot 10^5$
température.....	298
direction.....	descendant
Liquides	
eau+1500 kmol/m ³ DEA, eau+20%ETG+1500 kmol/m ³ DEA, eau+40%ETG+1500 kmol/m ³ DEA, éthylène-glycol+50 mol/m ³ DEA	
Gaz	
azote + ~5% mol. dioxyde de carbone	
Garnissages	
billes de verre, extrudés de polypropylène hydrophilisé, alumine sphérique, charbon actif	

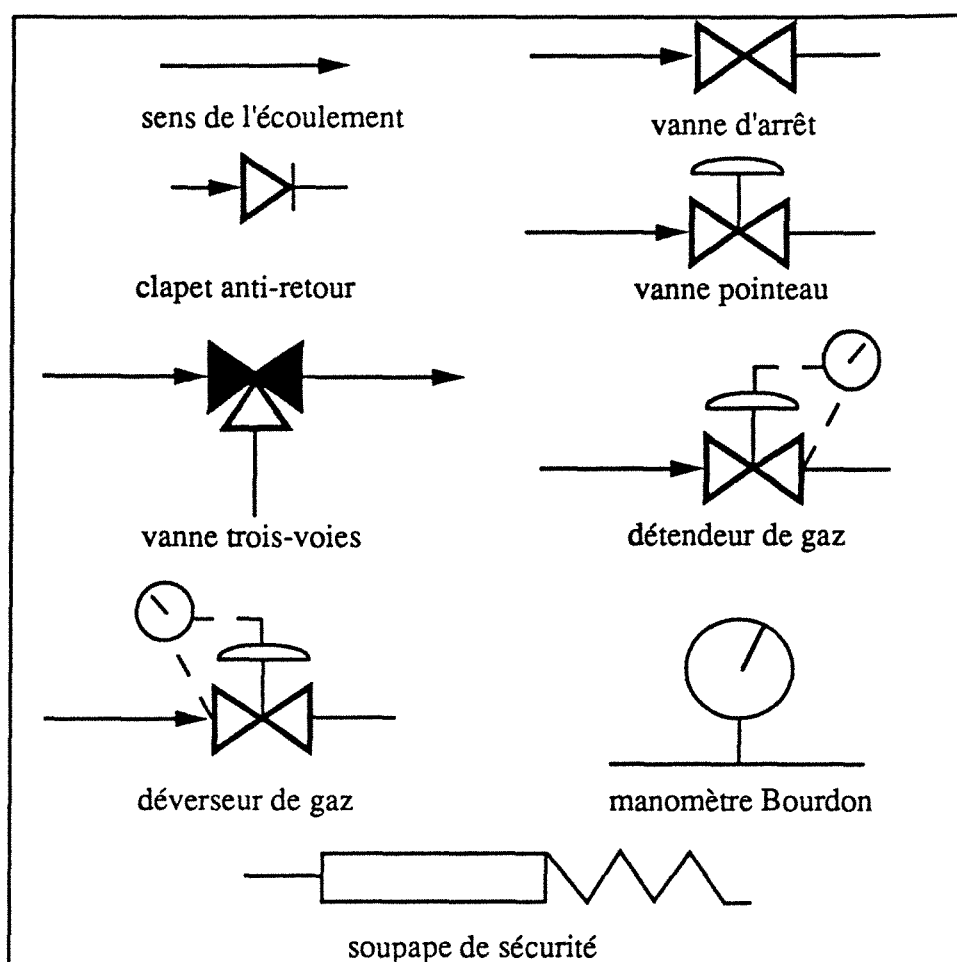
(@) valeurs moyennées sur plus de 100 observations au microscope optique ou au pied à coulisse numérique

(#) mesurée par pycnométrie à hélium

Figure V.1 Schéma du dispositif expérimental



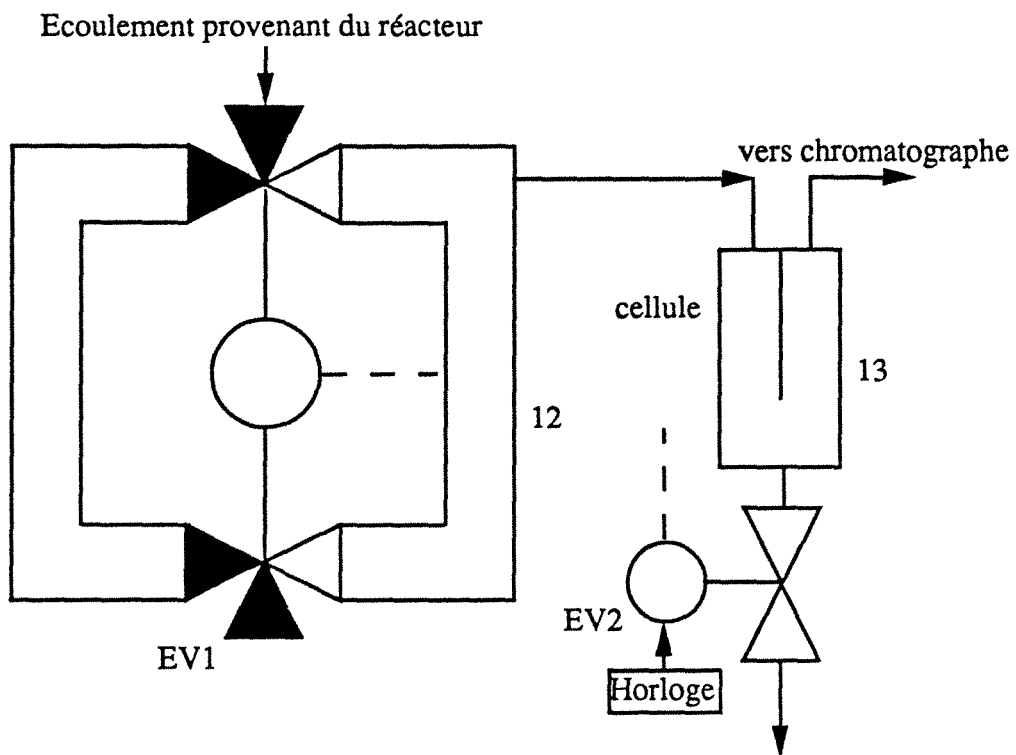
Légende



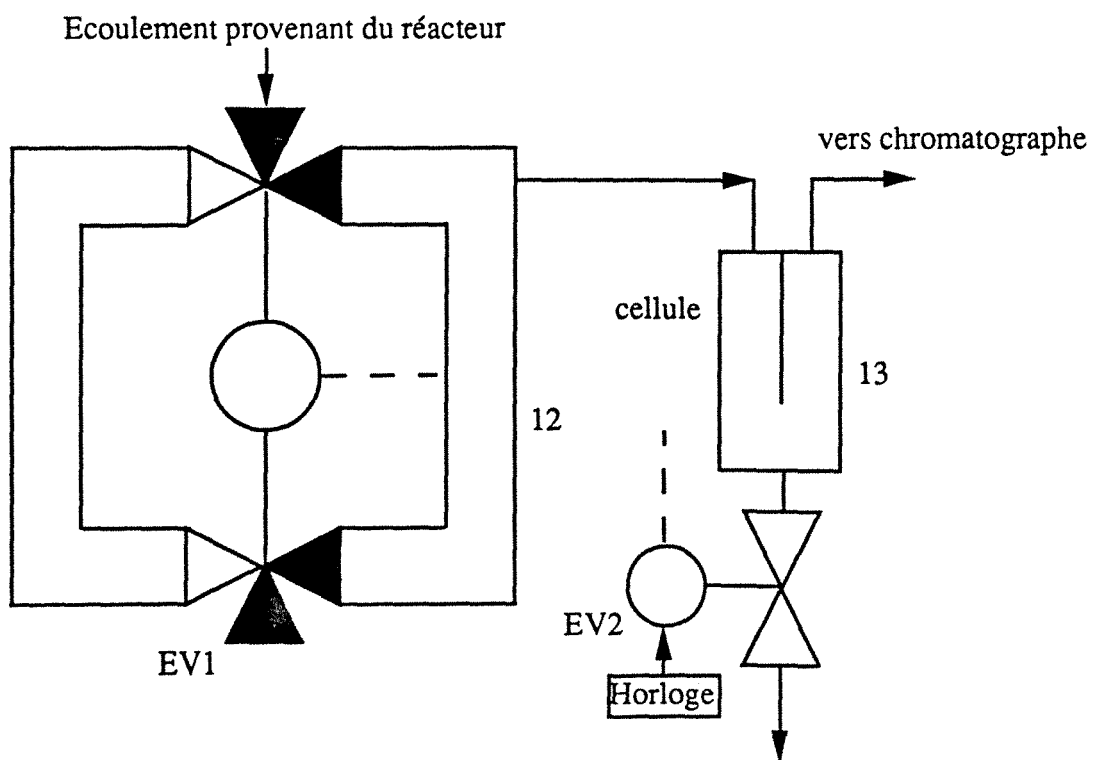
- 1 Réacteur
- 2 Réservoir de stockage du liquide
- 3 Thermostat
- 4 Pompe volumétrique à piston
- 5 Colonne à garnissage
- 6 Amortisseur de pulsations
- 7 Rotamètre liquide
- 8 Réchauffeur de gaz
- 9 Rotamètre de gaz (CO₂)
- 10 Chambre de mélange
- 11 Pré-colonne à garnissage
- 12 Echantillonneur de gaz
- 13 Cellule de capture pour traces liquides
- 14 Séparateur cyclone
- 15 Bac de récupération du liquide
- 16 Déverseurs
- 17 Pot de détente
- 18 Rotamètre de gaz
- 19 Compteur volumétrique
- E Enregistreur
- H Horloge
- DP Capteur de pression différentielle
- EV1, EV2 Electrovanne

Figure V.2 Schéma du dispositif d'échantillonnage de la phase gazeuse en sortie de colonne

Position 1



Position 2



du réacteur, comprend deux tubulures en acier inoxydable en forme de U de 25 mm de diamètre reliées par deux vannes trois voies commandées simultanément et pneumatiquement par un vérin commun. En fonctionnement normal, ces vannes sont en position 1 (voir figure V.2), l'écoulement se faisant dans la branche de gauche. Lorsque l'on désire analyser un échantillon en sortie de réacteur, on agit sur l'électrovanne qui bascule l'écoulement dans la branche de droite en position 2 (figure V.2). Celui-ci y est maintenu pendant une vingtaine de secondes de manière à éliminer toute trace d'échantillons provenant d'une manipulation précédente. On rebascule une nouvelle fois l'écoulement biphasique dans la branche de gauche. Le gaz est détendu progressivement, traverse une cellule chicanée (13) pour le débarrasser d'éventuelles micro-gouttelettes de liquide. Cette cellule est munie d'une électrovanne placée en purge qui est commandée par une horloge. Toutes les 10 secondes, une impulsion électrique est envoyée sur l'électrovanne qui actionne l'ouverture de la vanne toute-ou-rien associée à la cellule. Les traces éventuelles de liquide qui auraient pu être amenées par capillarité ou par entraînement dans la cellule sont alors expulsées. Seule la phase gazeuse est analysée. Cette analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe utilisé est du type **Girdel série 3000** à détection par thermoconductibilité (colonnes de 2 m, phase stationnaire **Hayesep QS 80-100 mesh**), l'intégration des pics est assurée au moyen d'un intégrateur **Delsi Enica 21**. L'analyse du gaz à l'entrée du réacteur avant son contact avec le liquide est réalisée sans difficulté grâce à un piquage en aval de la chambre de mélange (10) et détentes successives jusqu'à la pression de travail du chromatographe (0,23 MPa absolu). Avant chaque analyse, les tubulures d'accès et la boucle d'injection du chromatographe sont purgées par balayage avec le gaz à analyser (environ 0,2 litre mesuré à l'aide d'un débitmètre à bulles de savon).

Des essais effectués en montée et en descente de débit de gaz à débit liquide donné n'ont révélé aucune différence entre les aires interfaciales gaz-liquide mesurées en imbibition et en drainage. Par opposition aux résultats de Wammes (1990), nous n'avons pas trouvé d'hystérèse même à très faible débit liquide.

V.4 ANALYSE THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES CO₂-AMINES

Nous établirons dans cette section, les relations thermodynamiques et cinétiques liant le CO₂ et les différentes espèces des phases gazeuse et liquide, pour l'estimation de l'aire interfaciale gaz-liquide a et du coefficient volumétrique de transfert de matière côté liquide $k_L a$ dans un RCLFA sous pression. Nous quantifierons dans l'échelle molaire les espèces se trouvant dans le sein de la phase liquide. Nous adopterons pour cela le formalisme de la thermodynamique des solutions électrolytiques. La quantité de CO₂ interfacial est elle aussi exprimée dans l'échelle des molalités. Nous donnerons également les relations nécessaires à l'estimation des propriétés physiques de chacune des phases.

V.4.1 Propriétés du mélange gazeux CO₂-N₂-H₂O(vap.), CO₂-N₂-ETG(vap.)

Dans tous les calculs relatifs à la phase gazeuse, les indices en gras 1, 2, 3 et 4 correspondent respectivement à CO₂, N₂, H₂O (quand il est solvant de la phase liquide) et ETG (quand il est solvant de la phase liquide).

V.4.1.1 équation d'état, coefficients de fugacité, masse volumique

La non-idéalité de la phase gazeuse, constituée par le mélange CO₂-N₂-H₂O (vapeur), (ou ETG vapeur) est décrite par l'équation d'état cubique de Peng et Robinson (voir Reid et coll. 1987, Walas 1985). Le tableau V.2 rassemble les propriétés critiques des différents constituants de la phase gazeuse.

Tableau V.2 Propriétés critiques des constituants de la phase gazeuse(*)

Constituant	v _c :l/mol	P _c :MPa	T _c :K	ζ _c	ω _c
(1)-CO ₂	0,0939	7,28	304,1	0,274	0,239
(2)-N ₂	0,0898	3,35	126,2	0,29	0,039
(3)-H ₂ O	0,0560	21,76	647,3	0,229	0,344
(4)-ETG(#)	0,1855	6,56	790	0,23	0,147
N ₂ O	0,0974	7,14	309,6	0,274	0,165

(*) d'après Reid et coll. (1987)

(#) d'après Yaws et coll. (1989)

L'équation de Peng et Robinson est exprimée ici en fonction du facteur de compressibilité ζ (pour les symboles, voir §V.9 nomenclature ou annexe V.1):

$$\zeta^3 - (1 - B)\zeta^2 + (A - 3B^2 - 2B)\zeta - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad \text{EQ.V.2}$$

L'expression analytique du coefficient de fugacité dérivé à partir de l'équation V.2 est donnée par Reid et coll. (1987) (pour les symboles, voir §V.9 nomenclature ou annexe V.1):

$$\ln(\phi_i) = \frac{B_i}{B}(\zeta - 1) - \ln(\zeta - B) + \frac{A}{4,828B} \left[\frac{B_i}{B} - \frac{2}{a\alpha} \sum_j y_j(a\alpha)_{ij} \right] \ln \left[\frac{\zeta + 2,414B}{\zeta - 0,414B} \right] \quad \text{EQ.V.3}$$

Les détails de calcul des paramètres de mélange A, B, aα ainsi que du facteur de compressibilité ζ sont consignés en annexe (voir annexe V.1).

La masse volumique du mélange gazeux pour une composition s'écrit:

$$\rho_G = \frac{\zeta P \sum_i y_i m_i}{RT} \quad \text{EQ.V.4}$$

V.4.1.2 viscosité du mélange gazeux

La viscosité du mélange à haute pression est estimée selon la méthode de Dean et Stiel (voir Reid et coll. 1987) avec les règles de mélange de Prausnitz et Gunn (les données critiques sont consignées dans le tableau V.2), le facteur de compressibilité étant estimé par l'équation d'état de Peng et Robinson (EQ.V.2):

$$\left(\mu_G - \mu_G^0\right) \xi_m = 1,08 \left[\exp \left[1,439 \rho_{r,mix} \right] - \exp \left[-1,111 \rho_{r,mix}^{1,858} \right] \right] \quad \text{EQ.V.5}$$

avec:

μ_G^0 = viscosité du mélange gazeux à basse pression estimée, à l'instar des viscosités des corps

purs, à partir de la théorie d'Enskog-Chapman (Reid et coll. 1987).

$\rho_{r,mix}$ = densité molaire réduite.

Tous les détails relatifs à l'estimation des viscosités des corps purs et de leur mélange à basse pression sont consignés en annexe V.2.

V.4.1.3 diffusivité de CO₂ dans le gaz

Par souci de simplicité, nous négligerons la proportion de vapeur d'eau (ou d'ETG) par rapport aux autres constituants du mélange gazeux et utiliserons la corrélation de Mathur et Thodos (Reid et coll. 1987) pour estimer la diffusivité moléculaire de CO₂ dans le mélange binaire CO₂-N₂ à haute pression:

$$\frac{D_{1G}}{D_{1G}^0} = \frac{10,7 \cdot 10^{-9} T_{r,mix}}{v \rho_{r,mix}} \quad \text{EQ.V.6}$$

avec:

$T_{r,mix}$ = température absolue réduite du binaire, règles de mélange de Prausnitz et Gunn,

v = fonction de la pression, de la température critiques et de la masse molaire du binaire (voir annexe V.3),

D_{1G}^0 = diffusivité moléculaire à pression quasi-atmosphérique du constituant 1 estimée par la

corrélation de Fuller et coll. (Reid et coll. 1987).

Tous les détails relatifs à ces estimations sont consignés en annexe V.3.

V.4.2 Propriétés de la phase liquide

Dans le sein des solutions aqueuses d'éthylène-glycol, on comptabilise les 10 espèces chimiques suivantes: CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻, DEA, DEAH⁺, DEACO₂⁻, H⁺, OH⁻, H₂O, ETG,

qu'on repère dorénavant par les indices respectifs 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10 (caractères fins). Dans ETG pur, les espèces 2, 3, 7, 8 et 9 n'existent pas.

V.4.2.1 équation d'état, coefficients d'activité

La non-idéalité de la solution liquide est décrite au moyen de l'équation d'état de Pitzer (voir Zemaitis et coll. 1986).

Le coefficient d'activité d'une espèce ionique i en solution est exprimé en fonction des molalités de toutes les espèces présentes dans le liquide par:

$$\ln(\gamma_i) = \nu_i^2 f^{D-H} + 2 \sum_j m_j B_{ij} + \nu_i^2 \sum_j \sum_k m_j m_k B'_{jk} \quad \text{EQ.V.7}$$

avec j et $k \neq 9$ dans le cas d'un solvant aqueux et $\neq 10$ dans le cas où ETG est le solvant.

Pour une espèce moléculaire m , la relation précédente se simplifie en:

$$\ln(\gamma_m) = 2 \sum_j m_j B_{ij} \quad \text{EQ.V.8}$$

Le terme f^{D-H} de Debye-Hückel caractérisant les interactions électrostatiques ion-ion est donné par:

$$f^{D-H} = -A_\phi \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + 1,2\sqrt{I}} + \frac{1}{0,6} \ln(1 + 1,2\sqrt{I}) \right) \quad \text{EQ.V.9}$$

Les coefficients du Viriel B_{ij} et B'_{jk} sont reliés à la force ionique molale I du milieu et aux paramètres d'interaction de Pitzer par:

$$B_{ij} = \beta_{ij}^{(0)} + \frac{\beta_{ij}^{(1)}}{2I} (1 - (1 + 2\sqrt{I}) \exp(-2\sqrt{I})) \quad \text{EQ.V.10}$$

$$B'_{ij} = \frac{\beta_{ij}^{(1)}}{4I^2} (-1 + (1 + 2\sqrt{I} + 2I) \exp(-2\sqrt{I})) \quad \text{EQ.V.11}$$

L'activité du solvant est donnée, selon l'approche d'Edwards et coll. (1978), par:

$$\ln(a_9) = m_3 \left[\frac{2A_\phi}{1 + 1,2\sqrt{I}} - \sum_i \sum_j m_j m_i \left(\beta_{ij}^{(0)} + \frac{\beta_{ij}^{(1)}}{2I} \exp(-2\sqrt{I}) \right) \right] \quad \text{EQ.V.12}$$

Pour ETG pur, remplacer a_9 par a_{10} et m_3 par m_4

L'expression de la force ionique molale I s'écrit:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i v_i^2 m_i, i \neq \text{solvant}$$

EQ.V.13

Les paramètres $\beta_{ij}^{(1)}$ dans le cas d'interactions entre ions de charges opposées sont exprimés en fonction de $\beta_{ij}^{(0)}$ par la relation suivante (Edwards et coll. 1978):

$$\beta_{ij}^{(1)} = 0,018 + 3,06\beta_{ij}^{(0)}$$

EQ.V.14

Les coefficients β d'interaction entre ions de même charge sont nuls. Dans le cas d'interactions faisant intervenir des molécules (interaction molécule-molécule ou ion-molécule), le second paramètre de Pitzer $\beta^{(1)}$ est pris égal à zéro. Les paramètres d'interaction $\beta^{(0)}$ entre molécules distinctes sont estimés par une moyenne arithmétique des paramètres $\beta^{(0)}$ caractéristiques de chacune d'elles (Edwards et coll. 1978, Zemaitis et coll. 1986). La règle d'additivité appliquée par Bromley (1972) pour estimer les paramètres d'interaction ion-ion dans le modèle de Debye-Hückel étendu est reprise tel que suggéré par Edwards et coll. (1978) pour l'estimation des paramètres d'interaction ion-molécule du modèle de Pitzer. L'absence cruciale dans la littérature de paramètres d'interaction de Pitzer dans le cas des couples CO₂-carbamate, CO₂-alcoxyammonium, nous oblige à utiliser certaines données relatives aux systèmes CO₂-NH₃ (Edwards et coll. 1975, 1978, Maurer 1980 et Zemaitis et coll. 1986). Nous utiliserons les données de solubilité de Versteeg (Versteeg 1987, Versteeg et coll. 1987, Versteeg et van Swaaij 1988a) et d'Oyevaar et coll. (1989a) pour ajuster *via* le modèle de Pitzer, les paramètres d'interaction $\beta^{(0)}$ du couple CO₂-DEA en milieu aqueux (viscosifié par ETG ou pas) ou dans de l'ETG pur à partir de l'analogie du protoxyde d'azote à force ionique nulle (voir §V.4.2.5 et annexe V.5). Signalons que Bosch (1989) et Deshmukh et Mather (1985) ont déterminé numériquement certains de ces paramètres d'interaction par optimisation d'un modèle thermodynamique utilisant la relation de Debye-Hückel étendue dans le cas des systèmes aqueux CO₂-MEA, CO₂-MDEA, CO₂-DIPA, CO₂-TEA. En annexe V.4, nous indiquons la liste des paramètres d'interaction (48 en tout) du modèle de Pitzer pour les deux systèmes CO₂-amines en solvant aqueux et organique.

V.4.2.2 viscosité dynamique des solutions liquides

La viscosité dynamique des solutions aqueuses en fonction de la concentration (initiale) totale en DEA a été mesurée par Alvarez-Fuster (1980) et Alvarez-Fuster et coll. (1980, 1981) à 20 °C. Des mesures à 25 °C ont été publiées par Sada et coll. (1977), Hikita et coll. (1980), Versteeg (1987), Versteeg et van Swaaij (1988a), Versteeg et coll. (1987), Oyevaar (1989) et Oyevaar et coll. (1989a). Ces derniers ont également mesuré la viscosité de solutions aqueuses de DEA à des titres massiques d'ETG allant de 0 à 100%. Le tableau V.3

contient les polynômes de lissage liant la viscosité de ces solutions à la concentration (molaire ou massique) en DEA et au titre massique en ETG.

Tableau V.3 Relations liant la viscosité des solutions H₂O-DEA-ETG en fonctions de leurs proportions relatives (T=298 K)

Solution	Viscosité Pa.s	Équation
H ₂ O+DEA	$\mu_L = 9,017 \cdot 10^{-4} + 1,795 \cdot 10^{-6} [\text{DEA}]_t + 1,242 \cdot 10^{-7} [\text{DEA}]_t^2$	(EQ.V.15)(@)
H ₂ O+DEA +ETG	$\mu_L = 10^{-3} \exp(-0,1439 + 0,38 \{\text{DEA}\}_t - 0,02928 \{\text{DEA}\}_t^2 + 0,02039 \varpi_{10} + 8,12 \cdot 10^{-5} \varpi_{10}^2 - 2,181 \cdot 10^{-4} \{\text{DEA}\}_t \varpi_{10} + 1,31 \cdot 10^{-3} \{\text{DEA}\}_t^2 \varpi_{10} - 8,946 \cdot 10^{-6} \{\text{DEA}\}_t \varpi_{10}^2 - 7,595 \cdot 10^{-6} \{\text{DEA}\}_t^2 \varpi_{10}^2)$	(EQ.V.16)(#)
DEA+ETG	$\mu_L = 10^{-3} \exp(-0,8344 - 0,3671 \{\text{DEA}\}_t + 0,2561 \{\text{DEA}\}_t^2 + 0,03697 \varpi_{10} - 3,378 \cdot 10^{-6} \varpi_{10}^2 + 1,941 \cdot 10^{-2} \{\text{DEA}\}_t \varpi_{10} - 6,080 \cdot 10^{-3} \{\text{DEA}\}_t^2 \varpi_{10} - 1,286 \cdot 10^{-4} \{\text{DEA}\}_t \varpi_{10}^2 + 3,633 \cdot 10^{-5} \{\text{DEA}\}_t^2 \varpi_{10}^2)$	(EQ.V.17)(#)

$[\text{DEA}]_t$: concentration molaire totale par unité de masse de solution H₂O-DEA-ETG (mol/kg)
 ϖ_{10} : titre massique en ETG (%) dans le binaire H₂O-ETG **avant addition de DEA**

(@): d'après Versteeg (1987), Versteeg et coll. (1987), Versteeg et van Swaij (1988a)

(#): d'après Oyevaar et coll. (1989a)

V.4.2.3 masse volumique des solutions liquides

La masse volumique des solutions aqueuses en fonction de la concentration initiale totale de DEA a été mesurée à 20°C par Alvarez-Fuster (1980) et Alvarez-Fuster et coll. (1980, 1981). Versteeg (1987), Versteeg et coll. (1987), Oyevaar (1989) et Oyevaar et coll. (1989a) l'ont déterminée à une température de 25°C. Ces derniers ont également mesuré la masse volumique de solutions aqueuses de DEA à des titres massiques d'ETG allant de 0 à 100%. Le tableau V.4 contient les polynômes de lissage liant la masse volumique de ces solutions à la concentration (molaire ou massique) en DEA et au titre massique en ETG.

Tableau V.4 Relations liant la masse volumique des solutions H₂O-DEA-ETG en fonctions de leurs proportions relatives (T=298 K)

Solution	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Équation
H ₂ O+DEA	$\rho_L = 995,82 + 15,5[\text{DEA}]_t - 1,24 \cdot 10^{-3} [\text{DEA}]_t^2$	(EQ.V.18)(@)
H ₂ O+DEA +ETG	$\rho_L = 10^3 (0,9958 + 0,0155 \{ \text{DEA} \}_t - 1,141 \cdot 10^{-3} \{ \text{DEA} \}_t^2 + 1,534 \cdot 10^{-3} \omega_{10} - 3,627 \cdot 10^{-6} \omega_{10}^2 - 2,959 \cdot 10^{-4} \{ \text{DEA} \}_t \omega_{10} + 7,29 \cdot 10^{-5} \{ \text{DEA} \}_t^2 \omega_{10} + 1,656 \cdot 10^{-6} \{ \text{DEA} \}_t \omega_{10}^2 - 8,725 \cdot 10^{-7} \{ \text{DEA} \}_t^2 \omega_{10}^2)$	(EQ.V.19)(#)

{DEA}_t: concentration molaire totale par unité de masse de solution H₂O-DEA-ETG (mol/kg)

ω_{10} : titre massique en ETG (%) dans le binaire H₂O-ETG avant addition de DEA

(@): d'après Versteeg (1987), Versteeg et coll. (1987)

(#): d'après Oyevaar (1989), Oyevaar et coll. (1989a)

V.4.2.4 diffusivité de l'amine et du CO₂ dans la solution liquide

La diffusivité de CO₂ dans une solution aqueuse de DEA à 25 °C a été expérimentalement étudiée *via* l'analogie du protoxyde d'azote N₂O (Laddha et coll. 1981) par Versteeg (Versteeg 1987, Versteeg et van Swaaij 1988a, Versteeg et coll. 1987), Oyevaar (Oyevaar 1989, Oyevaar et coll. 1989 a) et Sada et coll. (1977, 1978). Versteeg a corrélé les diffusivités de CO₂ dans des solutions aqueuses de DEA exemptes d'ETG, puis Oyevaar dans les mêmes solutions en présence d'ETG, par une équation du type Stokes-Einstein:

$$\frac{D_{1L}}{D_{1L}^0} = \left(\frac{\mu_L^0}{\mu_L} \right)^{0,80} \quad \text{EQ.V.20}$$

où

D_{1L}^0 = diffusivité de CO₂ dans le solvant pur ou dans le binaire H₂O-ETG exempt de DEA,

μ_L^0 = viscosité du solvant pur ou du binaire H₂O-ETG exempt de DEA.

Dans le cas de l'eau pure, la diffusivité de CO₂ exprimée en fonction de la température est donnée par Versteeg:

$$D_{1L}^0 = 2,35 \cdot 10^{-6} \exp \left[- \frac{2119}{T} \right] \quad \text{EQ.V.21}$$

Dans le cas du binaire H₂O-ETG ou ETG pur, la diffusivité de CO₂ à 25°C est donnée par Oyevaar:

$$D_{1L}^0 = 1,98 \cdot 10^{-9} - 3,17 \cdot 10^{-11} \omega_{10} + 3 \cdot 10^{-13} \omega_{10}^2 - 1,51 \cdot 10^{-15} \omega_{10}^3 \quad \text{EQ.V.22}$$

La diffusivité des amines dans des solutions aqueuses d'amine peut être corrélée à la viscosité du milieu par une relation similaire à la relation V.20 sur la base des données publiées par Thomas et Furzer (1962), Hikita et coll. (1980, 1981), Vitagliano et coll. (1980), Versteeg (1987) et Versteeg et van Swaaij (1988a):

$$\frac{D_{4L}}{D_{4L}^\infty} = \left(\frac{\mu_L^0}{\mu_L} \right)^{0,60} \quad \text{EQ.V.23}$$

La diffusivité D_{4L}^∞ de la DEA à dilution infinie dans l'eau a été estimée en prenant la moyenne arithmétique des valeurs estimées à partir des corrélations de Wilke et Chang (1955), Scheibel (1954), Lusi et Ratcliff (1968) et Hayduk et Laudie (1974). Dans ETG pur, la diffusivité à dilution infinie a été estimée à partir des relations de Scheibel (1954), Sovová (1976), Hayduk et Minhas (1982) et Reddy et Doraiswamy (voir Reid et coll. 1987).

V.4.2.5 solubilité de CO₂ dans les solutions d'amine, effet de sel, loi de Krichevsky-Kasarnovsky

La solubilité moléculaire de CO₂ dans une solution aqueuse de DEA a été mesurée par Versteeg (1987), Versteeg et coll. (1987), Versteeg et van Swaaij (1988a), Oyevaar (1989), Oyevaar et coll. (1989a) et Sada et coll. (1977, 1978) via l'analogie du protoxyde d'azote (Laddha et coll. 1981). L'approche utilisée par ces auteurs est critiquable étant donné qu'elle ne prend pas du tout en considération l'effet de sel dû à la réaction chimique entre CO₂ et DEA, qui n'est plus négligeable quand la force ionique molale du liquide dépasse 0,1 à 0,2 mol/kg. Elle fournit cependant une bonne estimation de la solubilité physique aux faibles conversions d'amines (voir annexe V.5)

La solubilité chimique de CO₂ dans une solution aqueuse de DEA (concentration totale de carbone dans la solution sous forme de CO₂ moléculaire-pH acide-, carbonate-pH basique-, bicarbonate, carbamate et alcoxyammonium) a été déterminée par Lee et coll. (1972, 1974), Lal et coll. (1985), Lawson et Garst (1976) et Kennard et Meisen (1984). Ces mesures ont été obtenues à partir d'une large gamme de variation de température, de pression et de composition en DEA (25-205 °C, 0-7 MPa, 0-8 kmol.m⁻³ DEA). L'exploitation des données de ces auteurs n'est pas triviale si l'on veut en dériver la quantité de CO₂ moléculaire dissous (c'est-à-dire la vraie solubilité) en équilibre (avec le CO₂ de la phase gazeuse) à partir du rapport de carbonatation α exprimant la solubilité chimique. Ceci est dû principalement à l'absence dans la littérature de paramètres d'interaction (des équations d'état décrivant les

solutions électrolytiques) des différentes espèces coexistant dans la solution à l'équilibre. Certains auteurs ont proposés des modèles thermodynamiques afin de décrire la répartition de CO₂ entre gaz et liquide dans le cas de solutions aqueuses d'amines autres que la DEA. Deshmukh et Mather (1985) ont modélisé l'équilibre d'absorption de CO₂ et H₂S dans des solutions aqueuses de MEA. Teng et Mather (1989) ont repris le même modèle en remplaçant la MEA par de l'AMP. Chakravarty et coll. (1985) ont modélisé l'équilibre d'absorption de ces mêmes gaz dans une solution aqueuse contenant un mélange MEA-MDEA. Dans les trois cas précédents, la non-idéalité du liquide a été décrite par le seul modèle de Debye-Hückel étendu. Il est clair que l'ajustement du modèle de Pitzer sur les données expérimentales du système CO₂-DEA pourrait fournir les paramètres d'interaction faisant intervenir les ions carbamate ou éthoxyammonium nécessaires. La tâche est assez rébarbative (voir annexe V.4). Quoiqu'encombrante, cette approche est à notre sens beaucoup plus réaliste que l'approche basée sur l'analogie du protoxyde d'azote quand le caractère électrolytique de la solution n'est plus négligeable.

Formellement, l'équilibre thermodynamique à l'interface gaz-liquide s'exprime par la relation suivante entre la molalité et le titre molaire en phase gazeuse du CO₂:

$$m_1^* = \frac{y_1^* P}{RT} \frac{\phi_1^*}{\gamma_1} \frac{\Lambda_0}{\rho_9} \exp \left[-\frac{v_1^\infty}{RT} (P - P_3) \right] \quad \text{EQ.V.24}$$

où:

*=relatif à l'interface

1=CO₂

ρ_9 =masse volumique de l'eau pure

P_3 =tension de vapeur de l'eau pure à la température T

Si l'ETG fait office de solvant, remplacer dans l'équation V.24, ρ_9 et P_3 par ρ_{10} et P_4 .

Le volume à dilution infinie dans le solvant liquide, v_1^∞ est estimé par la corrélation de Brelvi et O'Connel (1972). La tension de vapeur saturante du solvant pur P_3 (ou P_4) est calculée par une équation du type loi d'Antoine (Al Ghawas 1989 pour H₂O, Perry et Green 1984 pour ETG).

La correction de Poynting (facteur exponentiel) de la relation précédente, rend compte de l'influence de la pression du système sur la solubilité (loi de Krichevsky et Kasarnovsky 1935).

Le coefficient de partage Λ_0 du soluté gazeux dans le solvant aqueux est donné en fonction de la température par Versteeg (1987), Edwards et coll. (1975, 1978) et Zemaitis et coll. (1986). L'écart entre les différents auteurs est de quelques pourcents. Quant à nous, nous utiliserons l'expression proposée par Edwards et coll.:

$$\log_{10}(\Lambda_0) = \frac{2948,44}{T} + 12,4519 \log_{10}(T) + 0,00454T - 42,123 \quad \text{EQ.V.25}$$

Pour l'ETG pur à 25°C, nous utiliserons la valeur $\Lambda_0=0,945$ donnée par Oyevaar et coll. (1989a). A noter que le coefficient de partage Λ_0 est lié à la constante de Henry molale à la température T et à pression modérée par la relation suivante:

$$\Lambda_0 = \frac{RT\rho_{10}}{H_m(T;P_3)} \quad \text{EQ.V.26}$$

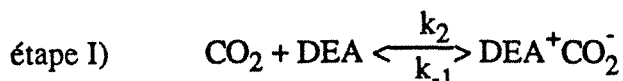
L'effet de sel est décrit grâce au modèle de Pitzer (§V.4.2.1) par l'intermédiaire du coefficient d'activité γ_1 de la relation V.24.

V.4.3 Cinétiques de carbamatation des amines

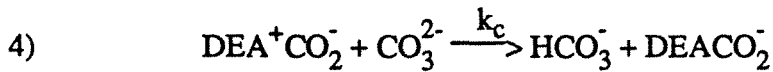
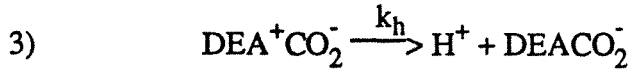
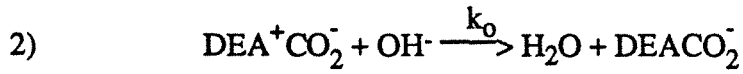
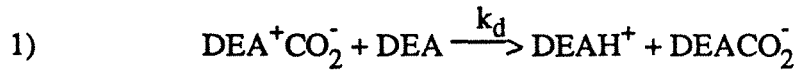
La carbamatation des amines (de la DEA en particulier) par le CO_2 a fait l'objet d'innombrables travaux dans la littérature. Nonobstant, le mécanisme à travers lequel cette réaction se déroule n'a commencé à être élucidé que durant ces dix dernières années avec notamment les travaux de Blauwhoff et coll. (1983, 1984), Versteeg (1987), Versteeg et van Swaaij (1988b), Versteeg et Oyevaar (1989) et Tseng et coll. (1988). Contrairement à ce qui était admis auparavant (Danckwerts et Mc Neil 1967), cette réaction n'est pas le simple résultat d'une étape de formation de l'acide carbamique (étape lente) suivie d'une étape de transfert de proton (étape instantanée). C'est à Danckwerts (1979) et à Caplow (1968) que revient le mérite d'avoir, les premiers, proposés un mécanisme réactionnel complet capable d'expliquer la diversité et les antagonismes des résultats de la littérature. Ce mécanisme stipule que la réaction entre CO_2 et les alcanolamines conduit d'abord à la formation d'un complexe activé (étape I), le *zwitterion* (en allemand: ion hermaphrodite) $\text{DEA}^+\text{CO}_2^-$ et d'une suite de réactions de transfert de protons entre ce complexe et toutes les bases présentes en solution (étape II). Le modèle cinétique qui en dérive repose sur l'hypothèse de l'approximation de l'état quasi-stationnaire (A.E.Q.S.) pour le *zwitterion* (Danckwerts 1979, Versteeg 1987). Le mécanisme prévoit un ordre un par rapport à CO_2 qui est confirmé expérimentalement par toutes les études cinétiques faites à ce jour.

Dans le cas des solutions aqueuses de DEA, on compte quatre espèces qui assument le rôle de base: le solvant (H_2O), l'ion hydroxyl (OH^-), l'amine (DEA) et le carbonate (CO_3^{2-}).

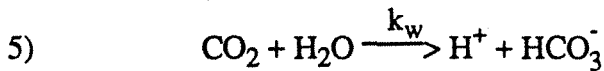
Dans ETG pur, seul la DEA fait office de base (voir plus bas). Le schéma réactionnel global entre DEA, CO_2 et les différentes bases est le suivant:



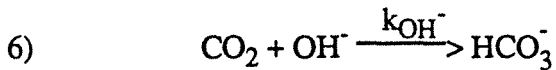
étape II)



Il faut ajouter à ces réactions, l'hydrolyse du CO_2 . La cinétique de cette réaction est très bien connue (Pinsent et coll. 1956). L'hydrolyse n'est pas influencée par la force ionique du milieu (Danckwerts et Sharma 1966):



Contrairement à la réaction précédente, la réaction de carbonatation du CO_2 est influencée par la force ionique de la solution et la nature des ions présents (Pohorecki et Moniuk 1988, Danckwerts et Sharma 1966).



Pinsent et coll. (1956) ont étudié cette réaction à dilution infinie et ont corrélé la constante cinétique $k_{\text{OH}^-}^\infty$ en fonction de la température. Dans une solution liquide non-idéale, conformément à l'équation de Brönsted et Bjerrum, cette constante cinétique doit être corrigée de la façon suivante:

$$k_{\text{OH}^-} = k_{\text{OH}^-}^\infty \frac{\gamma_1 \gamma_8}{\gamma_2} \quad \text{EQ.V.27}$$

En utilisant les données de Jensen et coll. (1954) et de Jorgensen (1956), Blauwhoff et coll. (1984) ont vérifié que la contribution de la réaction de formation du diéthoxycarbonate d'amine était tout-à-fait négligeable par rapport aux réactions précédentes tant que le pH de la solution se situait en-deçà de 12. Le profil longitudinal de pH calculé dans la colonne par le modèle (voir §V.5) se situe toujours (quelle que soit la pression) en-dessous de cette valeur ($12 \leq \text{pH} \leq 9$). Par conséquent, cette réaction sera omise dans nos calculs.

L'équation globale de vitesse de l'ensemble des réactions engagées est donnée par:

$$-\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_{\text{ov}}[\text{CO}_2] \quad \text{EQ.V.28}$$

$$k_{ov} = k_w + k_{OH^-} [OH^-] + \frac{[DEA]}{1 + \frac{1}{k_2 + \frac{k_2 k_d}{k_{-1}} [DEA] + \frac{k_2 k_h}{k_{-1}} [H_2O] + \frac{k_2 k_o}{k_{-1}} [OH^-] + \frac{k_2 k_c}{k_{-1}} [CO_3^{2-}]}} \quad \text{EQ.V.29}$$

Le tableau V.5 regroupe toutes les constantes de vitesse utilisées dans l'équation V.29.

Tableau V.5 Constantes cinétiques utilisées dans l'équation V.29. T=298 K (*)

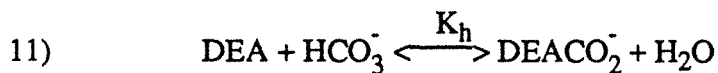
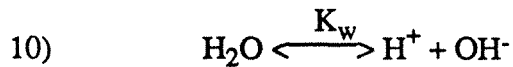
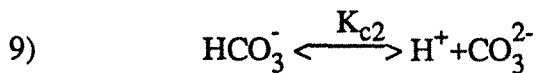
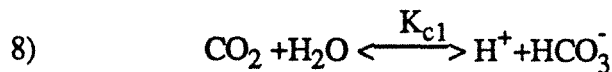
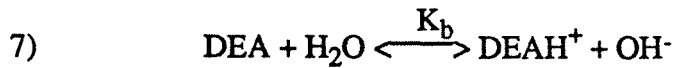
$k_w : s^{-1}$	$10^{(329,85 - 110,541 \log_{10}(T) - \frac{17625,4}{T})}$			
$k_{OH^-}^\infty : m^3.kmol^{-1}.s^{-1}$	$10^{(13,635 - \frac{2895}{T})}$			
	0%ETG	20%ETG	40%ETG	100%ETG
$k_2 : m^3.kmol^{-1}.s^{-1}$	7300	1350	1260	270
$\frac{k_2 k_d}{k_{-1}} : m^6.kmol^{-2}.s^{-1}$	479	812	633	175
$\frac{k_2 k_h}{k_{-1}} : m^6.kmol^{-2}.s^{-1}$	3,7	-	-	-
$\frac{k_2 k_o}{k_{-1}} : m^6.kmol^{-2}.s^{-1}$	85200	-	-	-
$\frac{k_2 k_c}{k_{-1}} : m^6.kmol^{-2}.s^{-1}$	données disponibles à 60°C dues à Tseng et coll. (1988)			

(*)d'après Versteeg (1987) et Oyevaar et coll. (1990)

Il faudra noter que tant que le rapport de carbonatation α reste inférieur à 50%, les réactions d'hydrolyse 5) et d'hydroxylation 6) sont très faibles par rapport aux réactions de carbamatation 1),2),3) et 4) (Danckwerts et Mc Neil 1967), pourvu que la réaction d'hydrolyse ne soit pas catalysée.

V.4.4 Équilibres thermodynamiques

En plus des réactions dans le film recensées au paragraphe précédent, il faut ajouter tous les équilibres thermodynamiques. En solution aqueuse de DEA, il faut considérer les équilibres résultant des transferts (instantanés) de protons (basicité de l'amine 7), les deux acidités de CO₂ 8), 9)), de l'équilibre d'auto-dissociation de l'eau, 10) et de l'équilibre d'hydrolyse du carbamate, 11):



Ce dernier équilibre contribue à former du CO₂ dans le sein du liquide par le mécanisme de la navette, en anglais *shuttle mechanism* (Danckwerts et Sharma 1966, Bosch 1989, Bosch et coll. 1989 a,b,c). Les constantes d'équilibre de ces réactions sont consignées dans le tableau V.6. K_w est donnée par Edwards et coll. (1975, 1978), Zemaitis et coll. (1986), Maurer (1980) et Kent et Eisenberg (1976). K_b est donnée par Blauwhoff et Bos (1981), Bosch (1989) et Kent et Eisenberg (1976). K_h est donnée par Blauwhoff et van Swaaij (1980), Danckwerts et Sharma (1966), Bosch (1989), Jensen et coll. (1954), Chan et Danckwerts (1981), Mahajani et Danckwerts (1982) et Kent et Eisenberg (1976). K_{c1} et K_{c2} sont données par Edwards et coll. (1975, 1978), Zemaitis et coll. (1986), Maurer (1980), Bosch (1989), Jones et Greenfield (1982), Minkevich et Neubert (1985), Danckwerts et Sharma (1966) et Kent et Eisenberg (1976).

V.5 MODÉLISATION DU TRANSFERT RÉACTIF DE CO₂ DANS LES SOLVANTS AQUEUX ET ORGANIQUES DANS LES RCLFA SOUS PRESSION

Conformément à la théorie de la pénétration (Danckwerts 1970), le flux spécifique de transfert (par unité de volume de réacteur) d'un réactif gazeux (avec l'indice 1) vers un liquide

Tableau V.6 Constantes d'équilibre thermodynamique

Équilibre 7)	$\log_{10}(K_b) = \frac{-4019,2}{T} - 22,4773 \log_{10}(T) - 0,004436T + 65,303$	EQ.V.30
Équilibre 8)	$\log_{10}(K_{c1}) = \frac{-5251,53}{T} - 36,7816 \log_{10}(T) + 102,269$	EQ.V.31
Équilibre 9)	$\log_{10}(K_{c2}) = \frac{-5399,02}{T} - 35,4819 \log_{10}(T) + 95,5739$	EQ.V.32
Équilibre 10)	$\log_{10}(K_w) = \frac{-5839,5}{T} - 22,4773 \log_{10}(T) + 61,206$	EQ.V.33
Équilibre 11)	$\log_{10}(K_h) = \frac{818,55}{T} - 2,0957$	EQ.V.34

siège d'une réaction chimique (irréversible de pseudo-premier ordre par rapport au réactif gazeux) avec un (ou plusieurs) réactif(s) de cette phase est donné par:

$$\mathcal{F} = k_L a \rho_L x_9 \sqrt{1 + Ha^2} \left(m_1^* - \frac{m_1}{\sqrt{1 + Ha^2}} \right) \quad \text{EQ.V.35}$$

Dans ETG pur, remplacer x_9 par x_{10} .

avec

$$Ha = \frac{\sqrt{D_{1L} k_{ov}}}{k_L} \quad \text{EQ.V.36}$$

Le facteur d'accélération limite E_∞ peut être estimé en première approximation par la relation:

$$E_\infty = \sqrt{\frac{D_{1L}}{D_{4L}}} + \sqrt{\frac{D_{4L}}{D_1} \frac{m_1^*}{2m_4}} \quad \text{EQ.V.37}$$

En régime rapide ($2 < Ha << E_\infty$), le flux spécifique d'absorption se réduit à:

$$\mathcal{F} = a \rho_L x_9 \sqrt{D_{1L} k_{ov}} \left(m_1^* - \frac{m_1}{Ha} \right) \quad \text{EQ.V.38}$$

En régime lent ($Ha < 0,3$), le flux spécifique d'absorption devient:

$$\mathcal{F} = k_L a \rho_L x_{10} \left(m_1^* - m_1 \right) \quad \text{EQ.V.39}$$

Nous admettons que les équilibres thermodynamiques ont lieu exclusivement dans le sein de la phase liquide. Pour éviter de résoudre les équations de transfert (pour chaque

constituant) dans le film diffusionnel liquide, nous ferons l'hypothèse que les profils de concentration des ions et molécules dans le liquide à l'exception de celui de CO₂ (hypothèse du pseudo-premier ordre), sont plats.

Compte tenu des résultats du chapitre IV, nous admettrons que la distribution des temps de séjour des phases liquide et gazeuse est du type piston. La colonne est discrétisée en 100 étages parfaitement agités (Péclet axial ~ 200).

La pression à mi-hauteur est prise comme pression de référence dans les calculs.

L'élévation de la pression de 0,3 à 3,2 MPa, diminue d'un facteur 10,5 la diffusivité moléculaire de CO₂ dans le gaz, qui *grosso modo* impute une diminution du k_G (conductance de la phase gazeuse) d'un facteur 3,3 ($k_G \propto \frac{1}{\sqrt{P}}$ conformément à la théorie de la pénétration, voir Vidwans et Sharma 1967, Versteeg 1987). Dans nos calculs de l'aire interfaciale gaz-liquide et du coefficient volumétrique de transfert de matière côté liquide, nous ferons les trois hypothèses suivantes:

a) $k_G = \infty$

b) k_G^0 estimé à pression atmosphérique par une corrélation de la littérature (Yaïci 1985,

Yaïci et coll. 1985, 1988):

$$\frac{k_G^0}{a_c \mathcal{D}_{1G}^0} = 0,398 Re_G^{0,47} Sc_G^{0,5} (a_c d_p)^{0,16} \left(\frac{d_p}{D_c}\right)^{0,46} \quad \text{EQ.V.40}$$

$$c) \frac{k_G}{k_G^0} = \sqrt{\frac{1 \text{ atm}}{P}} \quad \text{EQ.V.41}$$

V.5.1 Cas d'une réaction rapide de pseudo-1^{er} ordre par rapport à CO₂.

Détermination de l'aire interfaciale gaz-liquide a

Équilibres thermodynamiques gaz-liquide:

$$m_1^* = \frac{y_1^* P}{RT} \frac{\phi_1^*}{\gamma_1} \frac{\Lambda_0}{\rho_9} \exp \left[-\frac{v_1^\infty}{RT} (P - P_3) \right] \quad \text{EQ.V.24}$$

$$y_3 \phi_3 P = a_9 P_3 \phi_3^{\text{sat.}} \exp \left[-\frac{v_9^\infty}{RT} (P - P_3) \right] \quad \text{EQ.V.42}$$

Équilibres thermodynamiques dans le liquide:

$$K_b = \frac{\gamma_5 \gamma_8}{\gamma_4 a_9} \frac{m_5 m_8}{m_4} \quad \text{EQ.V.43}$$

$$K_{c1} = \frac{\gamma_7 \gamma_2}{\gamma_1 a_9} \frac{m_7 m_2}{m_1} \quad \text{EQ.V.44}$$

$$K_{c2} = \frac{\gamma_7 \gamma_3}{\gamma_2} \frac{m_7 m_3}{m_2} \quad \text{EQ.V.45}$$

$$K_w = \frac{\gamma_7 \gamma_8}{a_9} m_7 m_8 \quad \text{EQ.V.46}$$

$$K_h = \frac{\gamma_6 a_9}{\gamma_4 \gamma_2} \frac{m_6}{m_4 m_2} \quad \text{EQ.V.47}$$

Conservation des éléments N, C, H. et de la charge électrique:

$$m_4^e x_9^e = x_9 (m_4 + m_5 + m_6) \quad \text{EQ.V.48}$$

$$\frac{G}{L} \frac{Y_1^e - Y_1}{m_2} = x_9 (m_1 + m_2 + m_3 + m_6) \quad \text{EQ.V.49}$$

$$\left(m_4^e + \frac{2}{m_3} \right) x_9^e = x_9 \left(m_2 + m_4 + 2m_5 + m_7 + m_8 + \frac{2}{m_3} \right) + 2 \frac{G}{L} \frac{Y_2}{m_2} \quad \text{EQ.V.50}$$

$$m_5 + m_7 = m_2 + 2m_3 + m_8 + m_6 \quad \text{EQ.V.51}$$

Flux de transfert gaz-liquide:

$$k_G = \frac{RT \rho_L x_9 \left(m_1^* - m_1 \right) \sqrt{D_{1L}} k_{ov}}{P \left(y_1 - y_1^* \right)} \quad \text{EQ.V.52}$$

$$a = \frac{- \frac{G}{m_2} \frac{dY_1}{dZ}}{\rho_L x_9 \left(m_1^* - m_1 \right) \sqrt{D_{1L}} k_{ov}} \quad \text{EQ.V.53}$$

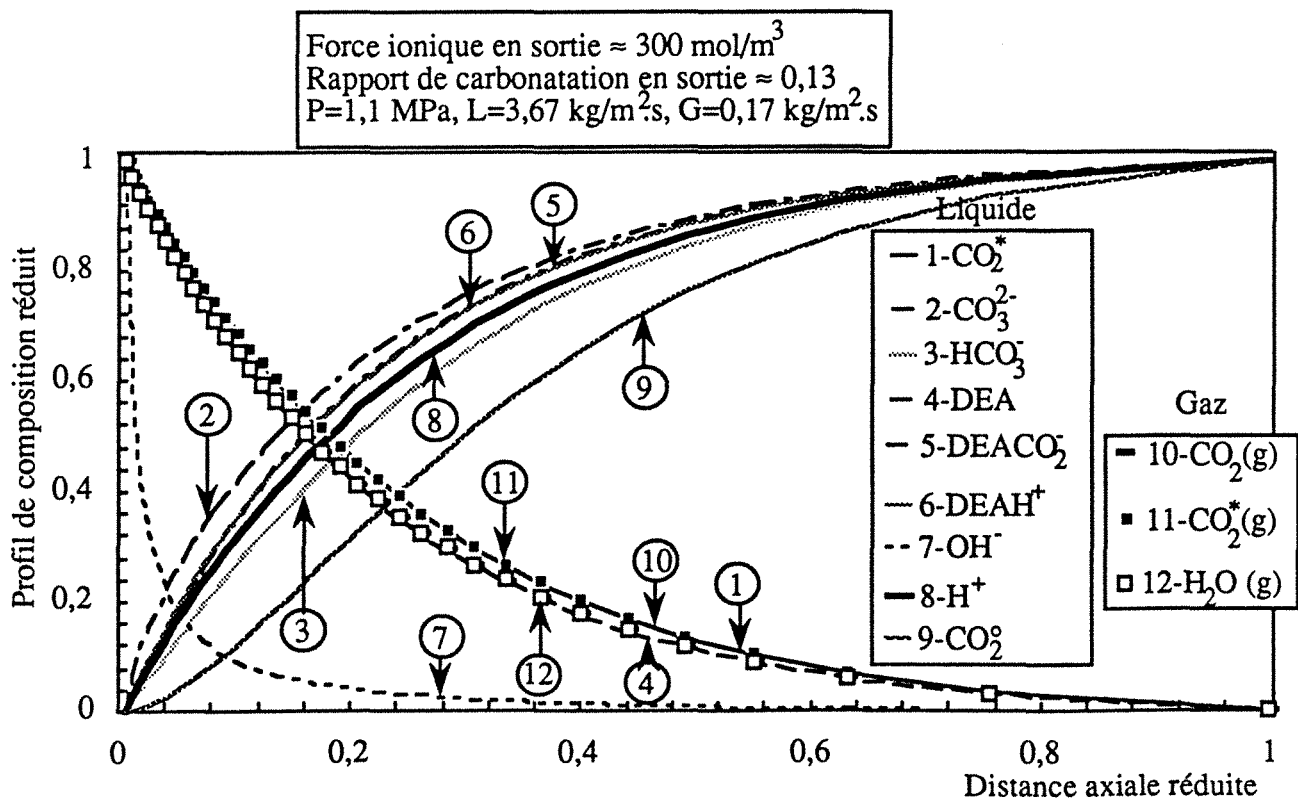
La résolution de ce système couplé d'équations algébriques et d'une équation différentielle permet de déterminer l'aire interfaciale gaz-liquide et l'évolution axiale des titres et molalités de chacune des espèces dans le réacteur. La figure V.3 montre l'évolution typique des profils axiaux de composition calculés par le modèle pour le système H₂O+1,5kmol.m⁻³ DEA/N₂+CO₂ à 1,1 MPa. A chaque fois, l'aire interfaciale gaz-liquide est calculée selon les trois hypothèses relatives à la résistance en phase gazeuse. **LES CALCULS REVELENT QUE DANS L'INTERVALLE DE PRESSION ETUDIE ICI, LA SOUS-ESTIMATION DE L'AIRES INTERFACIALE GAZ-LIQUIDE AVEC L'HYPOTHESE $k_G = \infty$ N'EXCEDE PAS 15%** (voir tableau V.7). Cet écart doit se creuser davantage quand la pression est supérieure à 3,1 MPa. Actuellement il n'existe aucune source bibliographique signalant des corrélations de k_G

évaluées à haute pression et on ignore si la dépendance $k_G \propto \frac{1}{\sqrt{P}}$ est justifiée. Compte tenu des 15% maximum de différence, l'aire interfaciale est calculée sur la base d'un transfert de matière non-limitant en phase gazeuse (du moins jusqu'à 3 MPa).

Tableau V.7 Comparaison des différentes valeurs calculées de l'aire interfaciale gaz-liquide selon les 3 hypothèses sur la conductance en phase gazeuse k_G du §V.5.

	$k_G = \infty$	k_G à 0,1 MPa	k_G à P
P=0,3MPa L=3,67 kg/m ² .s G=0,555 kg/m ² .s	$a=729,7 \text{ m}^{-1}$	$a=771,8 \text{ m}^{-1}$ $k_G=3,5 \text{ cm/s}$	$a=787,3 \text{ m}^{-1}$ $k_G=2,1 \text{ cm/s}$
P=1,1MPa L=3,67 kg/m ² .s G=0,555 kg/m ² .s	$a=266,1 \text{ m}^{-1}$	$a=279,5 \text{ m}^{-1}$ $k_G=3,5 \text{ cm/s}$	$a=296,5 \text{ m}^{-1}$ $k_G=1,1 \text{ cm/s}$
P=3,1MPa L=3,67 kg/m ² .s G=0,555 kg/m ² .s	$a=80,1 \text{ m}^{-1}$	$a=83,4 \text{ m}^{-1}$ $k_G=3,5 \text{ cm/s}$	$a=92,6 \text{ m}^{-1}$ $k_G=0,6 \text{ cm/s}$

Figure V.3 Profils réduits axiaux typiques de composition d'espèces chimiques lors de la carbamation de la DEA par du dioxyde de carbone dans un RCLFA.



V.5.2 Cas d'une réaction lente. Détermination du coefficient de transfert de matière volumique $k_L a$

Équilibres thermodynamiques gaz-liquide:

$$m_1^* = \frac{y_1^* P}{RT} \frac{\phi_1^*}{\gamma_1} \frac{\Lambda_0}{\rho_{10}} \exp \left[-\frac{v_1^\infty}{RT} (P - P_4) \right] \quad \text{EQ.V.54}$$

$$y_4 \phi_4 P = a_{10} P_4 \phi_4^{\text{sat.}} \exp \left[-\frac{v_{10}^\infty}{RT} (P - P_4) \right] \quad \text{EQ.V.55}$$

Conservation des éléments N, C, et de la charge électrique:

$$m_4^e = m_4 + m_5 + m_6 \quad \text{EQ.V.56}$$

$$\frac{G}{L} \frac{Y_1^e - Y_1}{m_2} = x_{10}^e m_6 \quad \text{EQ.V.57}$$

$$m_5 = m_6 \quad \text{EQ.V.58}$$

Flux de transfert gaz-liquide:

$$k_G = k_L \frac{RT \rho_L x_{10} (m_1^* - m_1)}{P (y_1 - y_1^*)} \quad \text{EQ.V.59}$$

$$k_L a = \frac{\frac{G}{m_2} \frac{dY_1}{dZ}}{\rho_L x_{10} (m_1^* - m_1)} \quad \text{EQ.V.60}$$

La résolution de ce système couplé d'équations algébriques et d'une équation différentielle permet de déterminer le coefficient volumétrique de transfert de matière côté liquide et l'évolution axiale des titres et molalités de chacune des espèces dans le réacteur. Dans ces conditions et à l'instar de l'aire interfaciale gaz-liquide, le transfert de matière gaz-liquide est supposé ne pas être obéré par la résistance en phase gazeuse.

V.6 PRÉSENTATION & DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

V.6.1 Aire interfaciale gaz-liquide a

V.6.1.1 effet des débits massiques des fluides sur a

La figure V.4A montre l'évolution typique de l'aire interfaciale gaz-liquide en fonction des débits massiques de gaz et de liquide à une pression de 1,1 MPa en écoulement

descendant à travers le lit d'extrudés de polypropylène hydrophilisé pour le système: $\text{H}_2\text{O}+20\%\text{ETG}+1,5\text{kmol.m}^{-3}\text{DEA/azote}+\text{CO}_2/1,1\text{MPa}/d_v=3,37\text{mm}$ (type d). Les figures V.4B et V.4C présentées en annexe V.6 illustrent la variation de a en fonction de G à différents débits liquides pour les systèmes: $\text{H}_2\text{O}+1,5\text{kmol/m}^3\text{DEA/azote}+\text{CO}_2/2,1\text{MPa}/d_v=3,37\text{mm}$ (type c), $\text{H}_2\text{O}+40\%\text{ETG}+1,5\text{ kmol.m}^{-3}\text{DEA/azote}+\text{CO}_2/1,1\text{MPa}/d_v=3,37\text{mm}$ (type d). A pression constante, l'aire interfaciale gaz-liquide croît avec les débits massiques (ou les vitesses superficielles) des fluides indépendamment du comportement hydrodynamique des systèmes étudiés. Nos résultats sont accord avec les tendances déjà observées à pression atmosphérique par nombre de chercheurs (Morsi et coll. 1984, Midoux et coll. 1984). Selon Wammes (1990), cependant, du moins pour un liquide visqueux, a ne dépend pas du tout du débit liquide. Ce résultat est en désaccord avec le nôtre.

A noter sur la figure V.4A qu'aux faibles débits liquides, a croît moins rapidement avec G qu'aux forts débits liquides. Comme pour G , l'effet de L sur a n'est pas monotone, cette dernière est moins influencée aux forts débits qu'aux faibles débits liquides. A titre indicatif, à $G=1\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, un facteur 3,9 (de 1,39 à $5,48\text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) sur le débit massique de liquide, fait passer l'aire interfaciale de 300 à 850 m^{-1} (soit un facteur 2,8). Un facteur 3,5 ($0,4$ à $1,4\text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) sur G , produit approximativement une variation de a du même ordre de grandeur que L .

Bien que l'aire interfaciale soit un paramètre de texture gaz-liquide, et que la perte de pression biphasique soit un paramètre énergétique, a et $\Delta P/Z$ (voir chapitre III) présentent le même type de variation (progressive) par rapport aux débits des fluides contrairement aux saturations β qui présentent une variation très abrupte (notamment aux faibles débits, voir chapitre IV).

V.6.1.2 effet de la masse volumique (via la pression) du gaz sur a

La figure V.5A montre l'influence de la pression opératoire ($0,3 \leq P:\text{MPa} \leq 3,1$) sur l'aire interfaciale en fonction du débit massique de gaz à débit liquide constant pour le système: $\text{H}_2\text{O}+1,5\text{kmol.m}^{-3}\text{DEA/azote}+\text{CO}_2/L=3,67\text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}/d_v=3,37\text{mm}$ (type c). Les figures V.5B, C et D regroupées en annexe V.7 illustrent le même type de variation pour d'autres comportement et débits liquides: $\text{H}_2\text{O}+1,5\text{kmol.m}^{-3}\text{DEA/azote}+\text{CO}_2/L=1,39\text{kg/m}^2.\text{s}/d_v=3,37\text{mm}$ (type c), $\text{H}_2\text{O}+1,5\text{kmol.m}^{-3}\text{DEA/azote}+\text{CO}_2/L=5,48\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}/d_v=3,37\text{mm}$ (type c) et $\text{H}_2\text{O}+40\%\text{ETG}+1,5\text{kmol.m}^{-3}\text{DEA/azote}+\text{CO}_2/L=3,67\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}/d_v=3,37\text{mm}$ (type d). A débits massiques fixés, à l'instar de la perte de pression biphasique, l'aire interfaciale gaz-liquide décroît quand la pression opératoire augmente indépendamment du comportement hydrodynamique du système. Dans l'échelle des débits massiques de gaz, l'effet de la pression (ou de la masse volumique du gaz) sur l'aire interfaciale est considérable: à $G=1\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, a passe d'une valeur de 200m^{-1} (à 3,1 MPa) à 1700m^{-1} (à 0,3 MPa), soit

Figure V.4A Evolution typique de l'aire interfaciale gaz-liquide en fonction des débits massiques de gaz et de liquide pour un système aqueux (peu) visqueux et (peu) moussant en écoulement à co-courant descendant sous pression.

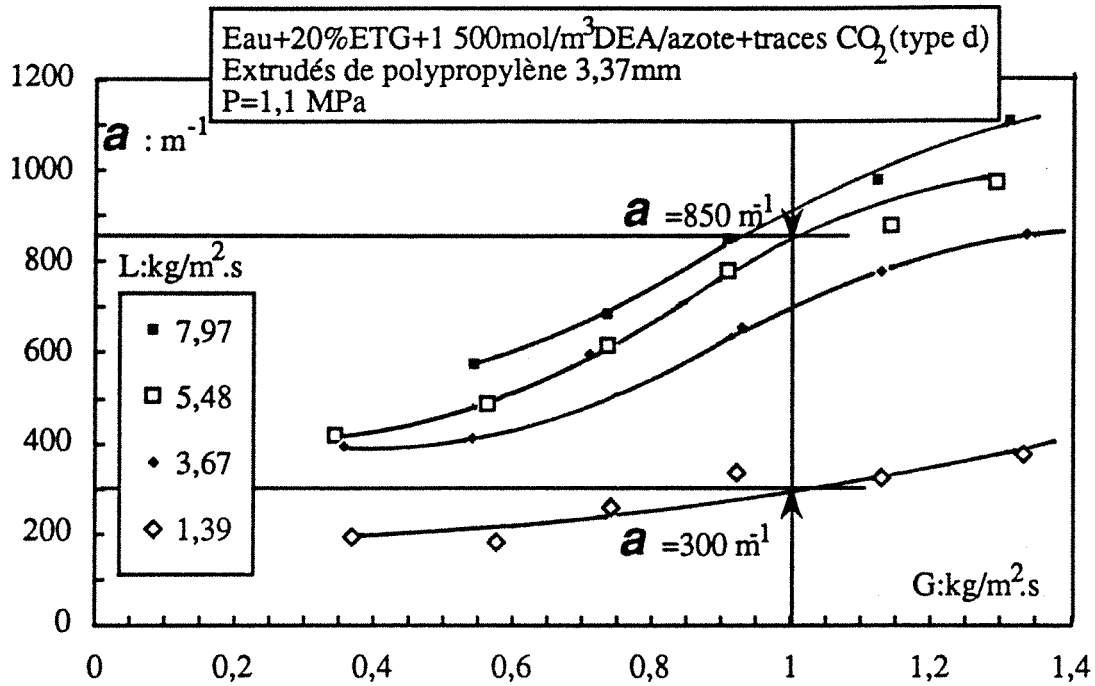
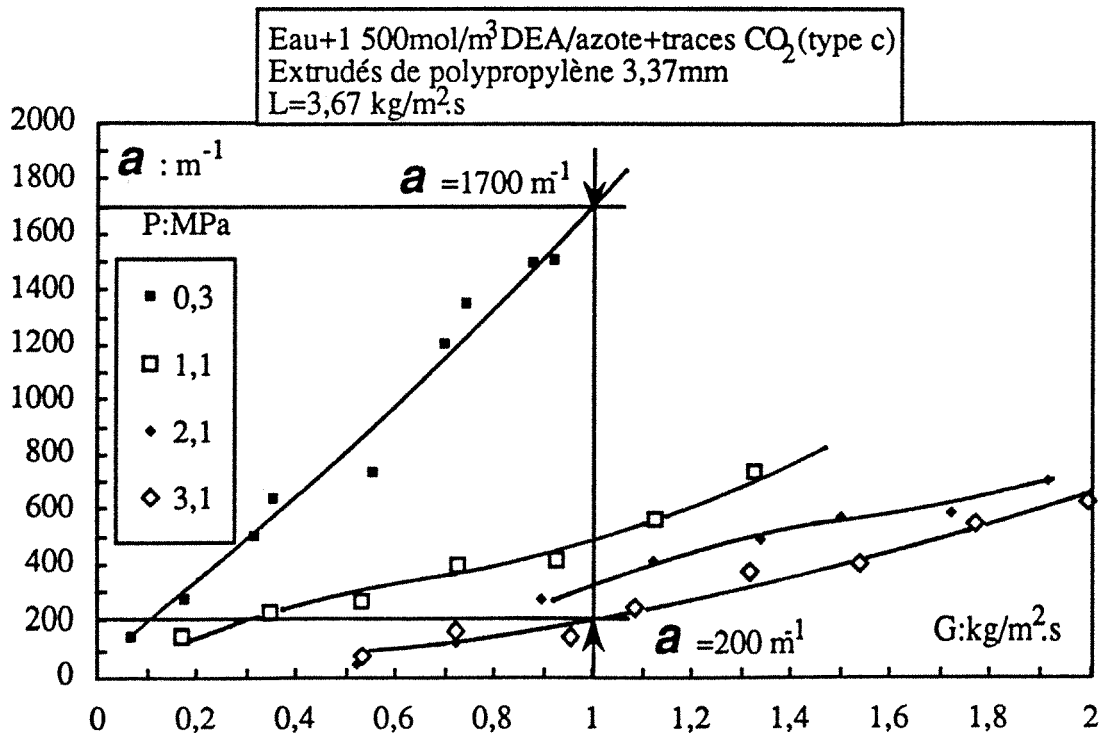


Figure V.5A Influence de la masse volumique du gaz via la pression opératoire sur l'aire interfaciale gaz-liquide. Evolution typique dans l'échelle des débits massiques de gaz et de liquide. Cas d'un système aqueux (peu) moussant en écoulement à co-courant vers le bas.



plus d'un facteur 8 pour un rapport de 10 sur P (voir figure V.5A). Cette influence de la pression n'est cependant pas monotone sur toute la gamme de débit, elle est moins marquée à faible débit qu'à fort débit de gaz (voir figures V.5A à D).

L'effet de la masse volumique du gaz sur l'aire interfaciale peut être apprécié autrement en exprimant a en fonction de la vitesse superficielle pour voir si cet effet persiste toujours. La figure V.6A montre les données d'aires interfaciales du système: $H_2O+1,5\text{kmol.m}^{-3}\text{DEA/azote}+CO_2/L=3,67\text{ kg.m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}/d_v=3,37\text{mm}$ (type c) de la figure V.5A en fonction de la vitesse superficielle du gaz avec P variant de 0,3 à 3,1 MPa. On y constate que quand $u_G > 2$ à 3 cm.s^{-1} , a augmente avec P pour un couple (u_G, u_L) donné. Néanmoins, cet accroissement est marqué dans une moindre proportion par la pression que dans le cas des représentations a versus G. A $u_G=5\text{ cm.s}^{-1}$, l'aire interfaciale passe de 250 m^{-1} à 630 m^{-1} , soit un facteur 2,5 pour un facteur 10 sur la pression. Il faut être conscient que ce facteur 2,5 est relatif à une mesure en régime ruisselant, à des vitesses beaucoup plus élevées (en régime pulsé par exemple) le décalage devrait être plus accentué. Wammes (1990) et Wammes et coll. (1991) trouvent aussi que l'aire interfaciale augmente avec la pression opératoire à vitesses superficielles données de fluides. L'influence de P sur a est cependant moins marquée que dans notre cas. Il faut dire que ces auteurs, craignant l'effet du moussage de la DEA, ont ajouté de l'alcool oléique comme agent anti-mousse, ce qui peut expliquer cette divergence. La figure V.6B ($H_2O+1,5\text{kmol.m}^{-3}\text{DEA/azote}+CO_2/L=1,39\text{ kg.m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}/d_v=3,37\text{mm}$ (type c)) montre un résultat pratique très intéressant: à faible débit liquide ($L \leq 2\text{kg.m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) pour un système gaz-liquide-solide donné, l'aire interfaciale ne dépend pas de la pression opératoire, mais seulement de la vitesse superficielle de gaz. A débit liquide plus élevé, l'effet de la pression est également insignifiant quand la vitesse superficielle du gaz n'excède pas 2 à 3 cm.s^{-1} (figure V.6A). Ce comportement montre la possibilité d'extrapoler à haute pression une aire interfaciale gaz-liquide à partir d'une mesure obtenue à pression atmosphérique. Les figures V.6C et V.6D regroupées en annexe V.7 témoignent qualitativement des mêmes tendances à d'autres débits liquides et pour d'autres systèmes ($H_2O+1,5\text{kmol.m}^{-3}\text{DEA/azote}+CO_2/L=5,48\text{ kg.m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}/d_v=3,37\text{mm}$ (type c) et $H_2O+40\%\text{ETG}+1,5\text{kmol.m}^{-3}\text{DEA/azote}+CO_2/L=3,67\text{ kg.m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}/d_v=3,37\text{mm}$ (type d)). Au chapitre précédent, on pouvait également constater que la saturation liquide était insensible à la pression opératoire tant que la vitesse superficielle de gaz n'excédait pas 1 à 2 cm.s^{-1} .

V.6.1.2.1 essais d'interprétation de l'influence de la masse volumique du gaz sur a

Compte tenu des résultats des figures précédentes, on peut considérer que la masse volumique du gaz (ou la pression) se répercute sur l'aire interfaciale gaz-liquide sous deux formes:

a) la première, intuitive et à caractère géométrique est mise en évidence à partir des courbes a versus G. L'effet de P peut s'expliquer de la façon suivante:

Figure V.6A Influence de la masse volumique du gaz *via* la pression opératoire sur l'aire interfaciale gaz-liquide. Evolution typique dans l'échelle des vitesses superficielles de gaz à débit massique superficiel constant de liquide. Cas d'un système aqueux (peu) moussant en écoulement à co-courant vers le bas.

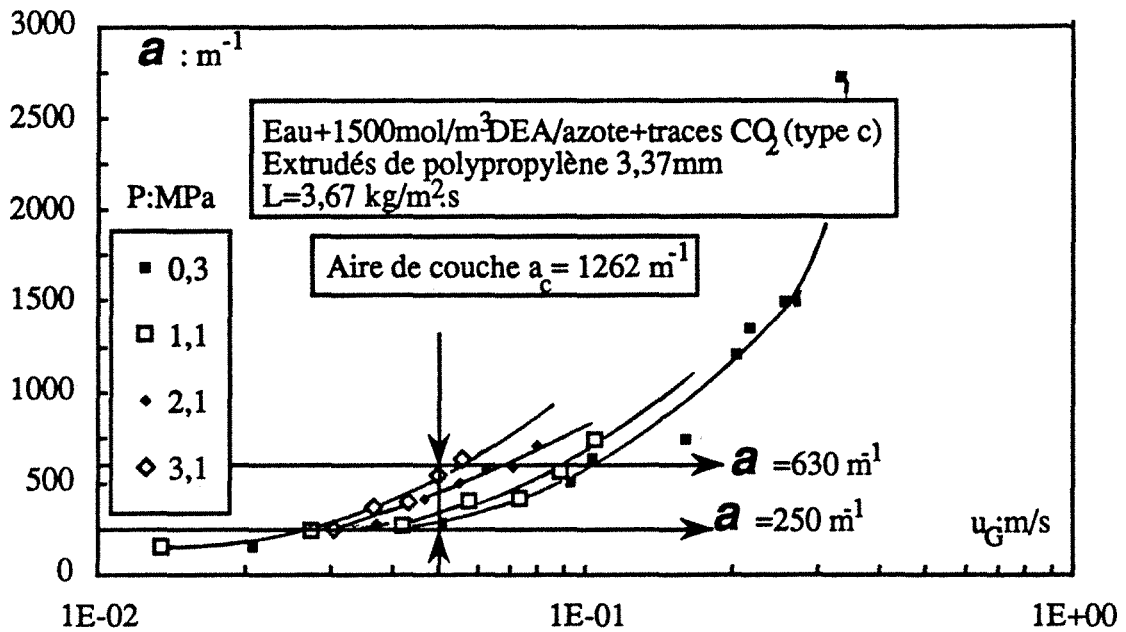
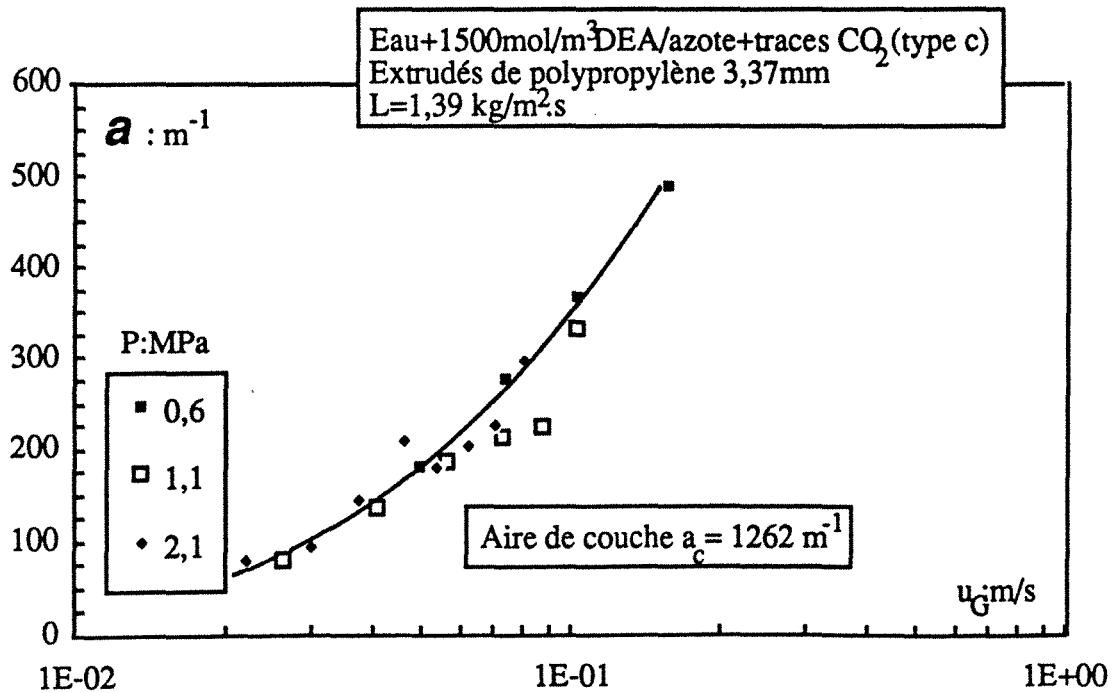


Figure V.6B Indépendance de l'aire interfaciale gaz-liquide *versus* la vitesse superficielle de gaz, par rapport à la pression opératoire aux très faibles débits de liquide. Cas d'un système aqueux (peu) moussant en écoulement à co-courant vers le bas.



A débits massiques constants, l'accroissement de la masse volumique du gaz est synonyme d'une vitesse superficielle et d'un débit de quantité de mouvement de gaz décroissants, par conséquent, une moindre interpénétration des fluides à haute pression doit nécessairement avoir lieu.

b) la seconde est liée à la distribution des fluides et aux régimes d'écoulement. On peut penser que, pour un système gaz-liquide-solide donné, le développement de la surface interfaciale gaz-liquide découle de deux mécanismes différents. Le premier mécanisme (de l'interface supportée) correspond à l'étalement du liquide sur la surface du garnissage. Ce mécanisme, vraisemblablement gouverné par les seules vitesses des fluides (et les propriétés du liquide), correspond au régime ruisselant pur ou stratifié. Le second mécanisme (de l'interface transportée) est responsable de la création d'une interface gaz-liquide non-supportée par le garnissage, par interpénétration des fluides sous formes de gouttelettes de liquide dans le gaz ou de fines bulles de gaz dans le film liquide ruisselant sur le solide. Ce mécanisme est gouverné par le débit de quantité de mouvement du gaz (et/ou du liquide). Bien entendu, comme en témoignent les résultats des figures *a* versus u_G (au-delà de 3 cm/s), ce mécanisme peut se manifester en régime ruisselant où vraisemblablement une contribution supplémentaire due aux bulles de gaz fait croître l'aire interfaciale gaz-liquide.

Considérons d'abord le cas des faibles vitesses superficielles de gaz puis de liquide: Il est clair que la pression n'affectant pas directement la phase liquide, nous nous focaliserons par conséquent sur les répercussions de la phase gazeuse à l'égard de *a*. En deçà de $u_G=2$ à 3 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, l'écoulement des fluides est parfaitement ségrégué et stratifié, peu de conflits ont lieu pour l'occupation de l'espace poreux. Les cisaillements à l'interface gaz-liquide restent faibles mais significatifs malgré tout pour permettre au liquide de s'étaler sur les parties non-mouillées du garnissage quand u_G augmente. L'influence de la pression est minimale (voir par exemple figure IV.6E du chapitre précédent). Des résultats similaires ont été rapportés par Oyevaar (1989) et Oyevaar et coll. (1989c) lors d'études sur l'aire interfaciale gaz-liquide dans une colonne à bulles garnie de cylindres de verre. En régime ruisselant pur, l'aire interfaciale gaz-liquide créée ne devrait pas dépasser l'aire de couche du lit (mécanisme d'interface supportée). En deçà de $u_L=0,2$ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, le film liquide se développant sur les particules solides est si tenu que même en augmentant u_G au-delà de 3 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (gaz en écoulement inertiel), la pression est quasiment sans influence sur l'aire interfaciale gaz-liquide. L'écoulement vigoureux du gaz contribue à amincir davantage le film liquide pour créer de l'interface supportée (par le garnissage). La création de bulles de gaz dans le film est donc exclue. Là aussi, l'aire interfaciale ne devrait pas excéder l'aire de couche en régime ruisselant et à la transition avec le régime en brouillard.

Ces deux cas asymptotiques ont un intérêt pratique évident étant donné qu'il nous est possible de les prévoir à partir d'essais atmosphériques et de les extrapoler à un réacteur fonctionnant à haute pression.

Dès que les vitesses se situent au-dessus de ces limites, l'écoulement n'est plus ségrégé. En raison de la quantité de mouvement significative du gaz, de plus en plus de bulles pénètrent dans le liquide quand la pression croît. On crée davantage d'aire interfaciale transportée (second mécanisme) dans le film liquide (voir figure IV.6F du chapitre précédent) tout en générant de l'aire interfaciale supportée quand $a < a_c$. A noter sur la figure V.6A, que la contribution transportée de a peut se déclarer longtemps avant que tout le garnissage ne soit mouillé par le liquide (contribution supportée), c'est-à-dire bien avant de quitter le régime ruisselant. D'où l'ambiguïté résultant de la qualification du régime ruisselant: régime de basse interaction. Compte tenu de ces résultats et de ceux du chapitre IV (voir §.5.3) concernant l'effet de P sur β , il est impropre à notre avis d'utiliser ces deux qualificatifs indiscernablement. On pourrait envisager de subdiviser le régime ruisselant en: un sous-régime stratifié ségrégé (= à basse interaction ou régime ruisselant pur) aux faibles vitesses superficielles de gaz pour lesquels ni a ni β ne dépendent de la masse volumique du gaz (c'est-à-dire de son inertie), et un sous-régime ruisselant inertiel à des vitesses de gaz supérieures, là où a et β dépendent de la masse volumique du gaz (c'est-à-dire de son inertie).

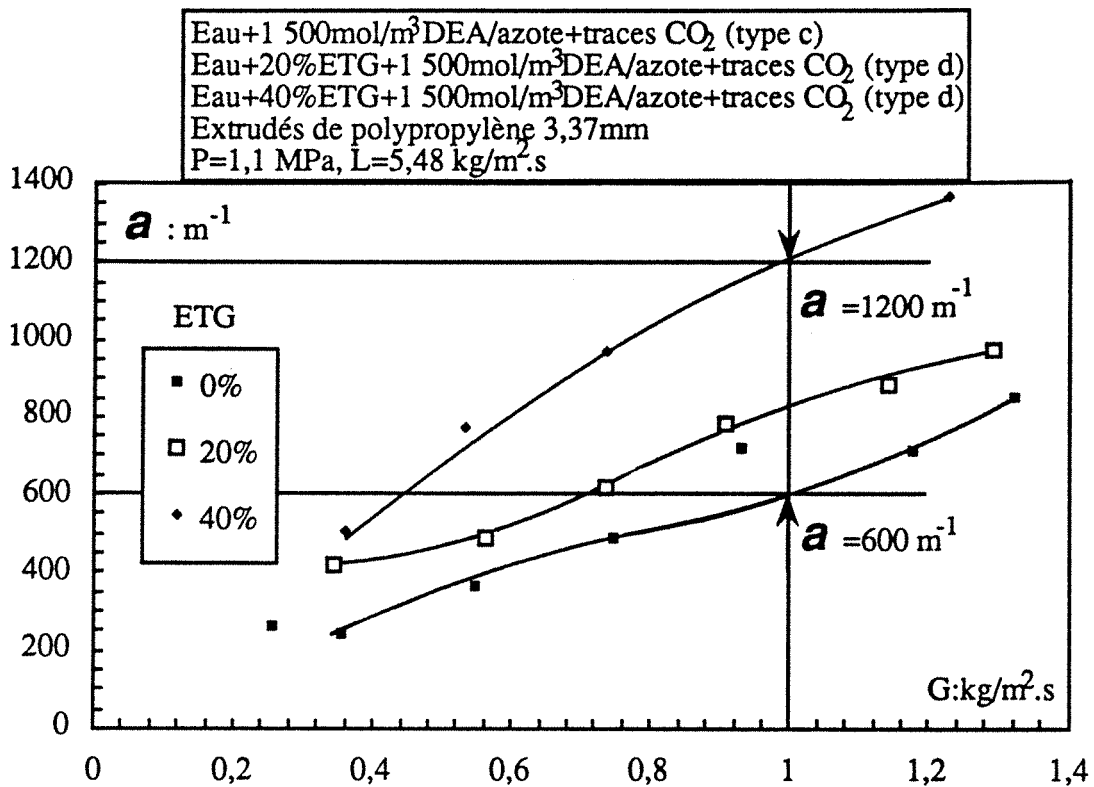
V.6.1.3 effet de la viscosité du liquide sur a

A débits massiques constants de gaz et de liquide, l'aire interfaciale gaz-liquide est une fonction croissante de la viscosité du liquide indépendamment du niveau de pression. La figure V.7A montre clairement cette gradation pour un débit liquide de $5,48 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et une pression de 1,1 MPa, avec les systèmes: $\text{H}_2\text{O}+1,5\text{kmol.m}^{-3}\text{DEA/azote}+\text{CO}_2/d_v=3,37\text{mm}$ (type c), $\text{H}_2\text{O}+20\%\text{ETG}+1,5\text{kmol.m}^{-3}\text{DEA/azote}+\text{CO}_2/d_v=3,37\text{mm}$ (type d) et $\text{H}_2\text{O}+40\%\text{ETG}+1,5\text{kmol.m}^{-3}\text{DEA/azote}+\text{CO}_2/d_v=3,37\text{mm}$ (type d). Les figures V.7B et V.7C consignées en annexe V.8 illustrent le même type de dépendance pour les autres débits liquides. A titre indicatif, à $G=1\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, on constate sur la figure V.7A que a passe de 600 à 1200 m^{-1} (soit un facteur 2) pour un facteur 3,2 sur μ_L .

L'effet de μ_L sur a peut s'expliquer de la façon suivante:

Aux chapître III et IV, nous avons montré que la perte de pression biphasique $\Delta P/Z$ et la saturation liquide β étaient des fonctions croissantes de la viscosité du liquide pour des débits G et L donnés et une pression constante. Au chapitre II sur les régimes d'écoulement nous avons montré que le point de transition entre les régimes ruisselant et pulsé se déplaçait vers les faibles débits liquides (à G donné) quand la viscosité augmentait. Par conséquent, un liquide visqueux a tendance à s'agripper plus sur le garnissage, du coup les pores s'engorgent plus facilement empêchant le gaz de s'écouler normalement. Celui-ci devant forcer son

Figure V.7A Influence de la viscosité dynamique du liquide sur l'aire interfaciale gaz-liquide versus le débit massique de gaz pour un débit liquide donné, lors d'un écoulement à co-courant descendant.



passage, notamment au niveau des étranglements de pores, interagit plus fortement avec le liquide (visqueux) en générant inévitablement de l'interface.

Morsi et coll. (1984) en faisant varier la viscosité du liquide de 0,000656 à 0,02085 Pa.s (soit d'un facteur 31,8), constatent lors de leurs études à pression atmosphérique que a croît avec μ_L . En régime ruisselant, à $L=4 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et $G=0,1 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, a passe de 100 à 750 m⁻¹ (soit un facteur 7,5) pour un facteur 31,8 sur la viscosité (voir leur figure 9, P281). Rizzuti et coll. (1981) et Rizzuti et Brucato (1989) ont fait varier la viscosité du liquide d'un facteur 1,85 et ont également constaté que a était une fonction croissante de μ_L . La même tendance est rapportée par Midoux et coll. (1984). En contradiction avec les tendances rapportées dans ce travail et celles de Morsi et coll. (1984) et Rizzuti et coll. (1981), Wammes (1990) trouve que ses résultats d'aires interfaciales (en régime ruisselant) n'étaient pas affectés par la viscosité du liquide en la mesurant avec les solutions H₂O+ 2kmol.m⁻³DEA et H₂O+40%ETG+ 1,5kmol.m⁻³DEA. Mahajani et Sharma (1979) constatent eux aussi que leurs résultats d'aires interfaciales (en régime ruisselant) obtenues sur une très petite colonne (hauteur de 10 cm), n'étaient pas influencées par la nature du liquide (solutions aqueuse de soude, organiques de MEA+n-butanol, CHA+p-xylène+10%iPrOH). Versteeg (1987) et Versteeg et van Swaaij (1988c) ont fait absorber du CO₂ dans des solutions aqueuses de DIPA (viscosité 0,0045 Pa.s) et de MDEA (viscosité de 0,0022 Pa.s) et ont admis implicitement que les aires interfaciales (en régime pulsé) dans les deux solutions étaient

équivalentes. L'explication de ces divergences n'est pas triviale. Nous pensons, cependant, que la viscosité du liquide a un effet indubitable sur a à l'instar de la perte de pression biphasique et de la saturation liquide. Son effet est bien entendu pondéré par le régime d'écoulement du réacteur. Comme il est certain que l'écoulement du liquide est du type laminaire en régime ruisselant (voir chapitre D, l'aire interfaciale supportée (par le solide) est nécessairement influencée par la viscosité du liquide (voir par exemple les travaux de Hartley et Murgatroyd (1964) sur les écoulements de liquide sur une paroi verticale).

V.6.1.4 effet de la taille et forme du garnissage sur a

Les figures V.8A et V.8B (système: $\text{H}_2\text{O}+1,5\text{kmol.m}^{-3}\text{DEA/azote}+\text{CO}_2/L=1,39$ $\text{kg/m}^2.\text{s}/P=1,1$ MPa (type c)) illustrent l'influence de la taille des particules sur l'aire interfaciale gaz-liquide pour des billes de verre (0,85 à 3,02 mm, figure V.8A) et des particules cylindriques (extrudés de polypropylène hydrophilisé 3,37 mm et charbon actif 1,6 mm, figure V.8B) respectivement. A débits massiques donnés, a croît quand la taille des particules décroît. Un facteur 3,6 sur le diamètre des billes de verre fait quadrupler la valeur de a (figure V.8A). Compte tenu du débit liquide très faible et des arguments présentés au §V.6.1.2.1, il est vraisemblable que le mécanisme prépondérant dans le développement de l'aire interfaciale est celui d'une interface supportée. Il est frappant de constater que l'accroissement de a d'un facteur 4 soit identique au rapport entre la plus petite et la plus grande aire de couche (voir tableau V.1). Morsi et coll. (1981, 1984) trouvent pour l'aire interfaciale réduite (a/a_c) la tendance inverse en comparant les données obtenues sur des lits de billes de verre (1,16 mm), de catalyseur cylindrique d'alumine (2,40mm) et d'anneaux Raschig (6,48 mm). Midoux et coll. (1983) avaient déjà signalé que la représentation adimensionnelle de l'aire interfaciale gaz-liquide par l'aire de couche n'était pas appropriée pour les garnissages de faible dimension (<3 mm) en régime d'écoulement ruisselant ou pulsé. Ils ont trouvé par ailleurs (Midoux et coll. 1984), que a était plutôt fonction du diamètre hydraulique ($4\varepsilon/a_c$) et que l'abaissement de celui-ci engendrait l'accroissement de celle-la, en accord avec nos résultats. Hirose et coll. (1974) et Fukushima et Kusaka (1977a) trouvent également que a augmente quand la taille des particules diminue.

V.6.2 Coefficient de transfert de matière côté liquide $k_L a$

V.6.2.1 effet des débits massiques, des vitesses des fluides et de la pression sur $k_L a$

L'influence des débits massiques de gaz et de liquide ainsi que de la pression (de 0,3 à 3,2 MPa) sur le coefficient volumétrique de transfert de matière côté liquide $k_L a$ est montrée sur les figures V.9A ($k_L a$ versus G à $L=3,67\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et V.9B ($k_L a$ versus L à $G=0,073\text{kg/m}^2.\text{s}$) dans le cas du système visqueux: $\text{ETG}+0,050\text{kmol.m}^{-3}\text{DEA/azote}+\text{CO}_2/d_v=3,37\text{mm}$ (type d). On constate qu'à pression donnée, $k_L a$ croît avec les débits

Figure V.8B Influence du diamètre des garnissages cylindriques sur l'aire interfaciale gaz-liquide dans le cas d'un système aqueux (peu) moussant de type c en écoulement à co-courant descendant.

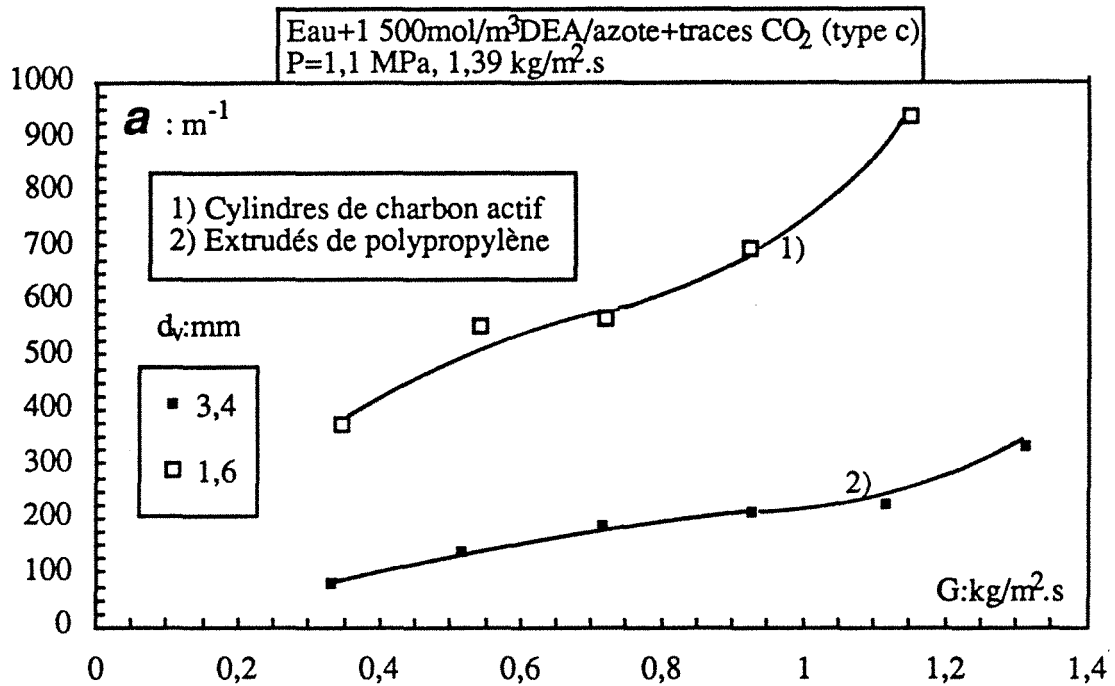
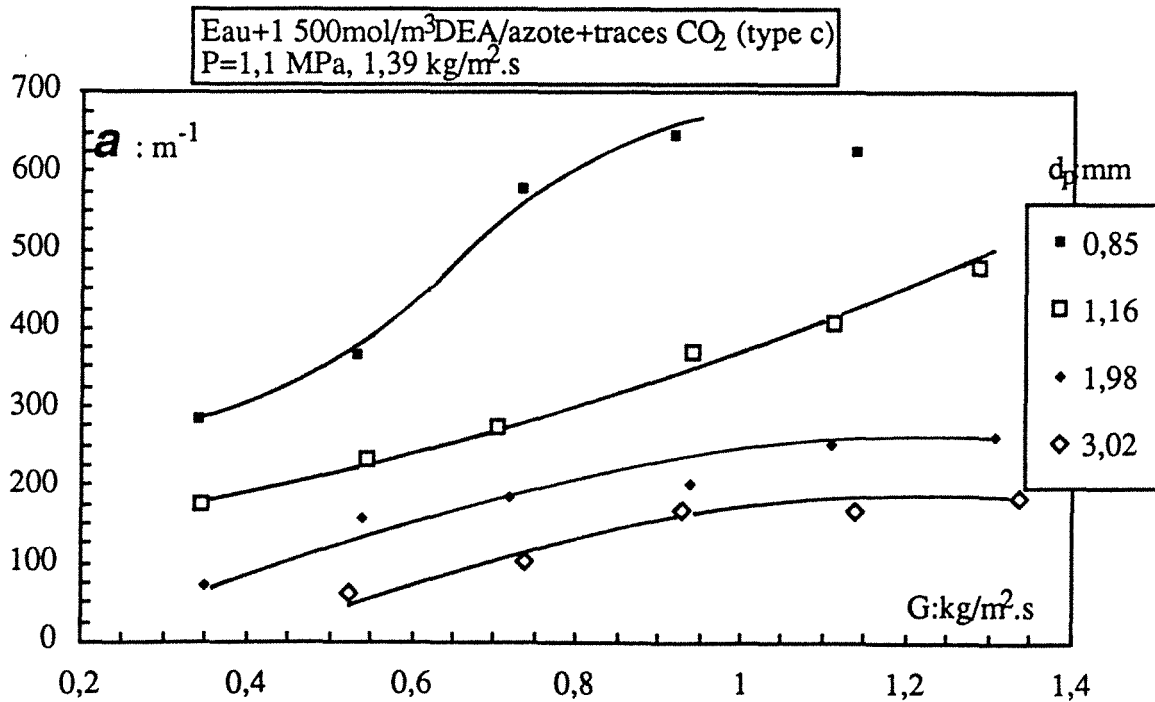


Figure V.8A Influence du diamètre des garnissages sphériques sur l'aire interfaciale gaz-liquide dans le cas d'un système aqueux (peu) moussant de type c en écoulement à co-courant descendant.



massiques des fluides. L'influence du débit massique de gaz sur $k_L a$ est moins importante à haute pression qu'à basse pression (figure V.9A). Le coefficient de transfert semble ne plus dépendre de G au-delà de 2,1 MPa (aux incertitudes expérimentales près), avec un palier à $0,01 \text{ s}^{-1}$ à 3,2 MPa et $0,02 \text{ s}^{-1}$ à 2,1 MPa. Ce palier qui peut être expliqué par les très faibles vitesses superficielles de gaz rencontrées (au maximum de 1 cm.s^{-1} à 3,2 MPa et $1,6 \text{ cm.s}^{-1}$ à 2,1 MPa). Les valeurs de $k_L a$ obtenues à pression quasi-atmosphérique (à 0,3 MPa, figure V.9A) sont comprises entre $0,03$ et $0,07 \text{ s}^{-1}$ pour des vitesses superficielles de gaz variant de 2 à 10 cm.s^{-1} . Les résultats de $k_L a$ obtenus sur le même système et la même gamme de vitesses par Morsi (1982), Morsi et coll. (1984) et Midoux et coll. (1984) à pression atmosphérique sont compris entre $0,05$ et $0,07 \text{ s}^{-1}$.

A l'instar de l'aire interfaciale gaz-liquide et de la perte de pression biphasique, le coefficient de transfert de matière côté liquide est une fonction décroissante de la pression opératoire à débits massiques G et L donnés. Enright et Chuang (1978) ont trouvé également la même tendance dans une colonne pilote à contre courant d'hydrogène et d'eau en régime ruisselant sous pression jusqu'à 6MPa.

Exprimé en fonction de u_G , $k_L a$ décroît quand la pression croît à débit liquide donné (voir figure V.10). Aux faibles vitesses de gaz, le transfert de matière côté liquide est très peu affecté par la pression. Ce cas asymptotique a un intérêt pratique évident étant donné qu'il nous est possible de le prévoir à partir d'essais atmosphériques et de l'extrapoler à un réacteur fonctionnant à haute pression.

V.6.2.1.1 essais d'interprétation de l'influence de la masse volumique du gaz sur $k_L a$

Le coefficient volumétrique de transfert de matière varie normalement sous l'effet conjugué d'un paramètre hydrodynamique géométrique extensif (l'aire interfaciale) et d'un paramètre hydrodynamique intensif (k_L). Si l'effet de la pression sur le paramètre extensif (c'est-à-dire a) est d'une évidence expérimentale irréfutable (voir §V.6.1), son effet sur le coefficient de transfert k_L n'est pas clair.

1) En régime ruisselant pur, l'aire interfaciale gaz-liquide se développe d'abord conformément à un mécanisme d'interface supportée (par le garnissage, voir §.V.6.1.2) pour lequel le film liquide est exempt de bulles de gaz soit à cause du faible débit liquide irriguant le lit soit à cause de la faible quantité de mouvement du gaz. En analysant les tendances des figures V.6A à D et V.10, aux faibles vitesses superficielles de gaz (u_G inférieur à 1 cm/s), la pression n'affecte ni a ni $k_L a$, par voie de conséquence k_L est aussi indépendant de P . Mais on ne saurait affirmer s'il l'est aussi vis-à-vis de u_G . Les études à pression atmosphérique disponibles à ce jour foisonnent de résultats contradictoires concernant l'effet de u_G sur k_L . Gianetto et coll. (1973) stipulent que k_L croît quand u_G croît. Patil et Sharma (1983) trouvent les deux tendances selon le type de garnissage. Selon Hirose et coll. (1974) et Fukushima et Kusaka (1977b), k_L croît légèrement avec u_G . Morsi (1989) conclut qu'en milieu organique

Figure V.9A Influence de la masse volumique du gaz *via* la pression opératoire sur le coefficient volumétrique de transfert de matière côté liquide. Evolution typique dans l'échelle des débits massiques de gaz et de liquide. Cas d'un système organique visqueux de type g.

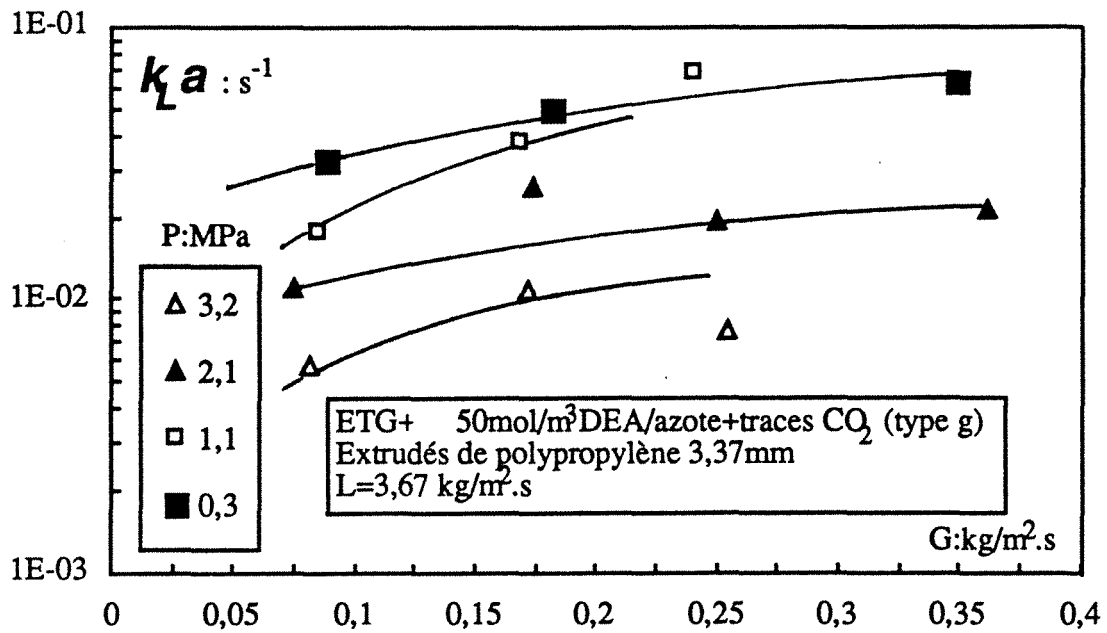
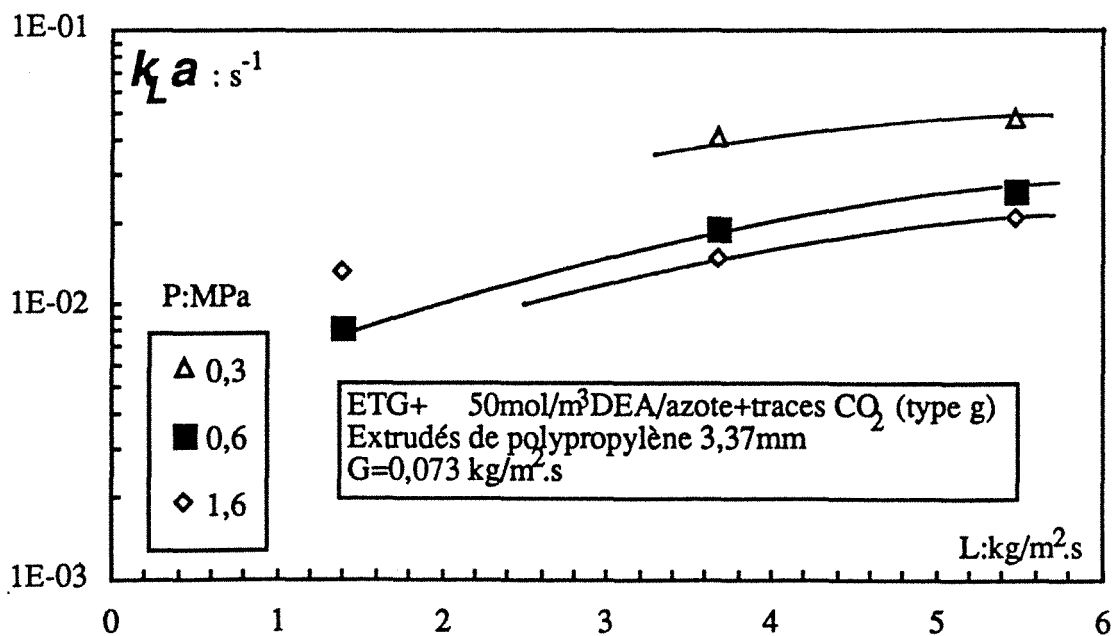


Figure V.9B Influence de la masse volumique du gaz *via* la pression opératoire sur le coefficient volumétrique de transfert de matière côté liquide. Evolution typique dans l'échelle des débits massiques de gaz et de liquide. Cas d'un système organique visqueux de type g.



k_L devrait augmenter quand la perte de pression augmente (c'est-à-dire quand u_G augmentait). Specchia et coll. (1974) rapportent pour les écoulements à co-courant ascendant (dans les RCLNA) un accroissement de k_L avec u_G , à l'instar de Gianetto et coll. (1974). Toujours dans les RCLNA, Saada (1972) trouve que k_L était indépendant de u_G . Les résultats de Lara-Marquez et coll. (1991) sur un RCLNA indiquent une constance de k_L vis-à-vis de u_G . Les coefficients de transfert mesurés dans un tube vertical vide avec écoulement à co-courant vers le bas par Shilimkan et Stepanek (1978) ne dépendent pas de la vitesse du gaz au-delà d'un certain diamètre de tube. Pour Sundaresan et Varma (1990), k_L diminue avec l'accroissement des vitesses superficielles de gaz et de liquide dans une colonne à plateaux inverses (*Reciprocating plate column*) à co-courant ascendant ou à contre-courant. Pour pouvoir découpler l'impact de u_G sur a et k_L , il faudrait ou bien disposer de corrélations de a très robustes et extrapolables ou bien effectuer une mesure simultanée de a et $k_L a$ avec le même couple chimique (en régime de Danckwerts par exemple).

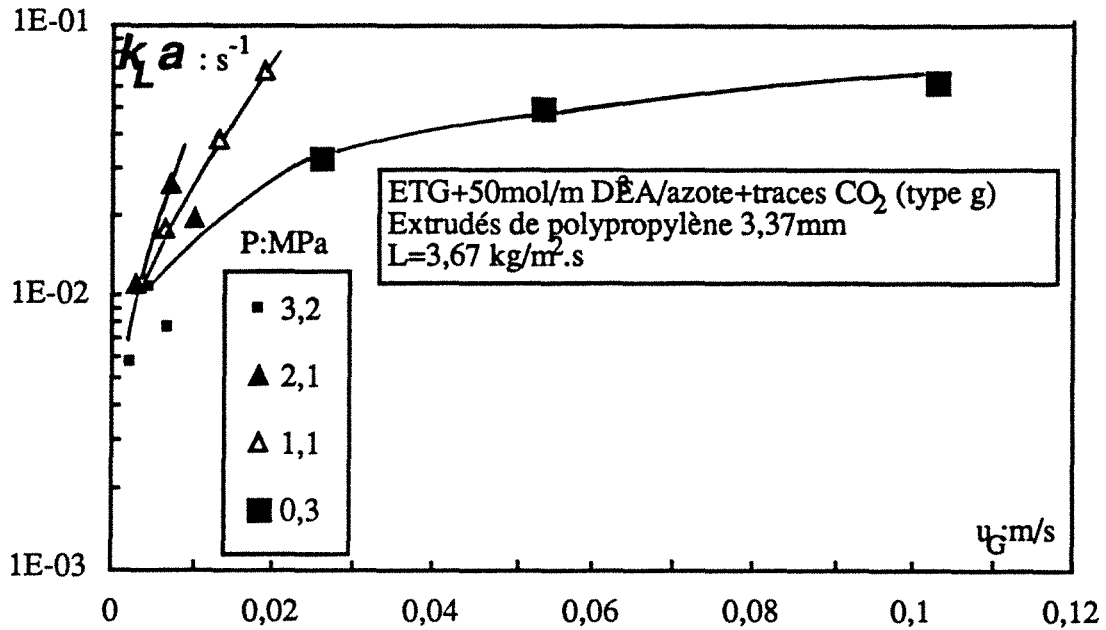
2) En régime ruisselant inertiel par contre, a et $k_L a$ sont fonctions de la pression, sans pour autant être en mesure de préjuger de la sensibilité de k_L vis-à-vis de P . L'influence positive de la pression sur a pourrait expliquer l'accroissement de $k_L a$ avec P . La question est de savoir si k_L est insensible à la pression. Nous ne sommes pas en mesure d'affirmer si cet effet existe réellement, cependant k_L pourrait changer avec la pression due à la modification hydrodynamique de l'écoulement:

Compte tenu des conclusions de la section bibliographique V.2.1 et du niveau de pression maximal qui n'est que de 3,2 MPa dans notre étude, le coefficient de transfert k_L n'a aucune raison de changer avec la pression *via* les propriétés physiques de la solution d'ETG à 0,050 kmol.m⁻³ de DEA. Néanmoins, étant donné que le film liquide s'enrichit en gaz avec l'accroissement de la pression, cela pourrait modifier la fréquence de renouvellement de la surface interfaciale gaz-liquide en raison de l'effet promoteur de turbulence des fines bulles de gaz qui deviennent très denses quand P croît. Cet effet n'a pu être observé dans les autoclaves (Albal et coll. 1983) ou dans les colonnes à bulles (Vafopoulos et coll. 1975), mais cela n'exclut pas son existence dans les lits fixes. En effet, les bulles y devraient être plus petites et plus actives dans le film diffusionnel liquide. Des expériences sont encore nécessaires pour clarifier ce point.

V.7 COMPARAISON AVEC LES CORRÉLATIONS DE LA LITTÉRATURE. ANALYSE STATISTIQUE

Compte tenu du nombre de variables qui influencent le transfert de matière gaz-liquide, les modèles (statistiques) dimensionnels de a ou $k_L a$ (entre autres), établis à partir d'un ajustement aveugle et utilisés hors de leur domaine d'établissement, présentent encore une incertitude trop importante pour le concepteur de procédés. Même l'utilisation du

Figure V.10 Influence de la masse volumique du gaz *via* la pression opératoire sur le coefficient volumétrique de transfert de matière côté liquide. Evolution typique dans l'échelle des vitesses superficielles de gaz à débit massique constant de liquide. Cas d'un système organique visqueux de type g.



théorème Π de Buckingham, nécessite au moins une dizaine de groupes adimensionnels pour quantifier l'effet de toutes les variables (vitesses du gaz et du liquide, masses volumiques du gaz et du liquide, viscosité du gaz et du liquide, tension superficielle du liquide, diamètre et forme des particules, porosité du lit, hauteur du lit ...). Bien entendu, il est presque impossible d'identifier tous les paramètres par une pure analyse statistique (une dizaine de paramètres, rien que pour un modèle en monôme de puissances); une énorme masse de résultats expérimentaux avec des variables évoluant dans un sens bien défini serait nécessaire. Une description rigoureuse et théorique n'est pas encore possible pour le moment. Malgré de telles frustrations, l'art de l'ingénieur en génie des procédés dans ce domaine consiste à faire du "lumping" en trouvant des variables (pouvant être sans dimension) qui, corrélées à a ou $k_L a$, peuvent conduire à des corrélations aussi générales que possibles. Deux principales approches ont été proposées.

1) La première approche utilise comme variable indépendante, la perte de pression biphasique dont les tendances sont remarquablement similaires à celles de a ou $k_L a$. Midoux et coll. (1984) ont proposé les corrélations suivantes:

$$a = 8 \cdot 10^5 \frac{\epsilon}{a_c} \delta \quad \text{EQ.V.61}$$

$$\frac{k_L a}{\sqrt{D_{1L}}} = 5 \cdot 10^8 \left(\frac{\epsilon}{a_c} \delta \right)^{1,65} \quad \text{EQ.V.62}$$

$$a = 1,47 \cdot 10^5 \varepsilon \left(\frac{\Omega \varepsilon^2}{\left(\frac{L}{\rho_L} + \frac{G}{\rho_G} \right) a_c} \right)^{0,65} \quad \text{EQ.V.63}$$

$$\frac{k_L a}{\sqrt{D_{1L}}} = 7,22 \cdot 10^7 \varepsilon \left(\frac{\Omega \varepsilon^2}{\left(\frac{L}{\rho_L} + \frac{G}{\rho_G} \right) a_c} \right)^{1,23} \quad \text{EQ.V.64}$$

Ces corrélations sont valables pour des systèmes non-moussants, visqueux ou moussant en régime ruisselant.

Toutes nos données de transfert de matière ont été incluses dans la base de données élaborée par Ellman. Les figures V.11A et V.11B comparent l'ensemble des résultats d'aires interfaciales de la banque de données (résultats de Morsi, 1979, 1982, Azzaz, 1984, Purwasasmita 1985 et les nôtres) avec les corrélations de a données par les relations V.61 et V.63 pour le régime ruisselant et la transition. Le tableau V.8 contient les résultats des tests statistiques de ces deux corrélations. La comparaison est exprimée en termes de biais et de facteur de confiance (à 95 %) évalués par la technique de Bolles et Fair (1979). Avec un biais de 1,09 et un facteur de confiance de 2,17, la relation corrélant l'aire interfaciale gaz-liquide à la contrainte de frottement du liquide sur le garnissage (EQ.V.63) conduit à un accord meilleur que la corrélation basée sur le bilan de forces (EQ.V.61) biais de 1,41 et facteur de confiance de 3,28. Le tableau V.9 contenant les résultats des tests d'analyse statistique montre que l'accord des corrélations de $k_L a$ (EQ.V.62 et V.64) est plus mauvais que pour a .

2) La seconde approche de corrélation repose sur le choix de groupes adimensionnels appropriés. Ellman (1988) a développé plusieurs corrélations de ce type: cet auteur a collecté toutes les données du groupe obtenues à Nancy concernant aussi bien le transfert de matière gaz-liquide que l'hydrodynamique. Il a proposé de corrélérer a et $k_L a$ respectivement sous forme d'aire interfaciale réduite a/a_c et d'un critère de Sherwood liquide Sh_L avec les mêmes groupes adimensionnels que pour la perte de pression biphasique et la saturation liquide (Ellman et coll. 1988, 1990), c'est-à-dire: un nombre modifié de Lockhart et Martinelli X_G , un nombre de Reynolds liquide Re_L et un nombre de We_L , les propriétés du liquide étant décrites par un nombre de Schmidt liquide Sc_L et celle du lit par un paramètre structural basé sur le diamètre hydraulique de Krischer (Krischer et Kast 1978). Les corrélations d'Ellman données ci-dessous sont légèrement différentes des corrélations initiales où nous avons corrigé quelques erreurs systématiques (Wild et coll. 1991):

$$a/a_c = \pi_1 X_G^{\pi_2} Re_L^{\pi_3} We_L^{\pi_4} \left(\frac{a_c d_h}{1-\varepsilon} \right)^{\pi_5} \quad \text{EQ.V.65}$$

$$Sh_L = \pi_1 X_G^{\pi_2} Re_L^{\pi_3} We_L^{\pi_4} Sc_L^{\pi_5} \left(\frac{a_c d_h}{1-\varepsilon} \right)^{\pi_6} \quad \text{EQ.V.66}$$

Figure V.11A Diagramme de parité comparant les prédictions de la corrélation de Midoux et coll. (1984) de l'aire interfaciale gaz-liquide corrélée à la perte de pression par un bilan de forces en régime ruisselant aux résultats d'aire interfaciale gaz-liquide en régime ruisselant de ce travail et de ceux de la banque de données d'Ellman (1988).

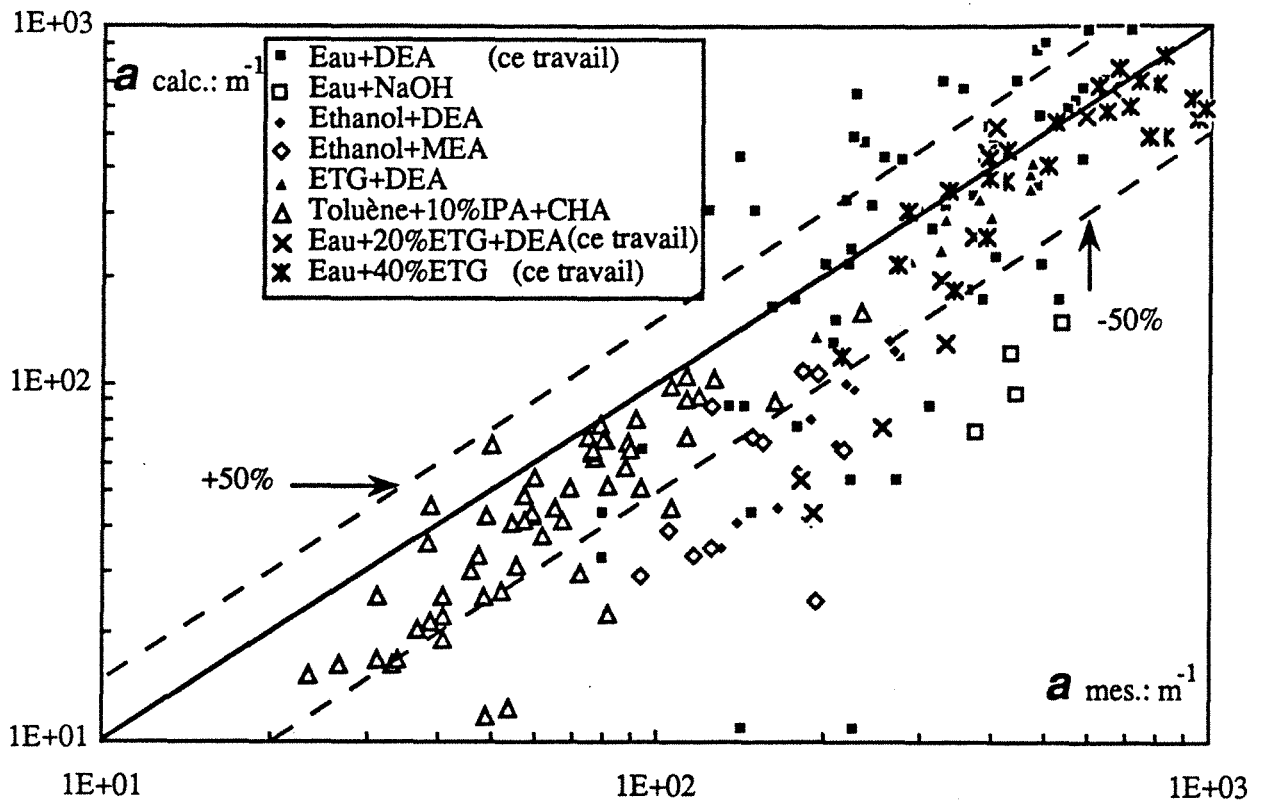
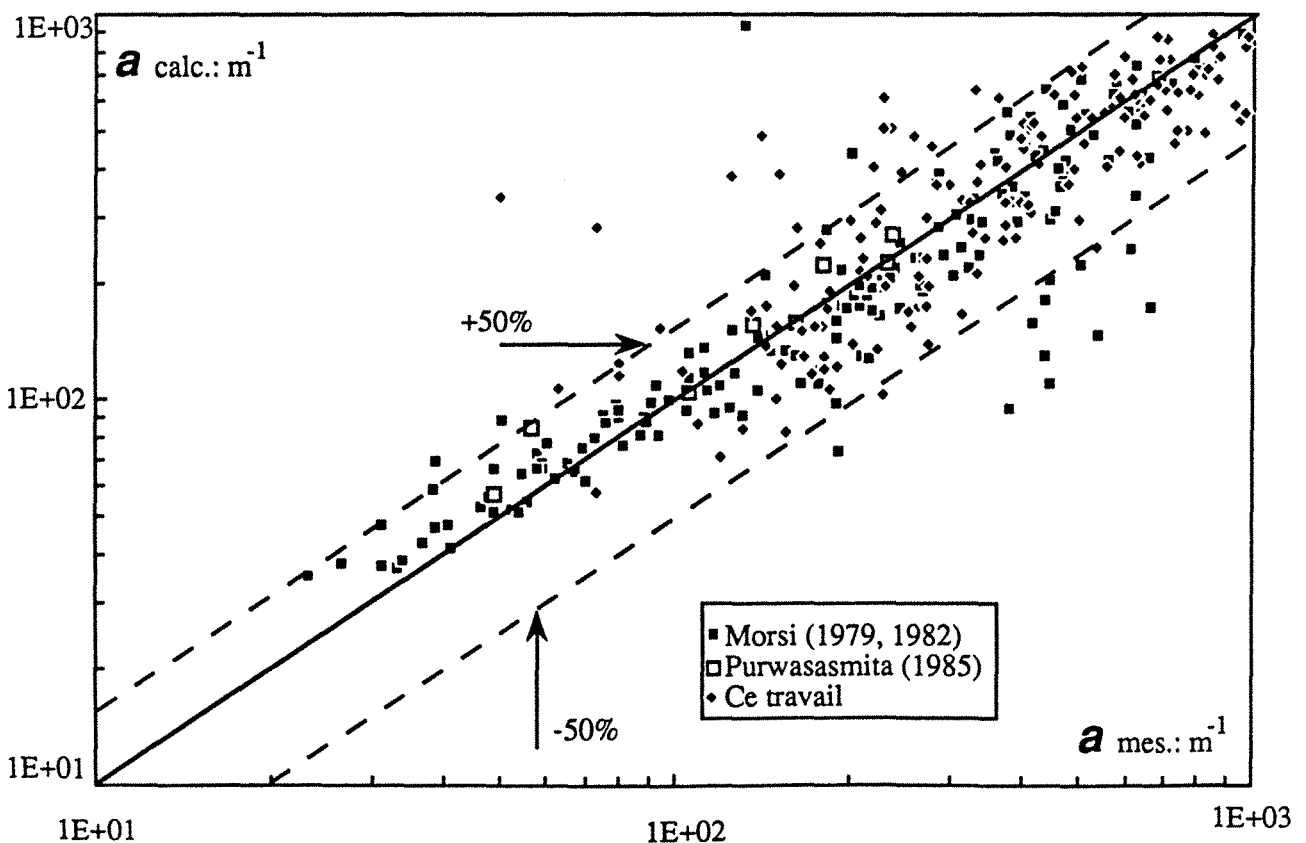


Figure V.11B Diagramme de parité comparant les prédictions de la corrélation de Midoux et coll. (1984) de l'aire interfaciale gaz-liquide corrélée à la perte de pression au moyen de la contrainte de frottement en régime ruisselant aux résultats d'aire interfaciale gaz-liquide en régime ruisselant et à la transition ruisselant-pulsé de ce travail et de ceux de la banque de données d'Ellman (1988).



π_1	π_2	π_3	π_4	π_5	Interaction
1550	0,7	-0,35	0,7	-3,5	forte
21,3	0,5	-0,25	0,5	-1	intermédiaire
10	0,7	-0,35	0,7	1,05	faible

π_1	π_2	π_3	π_4	π_5	π_6	Interaction
0,45	0,65	1,04	0,26	0,65	0,33	forte
0,091	0,95	0,76	0,76	1,14	0,95	intermédiaire
$2,8 \cdot 10^4$	0,85	0,68	0,68	1,7	0,85	faible

Les figures V.12A et V.12B comparent les corrélations d'Ellman (1988) aux résultats d'aires interfaciales toutes pressions et tous systèmes gaz-liquides confondus pour le régime ruisselant et la transition ruisselant-pulsé respectivement. Les tests statistiques des corrélations données par l'équation V.65 sont contenus dans le tableau V.8. D'une façon générale, ces corrélations sont moins bonnes que les corrélations de Midoux et coll. (1984). La comparaison statistique des corrélations de $k_L a$ (EQ.V.66) révèle un accord tout aussi médiocre qu'avec les corrélations de Midoux et coll. (1984), voir tableau V.9.

Si la corrélation énergétique de a de Midoux et coll. (1984) est jusqu'à présent la plus appropriée, elle nécessite cependant soit la mesure (concomitante) de la perte de pression soit son estimation par des corrélations. La mesure de $\Delta P/Z$ dans un réacteur industriel n'est pas aisée; on a recourt le plus souvent à l'estimer. Au chapitre III, nous avons montré le risque de sous-estimer la perte de pression à haute pression si la corrélation est mal choisie. Nous proposons par conséquent une corrélation (adimensionnelle) du type Ellman (1988) moins paramétrée et ne nécessitant aucune connaissance *a priori* de la perte de pression et liée seulement à des grandeurs faciles d'accès:

$$\frac{a}{a_c} = 584 X_G^{0,86} Re_L^{1,48} Ka_L^{-0,5} \quad \text{EQ.V.67}$$

Cette corrélation est valable en régime ruisselant et à la transition ruisselant-pulsé jusqu'à 3,1 MPa. La figure V.13 la compare à toutes les données expérimentales de a du groupe, les résultats du test statistique sont consignés dans le tableau V.8.

Figure V.12A Diagramme de parité comparant les prédictions de la corrélation d'Ellman (1988) de l'aire interfaciale gaz-liquide réduite en régime ruisselant aux résultats d'aire interfaciale gaz-liquide réduite en régime ruisselant de ce travail et de ceux de la banque de données d'Ellman (1988).

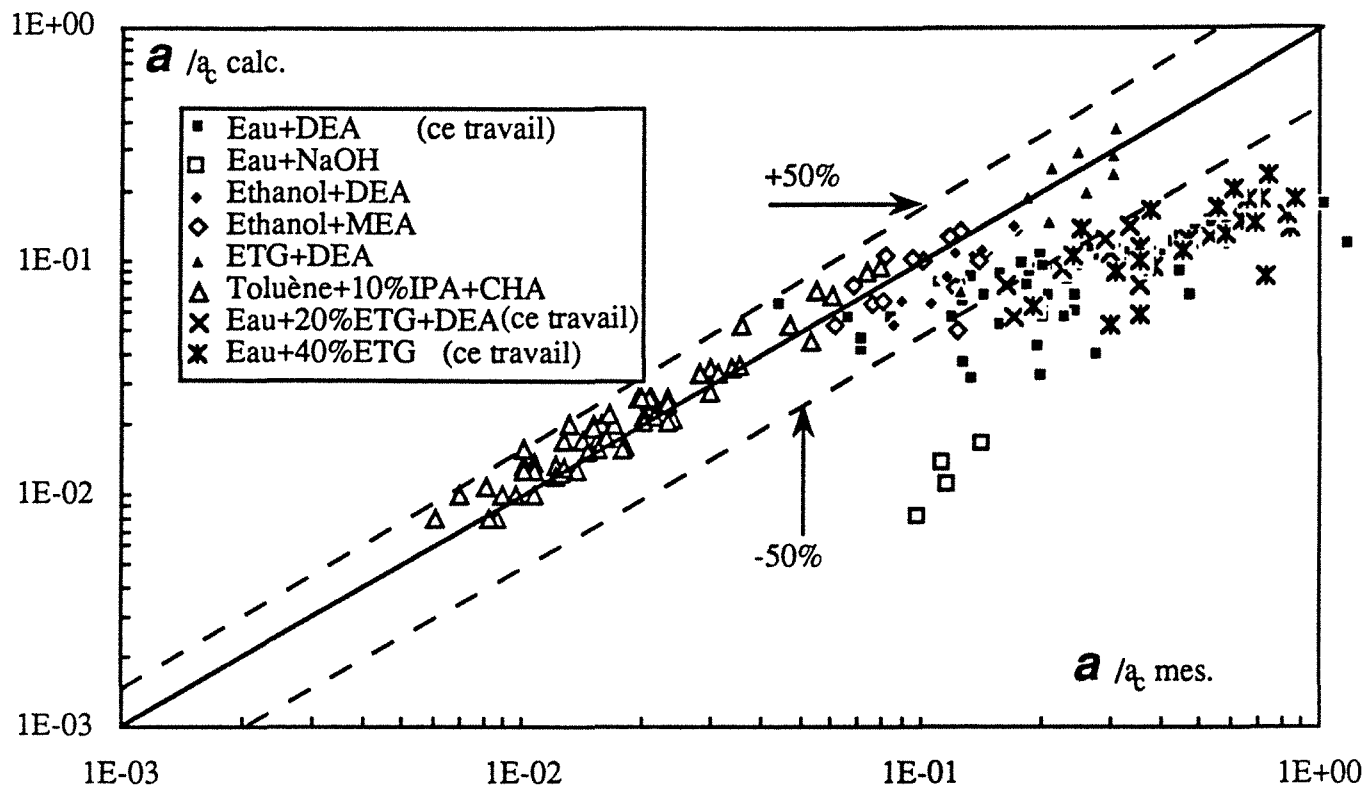


Figure V.12B Diagramme de parité comparant les prédictions de la corrélation d'Ellman (1988) de l'aire interfaciale gaz-liquide réduite en régime de transition entre les régimes ruisselant et pulsé aux résultats d'aire interfaciale gaz-liquide réduite correspondants, de ce travail et de ceux de la banque de données d'Ellman (1988).

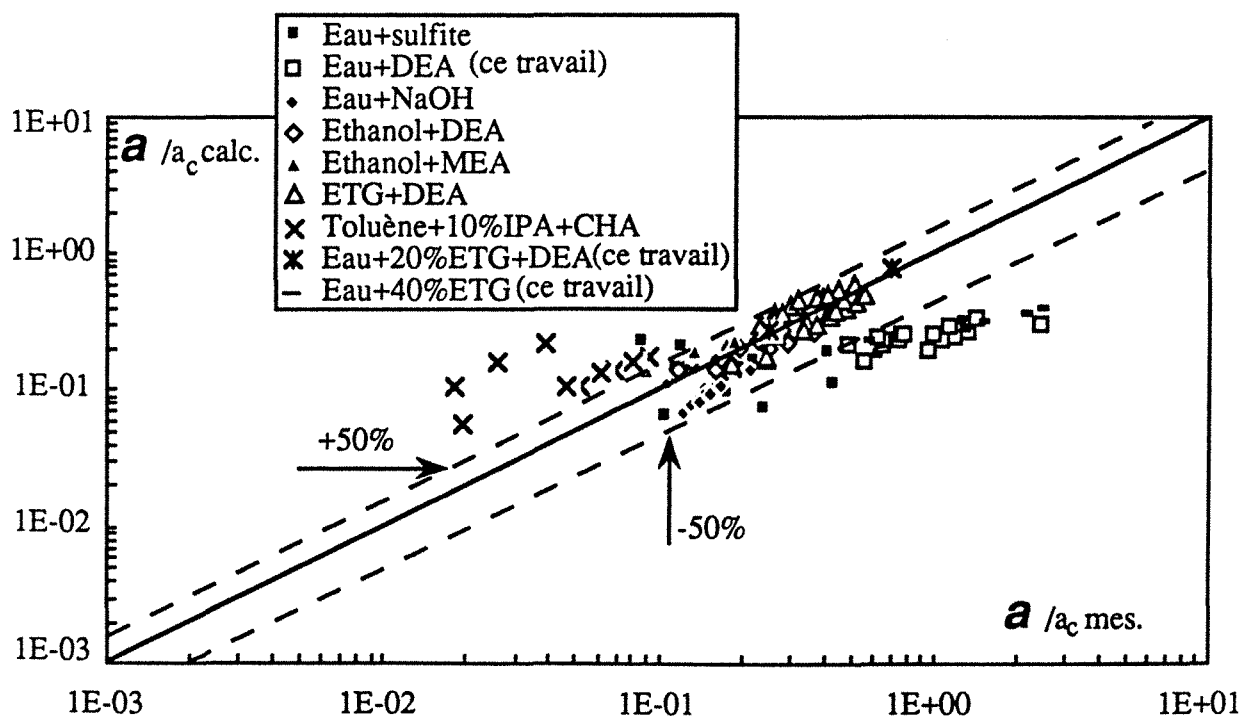


Tableau V.8 Quelques tests statistiques sur les corrélations de l'aire interfaciale gaz-liquide

Référence	base de données(*) (BD)	biais	facteur de confiance 95%
Midoux et coll. 1984 (EQ.V.61)	BD Ellman+nos données (fl)	1,41	3,28
Midoux et coll. 1984 (EQ.V.63)	BD Ellman+nos données (fl+T)	1,09	2,17
Ellman 1988 (EQ.V.65)	BD Ellman+nos données (T)	1,436	4,18
	BD Ellman +nos données (fl)	1,973	3,63
ce travail (EQ.V.67)	BD Ellman +nos données (fl+T)	0,824	2,98

(*) fl: faible interaction FI: forte interaction T: transition ruisselant-pulsé

Figure V.13 Diagramme de parité comparant les prédictions de la corrélation adimensionnelle proposée de l'aire interfaciale gaz-liquide réduite en régime ruisselant et à la transition entre les régimes ruisselant et pulsé aux résultats d'aire interfaciale gaz-liquide réduite correspondants, de cette étude et de ceux de la banque de données d'Ellman (1988).

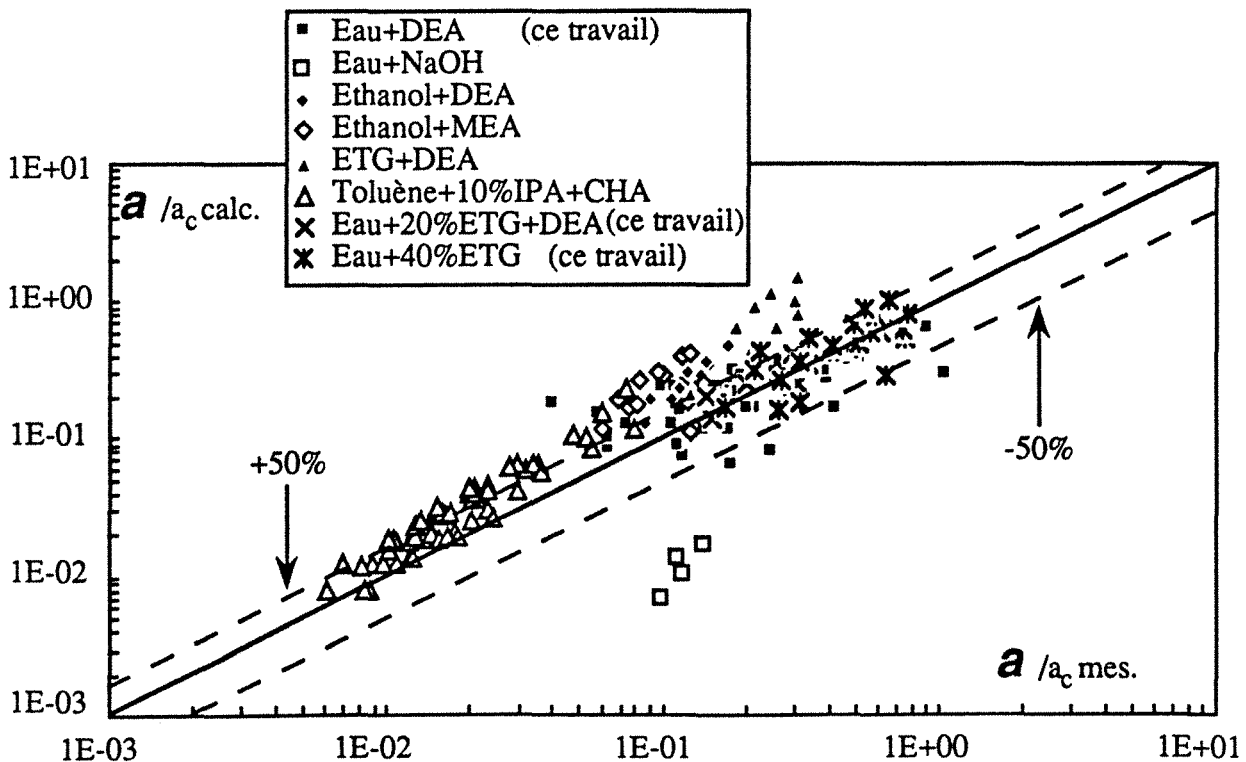


Tableau V.9 Quelques tests statistiques sur les corrélations de coefficients volumétriques de transfert de matière côté liquide

Référence	base de données(*)	biais	facteur de confiance 95%
Midoux et coll. 1984 (EQ.V.62)	BD Ellman+nos données (fI+T)	1,54	3,77
Midoux et coll. 1984 (EQ.V.64)	BD Ellman+nos données (fI+FI+T)	0,66	3,41
Ellman 1988 (EQ.V.66)	BD Ellman+nos données (T)	1	1,98
	BD Ellman+nos données (fI)	1	3,93

(*) fI: faible interaction FI: forte interaction T: transition ruisselant-pulsé

V.8 CONCLUSION

Une étude expérimentale de l'aire interfaciale gaz-liquide (a) et du coefficient volumétrique de transfert de matière côté liquide ($k_L a$) dans un réacteurs catalytiques à lit fixe arrosé sous pression (jusqu'à 3,2 MPa), a été présentée dans ce chapitre. Près de 250 mesures ont été obtenues sur 12 systèmes gaz-liquide-solide afin d'étudier l'influence de la pression, des débits massiques des fluides, de la vitesse superficielle du gaz, de la viscosité du liquide et des taille et forme des particules sur a et $k_L a$.

A pression constant, a et $k_L a$ croissent avec les débits massiques (ou les vitesses superficielles) des fluides.

A débit massique constante de gaz, a et $k_L a$ diminuent quand la pression augmente.

Pour une vitesse superficielle de gaz inférieure à 2 cm.s⁻¹, a , $k_L a$ et k_L ne dépendent pas de la pression et peuvent être estimés à partir de mesures effectuées à pression atmosphérique.

Au-delà d'une vitesse superficielle de gaz de 2 cm.s⁻¹, a et $k_L a$ sont améliorés avec l'élévation de la pression, sans pouvoir préjuger encore de l'influence de la pression sur k_L .

L'aire interfaciale gaz-liquide augmente quand la taille des particules diminue ou quand la viscosité du liquide augmente.

En vue d'estimer l'aire interfaciale gaz-liquide dans les RCLFA sous pression, nous recommandons la corrélation énergétique de Midoux et coll. (1984), EQ.V.63 dans le cas où le concepteur dispose d'une corrélation fiable de la perte de pression. Dans le cas contraire, l'estimation de l'aire interfaciale peut se faire par la corrélation adimensionnelle EQ.V.67.

Des mesures plus fournies sur les coefficients volumétriques de transfert de matière côté liquide sont encore nécessaires pour l'établissement de corrélations de $k_L a$ plus fiables.

V.9 NOMENCLATURE

SYMBOLES LATINS

a	activité du solvant (-)
A	paramètre caractéristique de l'équation de Peng et Robinson, EQ.V.2, (-)
A_ϕ	constante de Debye et Hückel (-)
a	aire interfaciale gaz-liquide (m^2/m^3 réacteur)
α	paramètre de mélange dans EQ.V.3, (-)
B	paramètre caractéristique de l'équation de Peng et Robinson, EQ.V.2, (-)
B	fonction d'interaction du modèle de Pitzer ($kg.mol^{-1}$)
B'	fonction d'interaction du modèle de Pitzer ($kg^2.mol^{-2}$)
a_c	aire de couche (m^{-1})
D_c	diamètre de colonne (m)
\mathcal{D}	diffusivité moléculaire ($m^2.s^{-1}$)
[DEA]	concentration molaire en DEA ($kmol.m^{-3}$)
{DEA}	concentration massique en DEA ($mol.kg^{-1}$)
d_h	diamètre hydraulique de Krischer, $d_p \sqrt[3]{\frac{16\varepsilon^3}{9\pi(1-\varepsilon)^2}}$ (m)
d_p	diamètre de particule (m)
d_v	diamètre équivalent en volume (m)
E_∞	facteur d'accélération limite (-)
\mathcal{F}	flux spécifique de transfert ($mol.s^{-1}.m^{-3}$)
f^{D-H}	fonction de Debye et Hückel (-)
G	débit massique superficiel de gaz ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
Ha	nombre de Hatta, EQ.V.36 (-)
$H_m(T;P_3)$	constante de Henry molale ($kg.atm.mol^{-1}.K^{-1}$)
I	force ionique molale ($mol.kg^{-1}$)
Ka_L	critère de Kapitza liquide, $\frac{\rho_L \sigma_L^3}{g \mu_L}$ (-)
K_b	constante de basicité de l'amine ($mol.kg^{-1}$)
K_{c1}	première acidité de CO_2 ($mol.kg^{-1}$)
K_{c2}	seconde acidité de CO_2 ($mol.kg^{-1}$)
K_h	constante d'hydrolyse du carbamate ($kg.mol^{-1}$)
K_w	constante d'autodissociation de l'eau ($mol^2.kg^{-2}$)

k_{app}	constante de vitesse apparente, (s^{-1})
k_{-1}	constante de vitesse de dissociation du zwitterion (s^{-1})
k_2	constante de vitesse de formation du zwitterion ($m^3.kmol^{-1}.s^{-1}$)
k_c	constante de vitesse de formation du carbamate par le carbonate ($m^3.kmol^{-1}.s^{-1}$)
k_d	constante de vitesse de formation du carbamate par la DEA ($m^3.kmol^{-1}.s^{-1}$)
k_h	constante de vitesse de formation du carbamate par l'eau ($m^3.kmol^{-1}.s^{-1}$)
k_o	constante de vitesse de formation du carbamate par l'hydroxyl ($m^3.kmol^{-1}.s^{-1}$)
k_{OH^-}	constante de vitesse de la réaction de carbonatation ($m^3.kmol^{-1}.s^{-1}$)
k_{ov}	constante de vitesse globale (s^{-1})
k_w	constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse (s^{-1})
k_G	coefficient de transfert de matière côté gaz ($m.s^{-1}$)
k_L	coefficient de transfert de matière côté liquide ($m.s^{-1}$)
$k_L a$	coefficient volumétrique de transfert de matière côté liquide (s^{-1})
L	débit massique superficiel de liquide ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
M	masse molaire ($g.mol^{-1}$)
m	molalité ($mol.kg^{-1}$)
P	pression opératoire (MPa)
R	constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
Re	nombre de Reynolds, $\frac{\rho u d_p}{\mu}$ (-)
Sc	nombre de Schmidt, $\frac{\mu}{\rho D}$ (-)
Sh	nombre de Sherwood, $\frac{k_L a d_h^2}{D}$ (-)
[Sulf]	concentration en espèces sulfurées ($kmol.m^{-3}$)
T	température absolue, (K)
u	vitesse superficielle ($m.s^{-1}$)
v	volume ($l.mol^{-1}$)
v_1^∞	volume à dilution infinie de CO_2 ($l.mol^{-1}$)
v_9^∞	volume à dilution infinie de l'eau ($l.mol^{-1}$)
v_{10}^∞	volume à dilution infinie de l'ETG ($l.mol^{-1}$)
v	valence (-)
We	nombre de Weber, $\frac{(\rho u)^2 d_p}{\rho \sigma_L}$ (-)
X_G	nombre modifié de Lockhart-Martinelli, EQ.III.3 (-)
x	titre massique en solvant (-)

Y	rapport molaire (-)
y	titre molaire (-)
Z	hauteur du lit (m)

SYMBOLES GRECS

α	rapport de carbonatation (-), flux de carbone/flux d'azote dans le liquide
β	saturation liquide (volume liquide/volume poreux) (-)
$\beta^{(0)}$	paramètre d'interaction de Pitzer de la fonction B (-)
$\beta^{(1)}$	paramètre d'interaction de Pitzer des fonctions B et B' (-)
$\frac{\Delta P}{Z}$	perte de pression linéique (Pa.m ⁻¹)
δ	force d'interaction gaz-liquide-solide, Midoux et coll. 1984 (-)
ϵ	porosité du lit (-)
ϕ	coefficient de fugacité (-)
ϕ_v	facteur de sphéricité défini par rapport à la sphère équivalente de même volume (-)
γ	coefficient d'activité (-)
Λ_0	coefficient de partage dans le solvant pur (-)
μ	viscosité dynamique (Pa.s)
Ω	puissance dissipée par unité de volume poreux par le mélange gaz-liquide, Midoux et coll. 1984 (m.s ⁻¹)
ω_{10}	titre massique en ETG dans la solution aqueuse binaire avant addition de DEA (-)
ρ	masse volumique (kg.m ⁻³)
$\rho_{r,mix}$	densité molaire réduite
σ	tension superficielle (N.m ⁻¹)
ω	facteur acentrique (-)
ξ_m	paramètre équation V.5
ζ	facteur de compressibilité (-)

ACRONYMES

AEQS	approximation de l'état quasi-stationnaire
AMP	méthylpropylamine
CHA	cyclohexylamine
DEA	diéthanolamine
DIPA	diisopropanolamine
ETG	éthylène-glycol
iPrOH	alcool isopropylique
LHSV	liquid hour space velocity
MEA	monoéthanolamine
MDEA	méthyl-diéthanolamine
RCLFA	réacteur catalytique à lit fixe arrosé
RCLNA	réacteur catalytique à lit noyé ascendant

TEA triéthylamine

INDICES

c critique

e entrée

G gaz

L liquide

m moléculaire

r,mix réduit et inhérent au mélange

s sortie

s solide

sat. à pression égale à la tension de vapeur saturant du solvant

t totale

EXPOSANTS

o à basse pression pour le gaz ou en absence de DEA pour les liquides

∞ à dilution infinie

* à l'interface

V.10 BIBLIOGRAPHIE

Albal, R.S., Y.T. Shah, A. Schumpe et N.L. Carr, 1983, Mass transfer in multiphase agitated contactors. *The Chem. Engng. Journal*, **27**, 61-80.

Al-Ghawas, H.A., D.P. Hagewiesche, G. Ruiz-Ibanez et O.S. Sandall, 1989, Physico-chemical properties important for carbon dioxide absorption in aqueous methyldiethanolamine. *J. Chem. Engng. Data*, **34**, 385.

Alvarez-Fuster, C., 1980, Cinétiques chimiques de réactions potentiellement utilisables pour déterminer en milieux liquides organiques visqueux et non-visqueux, les paramètres de transfert de matière dans les contacteurs polyphasé. Thèse de Docteur-Ingénieur, INPL, Nancy, FRANCE.

Alvarez-Fuster, C., N. Midoux, A. Laurent et J.C. Charpentier, 1980, Chemical kinetics of the reaction of carbon dioxide with amines in pseudo-m-nth order conditions in aqueous and organic solutions. *Chem. Engng. Sci.*, **35**, 1717.

Alvarez-Fuster, C., N. Midoux, A. Laurent et J.C. Charpentier, 1981, Chemical kinetics of the reaction of CO₂ in pseudo-m-nth order conditions in polar and viscous organic solutions. *Chem. Engng. Sci.*, **36**, 1513.

Azzaz, M.S., 1984, Réacteurs gaz-liquide-solide à lit fixe: réactions catalytiques, hydrodynamique et transfert de matière. Thèse de Doctorat d'état. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

Bichari, M., 1990, Étude des paramètres de transfert de matière gaz-liquide dans un réacteur agité sous pression. Diplôme d'Etudes Approfondies, LSGC, ENSIC, INPL, Nancy, France.

Bichari, M., C. Roizard et N. Midoux, 1991, Détermination des coefficients de transfert de matière côté liquide et côté gaz dans une cuve agitée sous pression. Communication présentée au 3^{ème} Congrès de Génie des Procédés. Récents Progrès en Génie des Procédés. Éditeurs: G. Antonini et R. Ben Aïm. Techniques et Documentation, Lavoisier, Paris, France. 3, 159-164. 4-6 septembre, Compiègne, France.

Blauwhoff, P.M. et W.P.M. van Swaaij, 1980, Gas-liquid equilibria between H₂S CO₂ and aqueous amine solutions. *2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry*. EFCE Publication N°11, Part I, 78, Berlin.

Blauwhoff, P.M. et M. Bos, 1981, Dissociation constants of diethanolamine and diisopropanolamine in an aqueous 1.00 M potassium chloride solution. *J. Chem. Engng. Data*, 26, 7.

Blauwhoff, P.M., G.F. Versteeg et W.P.M. van Swaaij, 1983, A study of the reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions. *Chem. Engng. Sci.*, 38, 1411.

Blauwhoff, P.M., G.F. Versteeg et W.P.M. van Swaaij, 1984, A study of the reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions. *Chem. Engng. Sci.*, 39, 207.

Bolles, W.L. et J.R. Fair, 1979, Performance and design of packed distillation columns. *Int. Chem. Chem. Eng. Symp. Series*, N°56.

Bosch, H., 1989, Solvents and reactors for acid gas treating. Thèse de Ph.D., Université de Twente, Enschede, Hollande.

Bosch, H., G.F. Versteeg et W.P.M. van Swaaij, 1989a, Gas-liquid mass transfer with parallel reversible reactions. I Absorption of CO₂ into solutions of sterically hindered amines. *Chem. Engng. Sci.*, 44, 2723.

Bosch, H., G.F. Versteeg et W.P.M. van Swaaij, 1989b, Gas-liquid mass transfer with parallel reversible reactions. II Absorption of CO₂ into amine-promoted carbonate solutions. *Chem. Engng. Sci.*, 44, 2735.

Bosch, H., G.F. Versteeg et W.P.M. van Swaaij, 1989c, Gas-liquid mass transfer with parallel reversible reactions. III Absorption of CO₂ into solutions of blends of amines. *Chem. Engng. Sci.*, 44, 2745.

Bravo, J.L. et J.R. Fair, 1982, Generalized correlation for mass transfer in packed distillation columns. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 21, 162-170.

Brelvi, S.W. et J.P. O'Connel, 1972, Corresponding state correlations for liquid compressibility and partial molal volume of gases at infinite dilution in liquids. *AIChE Journal*, 18, 1239.

Bromley, L.A., 1972, Approximate individual ion values of b (or B) in extended Debye-Hückel theory for uni-univalent aqueous solutions at 298.15 K. *J. Chem. Thermodynamics*, **4**, 669.

Caplow, M., 1968, Kinetics of carbamate formation and breakdown. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6795.

Chakravarty, T, U.K. Phukan et R.H. Weiland, 1985, Reaction in acid gases with mixtures of amines. *Chem. Engng. Progress*, avril, 32.

Chan, H.M. et P.V. Danckwerts, 1981, Equilibrium of MEA and DEA with bicarbonate and carbamate. *Chem. Engng. Sci.*, **36**, 229.

Chang, M.-Y., B.M. Karandikar et B.I. Morsi, 1988, Mass transfer in agitated reactors at high pressures and temperatures: A review. *AIChE National Meeting*, New-Orleans, L.A.; Mars 6-10.

Chang, M.-Y., 1990, Mass transfer characteristics of gases in liquids and slurries at elevated pressures and temperatures in agitated reactors. Thèse de Ph.D., Université de Pittsburgh, Pennsylvanie, États-Unis.

Chaudhari, R.V. et P.A. Ramachandran, 1991, Mass transfer in trickle-bed reactors. Communication présentée au ICHMT seminar 20-24 mai, Dubrovnik, Yougoslavie.

Danckwerts, P.V. et M.M. Sharma, 1966, The absorption of carbon dioxide into solutions of alkalis and amines (with some notes on hydrogen sulphide and carbonyl sulphide). *The Chem. Eng.*, **10**, 244.

Danckwerts, P.V. et K.M. McNeil, 1967, The effect of catalysis on rates of absorption of CO₂ into aqueous amine-potash solutions. *Chem. Engng. Sci.*, **22**, 925.

Danckwerts, P.V., 1970, Gas-liquid reactions. McGraw-Hill, New-York.

Danckwerts, P.V., 1979, The reaction of CO₂ with ethanolamines. *Chem. Engng. Sci.*, **34**, 443.

Deimling, A., B.M. Karandikar, Y.T. Shah et N.L. Carr, 1984, Solubility and mass transfer of CO and H₂ in Fischer-Tropsch liquids and slurries. *The Chem. Engng. Journal*, **29**, 127-140.

Deshmukh, R.D. et A.E. Mather, 1985, A mathematical model for equilibrium solubility of hydrogen sulphide and carbon dioxide in aqueous alkanolamine solutions. *Chem. Engng. Sci.*, **36**, 355.

Edwards, T.J., J. Newman et J.M. Prausnitz, 1975, Thermodynamics of aqueous solutions containing volatile weak electrolytes. *AIChE Journal*, **21**, 248.

Edwards, T.J., G. Maurer, J. Newman et J.M. Prausnitz, 1978, Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes. *AIChE Journal*, **24**, 966.

Ellman, M.J., N. Midoux, A. Laurent et J.C. Charpentier, 1988, A new, improved pressure drop correlation for trickle-bed reactors. *Chem. Engng. Sci.*, **43**, 2201-2206.

Ellman, M.J., 1988, Caractéristiques des réacteurs triphasiques à lit fixe fonctionnant à co-courant vers le bas. Thèse de Doctorat INPL, Nancy, France.

Ellman, M.J., N. Midoux, G. Wild, A. Laurent et J.C. Charpentier, 1990, A new, improved liquid hold-up correlation for trickle-bed reactors. *Chem. Engng. Sci.*, **45**, 1677-1684.

Enright, J.T. et T.T. Chuang, 1978, Deuterium exchange between hydrogen and water in a trickle-bed reactor. *The Can. Journal of Chem. Engng.*, **56**, 246-250.

Fukushima, S. et K. Kusaka, 1977a, Interfacial area and boundary of hydrodynamic flow region in packed column with cocurrent downward flow. *J. Chem. Engng. Japan*, **10**, 461-467.

Fukushima, S. et K. Kusaka, 1977b, Liquid-phase volumetric and mass-transfer coefficient and boundary of hydrodynamic flow region in packed column with cocurrent downward flow. *Journal Chem. Engng. Japan*, **10**, 468-473.

Germain, A., G. L'Homme et A. Lefebvre, 1979, The trickle-flow and bubble-flow reactors in chemical processing. *Chemical Engineering of gas-liquid-solid catalyst reactions*. Chap.10, 265-333. Éditeur G. L'Homme, Cébédoc, Liège, Belgique.

Gianetto, A., V. Specchia et G. Baldi, 1973, Absorption in packed towers with concurrent downward high-velocity flows- II: Mass transfer. *AIChE Journal*, **19**, 916-922.

Hartley, D.E. et W. Murgatroyd, 1964, Criteria for the break-up of thin liquid layers flowing isothermally over solid surfaces. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **7**, 1003-1015.

Hayduk, W. et H. Laudie, 1974, Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions. *AIChE Journal*, **20**, 611.

Hayduk, W. et B.S. Minhas, 1982, Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids. *Can. Journal. Chem. Engng.*, **60**, 295. Citée par A. Laurent, N. Midoux et G. Wild (1988).

Henry, H.C. et J.B. Gilbert, 1973, Scale-up of pilot plant data for catalytic hydroprocessing. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **12**, 328-334.

Hikita, H., H. Ishikawa, K. Uku et T. Murakami, 1980, Diffusivities of mono-, di- and triethanolamines in aqueous solutions. *J. Chem. Engng. Data*, **25**, 324.

Hikita, H., H. Ishikawa, T. Murakami et T. Ishii, 1981, Densities, viscosities and amine diffusivities of aqueous MIPA, DIPA, DGA and EDA solutions. *J. Chem. Engng. Japan*, **14**, 411.

Hirose, T., M. Toda et Y. Sato, 1974, Liquid phase mass transfer in packed bed reactor with cocurrent gas-liquid downflow. *J. Chem. Engng. Japan*, **7**, 187-192.

Jensen, M.B., E. Jorgensen et C. Faurholt, 1954, Reactions between carbon dioxide and amino-alcohols. I Monoethanolamine and diethanolamine. *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1137.

Jones, R.P. et P.F. Greenfield, 1982, Effect of carbon dioxide on yeast growth and fermentation. *Enzyme Microb. Technol.*, **4**, 210.

Jorgensen, E., 1956, Reactions between carbon dioxide and amino-alcohols. III Diethanolamine. *Acta Chem. Scand.*, **10**, 747.

Karandikar, B.S., B.I. Morsi, Y.T. Shah et N.L. Carr, 1986, Effect of water on the solubility and mass transfer coefficients of CO and H₂ in a Fischer-Tropsch liquid. *The Chem. Engng. Journal*, **33**, 157-168.

Kennard, M.L. et A. Meisen, 1984, Solubility of carbon dioxide in aqueous diethanolamine solutions at elevated temperatures and pressures. *J. Chem. Engng. Data*, **29**, 309.

Kent, R.L. et B. Eisenberg, 1976, Better data for amine treating. *Hydroc. Proc.*, février, 87-90.

Krischer, O. et W. Kast, 1978, Trocknungstechnik, 3^{ème} édition, Springer-Verlag, Berlin.

Krichevsky, I.R. et J.S. Kasarnovsky, 1935, Thermodynamical calculations of solubilities of nitrogen and hydrogen in water at high pressures. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2168.

Laddha, S.S., J.M. Diaz et P.V. Danckwerts, 1981, The N₂O analogy: the solubilities of CO₂ and N₂O in aqueous solutions of organic compounds. *Chem. Engng. Sci.*, **36**, 228.

Lal, D., F.D. Otto et A.E. Mather, 1985, The solubility of H₂S and CO₂ in a diethanolamine solution at low partial pressures. *Can. Journal Chem. Engng.*, **63**, 681-685.

Larachi, F., A. Laurent, N. Midoux et G. Wild, 1991a, Experimental study of a trickle-bed reactor operating at high pressure: Two-phase pressure drop and liquid saturation. *Chem. Engng. Sci.*, **46**, 1233-1246.

Larachi, F., A. Laurent, N. Midoux et G. Wild, 1991b, Liquid saturation data in trickle beds operating under elevated pressure. *AIChE Journal*, **37**, 1109-1112.

Larachi, F., P-M., Movilliat, A. Laurent et N. Midoux, 1991c, Effet de la pression sur les paramètres de transfert de matière dans un réacteur catalytique à lit fixe arrosé. Communication présentée au 3^{ème} Congrès de Génie des Procédés. Récents Progrès en Génie des Procédés. Éditeurs: G. Antonini et R. Ben Aïm. Techniques et Documentation, Lavoisier, Paris, France. **3**, 141-146. 4-6 septembre, Compiègne, France.

Lara-Marquez, A., G. Wild et J.C. Charpentier, 1991, Détermination des paramètres de transfert de matière dans un réacteur à lit fixe à co-courant ascendant de gaz et de liquide. Communication présentée au 3^{ème} Congrès de Génie des Procédés. Récents Progrès en Génie des Procédés. Éditeurs: G. Antonini et R. Ben Aïm. Techniques et Documentation, Lavoisier, Paris, France. **3**, 135-140. 4-6 septembre, Compiègne, France.

Laurent, A., N. Midoux et G. Wild, 1988, Dimensionnement des réacteurs polyphasiques. Cours de DEA "Génie des Procédés", ENSIC.

Lawson, J.D. et A.W. Garst, 1976, Gas sweetening data: equilibrium of hydrogen sulphide and carbon dioxide in aqueous monoethanolamine and aqueous diethanolamine solutions. *J. Chem. Engng. Data*, **21**, 20.

Ledakowicz, S., H. Nettelhof et W.-D. Deckwer, 1984, Gas-liquid mass transfer data in a stirred autoclave reactor. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **23**, 510-512.

Lee, J.I., F.D. Otto et A.E. Mather, 1972, Solubility of carbon dioxide in aqueous diethanolamine solutions at high pressures. *J. Chem. Engng. Data*, **17**, 465.

Lee, J.I., F.D. Otto et A.E. Mather, 1974, The solubility of mixtures of carbone dioxide and hydrogen sulphide in aqueous diethanolamine solutions. *Can. Journal Chem. Engng.*, **52**, 125.

Lusis, M.A. et G.A. Ratcliff, 1968, *Can. Journal Chem. Engng.*, **46**, 385. Citée par A. Laurent, N. Midoux et G. Wild (1988).

Mahajani, V.V. et M.M. Sharma, 1979, Effective interfacial area and liquid side mass transfer coefficient in trickle bed reactors. *Chem. Engng. Sci.*, **34**, 1425-1428.

Mahajani, V.V. et P.V. Danckwerts, 1982, Carbamate-bicarbonate equilibrium for several amines at 100°C in 30% potash. *Chem. Engng. Sci.*, **38**, 321.

Maurer, G., 1980, On the solubility of volatile weak electrolytes in aqueous solutions. *Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications*. Éditeur S.A. Newman, ACS series 133, Washington, 133.

Midoux, N., M. Purwasasmita et J.C. Charpentier, 1983, Étude de l'hydrodynamique et du transfert de masse dans des trickle-beds à forte vitesse de gaz et de liquide. *Comptendu de fin d'études*, LSGC, NANCY.

Midoux, N., B.I. Morsi, M. Purwasasmita, A. Laurent et J.C. Charpentier, 1984, Interfacial area and liquid side mass transfer coefficient in trickle-bed reactors operating with organic liquids. *Chem. Engng. Sci.*, **39**, 781-794.

Minkevich, I.G. et M. Neubert, 1985, Influence of carbon dioxide solubility on the accuracy of measurements of carbon dioxide production by rate gas balance technique. *Acta Biotechnol.*, **5**, 137.

Morsi, B.I., 1979, Contribution à l'étude de l'hydrodynamique et du transfert de matière dans un réacteur gaz-liquide catalytique à lit fixe fonctionnant à co-courant vers le bas. Comparaison des résultats en milieux liquides aqueux et organiques. Thèse de Docteur Ingénieur. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

Morsi, B.I., N. Midoux, A. Laurent et J.C. Charpentier, 1981, Hydrodynamic and gas-liquid interfacial parameters of co-current two-phase downward flow in trickle-bed reactors. *7ème Int. Cong. Chem. Eng., Chem. Equipment, Design and Automation CHISA*, 31 Août-4 Septembre, Prague, Tchecoslovaquie, Communication E2-N°24.

Morsi, B.I., 1982, Hydrodynamique, aires interfaciales et coefficients transfert de matière gaz-liquide dans les réacteurs catalytiques à lit fixe arrosé: Les résultats obtenus en milieu liquide aqueux académique sont-ils encore représentatifs en milieu organique industriel. Thèse de Doctorat d'état. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

Morsi, B.I., A. Laurent, N. Midoux, G. Barthole-Delauney, A. Storck et J.-C. Charpentier, 1984, Hydrodynamics and gas-liquid-solid parameters of co-current downward two-phase flow in trickle-bed reactors. *Chem. Eng. Commun.*, **25**, 267-293.

Morsi, B.I., 1989, Mass transfer coefficients in trickle-bed reactor with high and low viscosity organic solutions. *The Chem. Engng. Journal*, **41**, 41-48.

Onda, K., H., Takeuchi et Y. Okumoto, 1968, *J. Chem. Engng. Japan*, **1**, 56-. Cité par J.L. Bravo et J.R. Fair (1982).

Oyevaar, M.H., 1989, Gas-liquid contacting at elevated pressures. Thèse de Ph.D., Université de Twente, Enschede, Hollande.

Oyevaar, M.H., R.W.J. Morssinkhoff et K.R. Westerterp, 1989a, Density, viscosity, solubility and diffusivity of CO₂ and N₂O in solutions of diethanolamine in aqueous ethylene glycol at 298K. *J. Chem. Engng. Data*, **34**, 77-82.

Oyevaar, M.H., H.J. Fontein et K.R. Westerterp, 1989b, Equilibria of CO₂ in solutions of diethanolamine in aqueous ethylene-glycol at 298K. *J. Chem. Engng. Data*, **34**, 405-408.

Oyevaar, M.H., T. de la Rie, C.L. van der Sluijs et K.R. Westerterp, 1989c, Interfacial areas and gas hold-ups in bubble columns and packed bubble columns at elevated pressures. *Chem. Eng. Process.*, **26**, 1-14.

Oyevaar, M.H. et K.R. Westerterp, 1989, Mass transfer phenomena and hydrodynamics in agitated gas-liquid reactors and bubble columns at elevated pressures: State of the art. *Chem.-Eng. Process.*, **25**, 85-98.

Oyevaar, M.H., R.W.J. Morssinkhoff et K.R. Westerterp, 1990, The kinetics of the reaction between CO₂ and diethanolamine in aqueous ethylene-glycol at 298 K: A viscous gas-liquid reaction system for the determination of interfacial areas in gas-liquid contactors. *Chem. Engng. Sci.*, **45**, 3283-3298.

Patil, V.K. et M.M. Sharma, 1983, Hydrodynamics and mass transfer characteristics of cocurrent downflow packed tube columns. *The Can. Journal Chem. Engng.*, **61**, 509-516.

Perry, R.H. et D.W. Green, 1984, Perry's chemical engineers' handbook. McGraw-Hill Chemical Engineers Series, 6^{ème} édition.

Phillips, K.L., 1973, Proposed explanation for apparent dependence of liquid phase mass transfer coefficients on pressure. *The Can. Journal Chem. Engng.*, **51**, 371-374.

Pinsent, B.R.W., L. Pearson et F.J.W. Roughton, 1956, The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions. *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1512.

Pohorecki, R. et W. Moniuk, 1988, Kinetics of reaction between carbon dioxide and hydroxyl ions in aqueous electrolyte solutions. *Chem. Engng. Sci.*, **43**, 1677.

Purwasasmita, M., 1985, Contribution à l'étude des réacteurs fonctionnant à co-courant vers le bas à fortes vitesses de gaz et de liquide. Thèse de Docteur Ingénieur. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

Reid, R.C., J.M. Prausnitz et B.E. Poling, 1987, The properties of gases and liquids. McGraw-Hill book Company.

Rizzuti, L., V. Augugliaro et G. Lo Cascio, 1981, The influence of the liquid viscosity on the effective interfacial area in packed columns. *Chem. Engng. Sci.*, **36**, 973-978.

Rizzuti, L. et A. Brucato, 1989, Liquid viscosity and flow rate effects on interfacial area in packed columns. *The Chem. Engng. Journal*, **41**, 49-52.

Saada, M.Y., 1972, Assessment of interfacial area in co-current two-phase flow in packed beds. *Chim. Ind. Génie Chim.*, **105**, 1415-1422.

Sada, E., H. Kumazawa et M.A. Butt, 1977, Solubilities of gases in aqueous solutions of amines. *J. Chem. Engng. Data*, **22**, 277.

Sada, E., H. Kumazawa et M.A. Butt, 1978, Solubility and diffusivity in aqueous solutions of amines. *J. Chem. Engng. Data*, **23**, 161.

Scheibel, E.G., 1954, *I&EC*, **46**, 2007-. Citée par A. Laurent, N. Midoux et G. Wild (1988).

Shilimkan, R.V. et J.B. Stepanek, 1978, Mass transfer in co-current gas-liquid flow: Gas-side mass transfer coefficients in upflow, interfacial areas and mass transfer coefficient in gas and liquid in downflow. *Chem. Engng. Sci.*, **33**, 1675-1680.

Sovová, H., 1976, A correlation of diffusivities in liquids. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **41**, 3715. Citée par A. Laurent, N. Midoux et G. Wild (1988).

Specchia, V., S. Sicardi et A. Gianetto, 1974, Absorption in packed towers with concurrent upward flow. *AIChE Journal*, **20**, 646-652.

Sridhar, T. et O.E. Potter, 1980, Interfacial areas in gas-liquid stirred vessels. *Chem. Engng. Sci.*, **35**, 683-695.

Sundaresan, A. et Y.B.G. Varma, 1990, Interfacial areas and mass transfer in gas-liquid cocurrent upflow and countercurrent flow in reciprocating plate column. *Can. Journal Chem. Engng.*, **68**, 952-958.

Teng, T.T. et A.E. Mather, 1989, Solubility of H₂S, CO₂ and their mixtures in an AMP solution. *Can. Journal Chem. Engng.*, **67**, 846.

Teramoto, M., S. Tai, K. Nishii et H. Teranishi, 1974, Effects of pressure on liquid-phase mass transfer coefficients. *The Chem. Engng. Journal*, **8**, 223-226.

Thomas, W.J. et I.A. Furzer, 1962, Diffusion measurements in liquids by the Gouy method. *Chem. Engng. Sci.*, **17**, 115.

Tseng, P.C., W.S. Ho et D.W. Savage, 1988, Carbon dioxide absorption into promoted carbonate solutions. *AIChE Journal*, **34**, 922.

Vafopoulos, I., K. Sztatecsny et F. Moser, 1975, Der Einfluss des Partial und Gesamtdruckes auf den Stoffaustausch. *Chem.-Ing. Techn.*, MS 266.

Versteeg, G.F., 1987, Mass transfer and chemical reaction kinetics in acid gas treating processes. Thèse de Ph.D., Université de Twente, Enschede, Hollande.

Versteeg, G.F., P.M.M. Blauwhoff et W.P.M. van Swaaij, 1987, The effect of diffusivity on gas-liquid mass transfer in stirred vessels. Experiments at atmospheric and elevated pressures. *Chem. Engng. Sci.*, **42**, 1103.

Versteeg, G.F. et W.P.M. van Swaaij, 1988a, Solubility and diffusivity of acid gases (CO₂, N₂O) in aqueous alkanolamine solutions. *J. Chem. Engng. Data*, **43**, 29.

Versteeg, G.F. et W.P.M. van Swaaij, 1988b, On the Kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions. I: Primary and secondary amines. *Chem. Engng. Sci.*, **43**, 573.

Versteeg, G.F. et W.P.M. van Swaaij, 1988c, Absorption of CO₂ and H₂S in aqueous alkanolamine solutions using a fixed-bed reactor with cocurrent downflow operation in the pulsing flow regime. *Chem. Eng. Process.*, **24**, 163-176.

Versteeg, G.F. et M.H. Oyevaar, 1989, The reaction between CO₂ and diethanolamine at 298 K. *Chem. Engng. Sci.*, **44**, 1264-1268.

Vidwans, A.D. et M.M. Sharma, 1967, Gas-side mass transfer coefficient in packed columns. *Chem. Engng. Sci.*, **22**, 673-684.

Vitagliano, V., R. Sartorio, E. Chiaravelle et O. Ortona, 1980, Diffusion and viscosity in waater-triethanolamine mixtures at 19° and 20 °C. *J. Chem. Engng. Data*, **25**, 121.

Walas, M.S., 1985, Phase equilibria in chemical engineering. Butterworth publishers, Stoneham, MA 02180.

Wammes, W.J.A., 1990, Hydrodynamics in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor at elevated pressures. Thèse de Ph.D., Université de Twente, Enschede, Hollande.

Wammes, W.J.A et K.R. Westerterp, 1991, Gas-liquid interfacial area in a co-current trickle-bed reactor at elevated pressures. A paraître.

Wild, G., F. Larachi et J.C. Charpentier, 1991, Heat and mass transfer in gas-liquid-solid fixed bed reactors. Communication présentée à l'*International Seminar in heat and mass transfer in porous media*. 20-24 Mai, Dubrovnik, Yougoslavie.

Wilke, C.R. et P. Chang, 1955, Correlations of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, **1**, 264-. Citée par A. Laurent, N. Midoux et G. Wild (1988).

Yaïci, W., 1985, Mise au point de nouveaux systèmes d'absorption gaz-liquide avec réaction chimique en milieux liquides aqueux et organique en vue de leur application à la détermination par méthode chimique de la conductance de transfert de matière en phase gazeuse dans un réacteur catalytique à lit fixe arrosé. Thèse de Docteur Ingénieur. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

Yaïci, W., A. Laurent, N. Midoux et J.-C. Charpentier, 1985, Détermination des coefficients de transfert de matière en phase gazeuse dans un réacteur catalytique à lit fixe arrosé en présence de phases liquides aqueuse ou organique. *Bull. Soc. Chim. France*, **6**, 1032-1037.

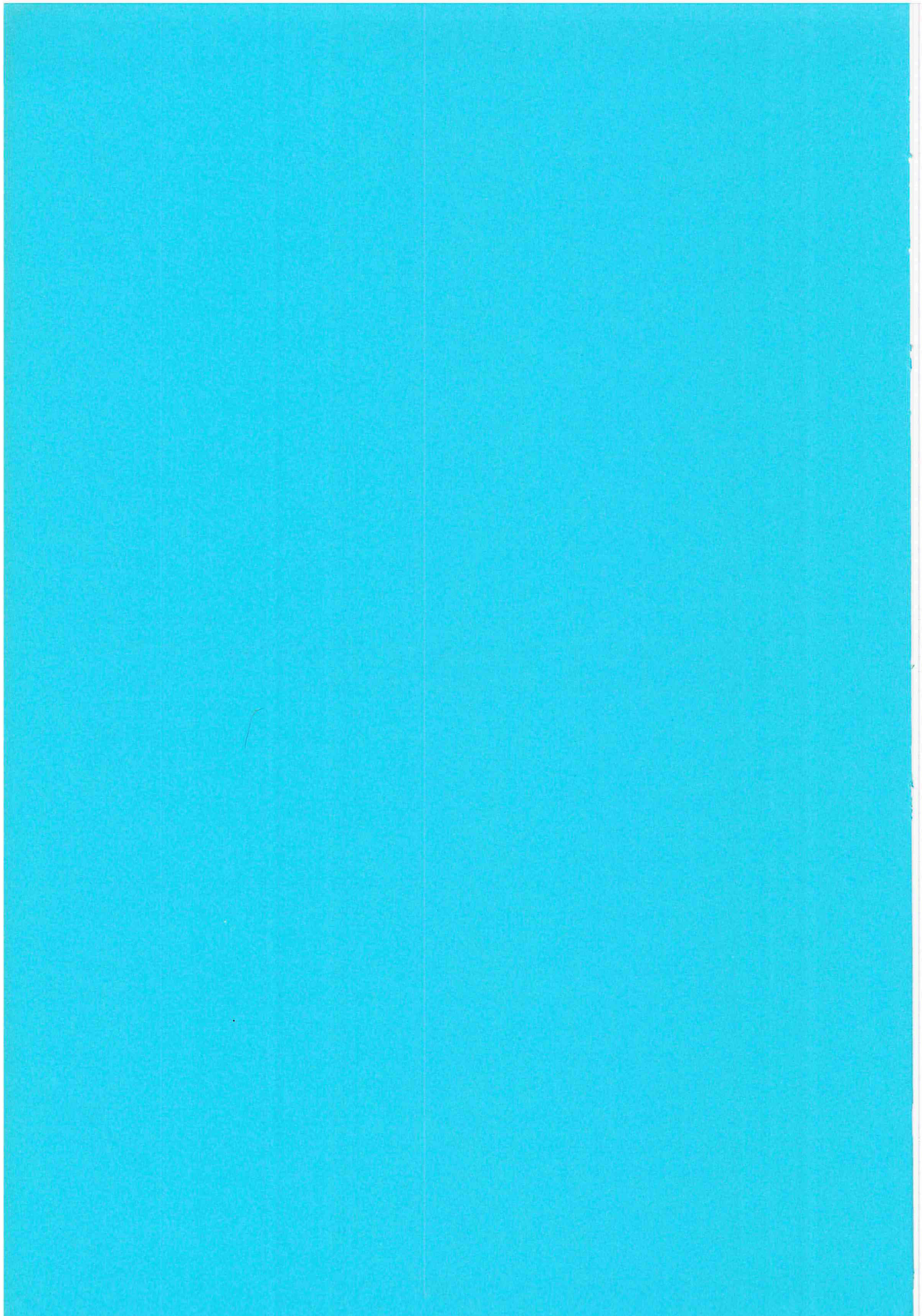
Yaïci, W., A. Laurent, N. Midoux et J.-C. Charpentier, 1988, Determination of gas-side mass transfer coefficients in trickle-bed reactors in the presence of an aqueous or an organic liquid phase. *Int. Chem. Engng.*, **28**, 299-305.

Yaws, C.L., D. Chen, H.C. Yang, L. Tan et D. Nico, 1989, Critical properties of chemical. *Hydroc. Proc.*, Juillet, 61-64.

Yoshida, F et S. Arakawa, 1968, Pressure dependence of liquid phase mass transfer coefficients. *AIChE Journal*, **14**, 962-963.

Zemaitis, J.F., D.M. Clark, M. Rafal et N.C. Scrivner, 1986, Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics. Theory and applications. DIPPR, AIChE, New-York 10017.

CONCLUSION GÉNÉRALE



Sur la base de plus de trois mille données expérimentales, nous avons présenté une étude systématique des aspects hydrodynamique (régimes d'écoulement, perte de pression biphasique, saturation liquide) et transfert de matière gaz-liquide (aire interfaciale gaz-liquide, coefficient volumétrique de transfert de matière côté liquide) sous pression (jusqu'à 8,1 MPa) des réacteurs à lit fixe arrosé à co-courant descendant (RCLFA) et à lit noyé à co-courant ascendant (RCLNA) de gaz et de liquide.

Les points les plus importants soulignés par cette étude concernent;

Les régimes hydrodynamiques dans les RCLFA.

L'évolution de la frontière entre les régimes ruisselant et pulsé en fonction des propriétés physico-chimiques des fluides a été évaluée à l'aide des récents travaux théoriques et empiriques sur la prévision des transitions de régime d'écoulement dans les RCLFA. Pour les systèmes académiques aqueux, les modèles mécanistique de Sundaresan et collaborateurs et microscopique de Ng et collaborateurs prévoyaient raisonnablement la transition ruisselant-pulsé à basse pression. Pour les systèmes visqueux, aqueux ou organique, seul le modèle de Sundaresan et collaborateurs prévoyait les transitions à pression quasi-atmosphérique. A pression plus élevée, l'accord entre expérience et modèle était médiocre pour les deux modèles.

Une modification du diagramme de Charpentier a été proposée pour prendre en compte l'effet de la pression sur la transition ruisselant-pulsé dans les RCLFA. Néanmoins, des études expérimentales de l'influence de la température sur cette transition, sont indispensables pour une généralisation de ce diagramme.

La perte de pression biphasique dans les RCLFA ou les RCLNA.

La pression affecte uniquement la masse volumique du gaz, alors que la contribution visqueuse des gaz dans la dissipation de l'énergie mécanique serait à notre avis tout-à-fait secondaire.

Pour les systèmes coalescents ou peu moussants, la racine carrée du rapport des débits de quantité de mouvement (critère modifié de Lockhart et Martinelli -EQ.III.3-) représente un critère d'extrapolation approprié de la perte de pression dans les RCLFA et RCLNA sous pression. Il est possible d'estimer des pertes de pression à pression élevée en effectuant seulement des essais à pression atmosphérique à débit de quantité de mouvement de gaz identique. Des simulateurs inertiels gazeux peuvent être utilisés à des pressions relativement basses pour estimer la perte de pression dans les réacteurs d'hydrogénation ou d'hydroraffinage à haute pression.

Deux nouvelles corrélations de la perte de pression biphasique en écoulement descendant (jusqu'à 8,1 MPa) et ascendant (jusqu'à 5,1 MPa), basées sur nos résultats expérimentaux et sur des résultats de la littérature, ont été développées dans le cas des systèmes coalescents et peu moussants en régimes de haute et basse interactions.

La saturation liquide totale dans les RCLFA ou les RCLNA,

Aucune évidence expérimentale ne soutient l'hypothèse du rôle joué par la viscosité du gaz sur la saturation liquide. La pression (et la masse molaire) n'affecte que la masse volumique du gaz. L'emploi de simulateurs inertiels à pression modérée peut conduire à l'estimation de la saturation liquide dans un réacteur d'hydrogénation sous pression.

A faible vitesse superficielle de gaz (< 1 à 2 cm.s^{-1}), la saturation liquide n'est pas influencée par la pression aussi bien pour un écoulement ascendant que pour un écoulement descendant.

Sa prédiction sous une haute pression à partir d'une mesure à pression atmosphérique est possible. La ségrégation de l'écoulement en régime ruisselant (RCLFA) et les faibles effets du distributeur, de la coalescence et de la rupture des bulles en régime à bulles (RCLNA) pourraient expliquer ces résultats.

Pour des vitesses de gaz supérieures et des liquides coalescents ou faiblement moussants, le modèle de la densité de flux de glissement permet d'estimer la saturation liquide à haute pression à partir d'expériences réalisées à pression atmosphérique.

En vue de prévoir la saturation liquide dans les réacteurs sous pression, le concepteur de RCLFA ou de RCLNA peut aussi utiliser les corrélations de Specchia et Baldi (1977), Midoux et coll. (1983) ou la nôtre dans le cas de l'écoulement à co-courant descendant. La corrélation d'Ellman et coll. (1990) peut être utilisée à condition que la saturation liquide soit aux alentours de 60 à 70%. Aux faibles vitesses de gaz, la corrélation de Yang (1989) peut être recommandée pour l'estimation de saturations liquides dans les RCLNA.

Le transfert de matière gaz-liquide dans les RCLFA,

Pour une vitesse superficielle de gaz inférieure à 1 à 2 cm.s^{-1} , a , $k_L a$ et k_L ne dépendent pas de la pression et peuvent être estimés à partir de mesures effectuées à pression atmosphérique. Au-delà d'une vitesse superficielle de gaz de 2 cm.s^{-1} , a et $k_L a$ sont améliorés avec l'élévation de la pression, sans cependant, pouvoir préjuger encore de l'influence de la pression sur k_L . En vue de calculer l'aire interfaciale gaz-liquide dans les RCLFA sous pression, nous recommandons la corrélation énergétique de Midoux et coll. (1984), EQ.V.63 dans le cas où le concepteur dispose d'une corrélation fiable de la perte de pression. Dans le cas contraire, l'estimation de l'aire interfaciale peut se faire par la corrélation adimensionnelle EQ.V.67.

Des mesures plus fournies sur les coefficients volumétriques de transfert de matière côté liquide sont encore nécessaires pour l'établissement de corrélations de $k_L a$ plus fiables.

ENFIN, IL FAUT ETRE CONSCIENT QUE TOUTES LES DONNEES PRESENTEES ICI ONT ETE OBTENUES SUR UNE COLONNE-PILOTE DE PETITE ECHELLE, AUSSI DES EXPERIENCES SUR DES REACTEURS PLUS VOLUMINEUX SONT A NOTRE SENS NECESSAIRES POUR LA GENERALISATION DE NOS OBSERVATIONS.

PERSPECTIVES

1° Nous avons pu montrer l'existence de deux situations limites où la pression n'influe ni la saturation liquide (mode RCLFA ou RCLFA), ni l'aire interfaciale gaz-liquide et le coefficient volumétrique de transfert de matière côté liquide (mode RCLFA) (voir ci-dessus les conclusions en *italique*). En écoulement vers le bas, la première limite correspondait à un écoulement gaz-liquide du type stratifié et ségrégué. En écoulement vers le haut, la seconde correspondait à un régime à bulles avec un phénomène de coalescence-rupture de bulles très peu probable. Ces deux situations duraient tant que l'inertie du gaz restait faible (u_G de l'ordre du cm/s) et étaient extrapolables à partir d'essais atmosphériques. Sans être spéculatives, les assertions suivantes mériteraient à notre avis d'être vérifiées expérimentalement:

Quand l'inertie du gaz est faible:

- a) la conductivité thermique radiale effective et le coefficient de transfert de chaleur à la paroi,
 - b) le coefficient de transfert de matière liquide-solide,
 - c) l'efficacité de mouillage du catalyseur en mode RCLFA,
 - d) le coefficient volumétrique de transfert de matière côté liquide en mode RCLNA,
 - d) l'aire interfaciale gaz-liquide en mode RCLNA,
- sont indépendants de la pression et peuvent être extrapolés via une mesure à pression atmosphérique à même vitesse de gaz.***

2° A l'heure actuelle, on ignore tout de la dépendance de la résistance en phase gazeuse vis-à-vis du niveau de pression dans les lits fixes à co-courant ascendant et descendant de gaz et de liquide. Or la connaissance de cette dépendance est capitale pour l'appréciation des limites de la méthode chimique lors de la détermination des paramètres de transfert de matière gaz-liquide. Au chapitre V, nous avons pu constater qu'une dépendance du type $k_G \sqrt{P} = \text{Constante}$, imputait, déjà à 3 MPa, un écart de 15% (sous-estimation) sur a par rapport à l'hypothèse de l'absence d'un transfert limitant en phase gazeuse. Si on veut effectuer des mesures au-delà de 3MPa, par exemple à 5 ou 10 MPa, il est évident que la précision des paramètres mesurés sera insuffisante. Il en serait de même si k_G dépendait de la pression élevée à un exposant supérieur à 1/2. Afin de clarifier ce point, une recherche poussée dans cette direction est indispensable.

3° Aux chapitres III et IV, nous avons proposé pour les régimes hydrodynamiques dominés par l'inertie (du gaz), deux méthodes d'extrapolation pour l'estimation de la perte de pression biphasique et de la saturation liquide en mode RCLFA ou RCLNA sous pression à partir d'essais en simulation expérimentale réalisés uniquement à pression atmosphérique avec différents gaz (hélium, azote). Il serait intéressant de trouver de nouvelles méthodes de simulation (expérimentale) pour des paramètres tels que: aire interfaciale gaz-liquide,

coefficients de transfert de matière côté gaz, côté liquide ou côté solide, coefficients de transfert de chaleur à la paroi, ... aussi bien en mode RCLFA qu'en mode RCLNA.

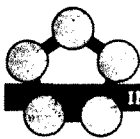
Les systèmes moussants et leur comportement hydrodynamique erratique font encore bande à part et leur étude demeure frustrante. On devrait à notre avis se pencher sérieusement sur leur étude systématique tout en recherchant des méthodes de caractérisation du comportement inhibiteur de coalescence.

4° Le lecteur a pu constater au chapitre II sur les régimes d'écoulement, que nous avons seulement présenté des données afférant à la transition ruisselant-pulsé en écoulement à co-courant vers le bas sans rien dire sur les régimes d'écoulement dans les RCLNA sous pression. Il serait intéressant à notre avis, vu l'intérêt croissant porté aux RCLNA, de procéder à une étude expérimentale du déplacement de la transition bulles-pulsé en fonction de la pression. L'adaptation de nouvelles métrologies (éprouvées et maîtrisées dans le laboratoire) comme la technique électrochimique des microélectrodes implantées sur les particules, est à notre avis très prometteuse.

5° On ne saurait terminer avec ces perspectives sans signaler le rôle de la température et son effet sur l'hydrodynamique et le transfert de matière gaz-liquide dans les RCLNA et les RCLFA. L'accroissement de la température fait croître la volatilisation de la charge liquide et l'expansion de la phase vapeur. Globalement, selon l'enthalpie de vaporisation du liquide et son temps de séjour moyen, la masse volumique pourrait croître ou décroître.

Il est clair que l'étude systématique de la température n'est pas aussi simple que celui de la pression, puisque toutes les propriétés physiques des fluides changent simultanément.

Les pétroliers ont coutume de simuler les écoulements hydrogène-coupes pétrolières notamment à haute température, par un système gaz-liquide de propriétés physiques équivalentes dans les conditions ambiantes. Du moins concernant l'effet de la pression sur l'hydrodynamique, ce travail a démontré qu'une telle approche était justifiée. Il s'agit maintenant de refaire quelques simulations expérimentales pour confirmer si tel serait le cas vis-à-vis de la température. A titre d'exemple, il est préconisé de mesurer les paramètres hydrodynamiques ou de transfert de matière à pression et température ambiante d'une part et à haute température et/ou haute pression d'autre part en maintenant comme invariant soit la masse volumique de la vapeur soit son débit de quantité de mouvement, toutes choses égales par ailleurs.



**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur MIDOUX, Professeur, ENSIC/INPL,

Monsieur ROUSTAN, Professeur, INSA Toulouse,

Monsieur VAN DIERENDONCK, Professeur, DSM Research GELEEN-Pays-Bas

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur LARACHI Faïçal

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Les réacteurs triphasiques à lit fixe à écoulement à co-courant vers le bas et vers le haut de gaz et de liquide. Etude de l'influence de la pression sur l'hydrodynamique et le transfert de matière gaz-liquide"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : "GENIE des PROCÉDES"

Fait à Vandoeuvre le, 4 Novembre 1991

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. GANTOIS





INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

[M] 1991 LARACHI, F. 2

Thèse

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

OPTION

GENIE DES PROCÉDES

par

FAÏÇAL LARACHI



INGENIEUR DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE (ALGER)

INTITULEE

**LES RÉACTEURS TRIPHASIQUES A LIT FIXE A ÉCOULEMENT A CO-
COURANT VERS LE BAS ET VERS LE HAUT DE GAZ ET DE LIQUIDE.
ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA PRESSION SUR L'HYDRODYNAMIQUE
ET LE TRANSFERT DE MATIÈRE GAZ-LIQUIDE**

ANNEXES

Soutenu Publiquement le 28 Novembre 1991
Devant la Commission d'Examen

JURY

PRESIDENT: MONSIEUR A. LAURENT
(Directeur de Thèse)

RAPPORTEURS: MONSIEUR N. MIDOUX
MONSIEUR M. ROUSTAN
MONSIEUR L.L. VAN DIERENDONCK

EXAMINATEURS: MONSIEUR D. TONDEUR
MONSIEUR J.P. EUZEN

SOMMAIRE GÉNÉRAL

VOLUME I

AVANT-PROPOS

RESUME

i

ABSTRACT

v

INTRODUCTION GENERALE

1

CHAPITRE PREMIER:

6

ÉTUDE DE LA PERTE DE PRESSION MONOPHASIQUE LORS D'UN
ÉCOULEMENT DE FLUIDE SOUS PRESSION DANS UN MILIEU POREUX.

CHAPITRE SECOND:

36

LES REGIMES D'ÉCOULEMENT DANS LES REACTEURS CATALYTIQUES A
LIT FIXE ARROSE SOUS PRESSION. EFFET DE LA PRESSION SUR LA TRANSITION
RUISSELANT-PULSE.

CHAPITRE TROISIEME:

88

ÉTUDE DE LA PERTE DE PRESSION BIPHASIQUE DANS LES REACTEURS A
LIT FIXE SOUS PRESSION EN ÉCOULEMENT A CO-COURANT DESCENDANT ET
ASCENDANT DE GAZ ET DE LIQUIDE.

CHAPITRE QUATRIEME:

145

ÉTUDE DE LA SATURATION LIQUIDE TOTALE DANS LES REACTEURS A LIT
FIXE SOUS PRESSION EN ÉCOULEMENT A CO-COURANT DESCENDANT ET
ASCENDANT DE GAZ ET DE LIQUIDE.

CHAPITRE CINQUIEME:

205

ÉTUDE DU TRANFERT DE MATIERE GAZ-LIQUIDE SOUS PRESSION DANS
LES REACTEURS A LIT FIXE A CO-COURANT DESCENDANT DE GAZ ET DE

LIQUIDE. AIRE INTERFACIALE GAZ-LIQUIDE ET COEFFICIENT VOLUMETRIQUE DE
TRANSFERT DE MATIERE COTE LIQUIDE.

CONCLUSION GENERALE 268

PERSPECTIVES 272

VOLUME II

ANNEXES 275

ANNEXE II.1

ANNEXE III.1

ANNEXE III.2

ANNEXE III.3

ANNEXE III.4

ANNEXE III.5

ANNEXE III.6

ANNEXE III.7

ANNEXE IV.1

ANNEXE IV.2

ANNEXE IV.3

ANNEXE V.1

ANNEXE V.2

ANNEXE V.3

ANNEXE V.4

ANNEXE V.5

ANNEXE V.6

ANNEXE V.7

ANNEXE V.8

ANNEXE II.1

Diagnostic de l'écoulement sous pression dans un réacteur à lit fixe à écoulement en co-courant descendant de gaz et de liquide. Les différents formes de réponses fournies par les sondes conductimétriques lors d'essais de traçage salins dans la phase liquide. Mise en évidence des régimes d'écoulement. Système eau/azote.

of the study. The authors would like to thank the participants for their contribution to the study.

Correspondence: Dr S. M. H. Jansen, Department of Psychology, University of Groningen, 3000 SB Groningen, The Netherlands. E-mail: s.m.h.jansen@psychology.rug.nl

© 2006 The Authors. Journal compilation © 2006 Association for Child and Adolescent Mental Health.

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Published by Blackwell Publishing, 9600 Garsington Road, Oxford OX4 2DQ, UK and 350 Main Street, Malden, MA 02148, USA

Figure II.19 Différentes formes de réponses fournies par les sondes conductimétriques lors d'essais de traçage dans la phase liquide à 0,2 MPa. Mise en évidence des régime d'écoulement. Système eau/azote.

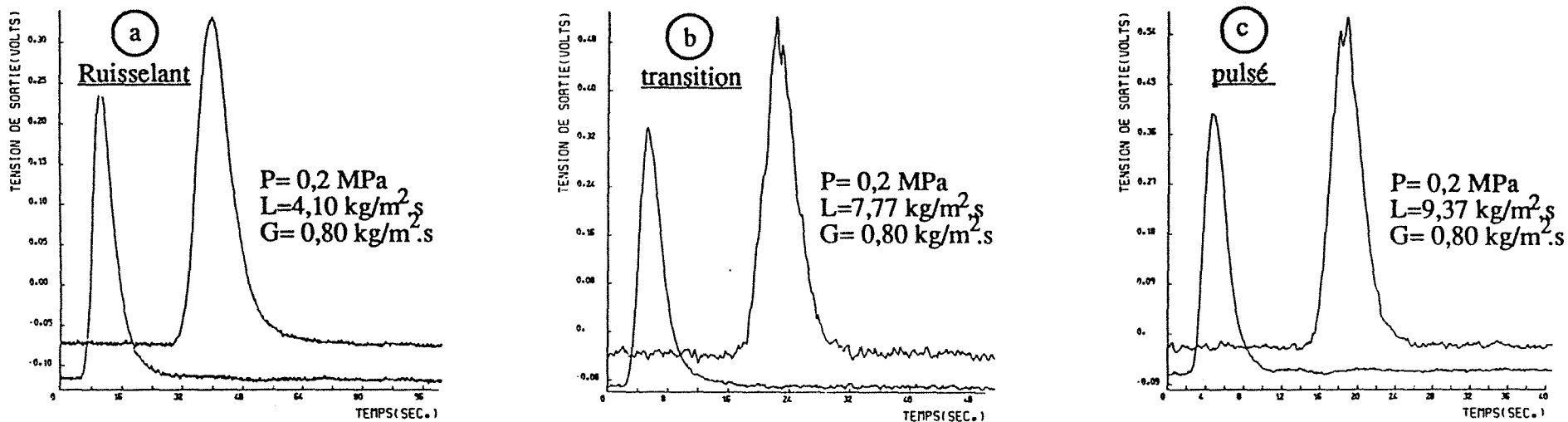


Figure II.20 Différentes formes de réponses fournies par les sondes conductimétriques lors d'essais de traçage dans la phase liquide à 1,1 MPa. Mise en évidence des régime d'écoulement. Système eau/azote.

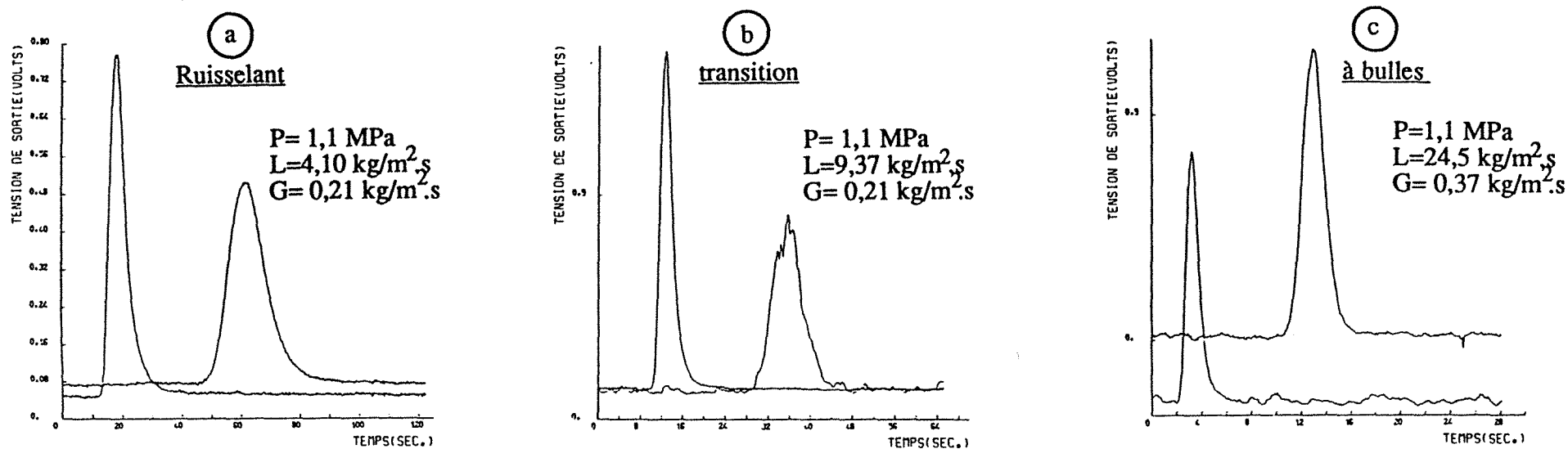


Figure II.21 Différentes formes de réponses fournies par les sondes conductimétriques lors d'essais de traçage dans la phase liquide à 2,1 MPa. Mise en évidence des régime d'écoulement. Système eau/azote.

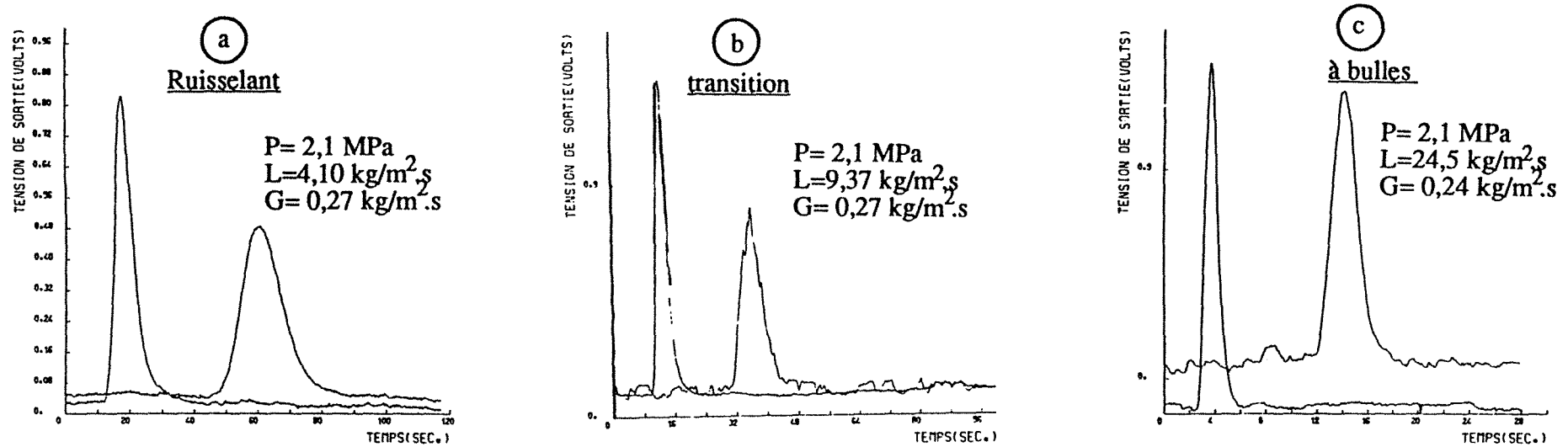
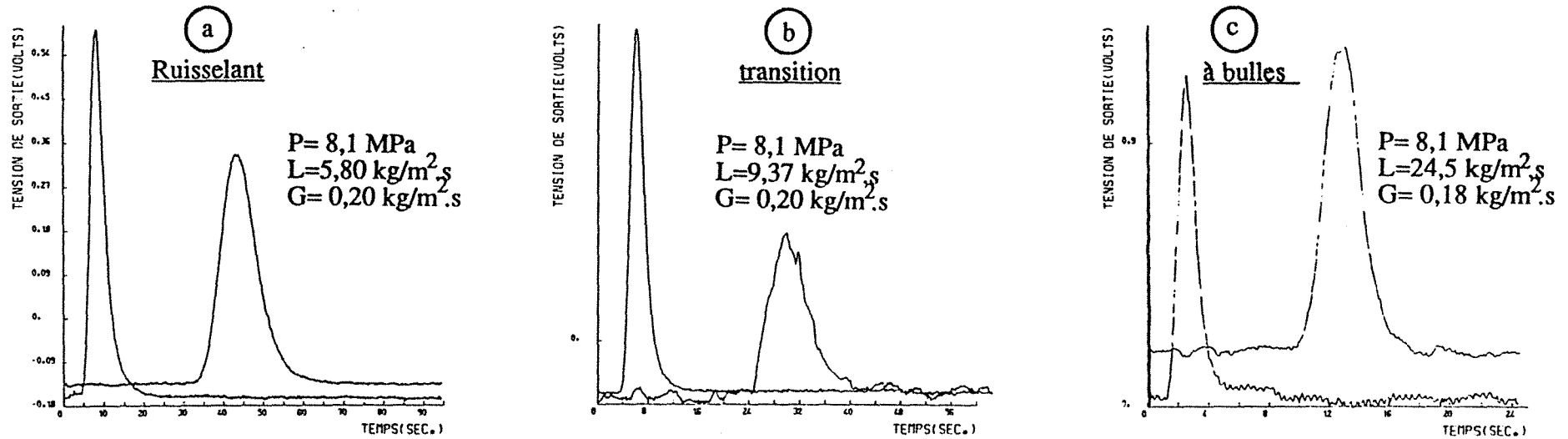


Figure II.22 Différentes formes de réponses fournies par les sondes conductimétriques lors d'essais de traçage dans la phase liquide à 8,1 MPa. Mise en évidence des régime d'écoulement. Système eau/azote.



ANNEXE III.1

Evolution typique de la perte de pression biphasique en fonction des débits massiques superficiels de gaz et de liquide à pression constante et différents comportements hydrodynamiques des systèmes gaz-liquide utilisés. Cas des écoulements à co-courant vers le bas et vers le haut.

the 1990s, the number of people in the world who are under 15 years of age has increased from 1.1 billion to 1.3 billion. The number of people aged 65 and over has increased from 200 million to 300 million. The number of people aged 75 and over has increased from 50 million to 80 million. The number of people aged 85 and over has increased from 10 million to 20 million.

The number of people aged 65 and over is expected to increase to 400 million by the year 2020. The number of people aged 75 and over is expected to increase to 120 million by the year 2020. The number of people aged 85 and over is expected to increase to 40 million by the year 2020.

The number of people aged 65 and over is expected to increase to 500 million by the year 2050. The number of people aged 75 and over is expected to increase to 200 million by the year 2050. The number of people aged 85 and over is expected to increase to 80 million by the year 2050.

The number of people aged 65 and over is expected to increase to 600 million by the year 2100. The number of people aged 75 and over is expected to increase to 300 million by the year 2100. The number of people aged 85 and over is expected to increase to 120 million by the year 2100.

The number of people aged 65 and over is expected to increase to 700 million by the year 2150. The number of people aged 75 and over is expected to increase to 400 million by the year 2150. The number of people aged 85 and over is expected to increase to 160 million by the year 2150.

The number of people aged 65 and over is expected to increase to 800 million by the year 2200. The number of people aged 75 and over is expected to increase to 500 million by the year 2200. The number of people aged 85 and over is expected to increase to 200 million by the year 2200.

The number of people aged 65 and over is expected to increase to 900 million by the year 2250. The number of people aged 75 and over is expected to increase to 600 million by the year 2250. The number of people aged 85 and over is expected to increase to 240 million by the year 2250.

The number of people aged 65 and over is expected to increase to 1 billion by the year 2300. The number of people aged 75 and over is expected to increase to 700 million by the year 2300. The number of people aged 85 and over is expected to increase to 280 million by the year 2300.

The number of people aged 65 and over is expected to increase to 1.1 billion by the year 2350. The number of people aged 75 and over is expected to increase to 800 million by the year 2350. The number of people aged 85 and over is expected to increase to 320 million by the year 2350.

The number of people aged 65 and over is expected to increase to 1.2 billion by the year 2400. The number of people aged 75 and over is expected to increase to 900 million by the year 2400. The number of people aged 85 and over is expected to increase to 360 million by the year 2400.

The number of people aged 65 and over is expected to increase to 1.3 billion by the year 2450. The number of people aged 75 and over is expected to increase to 1 billion by the year 2450. The number of people aged 85 and over is expected to increase to 400 million by the year 2450.

The number of people aged 65 and over is expected to increase to 1.4 billion by the year 2500. The number of people aged 75 and over is expected to increase to 1.1 billion by the year 2500. The number of people aged 85 and over is expected to increase to 440 million by the year 2500.

The number of people aged 65 and over is expected to increase to 1.5 billion by the year 2550. The number of people aged 75 and over is expected to increase to 1.2 billion by the year 2550. The number of people aged 85 and over is expected to increase to 480 million by the year 2550.

Figure III.4A

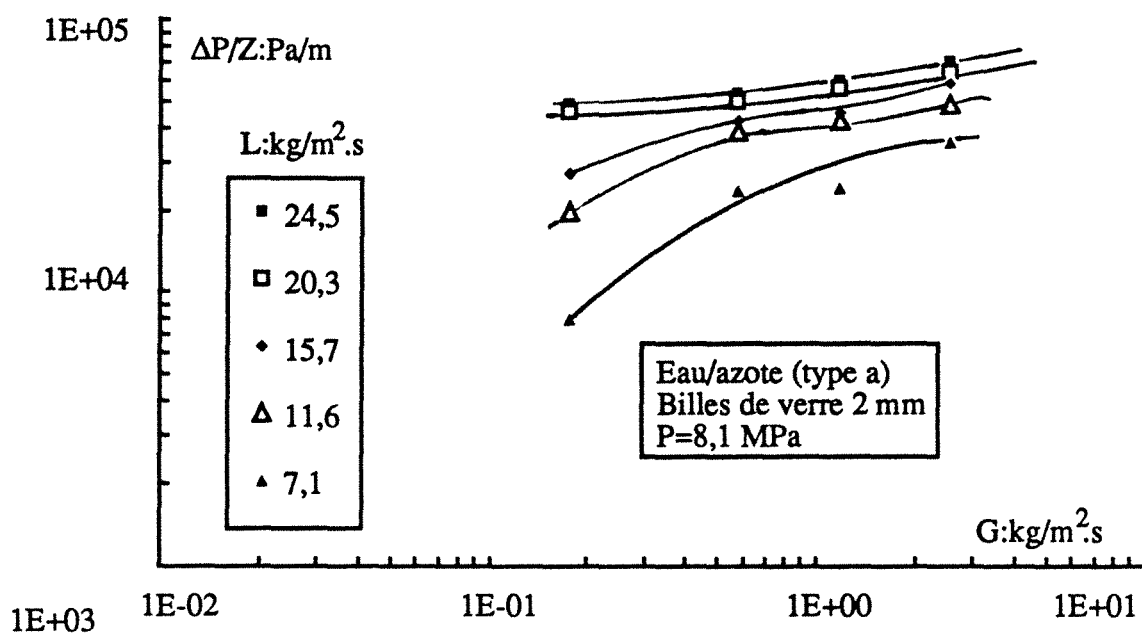


Figure III.4B

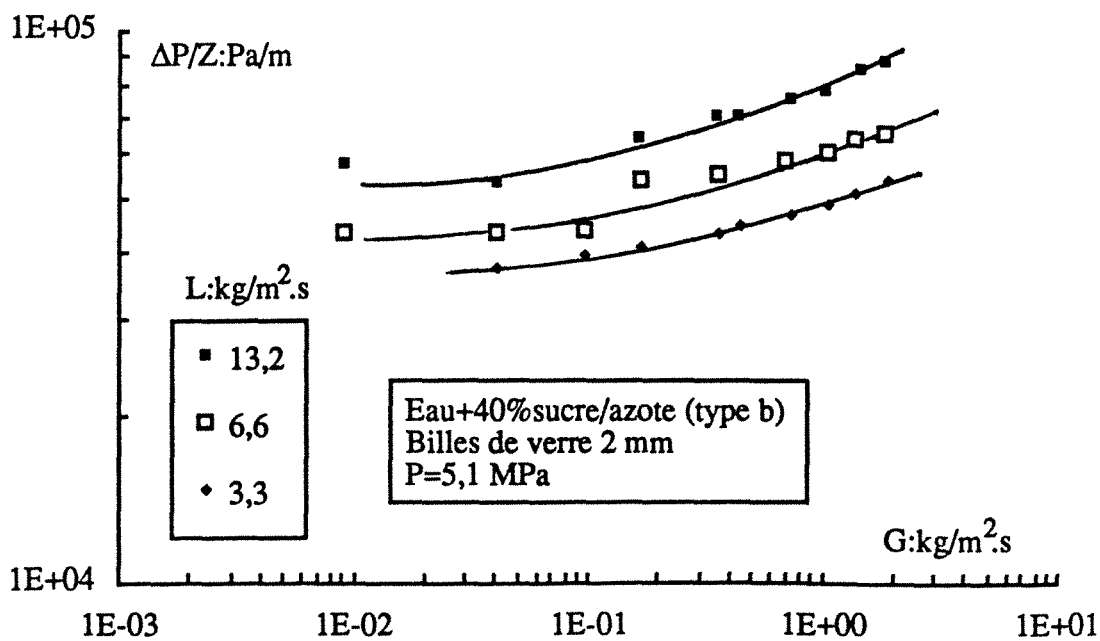


Figure III.4C

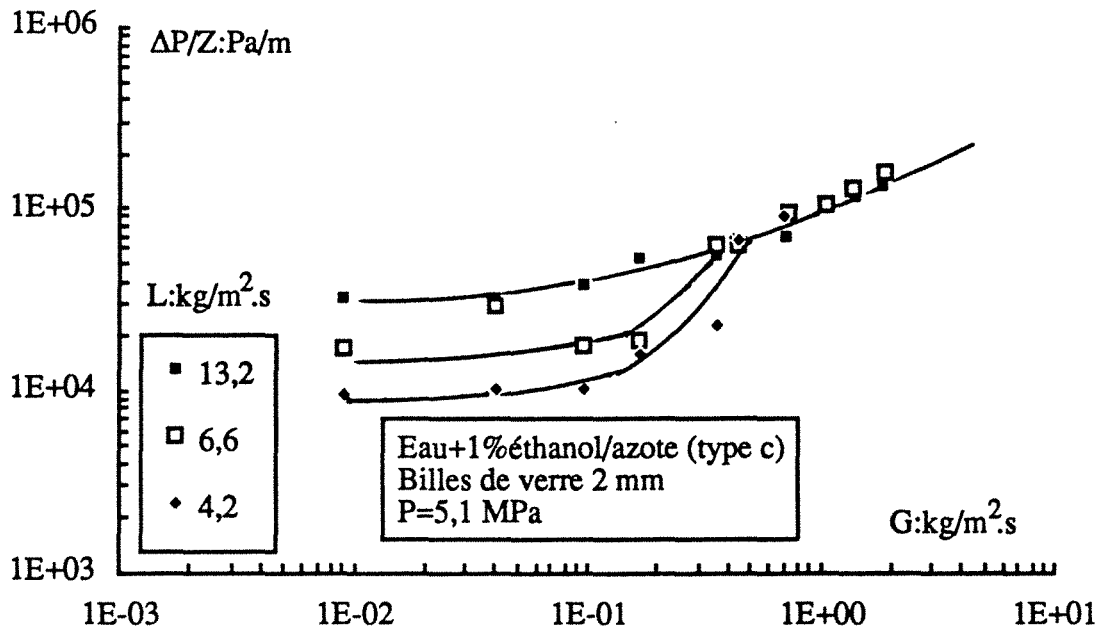


Figure III.4D

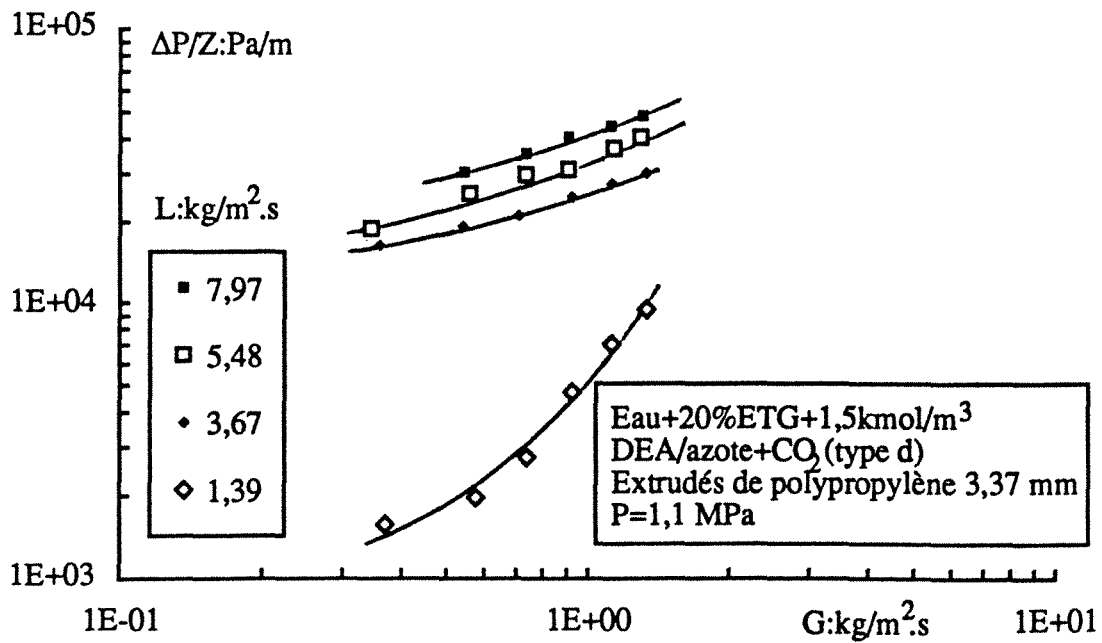


Figure III.4E

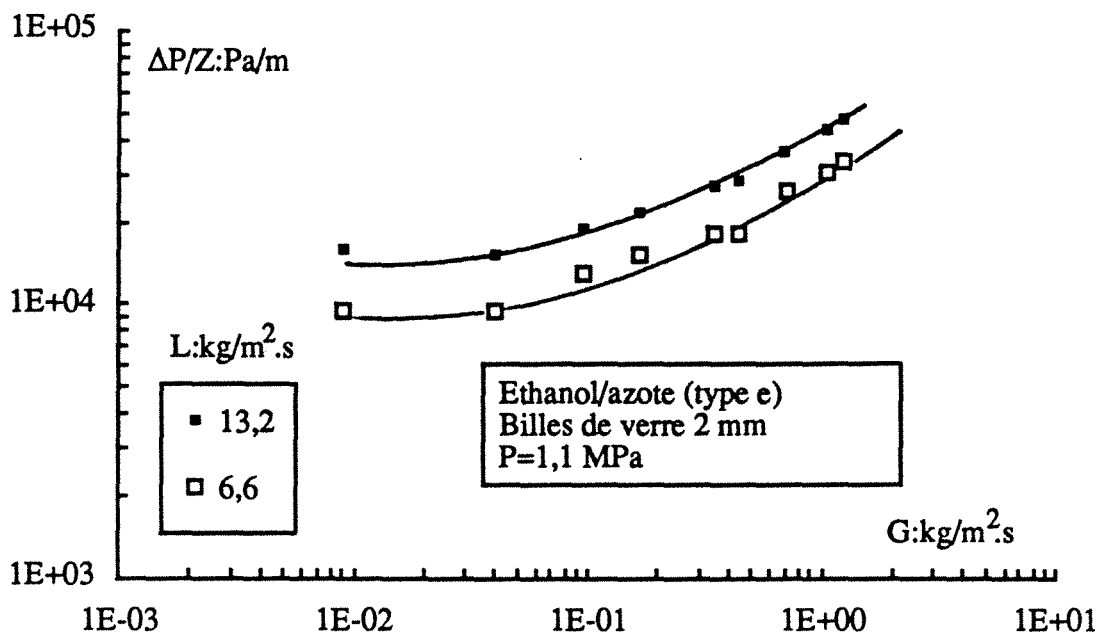


Figure III.4F

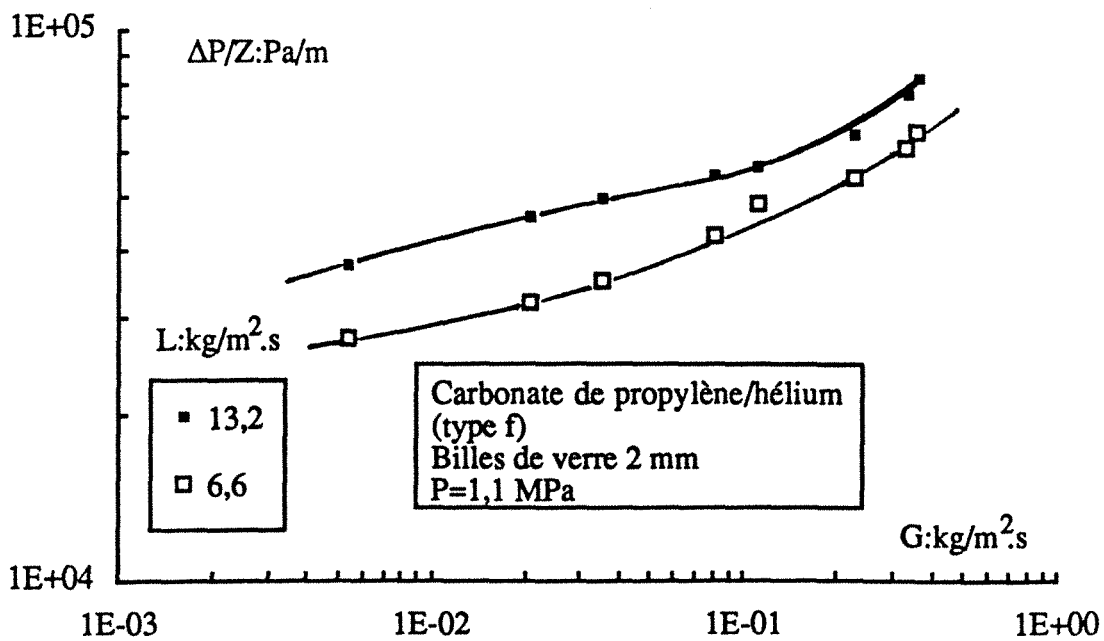


Figure III.4G

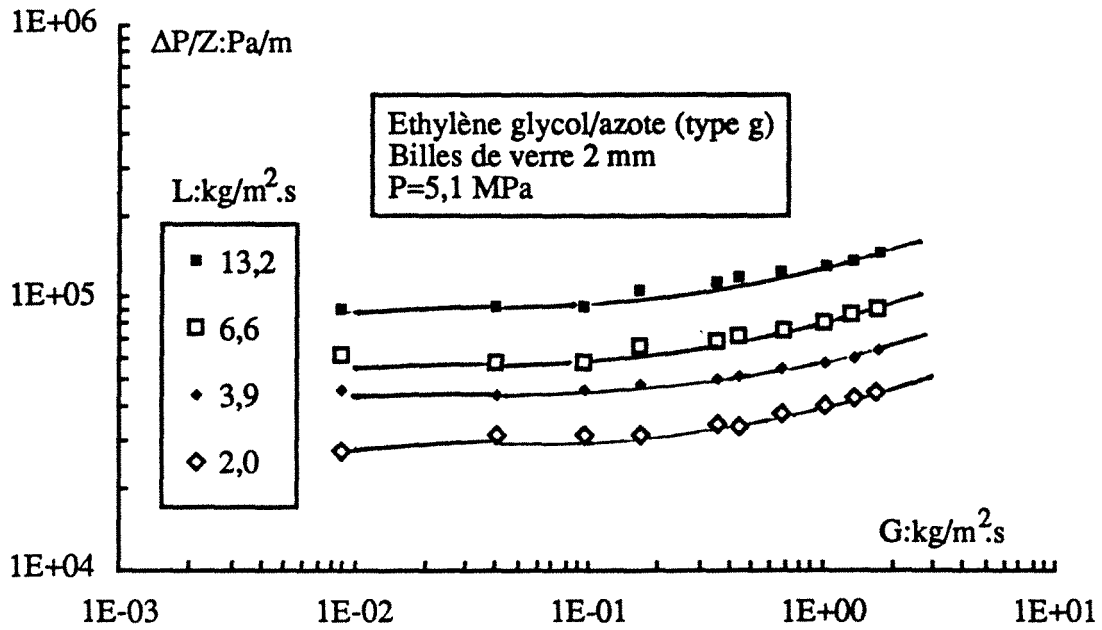
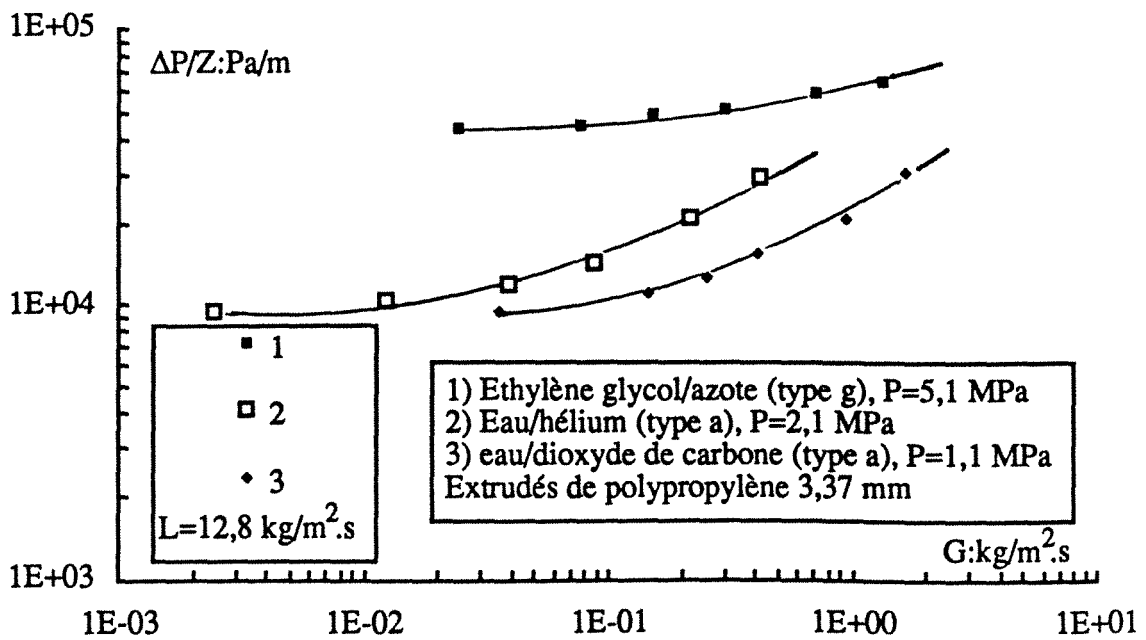


Figure III.5



ANNEXE III.2

Influence de la masse volumique du gaz *via* la pression opératoire ou la masse molaire sur la perte de pression biphasique. Evolution typique dans l'échelle des débits massiques ou des vitesses superficielles de gaz, à débit massique superficiel de liquide constant et différents comportements hydrodynamiques des systèmes gaz-liquide utilisés. Cas des écoulements à co-courant vers le bas et vers le haut.

the 1990s, the number of people in the UK who are aged 65 and over has increased from 10.5 million to 13.5 million (19.5% of the population).

There is a growing awareness of the need to address the health care needs of the elderly population. The Department of Health (1998) has set out a strategy for the care of the elderly, which includes a commitment to improve the health of the elderly population and to ensure that they have access to the services they need to live well in old age.

The strategy for the care of the elderly is based on the following principles: (1) to improve the health of the elderly population; (2) to ensure that the elderly population has access to the services they need to live well in old age; (3) to ensure that the elderly population is protected from abuse; and (4) to ensure that the elderly population is consulted on decisions that affect their lives.

The strategy for the care of the elderly is a key part of the Department of Health's overall strategy for the NHS. It is a strategy that is based on the principles of equity, efficiency, and effectiveness. It is a strategy that is designed to improve the health of the elderly population and to ensure that they have access to the services they need to live well in old age.

The strategy for the care of the elderly is a strategy that is based on the principles of equity, efficiency, and effectiveness. It is a strategy that is designed to improve the health of the elderly population and to ensure that they have access to the services they need to live well in old age. It is a strategy that is based on the principles of equity, efficiency, and effectiveness.

The strategy for the care of the elderly is a strategy that is based on the principles of equity, efficiency, and effectiveness. It is a strategy that is designed to improve the health of the elderly population and to ensure that they have access to the services they need to live well in old age. It is a strategy that is based on the principles of equity, efficiency, and effectiveness.

The strategy for the care of the elderly is a strategy that is based on the principles of equity, efficiency, and effectiveness. It is a strategy that is designed to improve the health of the elderly population and to ensure that they have access to the services they need to live well in old age. It is a strategy that is based on the principles of equity, efficiency, and effectiveness.

The strategy for the care of the elderly is a strategy that is based on the principles of equity, efficiency, and effectiveness. It is a strategy that is designed to improve the health of the elderly population and to ensure that they have access to the services they need to live well in old age. It is a strategy that is based on the principles of equity, efficiency, and effectiveness.

The strategy for the care of the elderly is a strategy that is based on the principles of equity, efficiency, and effectiveness. It is a strategy that is designed to improve the health of the elderly population and to ensure that they have access to the services they need to live well in old age. It is a strategy that is based on the principles of equity, efficiency, and effectiveness.

The strategy for the care of the elderly is a strategy that is based on the principles of equity, efficiency, and effectiveness. It is a strategy that is designed to improve the health of the elderly population and to ensure that they have access to the services they need to live well in old age. It is a strategy that is based on the principles of equity, efficiency, and effectiveness.

The strategy for the care of the elderly is a strategy that is based on the principles of equity, efficiency, and effectiveness. It is a strategy that is designed to improve the health of the elderly population and to ensure that they have access to the services they need to live well in old age. It is a strategy that is based on the principles of equity, efficiency, and effectiveness.

Figure III.6A

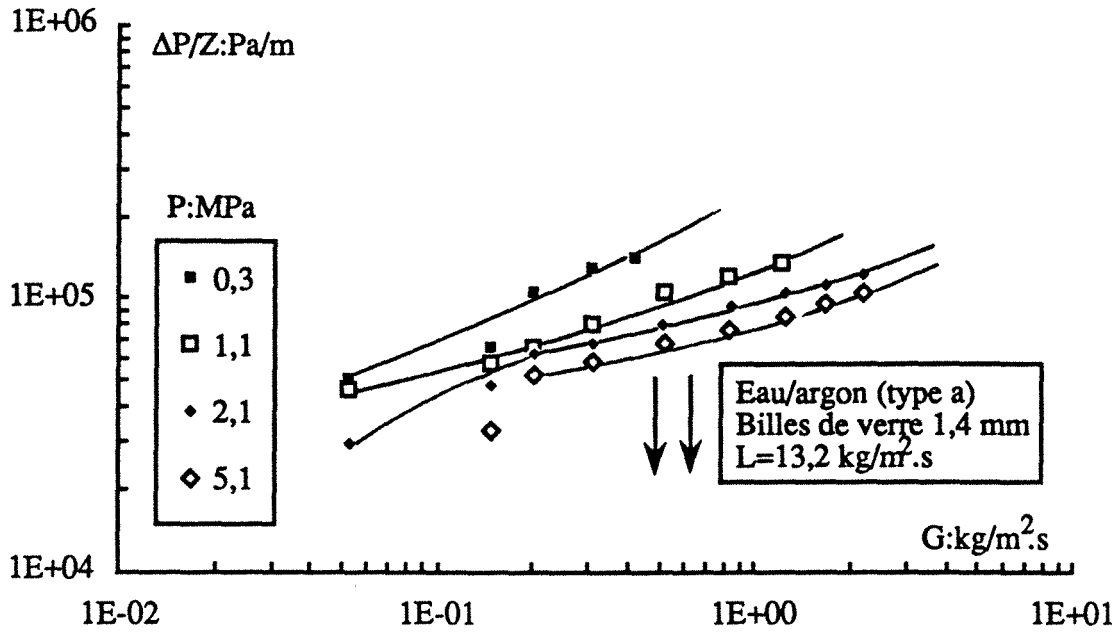


Figure III.6B

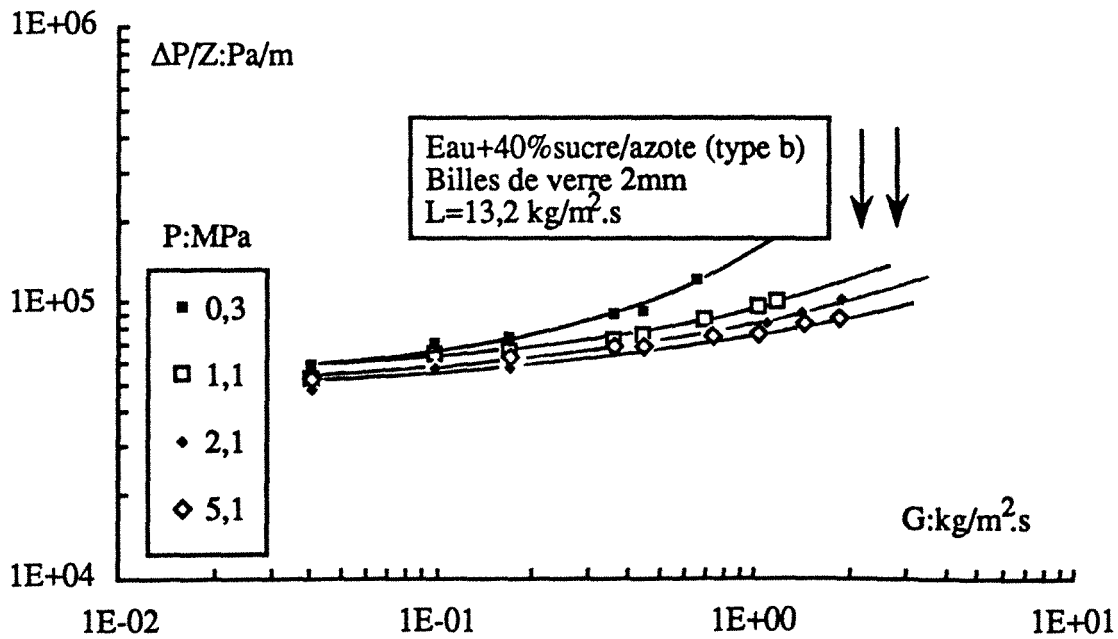


Figure III.6C

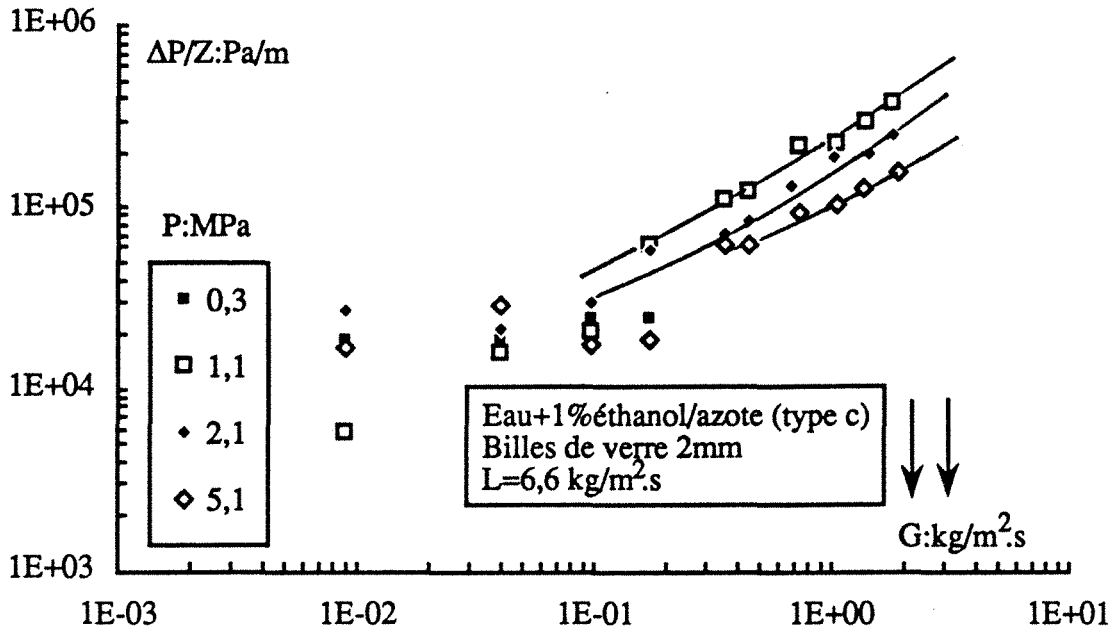


Figure III.6D

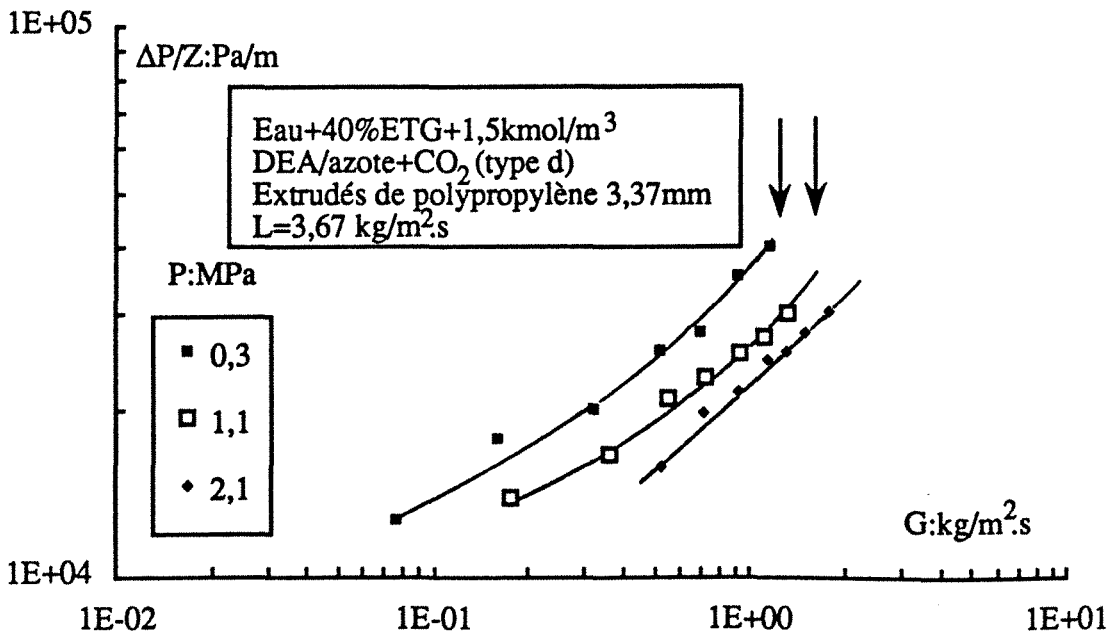


Figure III.6E

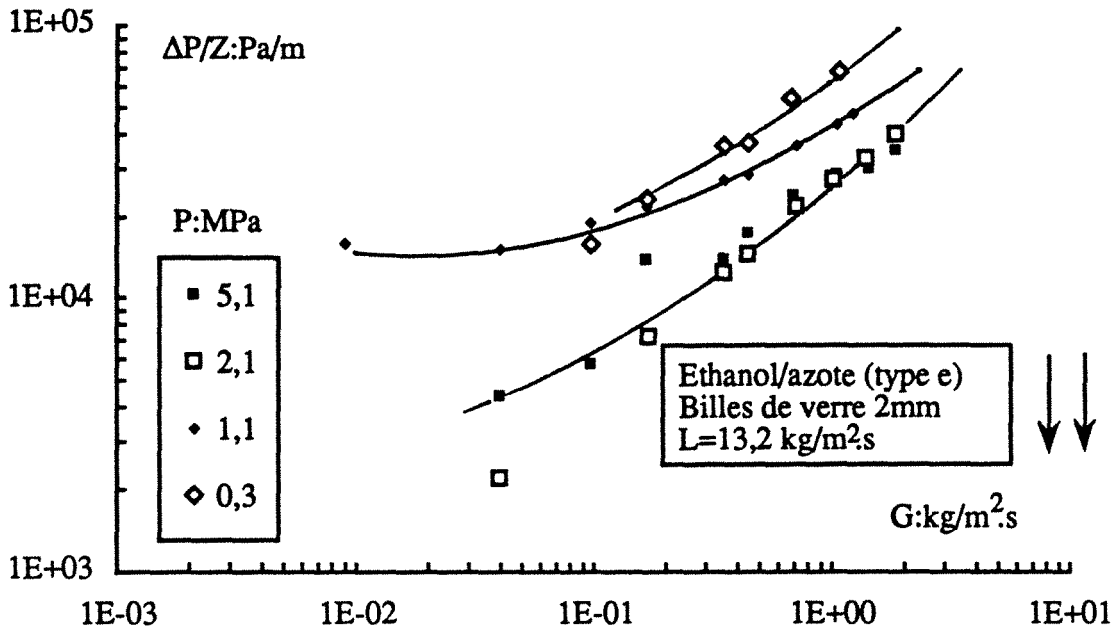


Figure III.6F

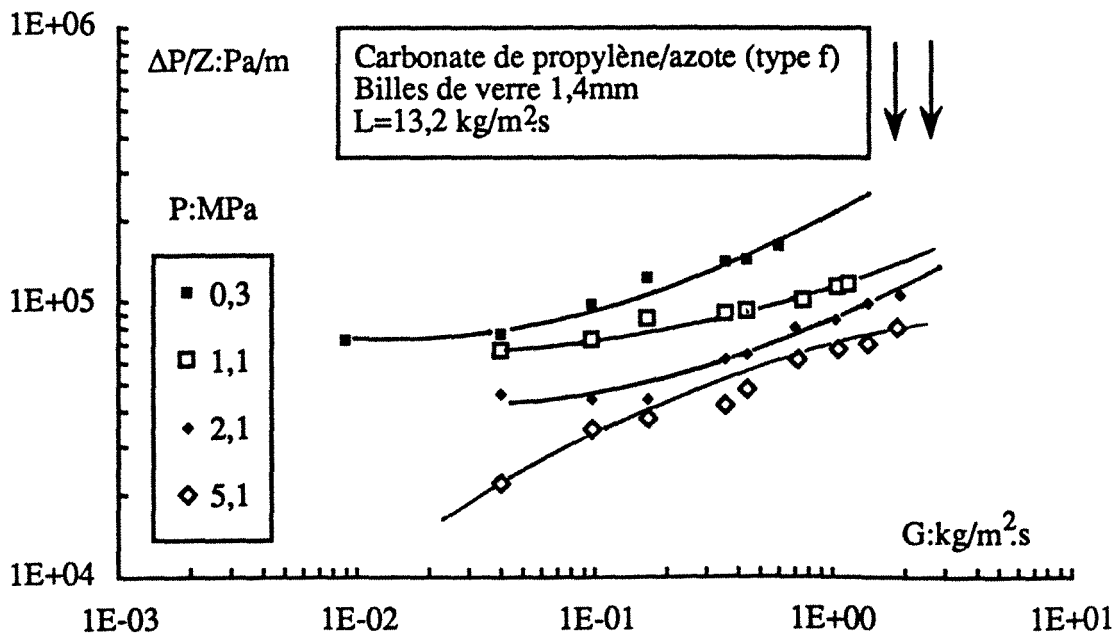


Figure III.6G

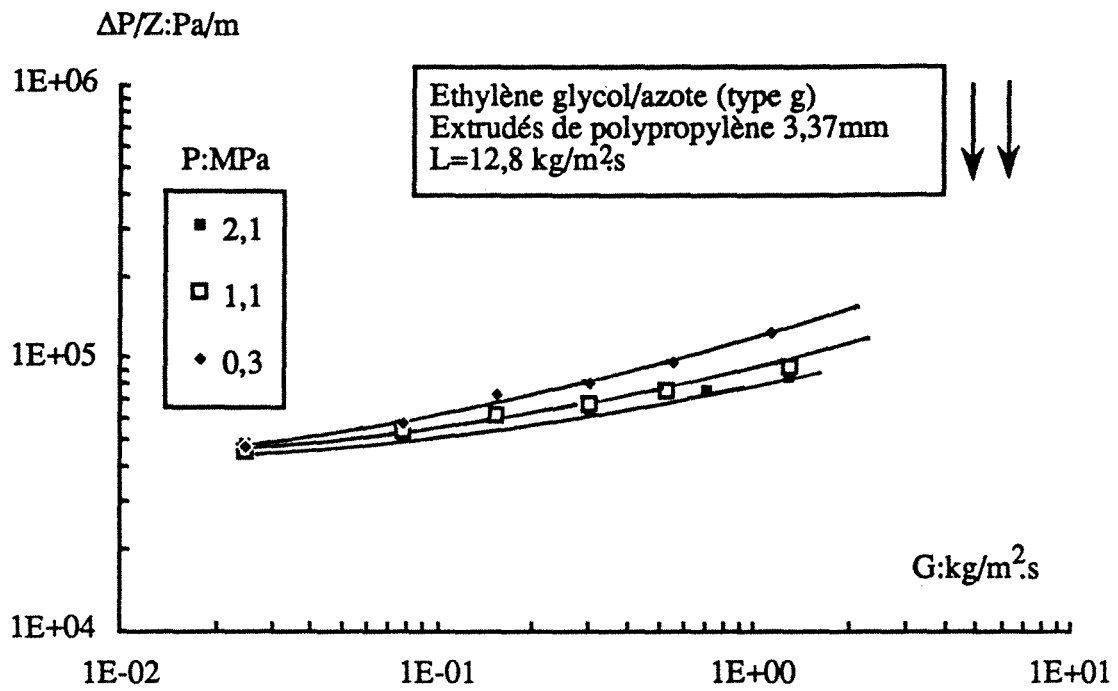


Figure III.7A

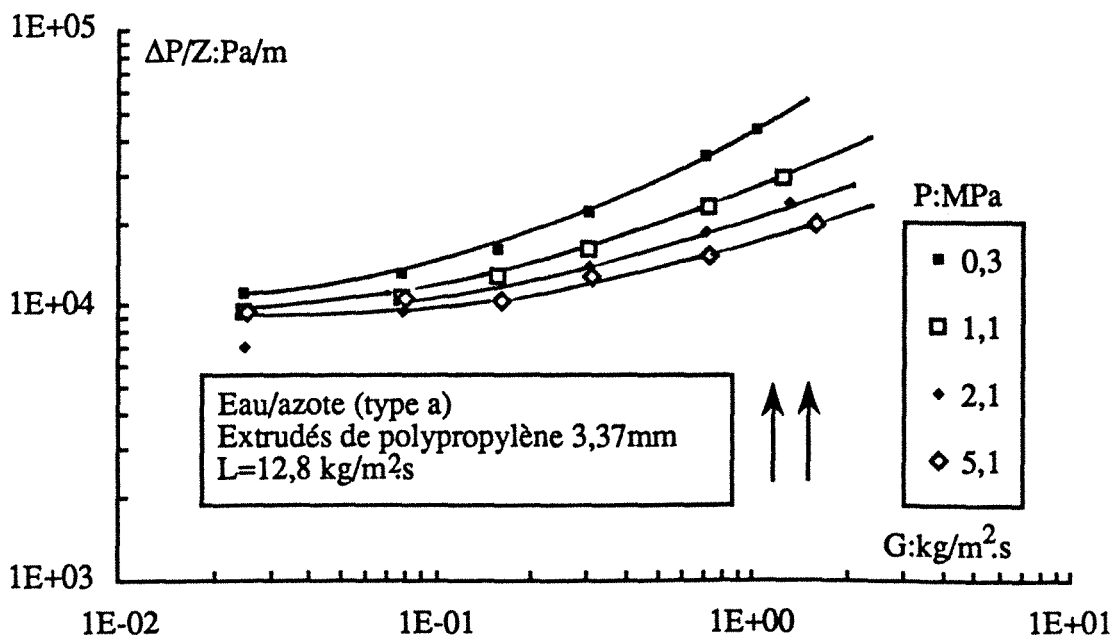


Figure III.7B

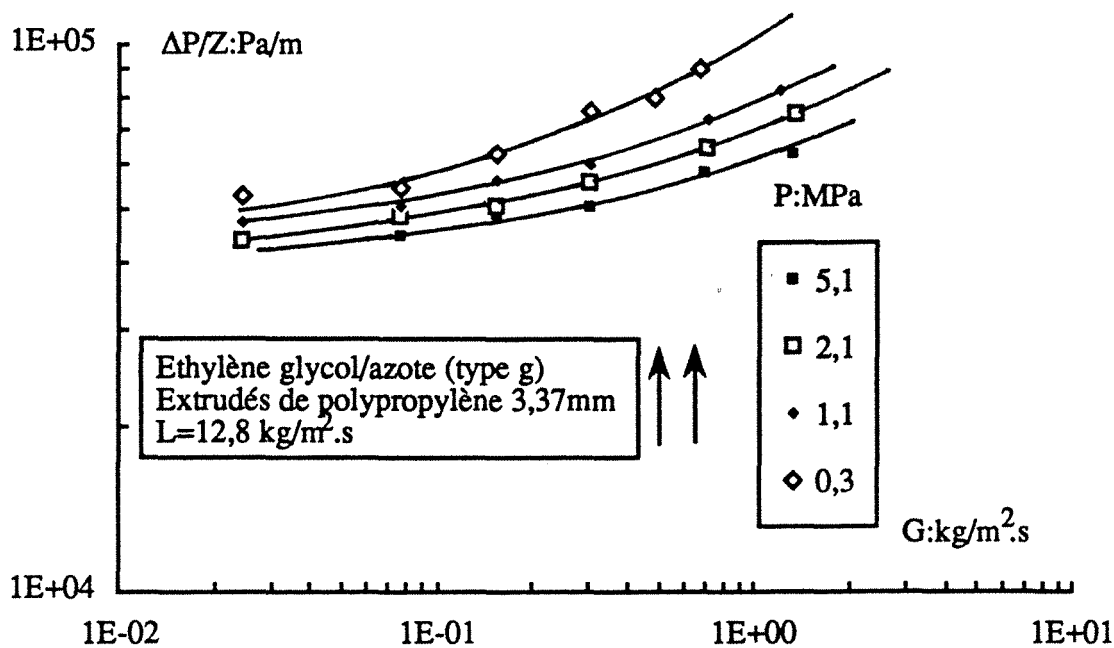


Figure III.8A

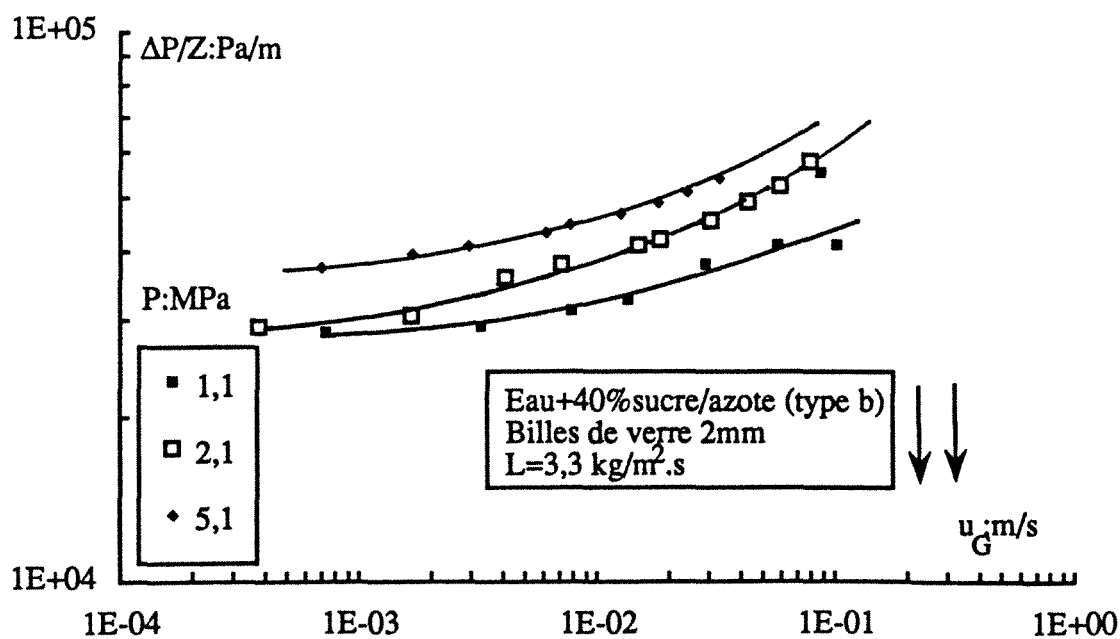


Figure III.8B

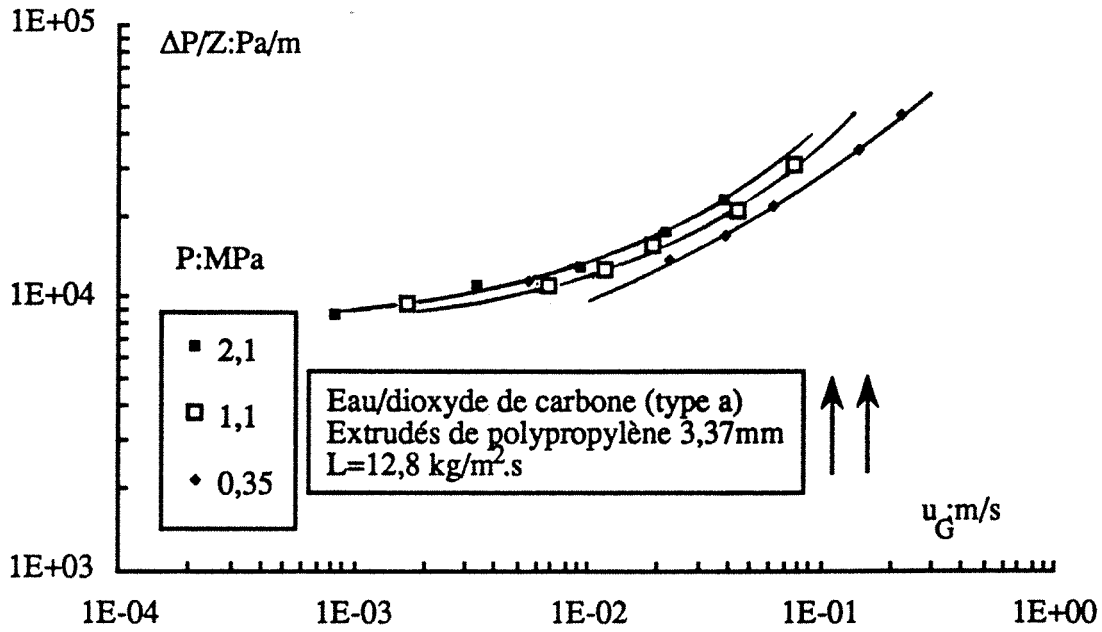


Figure III.9A

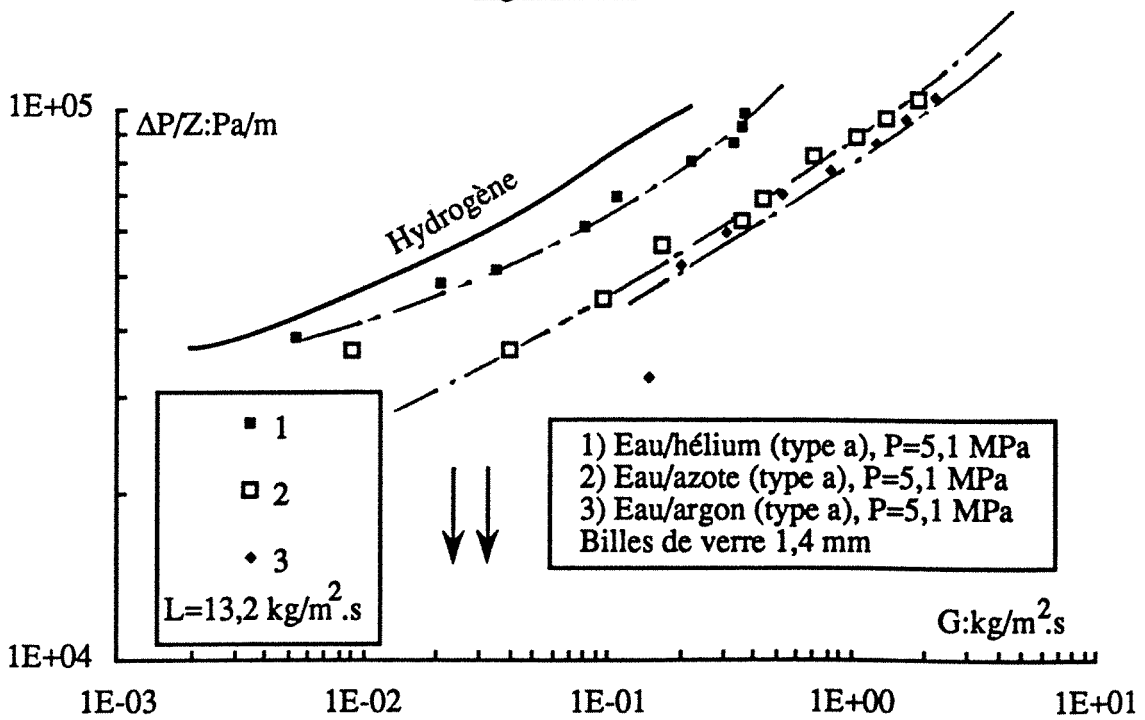


Figure III.9B

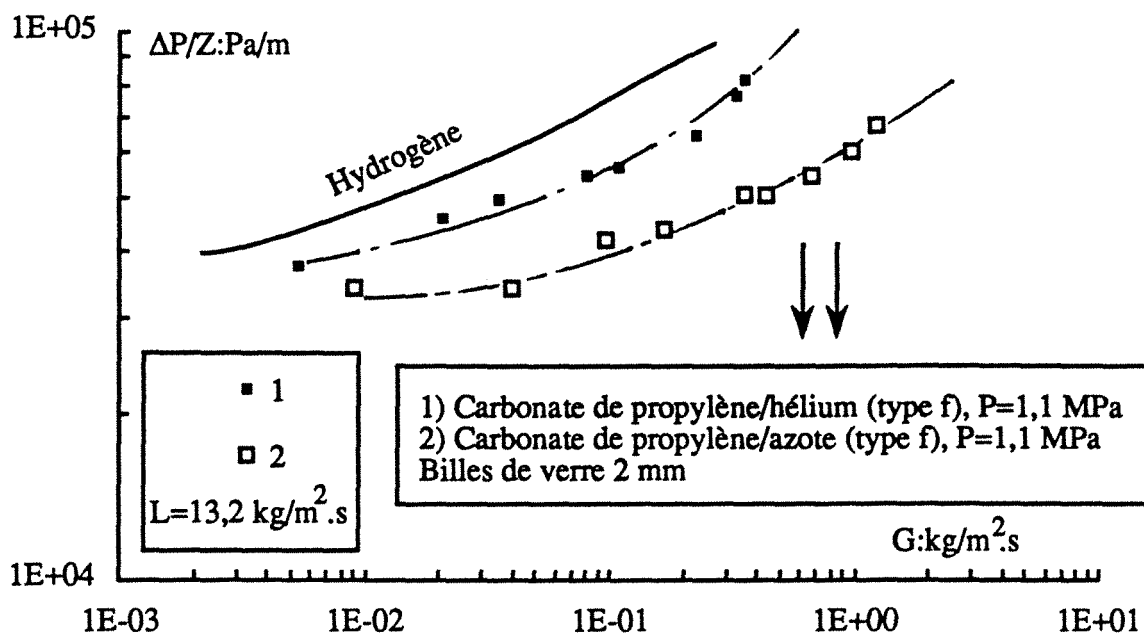
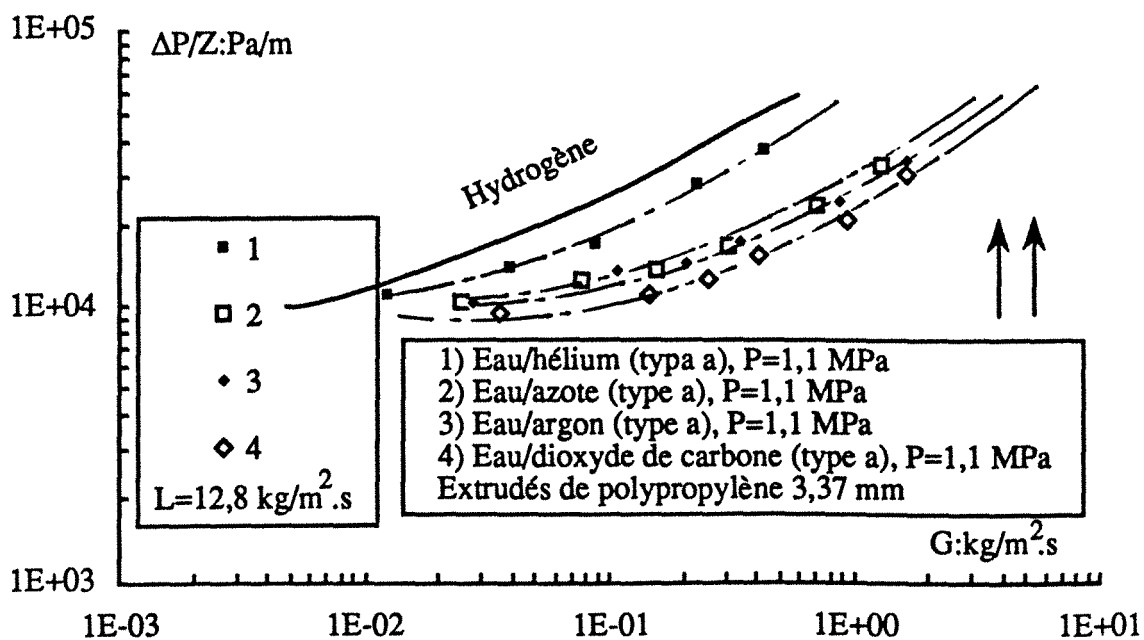


Figure III.9C



ANNEXE III.3

Evolution de la perte de pression biphasique en fonction du critère adimensionnel modifié de Lockhart et Martinelli (1949) des différents systèmes gaz-liquide et comportements hydrodynamiques étudiés. Cas des écoulements à co-courant descendant et ascendant.

Figure III.10A

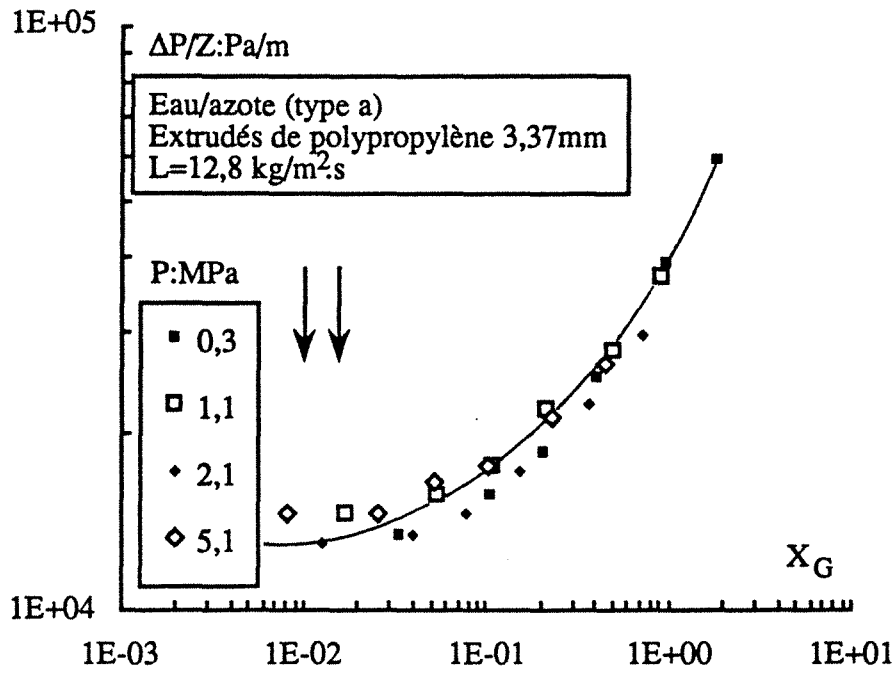


Figure III.10B

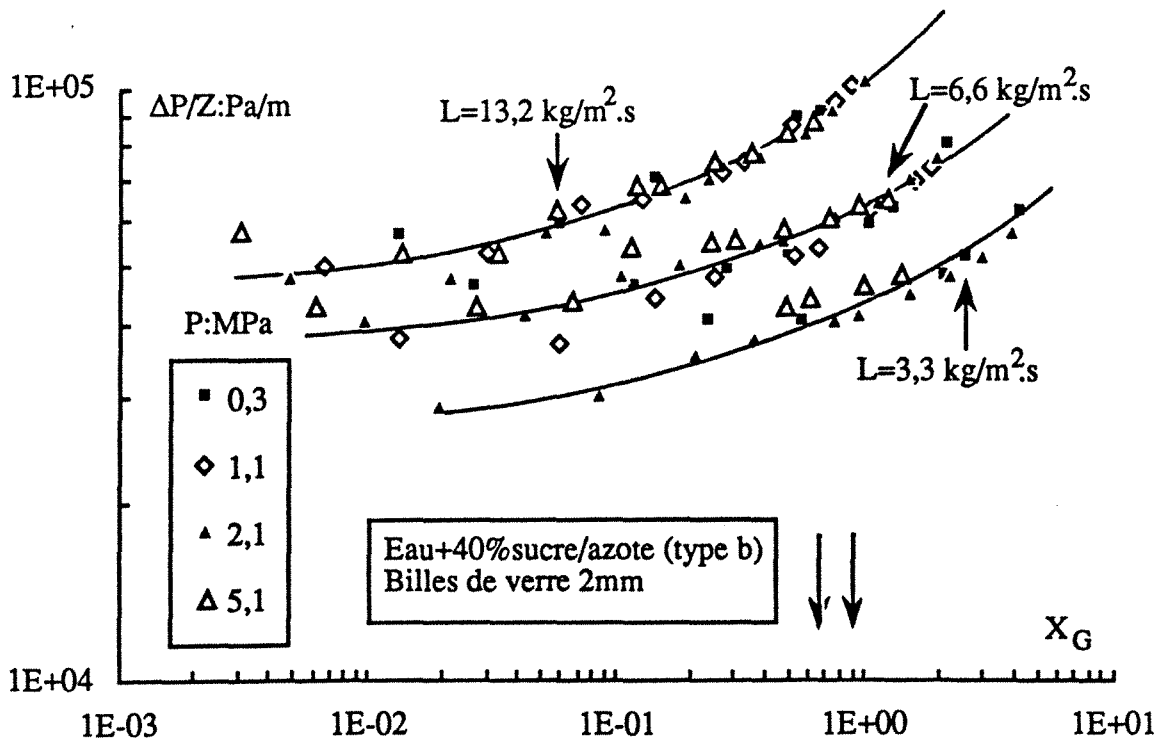


Figure III.10C

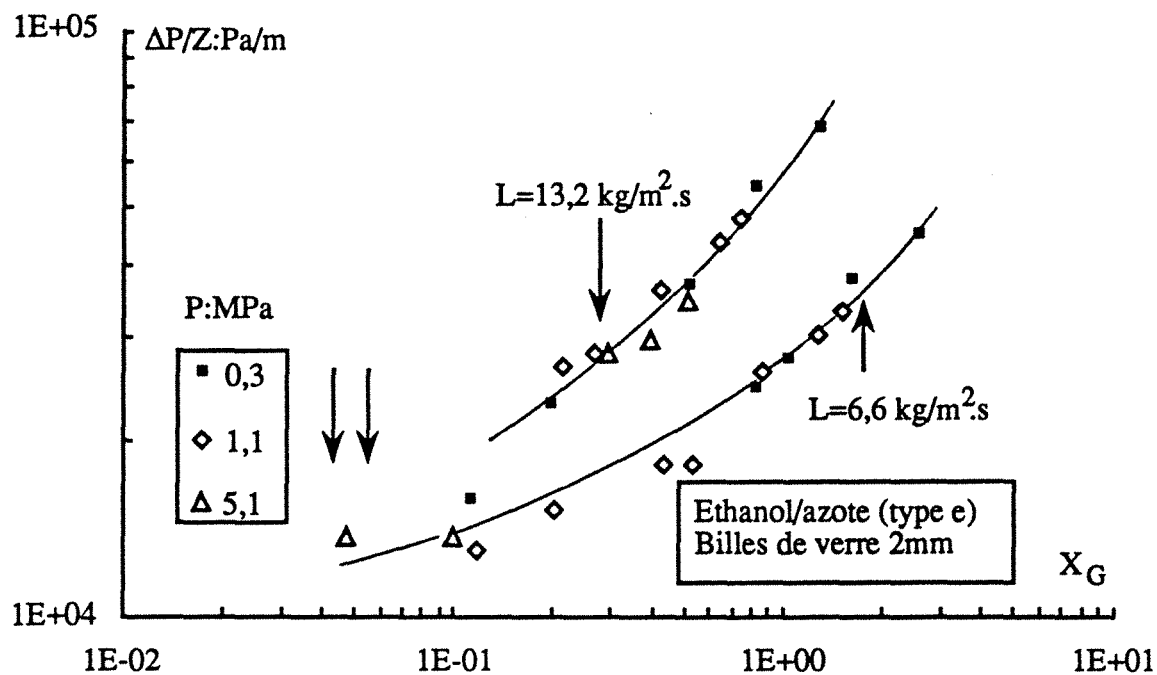


Figure III.10D

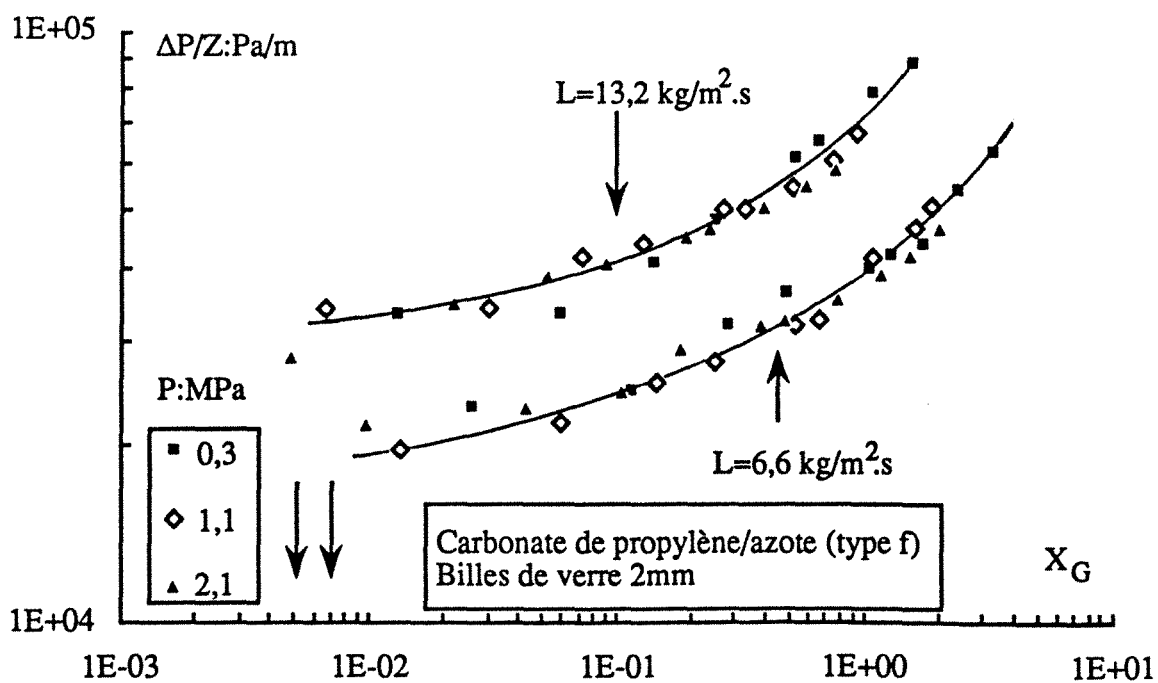


Figure III.10E

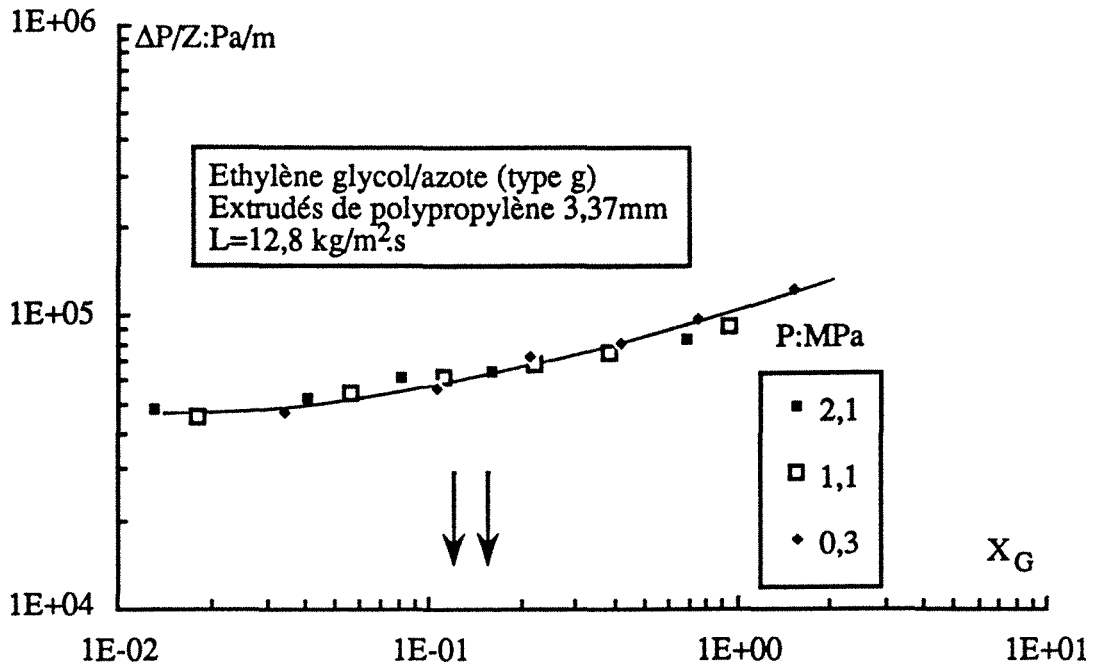
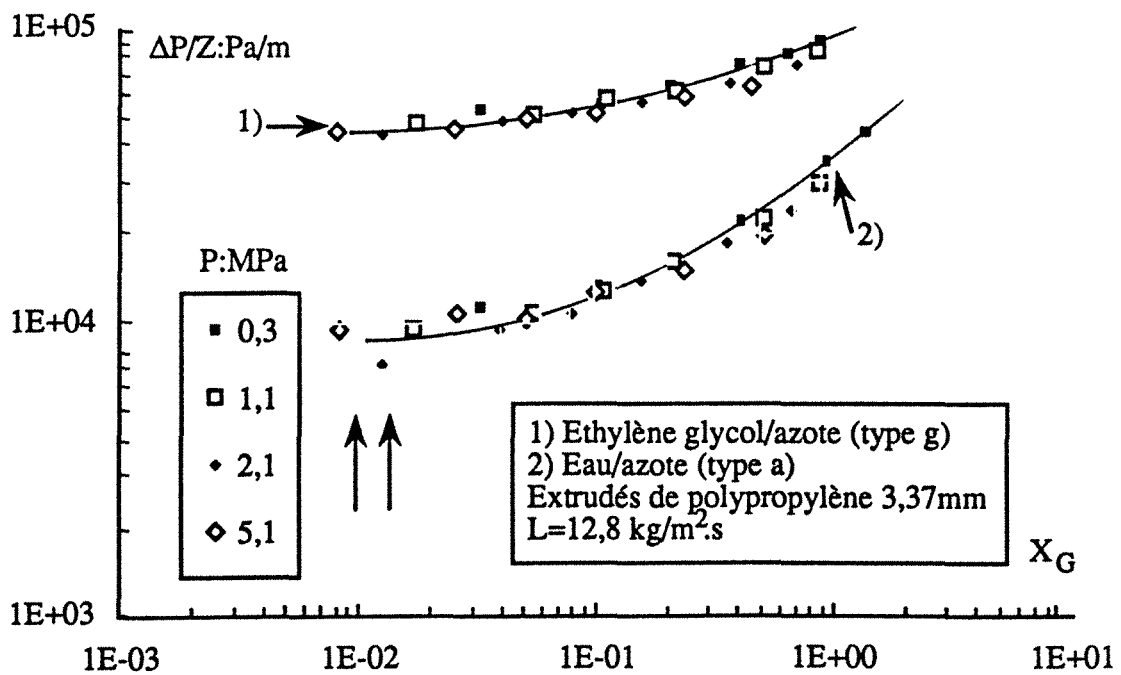


Figure III.11



ANNEXE III.4

Influence de la viscosité dynamique de la phase liquide sur la perte de pression biphasique. Cas des écoulements à co-courant vers le bas et vers le haut.

Figure III.14A

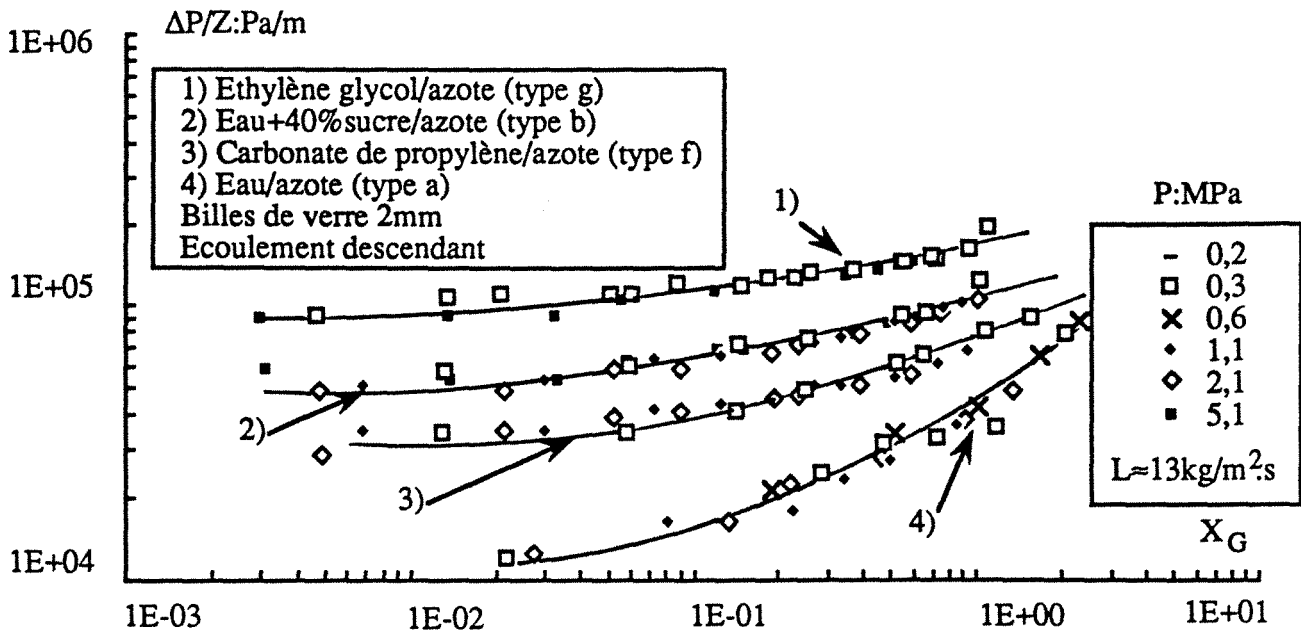


Figure III.14B

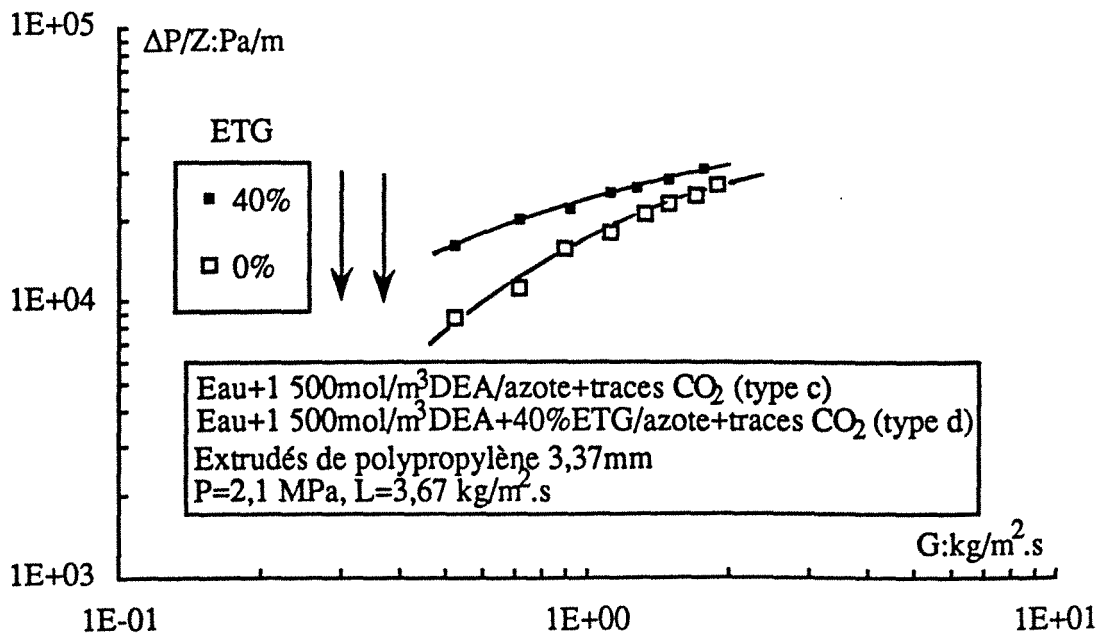
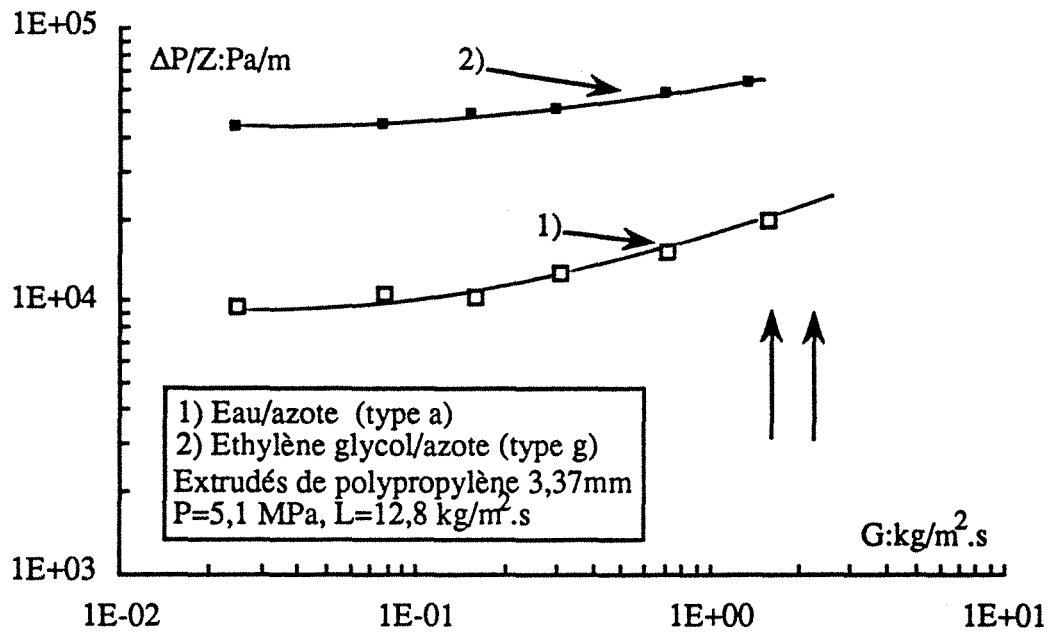


Figure III.15



ANNEXE III.5

Influence du caractère inhibiteur de coalescence sur la perte de pression biphasique dans le cas d'un écoulement à co-courant vers le bas de système aqueux coalescents ou moussants.

the 1990s, the number of people with a mental health problem has increased in the UK (Mental Health Act 1983, 1990).

There is a growing awareness of the need to improve the lives of people with mental health problems. The Department of Health (1999) has set out a vision of a new mental health system, which will be based on the following principles:

- (i) People with mental health problems should be treated as individuals, with their own needs and wishes.
- (ii) People with mental health problems should be given the opportunity to participate in decisions about their care and treatment.
- (iii) People with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes and communities.

There is a growing awareness of the need to improve the lives of people with mental health problems.

The Department of Health (1999) has set out a vision of a new mental health system, which will be based on the following principles:

- (iv) People with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes and communities.
- (v) People with mental health problems should be given the opportunity to participate in decisions about their care and treatment.
- (vi) People with mental health problems should be treated as individuals, with their own needs and wishes.

There is a growing awareness of the need to improve the lives of people with mental health problems.

The Department of Health (1999) has set out a vision of a new mental health system, which will be based on the following principles:

- (vii) People with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes and communities.
- (viii) People with mental health problems should be given the opportunity to participate in decisions about their care and treatment.
- (ix) People with mental health problems should be treated as individuals, with their own needs and wishes.

There is a growing awareness of the need to improve the lives of people with mental health problems.

The Department of Health (1999) has set out a vision of a new mental health system, which will be based on the following principles:

- (x) People with mental health problems should be given the opportunity to live in their own homes and communities.
- (xi) People with mental health problems should be given the opportunity to participate in decisions about their care and treatment.
- (xii) People with mental health problems should be treated as individuals, with their own needs and wishes.

Figure III.16A

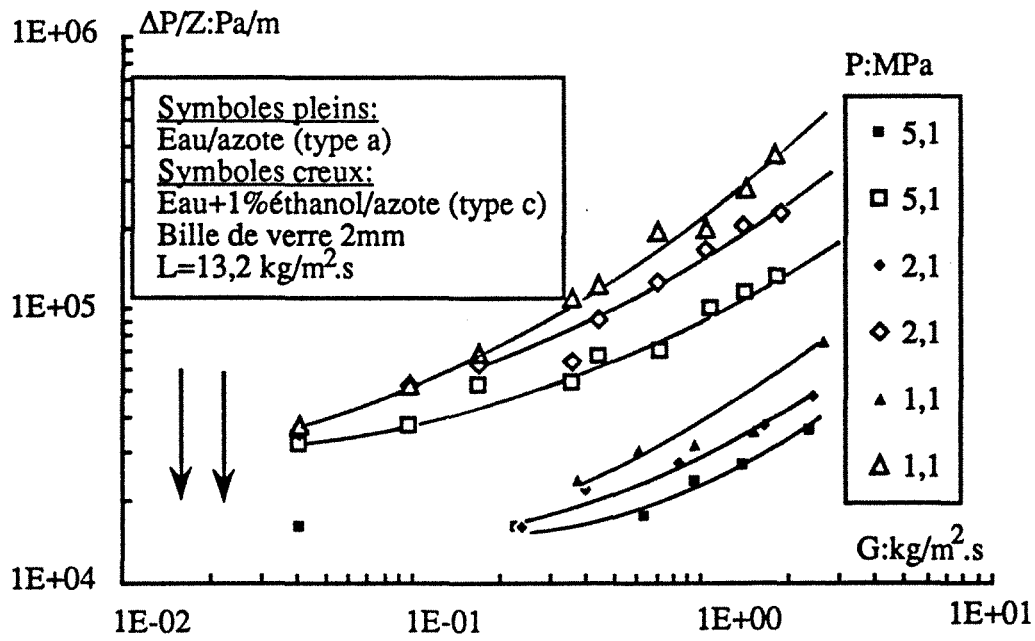
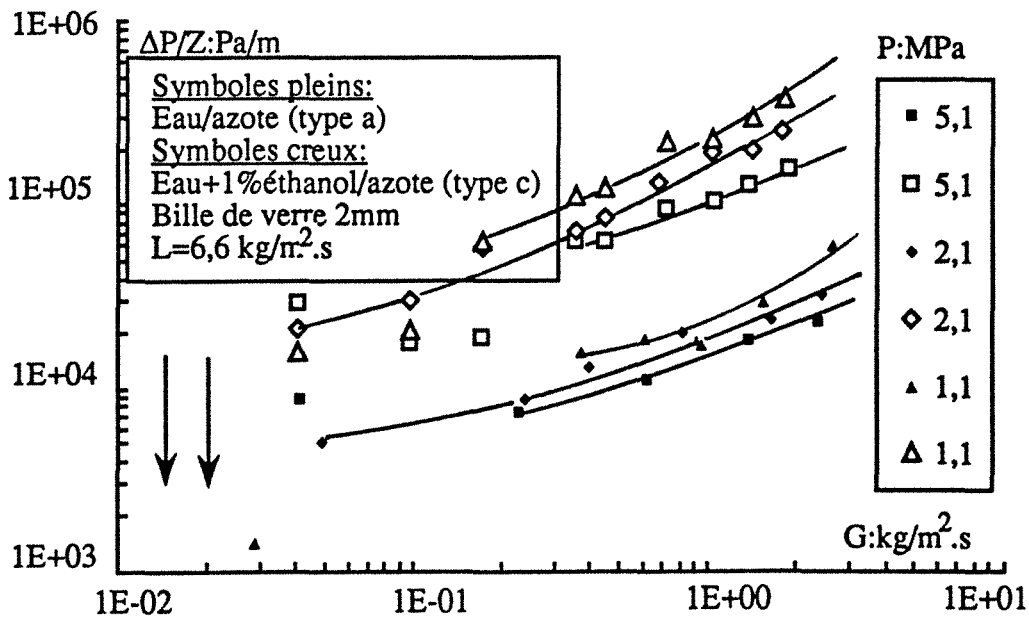


Figure III.16B



ANNEXE III.6

Influence de la taille et forme des garnissages sur la perte de pression biphasique dans le cas d'un écoulement à co-courant vers le bas.

the 1990s, the number of people in the UK who are aged 65 and over has increased from 10.5 million to 13.5 million (13.5% of the population).

There is a growing awareness of the need to address the needs of older people, and the Government has set out a strategy for the 21st century in the White Paper on *Ageing Better: The Government's Strategy for Older People* (Department of Health, 1999). This strategy is based on the following principles:

- (i) Older people should be able to live independently and actively in their own homes.
- (ii) Older people should be able to live in their own communities, and be able to participate in the life of their communities.
- (iii) Older people should be able to live in good health, and be able to enjoy a good quality of life.

There is a growing awareness of the need to address the needs of older people, and the Government has set out a strategy for the 21st century in the White Paper on *Ageing Better: The Government's Strategy for Older People* (Department of Health, 1999). This strategy is based on the following principles:

- (iv) Older people should be able to live in good health, and be able to enjoy a good quality of life.
- (v) Older people should be able to live in their own communities, and be able to participate in the life of their communities.
- (vi) Older people should be able to live independently and actively in their own homes.

There is a growing awareness of the need to address the needs of older people, and the Government has set out a strategy for the 21st century in the White Paper on *Ageing Better: The Government's Strategy for Older People* (Department of Health, 1999). This strategy is based on the following principles:

- (vii) Older people should be able to live in good health, and be able to enjoy a good quality of life.
- (viii) Older people should be able to live in their own communities, and be able to participate in the life of their communities.
- (ix) Older people should be able to live independently and actively in their own homes.

There is a growing awareness of the need to address the needs of older people, and the Government has set out a strategy for the 21st century in the White Paper on *Ageing Better: The Government's Strategy for Older People* (Department of Health, 1999). This strategy is based on the following principles:

- (x) Older people should be able to live in good health, and be able to enjoy a good quality of life.
- (xi) Older people should be able to live in their own communities, and be able to participate in the life of their communities.
- (xii) Older people should be able to live independently and actively in their own homes.

There is a growing awareness of the need to address the needs of older people, and the Government has set out a strategy for the 21st century in the White Paper on *Ageing Better: The Government's Strategy for Older People* (Department of Health, 1999). This strategy is based on the following principles:

- (xiii) Older people should be able to live in good health, and be able to enjoy a good quality of life.
- (xiv) Older people should be able to live in their own communities, and be able to participate in the life of their communities.
- (xv) Older people should be able to live independently and actively in their own homes.

Figure III.17A

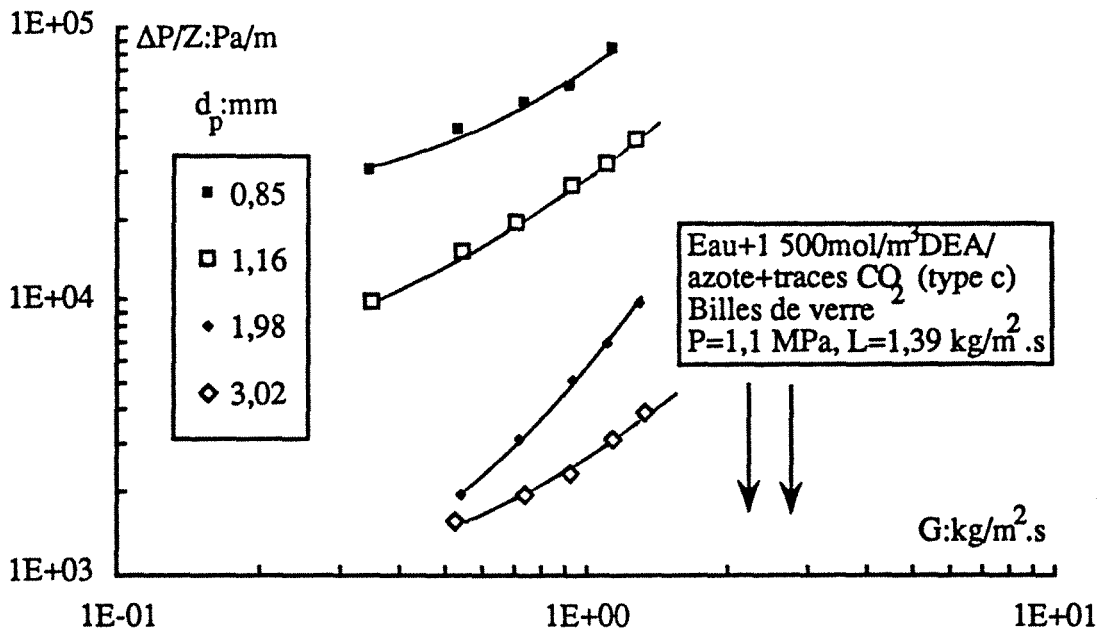


Figure III.17B

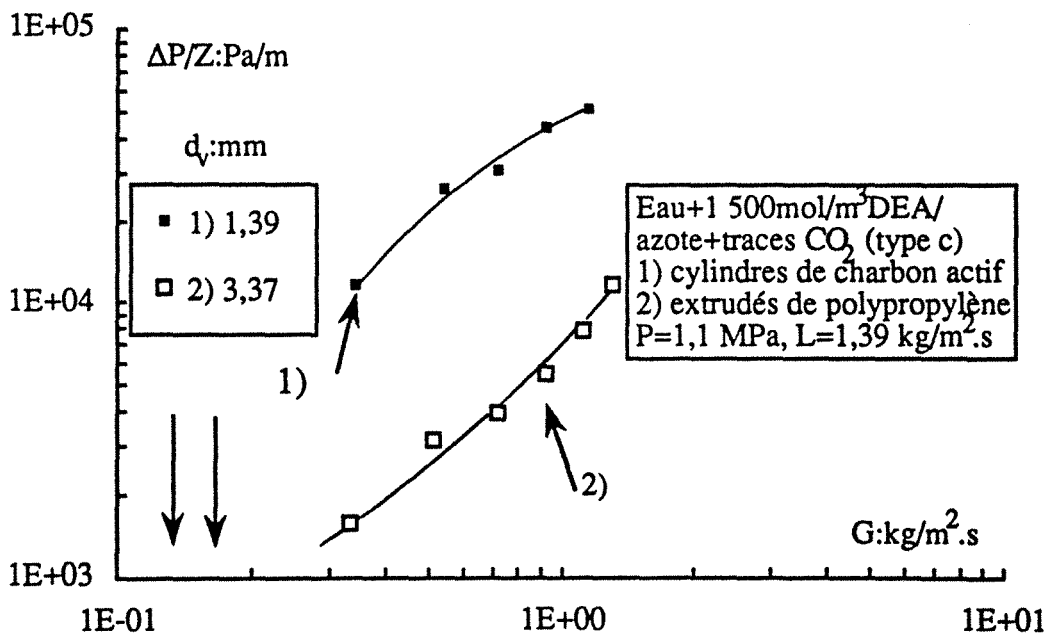
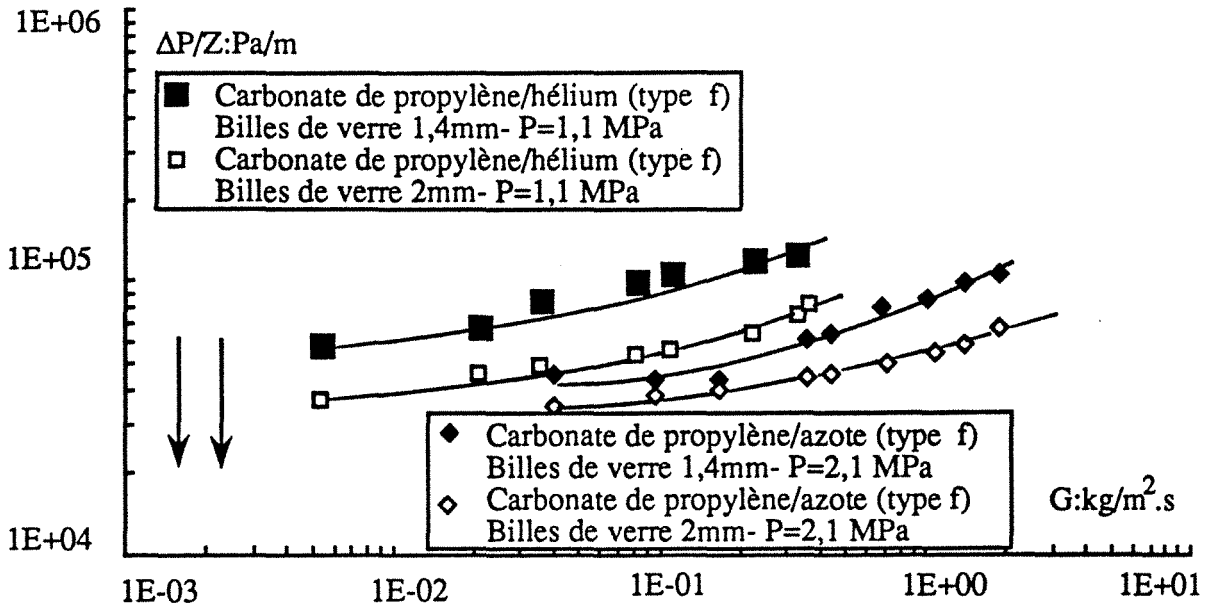


Figure III.17C



ANNEXE III.7

Influence sens de l'écoulement sur la perte de pression biphasique dans le cas d'un système aqueux coalescent type a et d'un système organique visqueux type g.

Figure III.19A

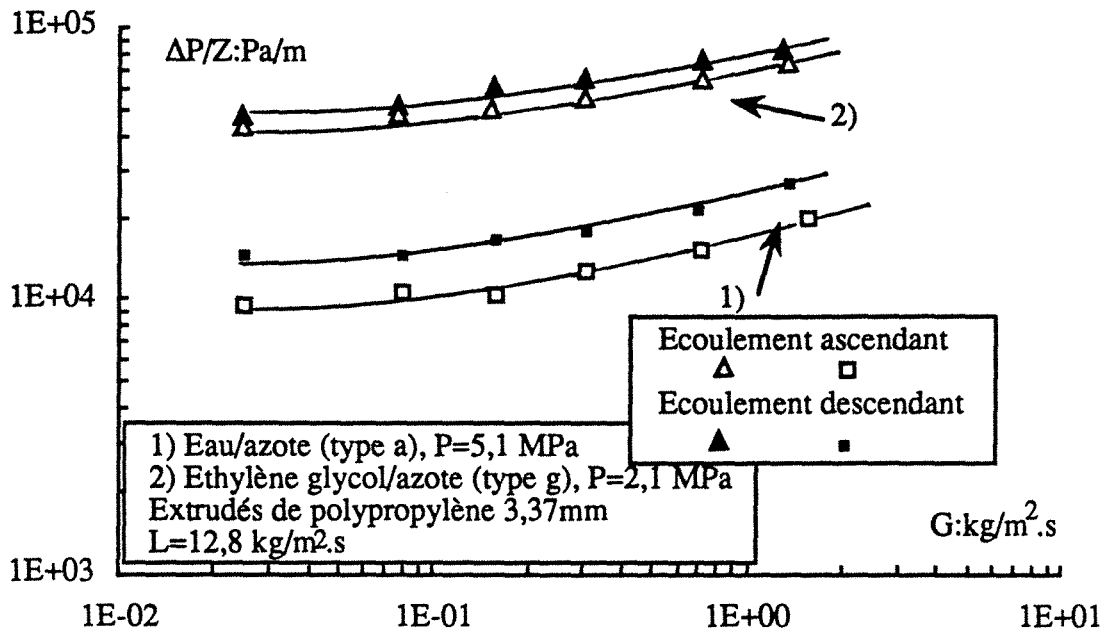


Figure III.19B

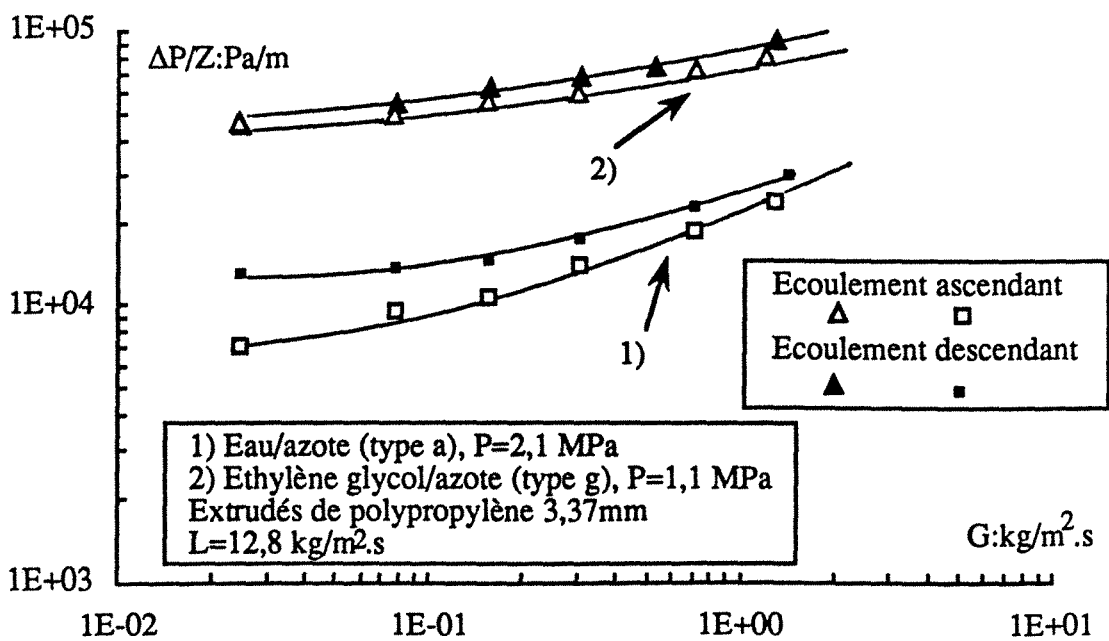


Figure III.19C

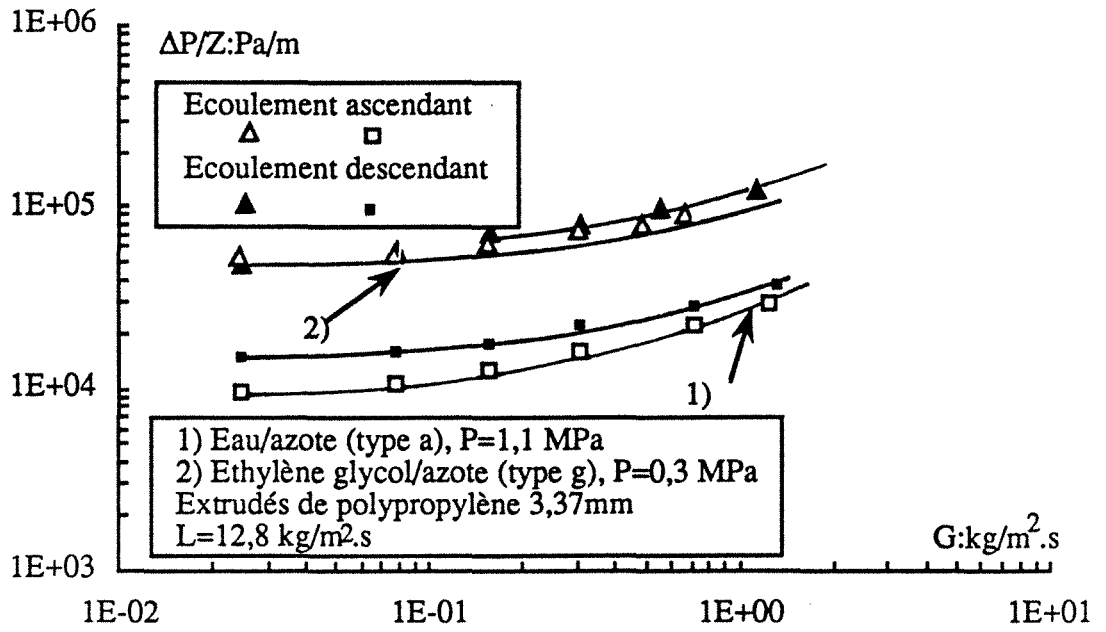
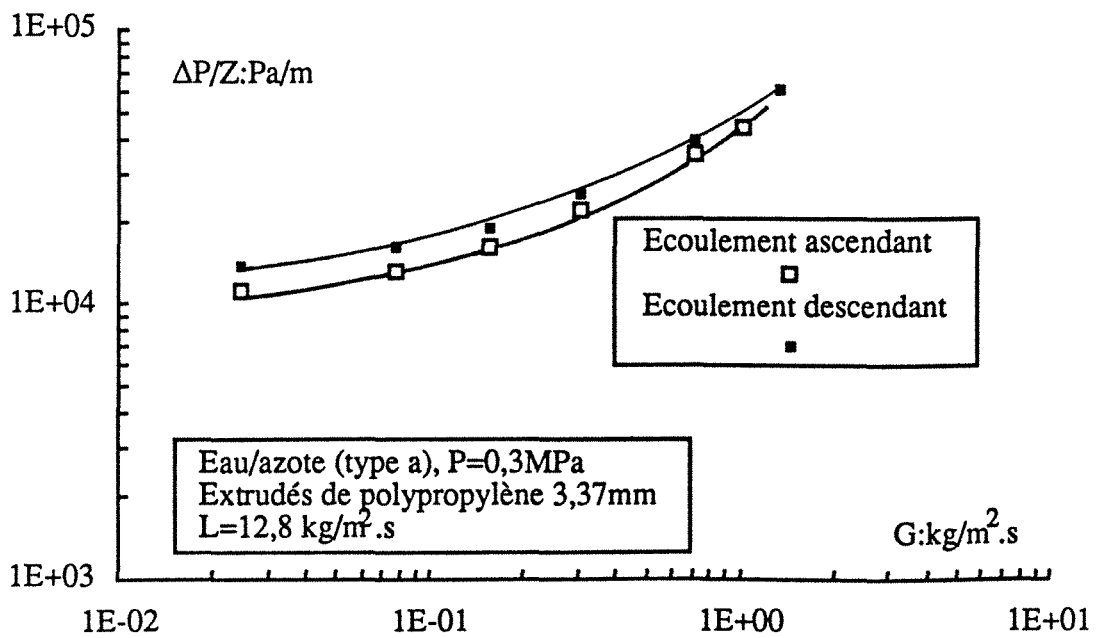


Figure III.19D



ANNEXE IV.1

Evolution typique de la saturation liquide en fonctions des débits massiques superficiels de gaz et de liquide à pression constante et différents comportements hydrodynamiques des systèmes gaz-liquide utilisés. Cas des écoulements à co-courant vers le bas et vers le haut.

the 1990s, the number of people with diabetes has increased in all industrialized countries.

Diabetes is a chronic disease with a high prevalence. In the Netherlands, the prevalence of diabetes is 6.5% in the population aged 15 years and over. The prevalence of diabetes is 10% in the population aged 65 years and over. The prevalence of diabetes is 15% in the population aged 75 years and over.

The prevalence of diabetes is increasing in all industrialized countries. In the Netherlands, the prevalence of diabetes is expected to increase to 10% in the population aged 15 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 15% in the population aged 65 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 20% in the population aged 75 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 25% in the population aged 85 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 30% in the population aged 95 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 35% in the population aged 100 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 40% in the population aged 105 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 45% in the population aged 110 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 50% in the population aged 115 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 55% in the population aged 120 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 60% in the population aged 125 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 65% in the population aged 130 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 70% in the population aged 135 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 75% in the population aged 140 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 80% in the population aged 145 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 85% in the population aged 150 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 90% in the population aged 155 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 95% in the population aged 160 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 100% in the population aged 165 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 105% in the population aged 170 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 110% in the population aged 175 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 115% in the population aged 180 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 120% in the population aged 185 years and over in the year 2010.

The prevalence of diabetes is expected to increase to 125% in the population aged 190 years and over in the year 2010.

Figure IV.2A

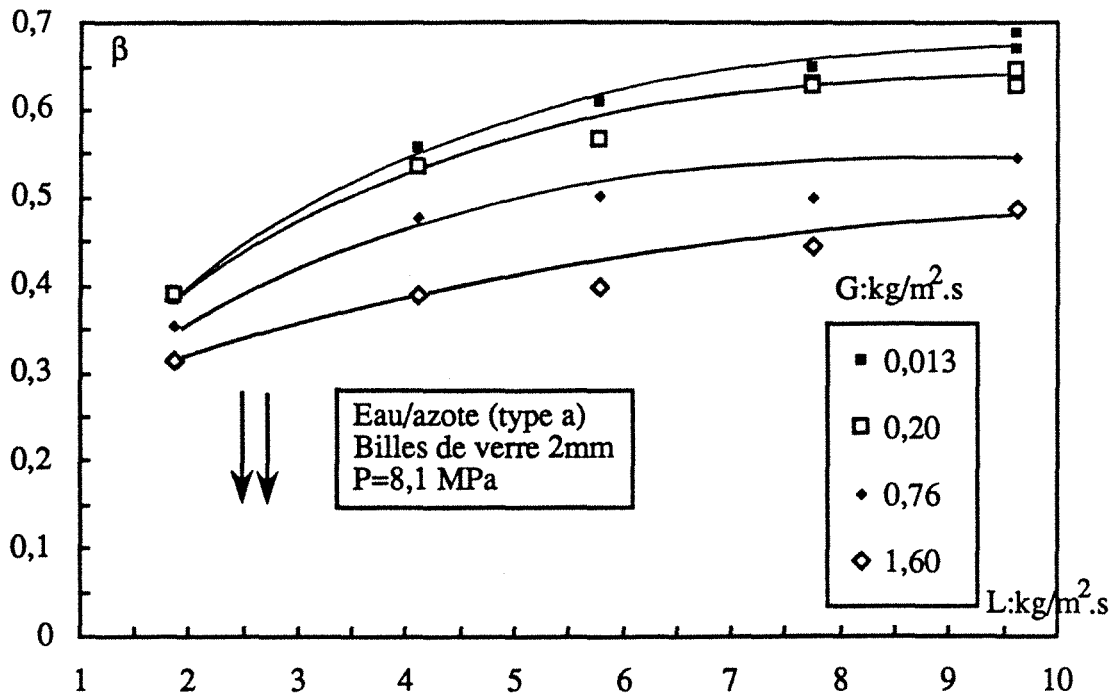


Figure IV.2B

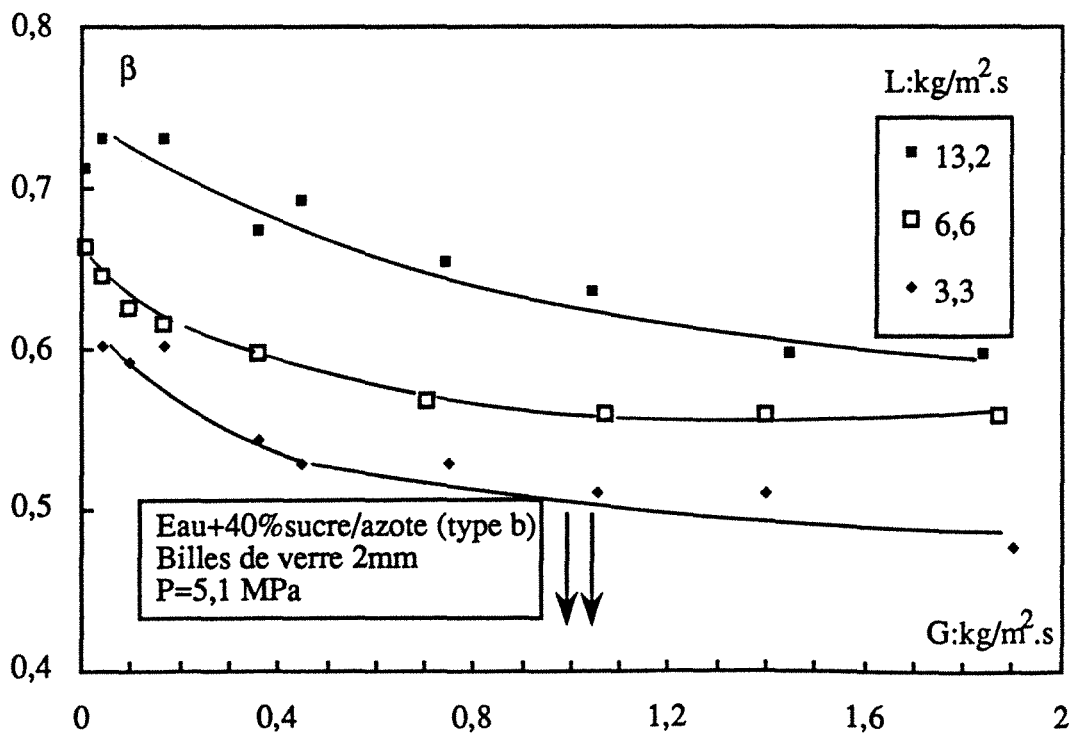


Figure IV.2C

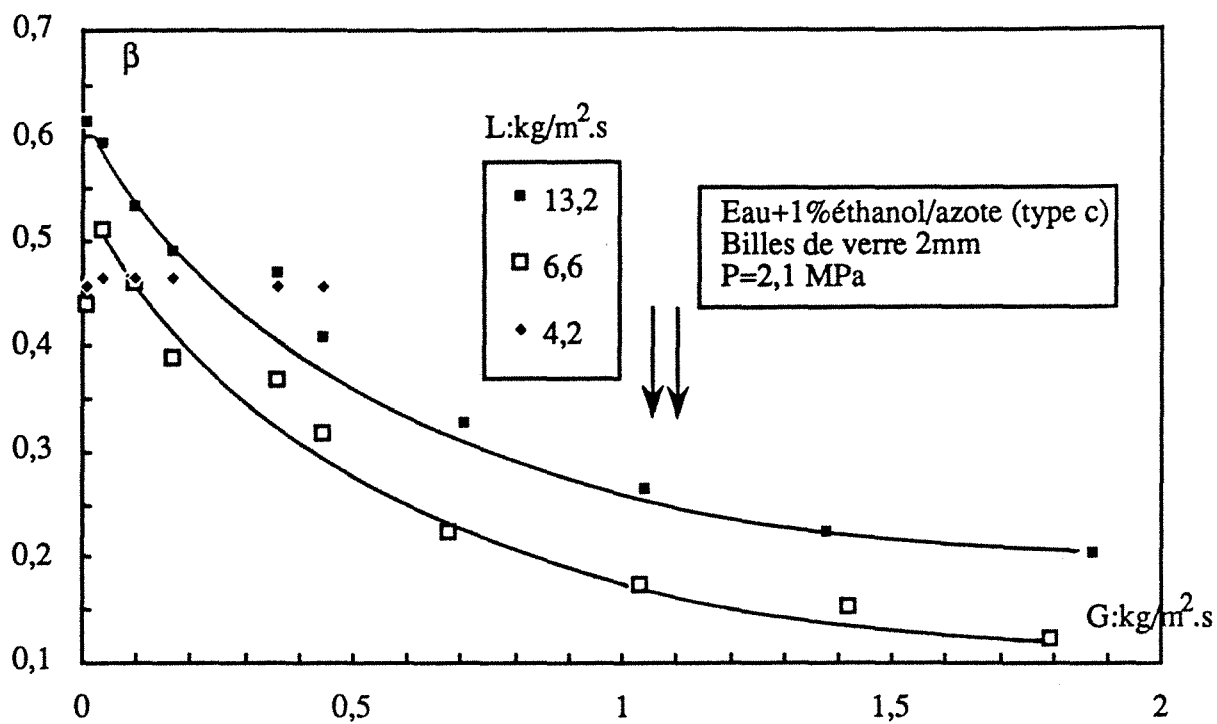


Figure IV.2D

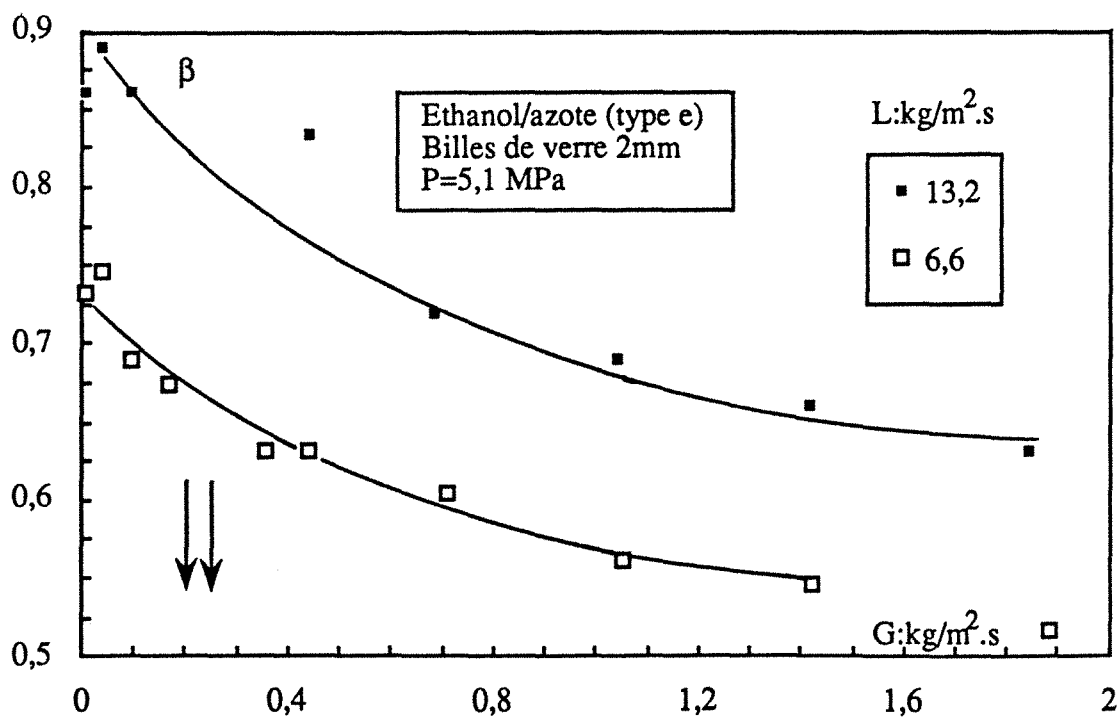


Figure IV.2E

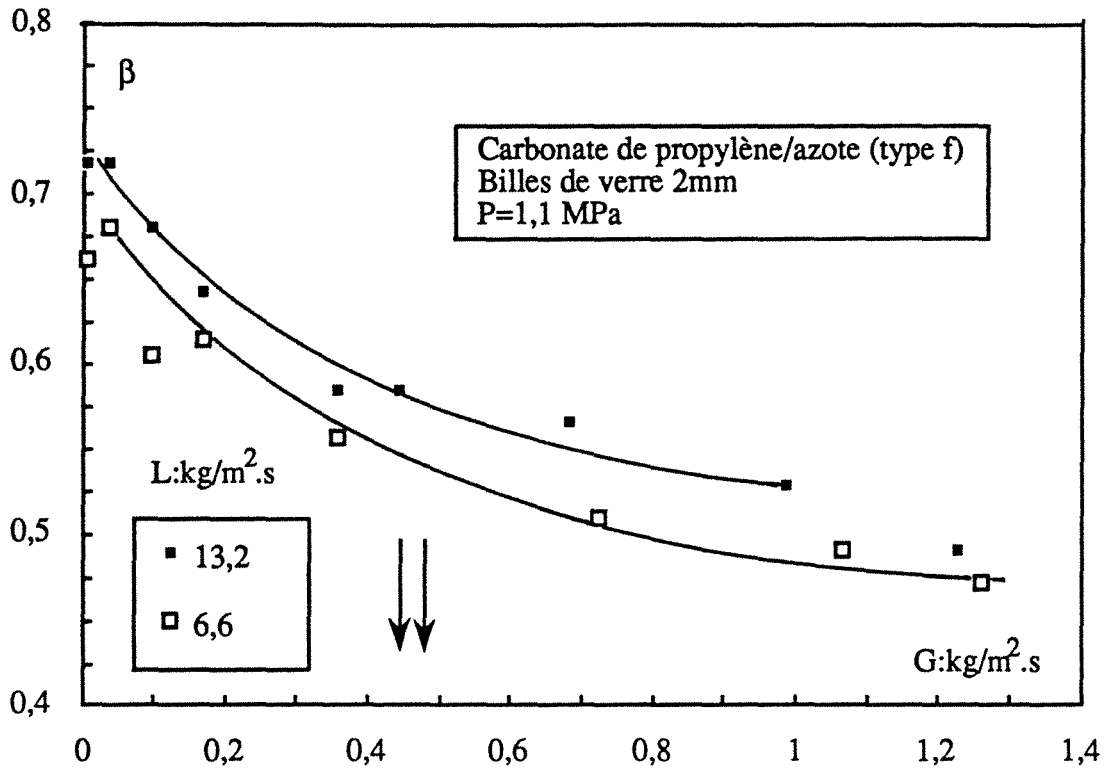


Figure IV.2F

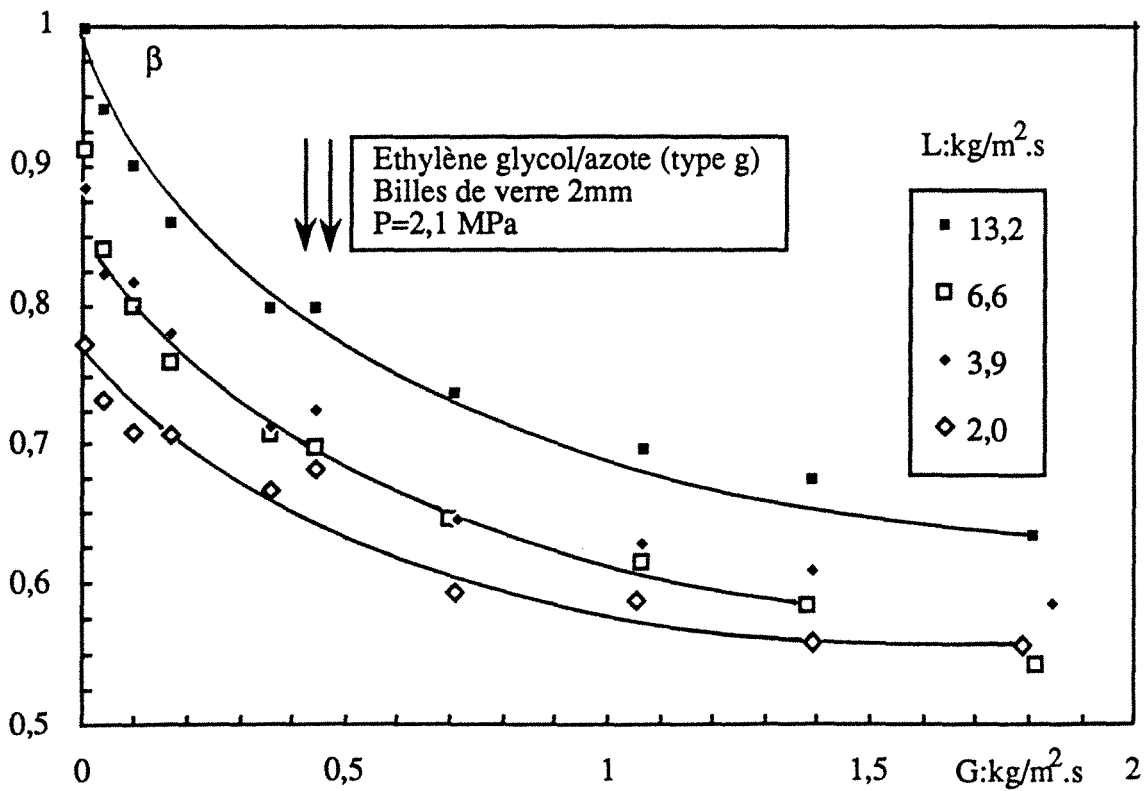
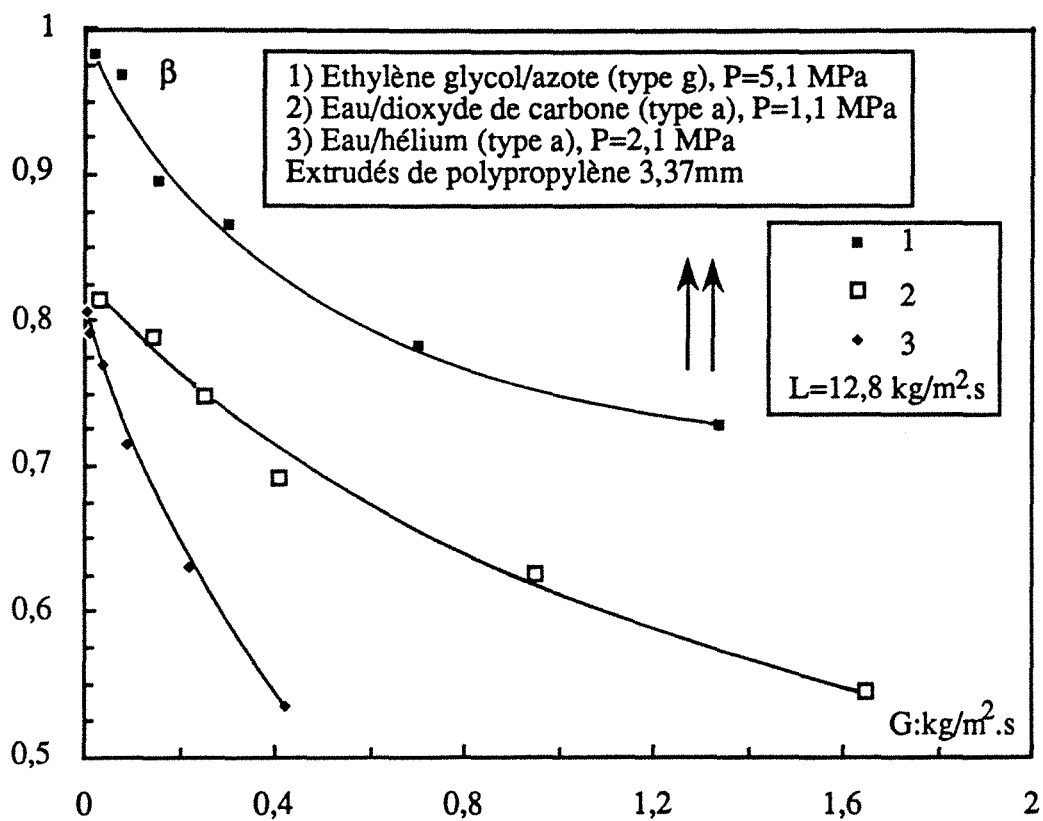


Figure IV.3



ANNEXE IV.2

Influence de la masse volumique du gaz *via* la pression opératoire ou la masse molaire sur la saturation liquide totale. Evolution typique dans l'échelle des débits massiques ou des vitesses superficielles de gaz et de liquide et des différents comportements hydrodynamiques des systèmes gaz-liquide étudiés. Cas des écoulements à co-courant vers le bas et vers le haut.

Figure IV.4A

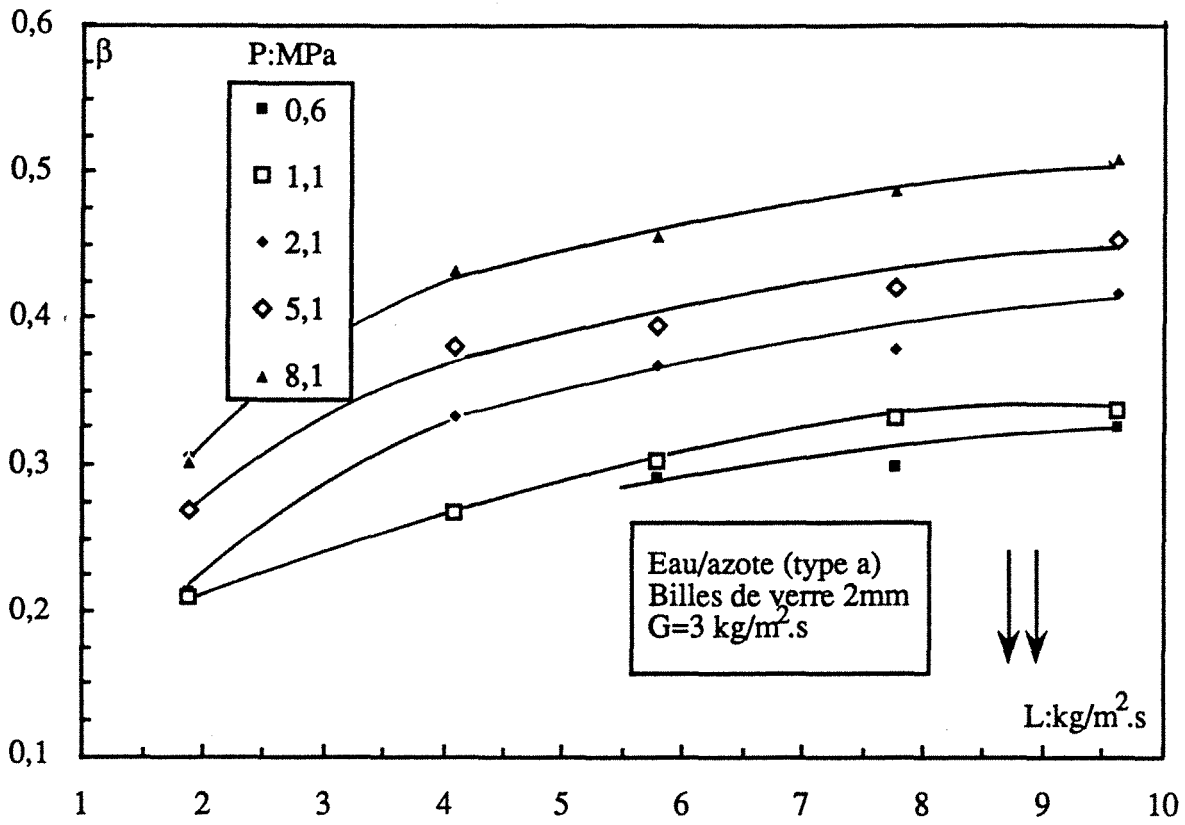


Figure IV.4B

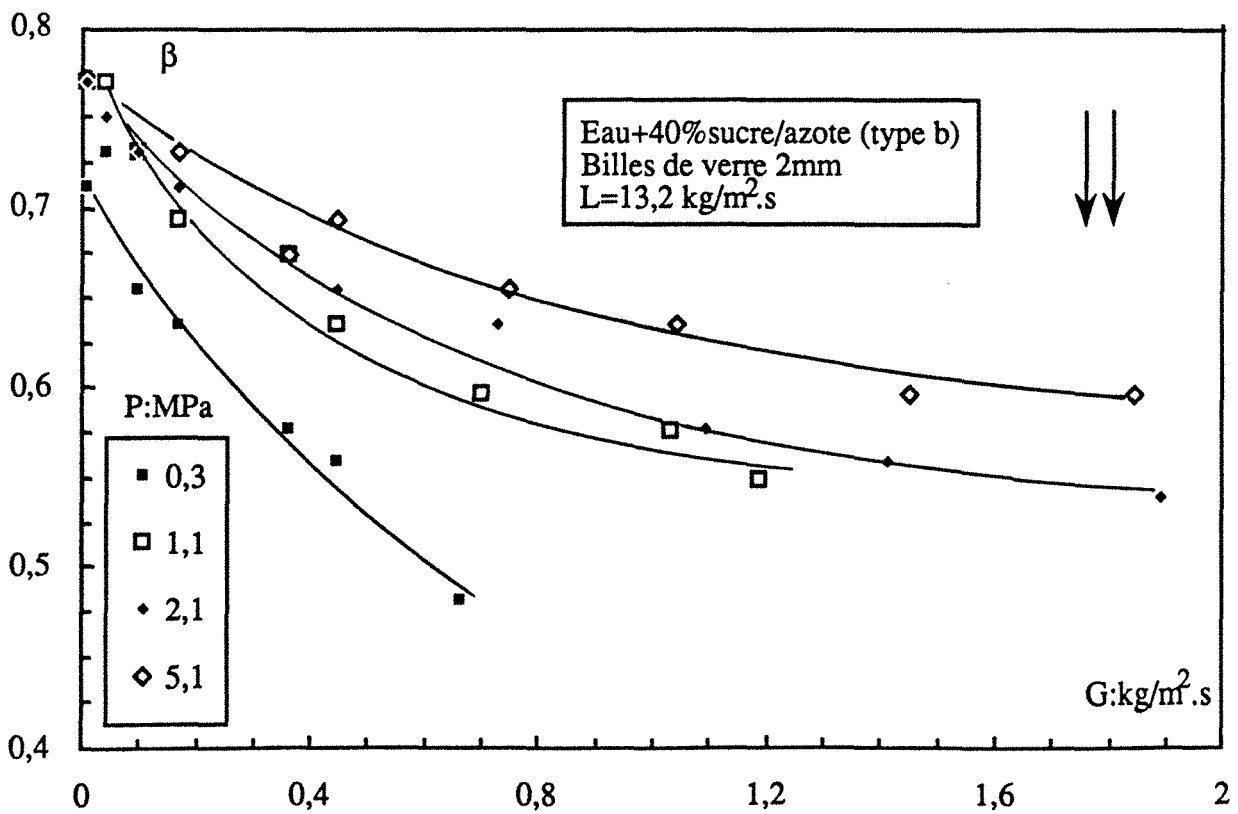


Figure IV.4C

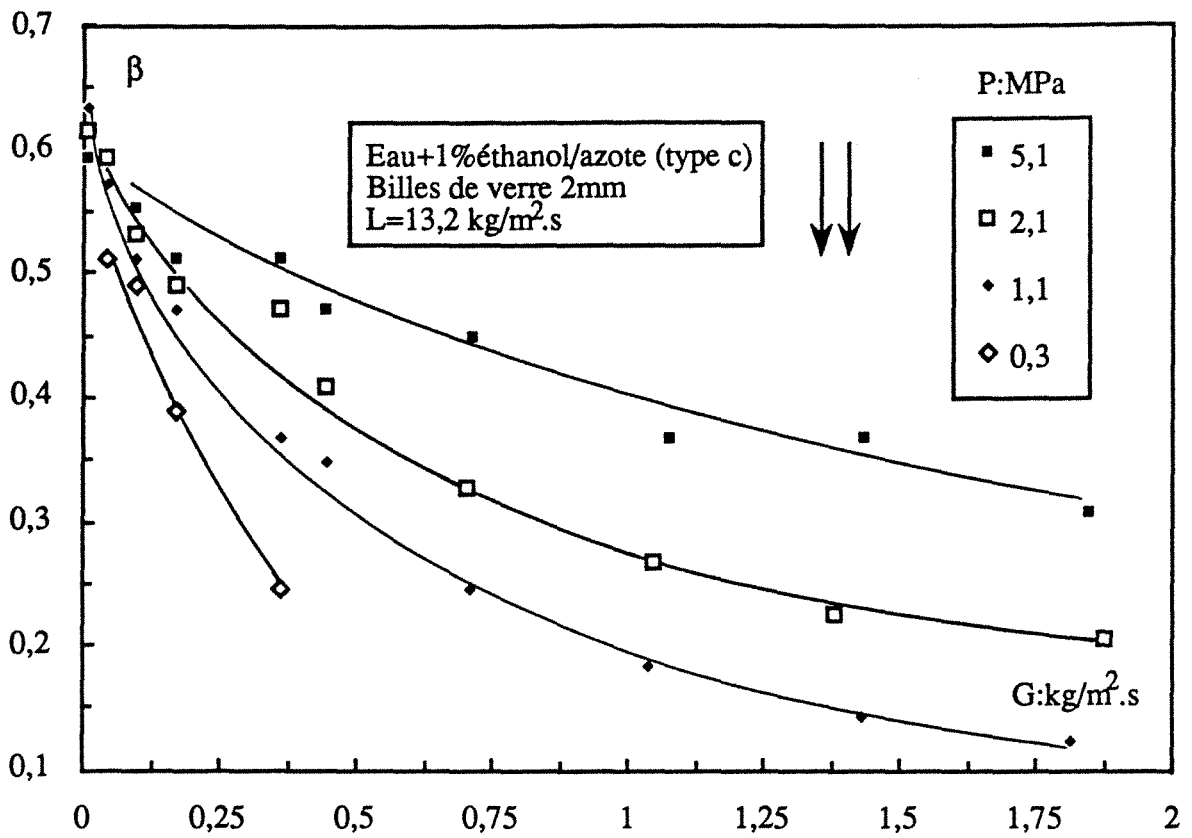


Figure IV.4D

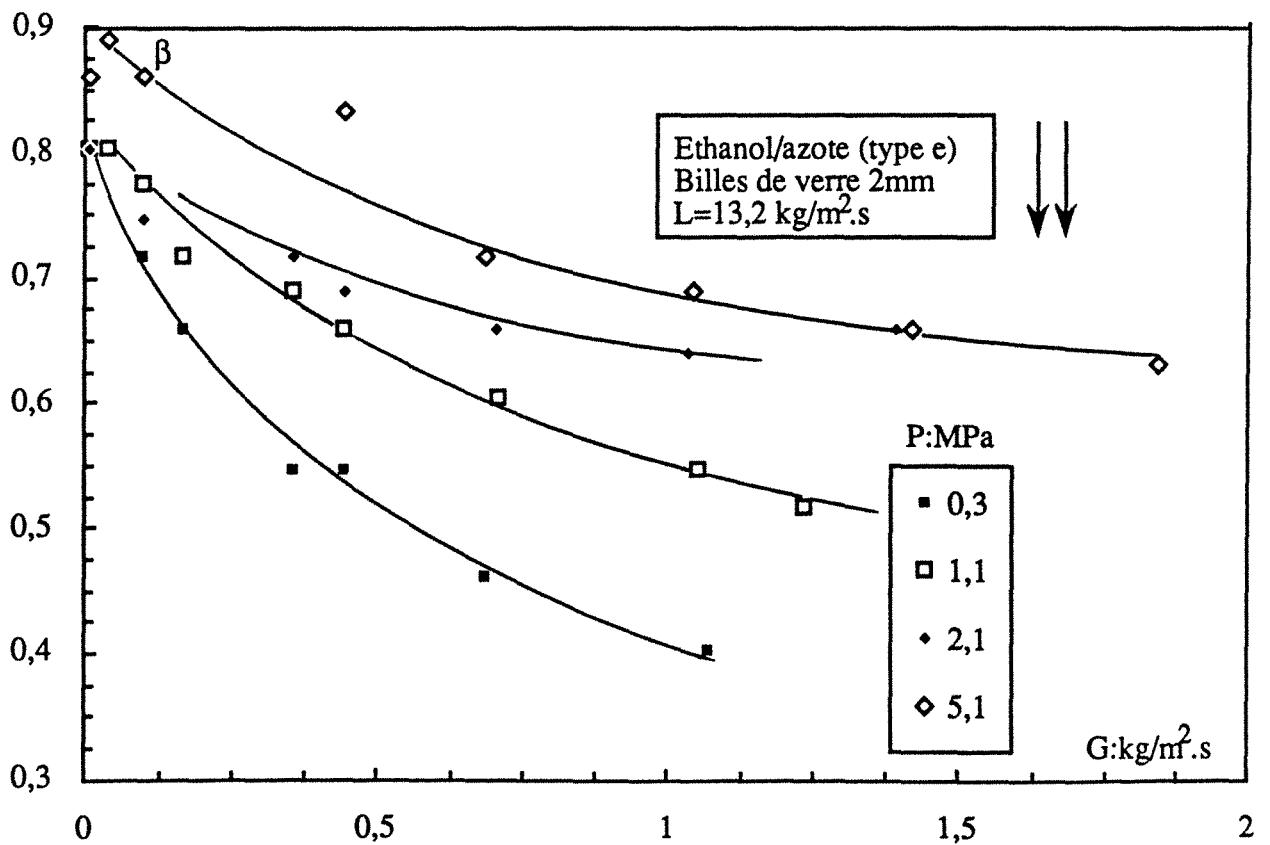


Figure IV.4E

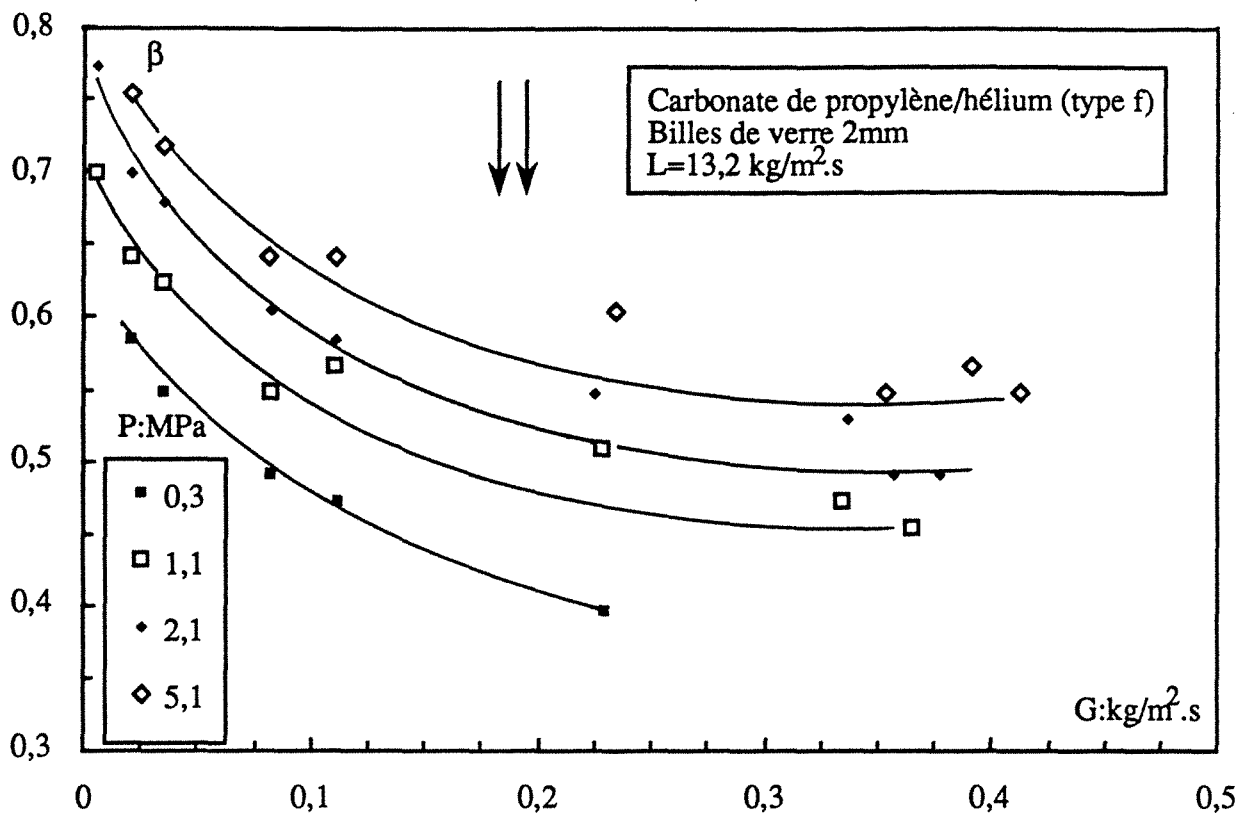


Figure IV.4F

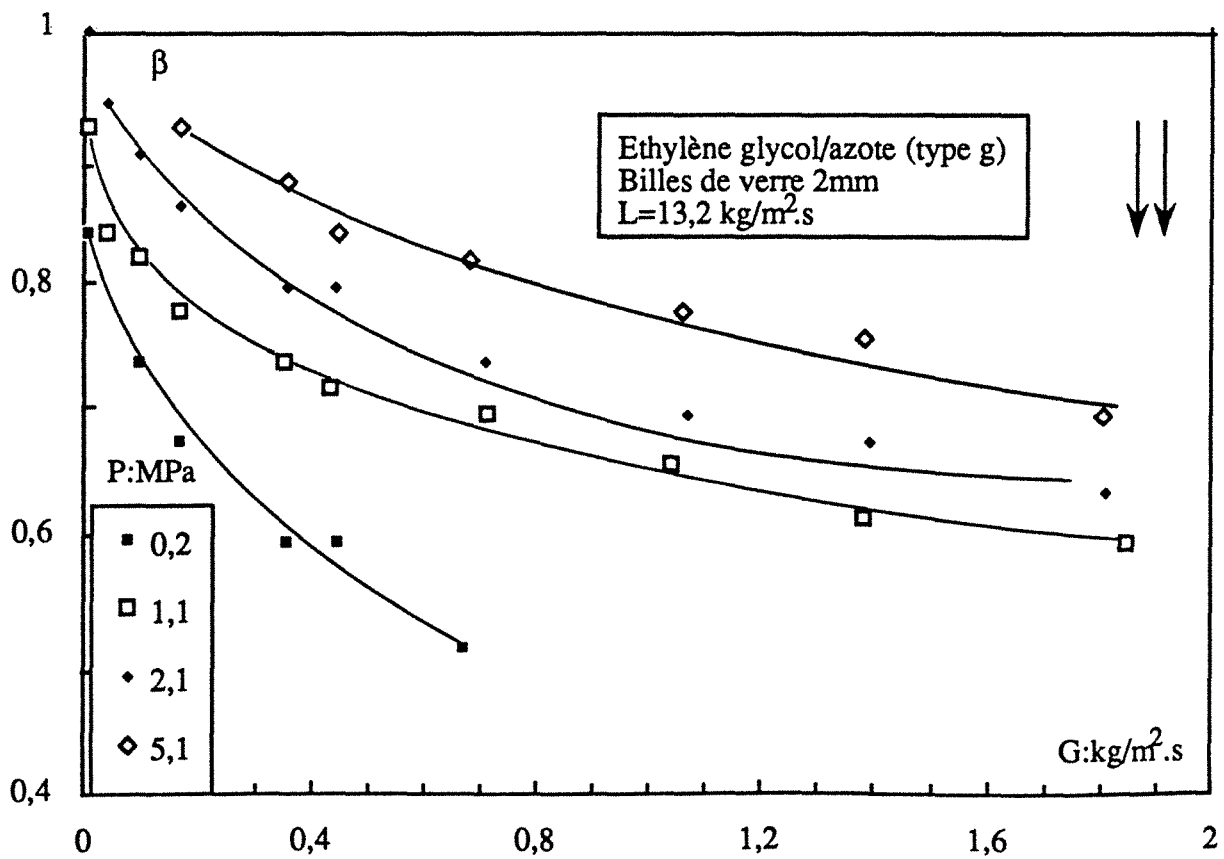


Figure IV.5A

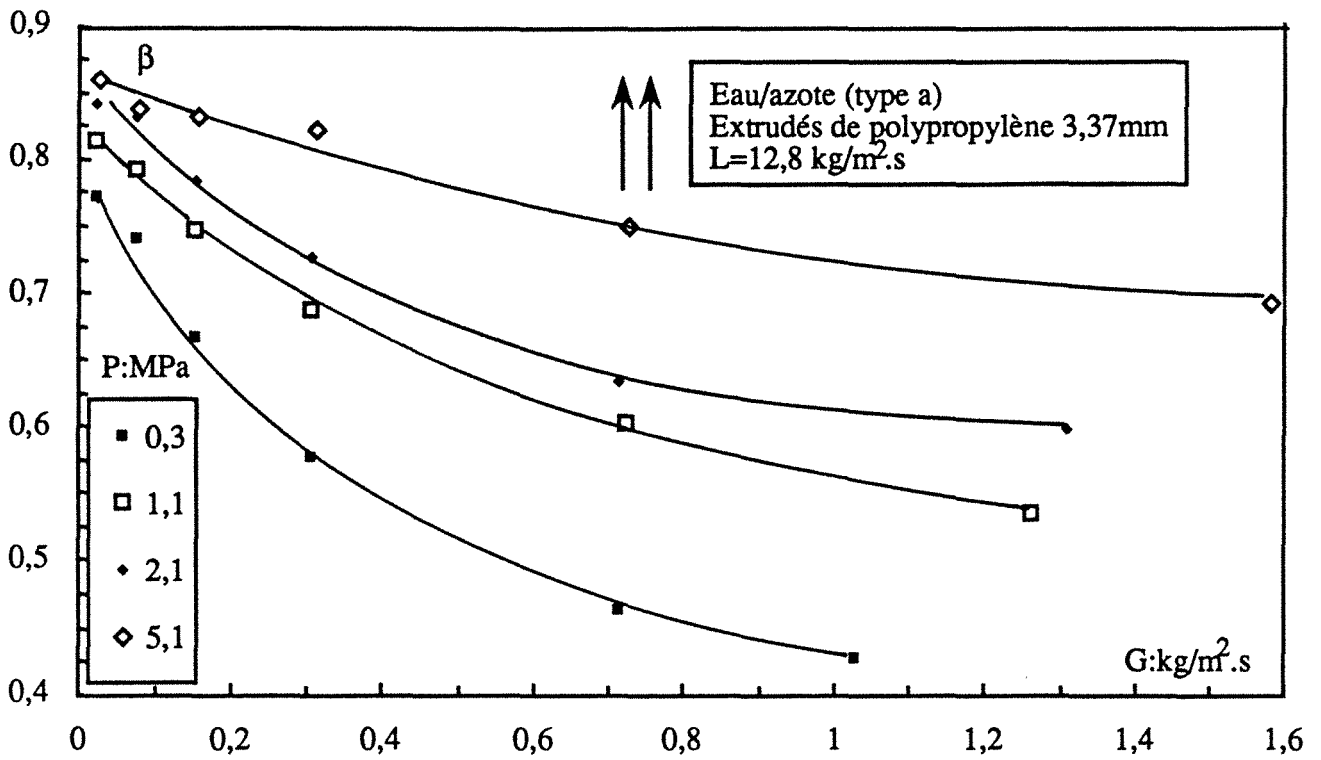


Figure IV.5B

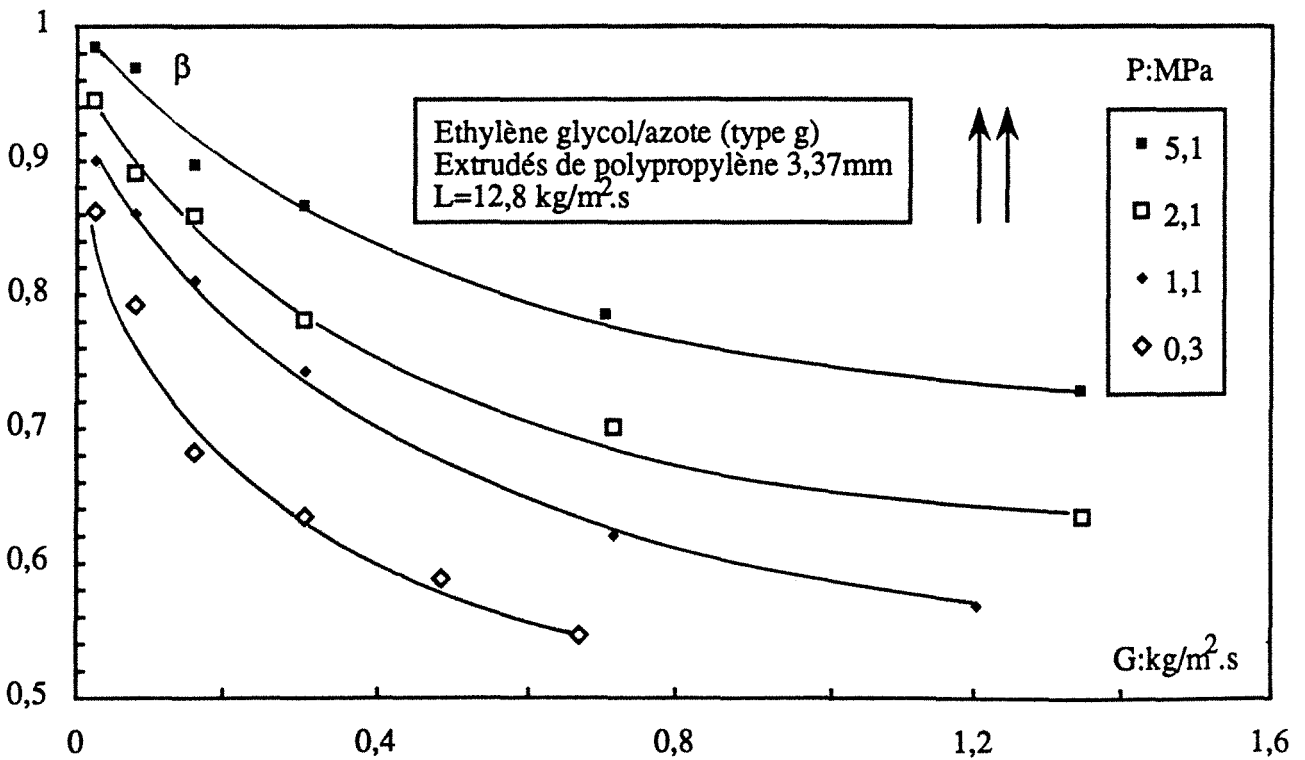


Figure IV.6A

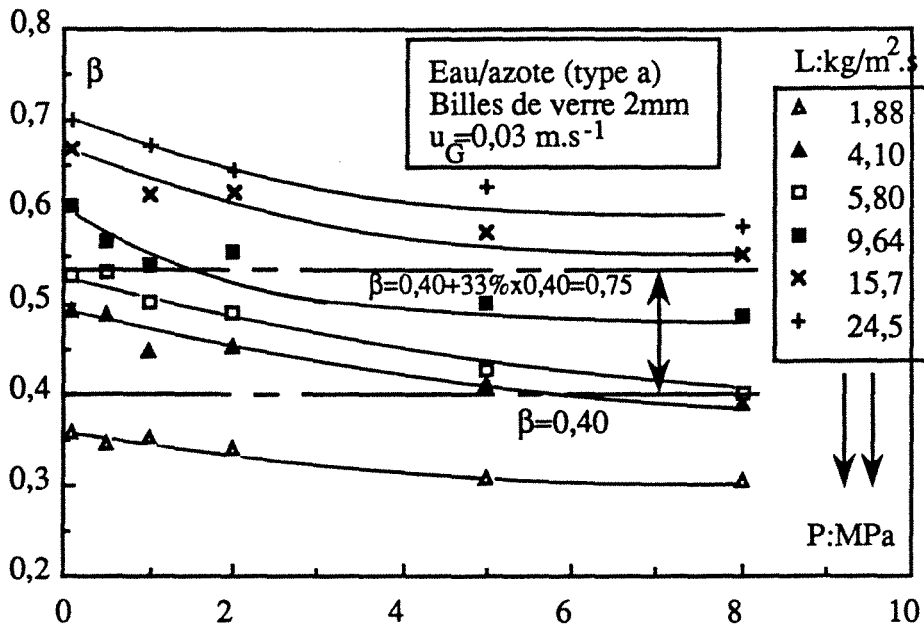


Figure IV.6B

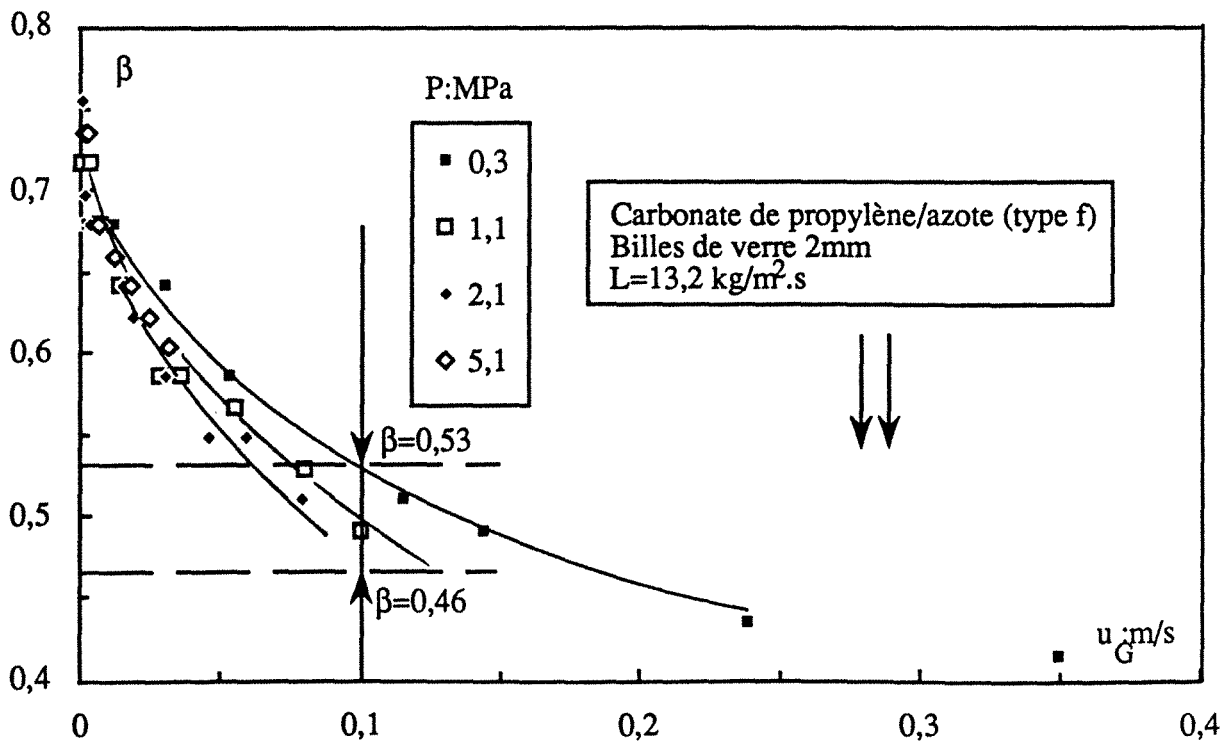


Figure IV.6C

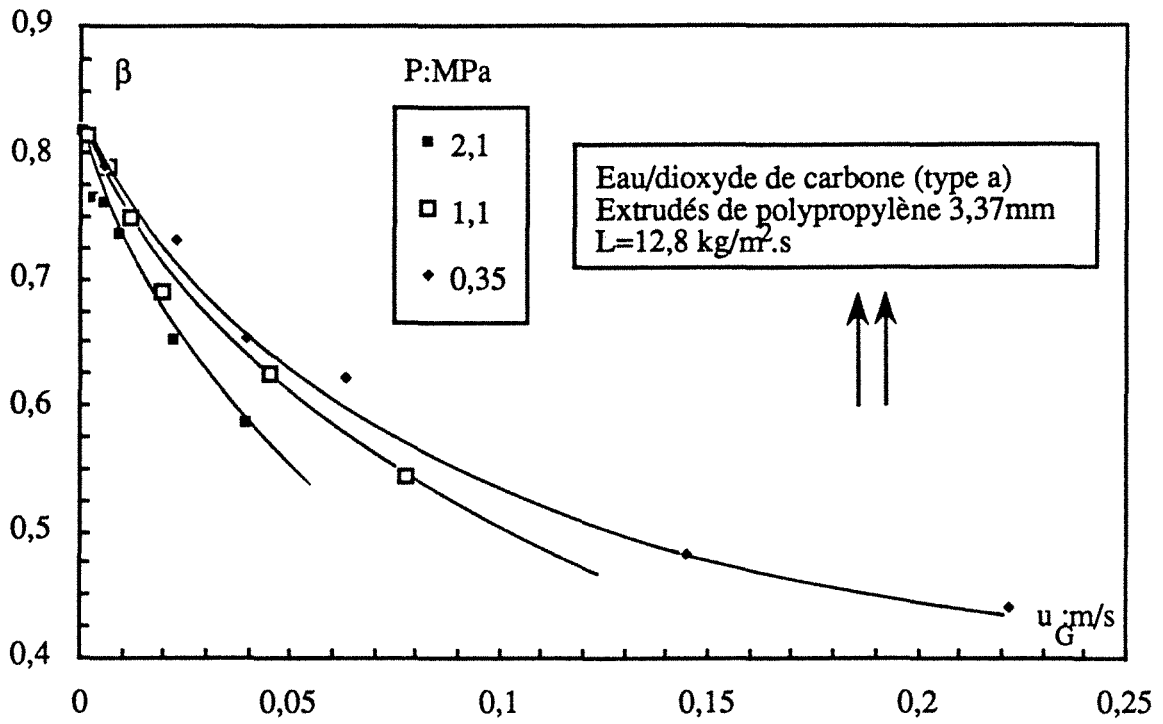
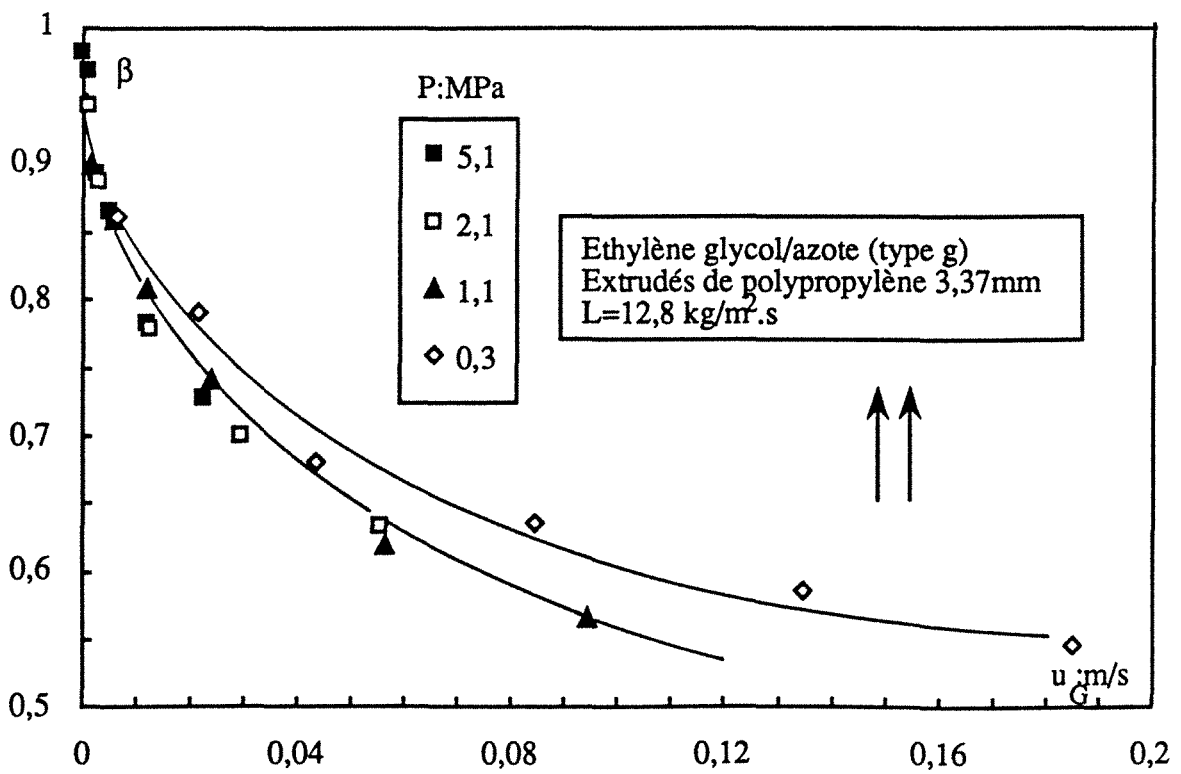


Figure IV.6D



ANNEXE IV.3

Influence de la viscosité dynamique de la phase liquide sur la saturation liquide totale. Cas des écoulements à co-courant descendant et ascendant.

...the first of the ...

...the second of the ...

...the third of the ...

...the fourth of the ...

...the fifth of the ...

...the sixth of the ...

...the seventh of the ...

...the eighth of the ...

...the ninth of the ...

...the tenth of the ...

...the eleventh of the ...

...the twelfth of the ...

...the thirteenth of the ...

...the fourteenth of the ...

...the fifteenth of the ...

...the sixteenth of the ...

...the seventeenth of the ...

...the eighteenth of the ...

Figure IV.9A

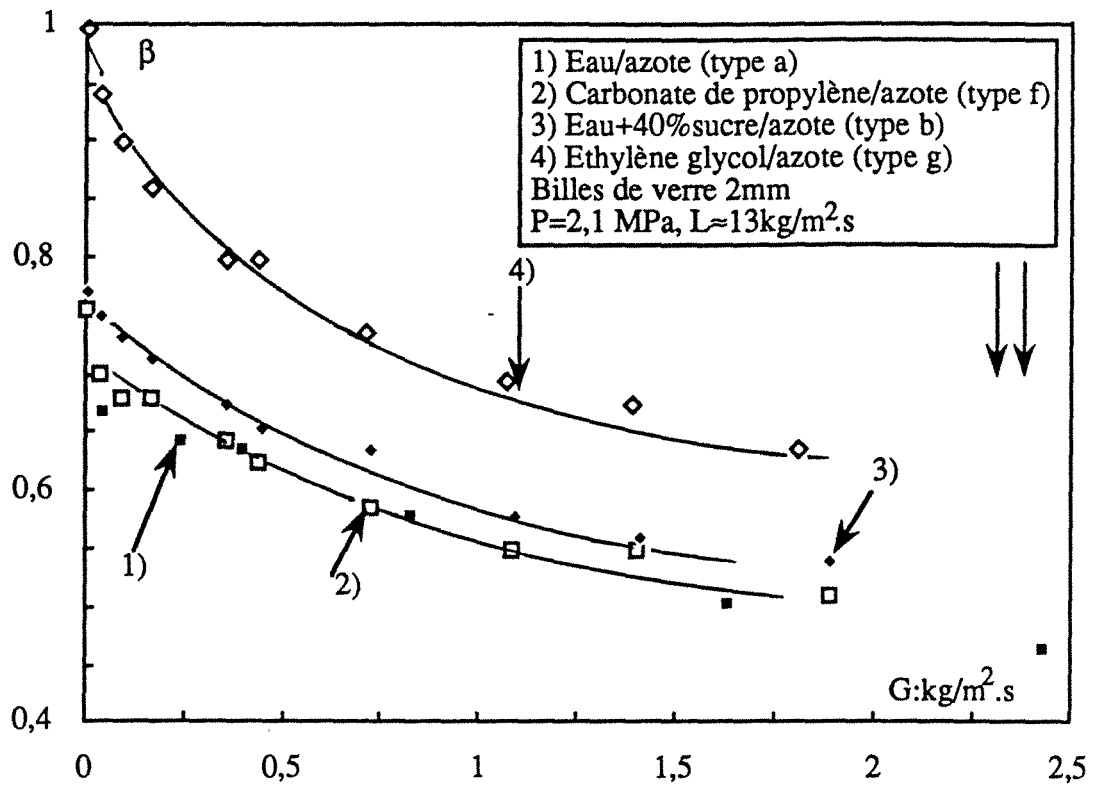


Figure IV.9B

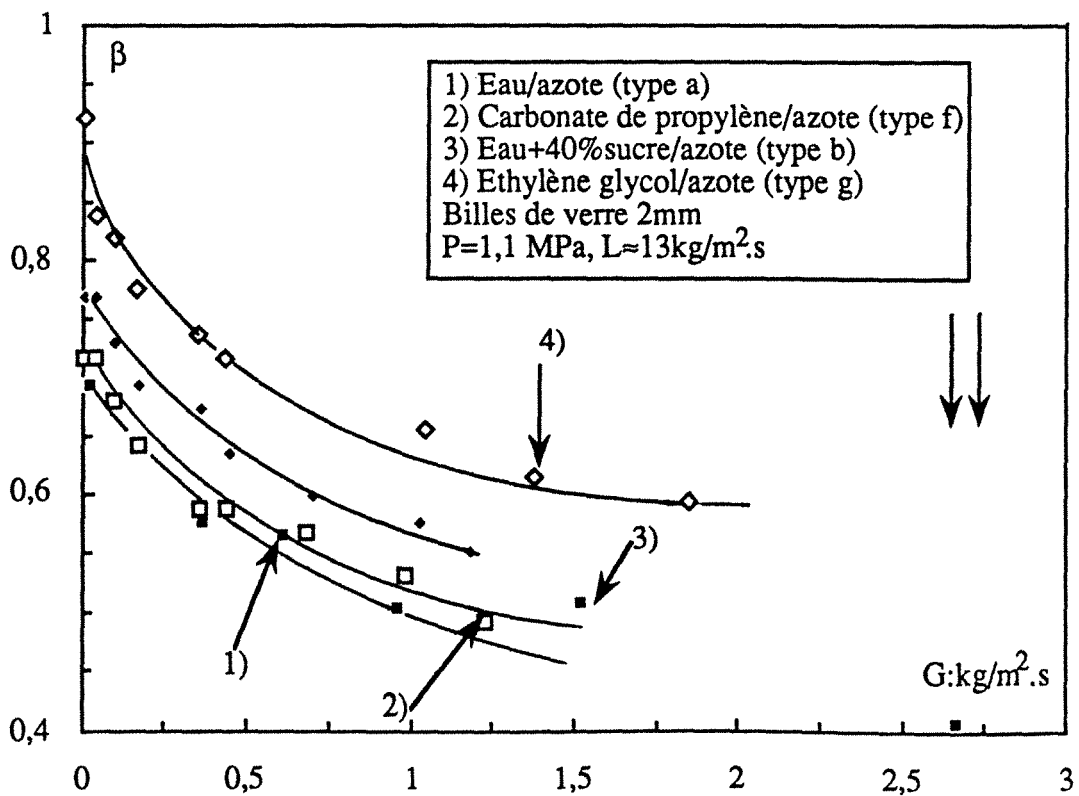
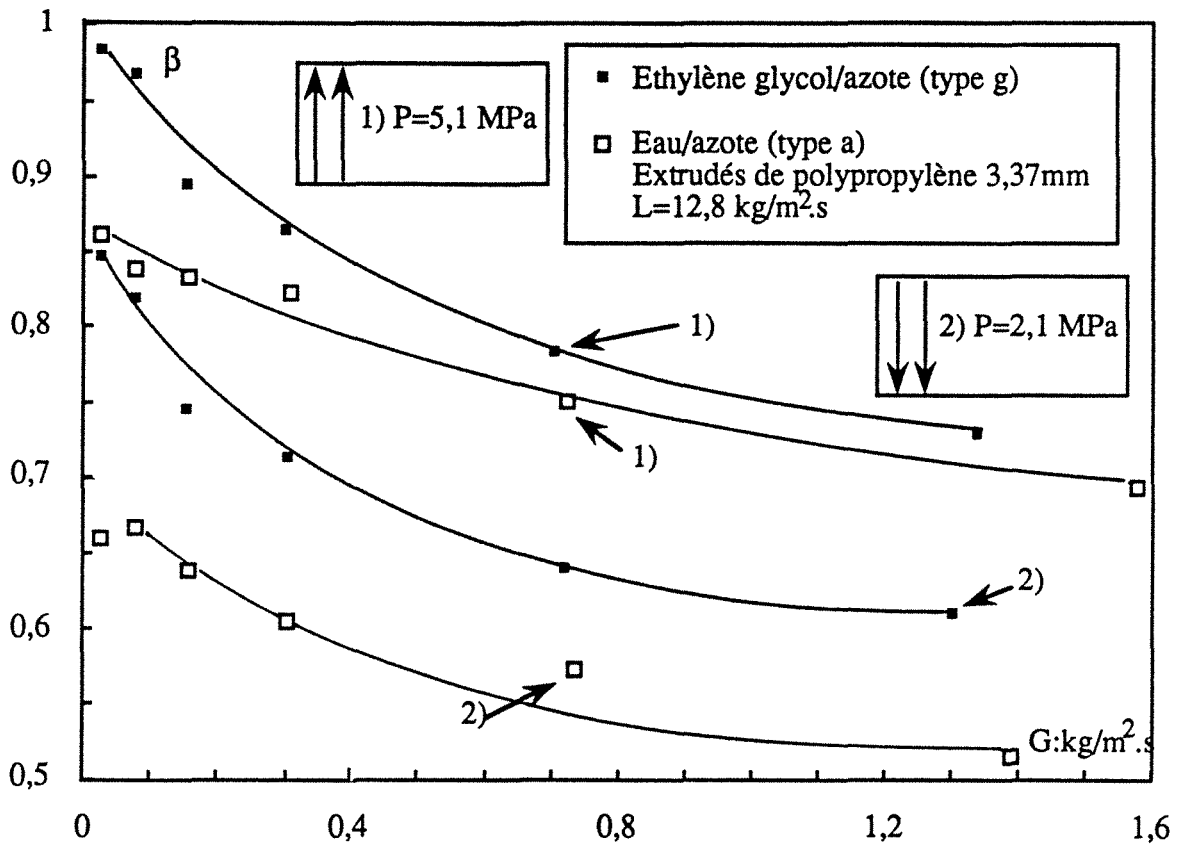


Figure IV.10



ANNEXE V.1

Estimation des propriétés P-V-T des mélanges gazeux:
CO₂-N₂-H₂O et CO₂-N₂-ETG

Estimation des Propriétés PVT des Mélanges Gazeux: CO₂-N₂-H₂O et CO₂-N₂-ETG

Dans cette annexe nous nous consacrerons au calcul du facteur de compressibilité du mélange gazeux CO₂-N₂-H₂O (ou ETG) ainsi que des coefficients de fugacité respectifs. On utilise pour cela l'équation d'état cubique de Peng et Robinson (Reid et coll. 1987, Walas 1985).

Cette équation est exprimée ici en fonction du facteur de compressibilité ζ .

$$\zeta^3 - (1 - B)\zeta^2 + (A - 3B^2 - 2B)\zeta - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

où A et B sont fonctions de la température, de la pression totale du système, de la composition du mélange, des propriétés critiques des constituants du mélange ainsi que des facteurs d'acentricité.

$$A = \frac{a\alpha P}{R^2 T^2} \quad \text{et} \quad B = \frac{bP}{RT}$$

avec R, la constante des gaz parfaits.

Dans le cas d'un mélange gazeux ternaire CO₂ (1), N₂ (2) et H₂O (3), $a\alpha$ et b s'écrivent:

$$a\alpha = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 y_i y_j (a\alpha)_{ij}$$

$$b = \sum_{i=1}^3 y_i b_i$$

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j}$$

Les coefficients k_{ij} sont donnés par Oellrich (Oellrich et coll. 1981), dans le cas de l'interaction entre CO₂ et N₂, ce paramètre vaut - 0.012.

a_i et b_i caractérisent chacun des constituants pris à l'état pur, ils s'expriment comme:

$$a_i = \frac{0.45724R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}}$$

$$b_i = \frac{0.07780RT_{ci}}{P_{ci}}$$

α_i sont des fonctions de la température réduite et du facteur acentrique de chacun des constituants:

$$\alpha_i = \left(1 + (0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right) \right)^2$$

Pour l'estimation des propriétés du mélange CO₂-N₂-ETG, la démarche reste la même. Les propriétés critiques de l'azote de l'eau de l'ETG et du dioxyde de carbone sont consignés dans le tableau V.2 du paragraphe V.4.

La résolution de l'équation d'état en compressibilité est effectuée analytiquement par la méthode de Cardan (CRC Handbook of Mathematical science 1977). Nous avons vérifié que dans le cas du mélange CO₂-N₂-H₂O, cette équation présentait une unique solution réelle donnée par les relations suivantes:

$$\zeta = \kappa_1^{0.33} + \kappa_2^{0.33} + \frac{(1-B)}{3}$$

$$\kappa_1 = -\frac{p}{2} + \left(\frac{p^2}{4} + \frac{q^3}{27} \right)^{1/2}$$

$$\kappa_2 = -\frac{p}{2} - \left(\frac{p^2}{4} + \frac{q^3}{27} \right)^{1/2}$$

$$p = \frac{3(A-3B^2-2B)-(1-B)^2}{3}$$

$$q = \frac{-2(1-B)^3 + 9(1-B)(A-3B^2-2B) - 27(AB-B^2-B^3)}{27}$$

L'expression analytique des coefficients de fugacité est donnée par Reid (Reid et coll. 1987) et Walas (Walas 1985), voir équation V.3 du paragraphe V.4.1.1.

Références bibliographiques:

CRC Handbook of Mathematical Science, 1977.

Oellrich, L., U. Plocker, J.M. Prausnitz et H. Knapp, 1981, Equation-of-State methods for computing phase equilibria and enthalpies. *Int. Chem. Engng.*, 21,1.

Reid, R.C., J.M. Prausnitz et B.E. Poling, 1987, The properties of gases and liquids. McGraw-Hill Handbook Company.

Walas, M.S., 1985, Phase equilibria in chemical engineering. Butterworth publishers, Stoneham, MA 02180.

ANNEXE V.2

Estimation de la viscosité du mélange gazeux à haute pression:
 $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$

Estimation de la Viscosité du Mélange Gazeux à haute Pression: CO₂-N₂-H₂O

1) Viscosité des constituants pris à l'état pur à basse pression:

La viscosité des constituants pris à l'état pur est estimée à partir des équations d'Enskog-Chapman (Reid et coll. 1977):

$$\mu = 26,69 \frac{\sqrt{M T}}{\sigma \Omega_v} \times 10^{-7} \text{ kgm}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

où M désigne la masse molaire, σ le diamètre de la sphère rigide et Ω_v , la collision intégrale.

Cette dernière est égale à l'unité quand le gaz n'exerce aucune attraction. Dans le cas contraire, elle est estimée à partir des potentiels de Lennard-Jones 12-6 pour les gaz apolaires (azote, gaz carbonique); ou bien selon Brokaw, quand les gaz sont polaires, par les potentiels de Stockmayer (vapeur d'eau).

Collision intégrale pour gaz apolaires:

Elle est estimée par la corrélation approximative de Neufeld et al.:

$$\Omega_v = \frac{1,16145}{T^*0,14874} + \frac{0,52487}{\exp(0,7732T^*)} + \frac{2,16178}{\exp(2,43787T^*)}$$

Collision intégrale pour gaz polaires:

Elle est estimée par la corrélation de Brokaw:

$$\Omega_v = \frac{1,16145}{T^*0,14874} + \frac{0,52487}{\exp(0,7732T^*)} + \frac{2,16178}{\exp(2,43787T^*)} + \frac{0,2\delta^2}{T^*}$$

T* est une température adimensionnelle calculée sur la base de l'énergie caractéristique (ϵ) et de la constante de Boltzman (k): $T^* = \frac{kT}{\epsilon}$

et δ , un paramètre de polarité.

$\sigma : \text{Å}^\circ$	$\frac{\epsilon}{k} : \text{K}$	δ
CO ₂ 3,941	195.2	0.
N ₂ 3,798	71.4	0.
H ₂ O 2,641	809.1	1.

2) Viscosité du mélange gazeux à basse pression:

Toujours à partir de la théorie d'Enskog-Chapman, la viscosité d'un mélange de gaz à basse pression se calcule comme suit:

$$\mu_G^0 = \sum_{i=1}^3 \frac{\mu_i y_i}{\sum_{j=1}^3 y_j \phi_{ij}}$$

où y_i désigne le titre molaire et ϕ_{ij} un paramètre d'interaction binaire qui se calcule par l'approximation de Wilke, comme suit:

$$\phi_{ij} = \frac{\left(1 + \sqrt{\frac{\mu_i}{\mu_j}} \sqrt[4]{\frac{m_j}{m_i}} \right)^2}{\sqrt{8 \left(1 + \frac{m_i}{m_j} \right)}}$$

$$\phi_{ji} = \phi_{ij} \frac{\mu_j}{\mu_i} \frac{m_i}{m_j}$$

3) Correction de la viscosité du mélange de gaz de l'effet de la pression:

La correction de la pression est effectuée selon la méthode de Dean et Stiel avec les règles de mélange de Prausnitz et Gunn (les données critiques sont consignées dans le tableau V.2 du paragraphe V.4), le facteur de compressibilité du mélange de gaz est quant à lui estimé à partir de l'équation de Peng et Robinson.

$$T_{c,mix} = \sum_{i=1}^3 y_i T_{ci}$$

$$z_{c,mix} = \sum_{i=1}^3 y_i z_{ci}$$

$$v_{c,mix} = \sum_{i=1}^3 y_i v_{ci}$$

$$P_{c,mix} = \frac{z_{c,mix} R T_{c,mix}}{v_{c,mix}}$$

Dean et Stiel proposent la corrélation suivante:

$$(\mu_G - \mu_G^0) \xi_m = 1,08 \left(\exp(1,439 \rho_{r,mix}) - \exp(-1,111 \rho_{r,mix}^{1,858}) \right)$$

avec

$$\xi_m = \frac{\sqrt[6]{T_{c,mix}}}{\sqrt{M_{mix}} \sqrt[3]{P_{c,mix}^2}}$$

$$\rho_{r,mix} = \frac{v_{c,mix}}{v_{mix}}, \text{ densité molaire réduite}$$

Références bibliographiques:

Reid, R.C., J.M. Prausnitz et B.E. Poling, 1987, The properties of gases and liquids. McGraw-Hill Handbook Company.

ANNEXE V.3

Estimation de la diffusivité à haute pression de CO_2 dans la phase gazeuse

Estimation de la Diffusivité à haute Pression de CO₂ dans la Phase Gazeuse

1) Diffusivité de CO₂ à basse pression:

Le coefficient de diffusion de CO₂ dans le mélange binaire N₂-CO₂ est estimé à partir de la corrélation de Fuller et coll. (Reid et coll. 1987) pour les conditions quasi-atmosphériques.

$$D_{1G}^0 = \frac{10^{-7} T^{1,75} \sqrt{\frac{(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}}{P \left(\sqrt[3]{\Sigma v_1} + \sqrt[3]{\Sigma v_2} \right)^2} \text{ en m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Σv_1 et Σv_2 représentent les volumes de diffusion atomique et valent respectivement 26,9 et 17,9.

2) Diffusivité de CO₂ à haute pression:

Pour estimer la diffusivité à haute pression, on utilise la corrélation de Mathur et Thodos (Reid et coll. 1987). Les propriétés PVT sont estimées par l'équation de Peng et Robinson avec les points pseudo-critiques de mélange évalués par les règles de mélange de Prausnitz et Gunn (voir annexe A.V.4.1.2):

$$D_{1G} = \frac{10,7 \cdot 10^{-9} T_{r,mix}}{v \rho_{r,mix}}$$

avec:

$$v = \frac{\sqrt{M_{mix}} \sqrt[3]{P_{c,mix}}}{\sqrt[6]{T_{c,mix}^5}}$$

$$T_{r,mix} = \frac{T}{T_{c,mix}}$$

$$\rho_{r,mix} = \frac{v_{c,mix}}{v_{mix}}$$

Références bibliographiques:

Reid, R.C., J.M. Prausnitz et B.E. Poling, 1987, The properties of gases and liquids. McGraw-Hill Handbook Company.

ANNEXE V.4

Liste des paramètres d'interaction $\beta(0)$ du modèle de Pitzer

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

...the ...

Liste des Paramètres $\beta^{(0)}$ d'Interaction du Modèle de Pitzer

Les paramètres constants listés ici sont estimés à 298,15 K.

Interaction ion-ion:

paire ionique	$\beta^{(0)}$
H ⁺ -- OH ⁻	0,208
H ⁺ -- HCO ₃ ⁻	0,071
H ⁺ -- CO ₃ ²⁻	0,086
H ⁺ -- DEACOO ⁻	0,198
DEAH ⁺ -- OH ⁻	0,06
DEAH ⁺ -- HCO ₃ ⁻	0,039
DEAH ⁺ -- CO ₃ ²⁻	-0,062
DEAH ⁺ -- DEACOO ⁻	0,0505

Interaction amine-ion:

paire amine-ion	$\beta^{(0)}$
DEA -- H ⁺	0,015
DEA -- OH ⁻	$0,227 - 1,47 \cdot 10^{-3}T + 2,6 \cdot 10^{-6}T^2$
DEA -- DEAH ⁺	0,0117
DEA -- HCO ₃ ⁻	$0,135 - 1,165 \cdot 10^{-3}T + 2,05 \cdot 10^{-6}T^2$
DEA -- CO ₃ ²⁻	0,068
DEA -- DEACOO ⁻	-0,0167

Interaction CO₂-ion:

paire CO ₂ -ion	$\beta^{(0)}$
CO ₂ -- H ⁺	0,033
CO ₂ -- OH ⁻	$0,26 - 1,62 \cdot 10^{-3}T + 2,89 \cdot 10^{-6}T^2$
CO ₂ -- DEAH ⁺	$0,037 - 2,38 \cdot 10^{-4}T + 3,83 \cdot 10^{-7}T^2$
CO ₂ -- HCO ₃ ⁻	0
CO ₂ -- CO ₃ ²⁻	0
CO ₂ -- DEACOO ⁻	0,017

Interaction molécule-molécule:

paire molécule-molécule	$\beta^{(0)}$
DEA -- DEA	$-0,026 + \frac{12,29}{T}$
CO ₂ -- CO ₂	$-0,4922 + \frac{149,20}{T}$
CO ₂ -- NH ₃	$-0,2591 + \frac{80,75}{T}$
* CO ₂ -- DEA	-0,025
** CO ₂ -- DEA	-0,023
** CO ₂ -- ETG(\$)	-0,0094
** CO ₂ -- DEA(\$\$)	-0,029
** H ₂ O -- DEA(\$\$)	-0,012
* CO ₂ -- MDEA	-0,015
* N ₂ O -- DIPA	-0,023
* N ₂ O -- MDEA	-0,033

* paramètres calculés à partir des résultats expérimentaux de Versteeg (1987) lors de l'absorption de l'oxyde nitreux dans des solutions aqueuses d'amines et utilisation de l'analogie de N₂O.

** paramètres calculés à partir des résultats expérimentaux d'Oyevaar et coll. (1989) lors de l'absorption de l'oxyde nitreux dans des solutions aqueuses de DEA et utilisation de l'analogie de N₂O.

(\$) solvant aqueux

(\$\$) solvant organique ETG.

Références bibliographiques:

Oyevaar, M.H., R.W.J. Morssinkhoff et K.R. Westerterp, 1989, Density, viscosity, solubility, and diffusivity of CO₂ and N₂O in solutions of diethanolamine in aqueous ethylene glycol at 298 K. *J. Chem. Eng. Data*, 34, 77.

Versteeg, G.F., 1987, Mass transfer and chemical reaction kinetics in acid gas treating processes. Thèse de PhD, Twente, Netherlands.

ANNEXE V.5

Solubilité de CO_2 dans des solutions d'amine. Discussion de l'analogie du protoxyde d'azote de Laddha et coll. (1981).

the 1990s, the number of people in the UK who are aged 65 and over has increased from 10.5 million to 13.5 million (15.5% of the population).

There is a growing awareness of the need to address the needs of older people, and the Government has set out a strategy for the 21st century in the White Paper on *Ageing Better: Our Future* (Department of Health 1999). This sets out a vision of a society in which older people are able to live well, and to contribute to society. It also sets out a number of key objectives for the health care system, including:

- to improve the health and well-being of older people;
- to ensure that older people have access to the services they need;
- to ensure that older people are able to live independently and actively in their communities;
- to ensure that older people are able to contribute to society.

The White Paper also sets out a number of key objectives for the health care system, including:

- to improve the health and well-being of older people;
- to ensure that older people have access to the services they need;
- to ensure that older people are able to live independently and actively in their communities;
- to ensure that older people are able to contribute to society.

The White Paper also sets out a number of key objectives for the health care system, including:

- to improve the health and well-being of older people;
- to ensure that older people have access to the services they need;
- to ensure that older people are able to live independently and actively in their communities;
- to ensure that older people are able to contribute to society.

The White Paper also sets out a number of key objectives for the health care system, including:

- to improve the health and well-being of older people;
- to ensure that older people have access to the services they need;
- to ensure that older people are able to live independently and actively in their communities;
- to ensure that older people are able to contribute to society.

The White Paper also sets out a number of key objectives for the health care system, including:

- to improve the health and well-being of older people;
- to ensure that older people have access to the services they need;
- to ensure that older people are able to live independently and actively in their communities;
- to ensure that older people are able to contribute to society.

The White Paper also sets out a number of key objectives for the health care system, including:

- to improve the health and well-being of older people;
- to ensure that older people have access to the services they need;
- to ensure that older people are able to live independently and actively in their communities;
- to ensure that older people are able to contribute to society.

Solubilité de CO₂ dans les Solutions d'amine. Discussion de l'Analogie du Protoxyde d'Azote de Laddha et coll. (1981).

L'effet de sel "*salting out*" sur la solubilité des gaz dans les solutions aqueuses électrolytiques a été largement étudié dans la littérature. Différentes approches ont été proposées par estimer la concentration en gaz moléculaire à l'interface gaz-liquide. Nous citerons sans grands détails les travaux d'Onda et coll. (1970), Danckwerts (1970), Schumpe et coll. (1982) et Laddha et coll. (1981). Mise à part l'approche de Laddha, toutes les autres tentent de corriger la constante de Henry par un développement limité du coefficient d'activité en fonction de la force ionique (totale ou relative à chaque entité ionique). Malheureusement, les paramètres caractérisant les solutions aqueuses d'amines sont inexistantes pour le moment. Laddha et coll. (1981) ont tenté d'arriver à la solubilité de CO₂ indirectement par le truchement du protoxyde d'azote en mettant l'accent sur la grande similitude qui existe entre ces deux gaz. Cette analogie repose sur l'hypothèse que les coefficients d'activité de ces deux gaz sont identiques. Versteeg (1987), Versteeg et van Swaaij (1988), *via* cette analogie, ont montré l'existence d'un "*salting out*" responsable de l'abaissement du coefficient de partage de CO₂ à pression atmosphérique dans des solutions aqueuses d'amine (non-électrolytiques).

Formellement, il est possible d'exprimer le coefficient d'activité de CO₂ par une mesure indirecte de la solubilité de N₂O dans une solution aqueuse d'amine. Les fugacités de CO₂ (ou de N₂O) dans l'eau pure et en présence d'amine sont égales si les deux solutions sont en équilibre thermodynamique avec la même phase gazeuse (Schumpe et coll. 1982), c'est-à-dire à la même pression partielle de gaz à T et P donnés.

$$m_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{CO}_2} = m_{\text{CO}_2}^0$$

$$m_{\text{N}_2\text{O}} \gamma_{\text{N}_2\text{O}} = m_{\text{N}_2\text{O}}^0$$

L'exposant 0 correspond au cas d'une absorption physique des deux gaz dans l'eau pure. on en déduit donc que:

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}^0 \gamma_{\text{N}_2\text{O}}}{m_{\text{N}_2\text{O}}^0 \gamma_{\text{CO}_2}} m_{\text{N}_2\text{O}}$$

Conformément au modèle de Pitzer (Edwards et coll. 1975, 1978, Pitzer et Mayorga 1973), les coefficients d'activité des deux gaz s'expriment respectivement par:

$$\gamma_{\text{CO}_2} = \exp(2(\beta^{(0)}(\text{CO}_2)m_{\text{CO}_2} + \beta^{(0)}(\text{DEA})m_{\text{DEAH}} + \beta^{(0)}(\text{DEAH}^+)m_{\text{DEAH}^+} + \beta^{(0)}(\text{DEACO}_2^-)m_{\text{DEACO}_2^-} + \beta^{(0)}(\text{OH}^-)m_{\text{OH}^-} + \beta^{(0)}(\text{H}^+)m_{\text{H}^+} + \beta^{(0)}(\text{CO}_3^{2-})m_{\text{CO}_3^{2-}} + \beta^{(0)}(\text{HCO}_3^-)m_{\text{HCO}_3^-})$$

$$\gamma_{\text{N}_2\text{O}} = \exp(2(\beta^{(0)'(\text{N}_2\text{O})}m_{\text{N}_2\text{O}} + \beta^{(0)'(\text{DEA})}m_{\text{DEA}} + \beta^{(0)'(\text{OH}^-)}m_{\text{OH}^-} + \beta^{(0)'(\text{H}^+)}m_{\text{H}^+} + \beta^{(0)'(\text{DEAH}^+)}m_{\text{DEAH}^+})$$

La comparaison des deux expressions montre que pour de faibles conversions de l'amine (force ionique du milieu négligeable), ce sont les interactions molécule-molécule qui prédominent, la simplification des interactions ion-molécule est par conséquent raisonnable:

$$\gamma_{\text{CO}_2} = \exp(2\beta^{(0)}(\text{DEA})m_{\text{DEA}})$$

$$\gamma_{\text{N}_2\text{O}} = \exp(2\beta^{(0)'(\text{DEA})}m_{\text{DEA}})$$

Laddha et coll. (1981) en faisant absorber du CO_2 et du N_2O dans des solutions aqueuses de propanol, de glycol, de glycérol, de pentanedi-ol et de diéthylène glycol, ont montré qu'en milieu non-ionique, les coefficients d'activité de deux gaz étaient égaux. Par conséquent on peut admettre que $\beta^{(0)}$ et $\beta^{(0)'}$ sont égaux. Nous avons déterminé le coefficient $\beta^{(0)'}$ à partir des résultats de Versteeg (1987), Versteeg et van Swaaij (1988) et Oyevaar et coll. (1989) pour les systèmes N_2O /amines (à force ionique nulle) que nous avons assimilé à $\beta^{(0)}$ pour les systèmes CO_2 /amines (voir annexe A.V.4.2.1).

Malheureusement, si la conversion d'amine devient importante il n'est plus possible de négliger l'influence de la concentration des autres espèces ioniques sur la solubilité de CO_2 . Laddha et Danckwerts (1982) et Danckwerts (1970) ont, par la suite, tenté de prendre en compte l'effet de sel en incluant la force ionique. Quant à nous, nous incluerons les paramètres déduits par cette analogie dans le modèle de Pitzer qui nous a permis d'estimer le coefficient d'activité de CO_2 (moléculaire) en milieu électrolytique et force ionique molale pouvant atteindre 0,3 à 0,4 mol/kg, voir section V.4.2.1.

Références bibliographiques:

- Danckwerts, P.V., 1970, Gas-liquid reactions. McGraw-Hill, New-york.
 Edwards, T.J., J. Newman et J.M. Prausnitz, 1975, Thermodynamics of aqueous solutions containing volatile weak electrolytes. *AIChE Journal*, **21**, 248.

Edwards, T.J., G. Maurer, J. Newman et J.M. Prausnitz, 1978, Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes. *AIChE Journal*, **24**, 966.

Laddha, S.S., J.M. Diaz et P.V. Danckwerts, 1981, The N₂O analogy: the solubilities of CO₂ and N₂O in aqueous solutions of organic compounds. *Chem. Engng. Sci.*, **36**, 228.

Laddha, S.S. et P.V. Danckwerts, 1982, The absorption of CO₂ by amine-potash solutions. *Chem. Engng. Sci.*, **37**, 665.

Onda, K., E. Sada, T. Kobayashi, S. Kito et K. Ito, 1970, Salting-out parameters of gas solubility in aqueous salt solutions. *J. Chem. Engng. Japan*, **3**, 19.

Oyevaar, M.H., R.W.J. Morssinkhoff et K.R. Westerterp, 1989, Density, viscosity, solubility, and diffusivity of CO₂ and N₂O in solutions of diethanolamine in aqueous ethylene glycol at 298 K. *J. Chem. Eng. Data*, **34**, 77.

Pitzer, K.S. et G. Mayorga, 1973, Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent. *The J. Phys. Chem.*, **77**, 2300.

Schumpe, A., G. Quicker et W.-D. Deckwer, 1982, Gas solubilities in microbial culture media. *Advances in Biochem. Eng.*, **24**, 1.

Versteeg, G.F., 1987, Mass transfer and chemical reaction kinetics in acid gas treating processes. Thèse de PhD, Twente, Netherlands.

Versteeg, G.F. et W.P.M. van Swaaij, 1988, Solubility and diffusivity of acid gases (CO₂, N₂O) in aqueous alkanolamine solutions. *J. Chem. Engng. Data*, **33**, 29.

ANNEXE V.6

Evolution typique de l'aire interfaciale gaz-liquide en fonction des débits massiques de gaz et de liquide à pression constante pour deux comportements hydrodynamiques. Cas des écoulements à co-courant descendant.

Figure V.4A

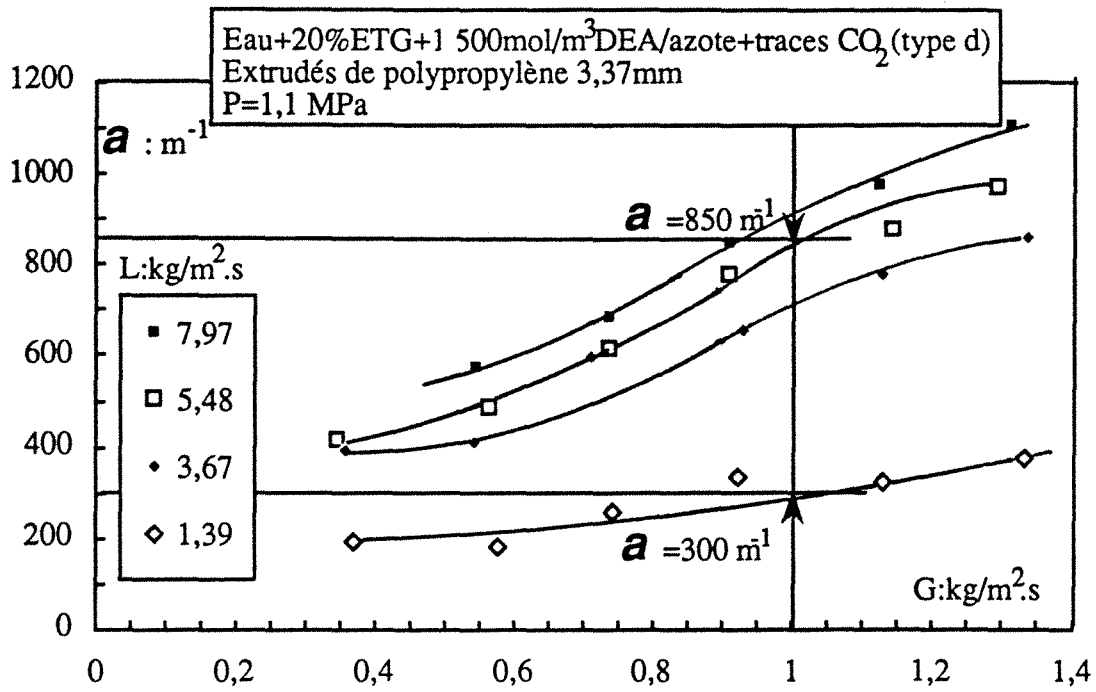


Figure V.4B

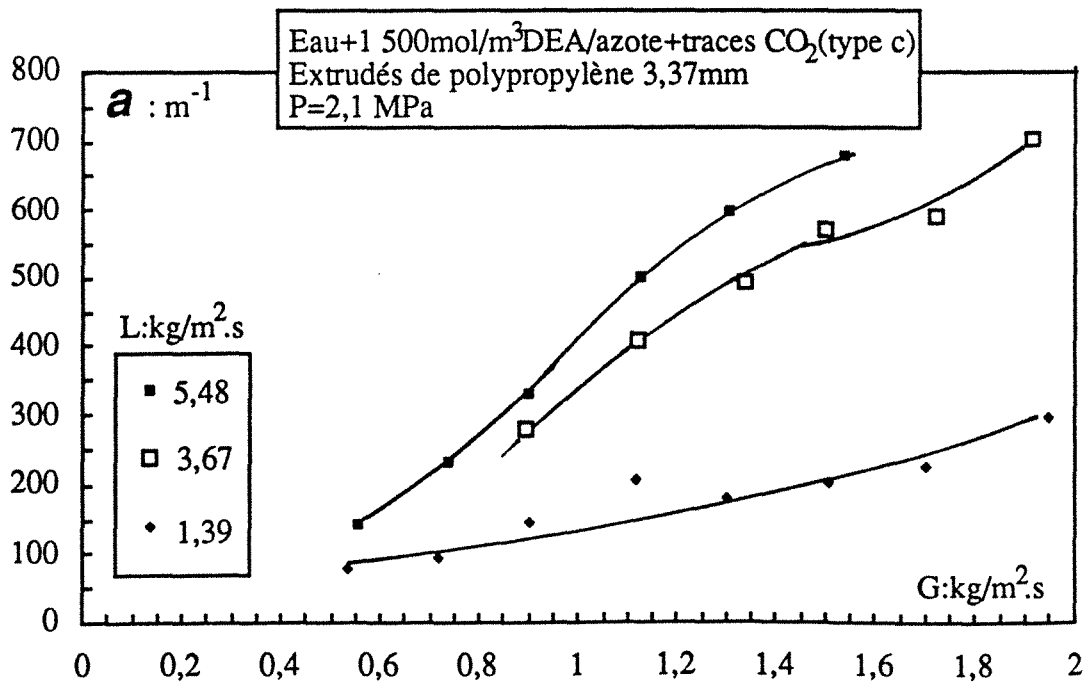
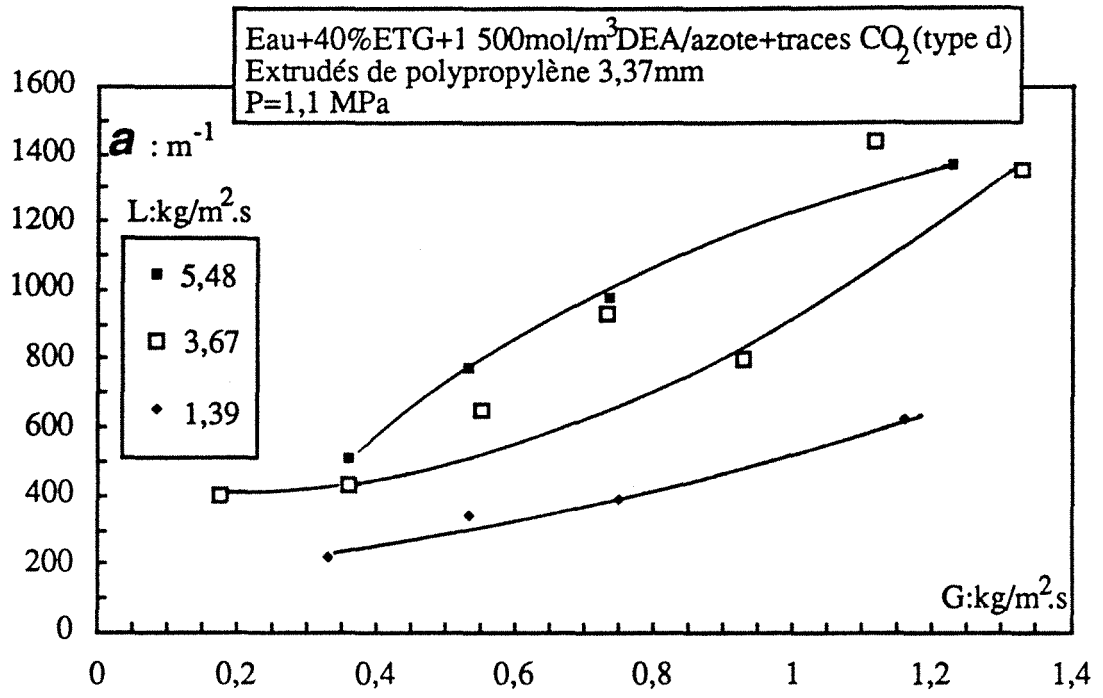


Figure V.4C



ANNEXE V.7

Influence de la masse volumique du gaz *via* la pression opératoire sur l'aire interfaciale gaz-liquide. Evolution typique dans l'échelle des débits massiques et des vitesses superficielles de gaz et de liquide pour deux comportements hydrodynamiques différents. Cas des écoulements à co-courant vers le bas.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry, no matter how small, should be recorded to ensure the integrity of the financial statements. This includes not only sales and purchases but also expenses, income, and any other financial activity.

The second part of the document provides a detailed breakdown of the accounting process. It starts with the identification of the accounting cycle, which consists of eight steps: identifying the accounting cycle, analyzing and journalizing the transactions, posting to the ledger, preparing a trial balance, adjusting the accounts, preparing financial statements, and closing the books. Each step is explained in detail, with examples and practical advice.

The third part of the document focuses on the preparation of financial statements. It covers the balance sheet, the income statement, and the statement of owner's equity. It explains how these statements are derived from the accounting records and how they provide a comprehensive view of the company's financial health.

The fourth part of the document discusses the importance of internal controls. It outlines various control procedures, such as segregation of duties, authorization, and documentation, which are essential for preventing errors and fraud. It also discusses the role of the auditor in verifying the accuracy of the financial statements.

The fifth part of the document covers the final steps of the accounting process, including the closing of the books and the preparation of the final financial statements. It explains how the temporary accounts are closed to the permanent accounts and how the final financial statements are prepared and presented.

Figure V.5A

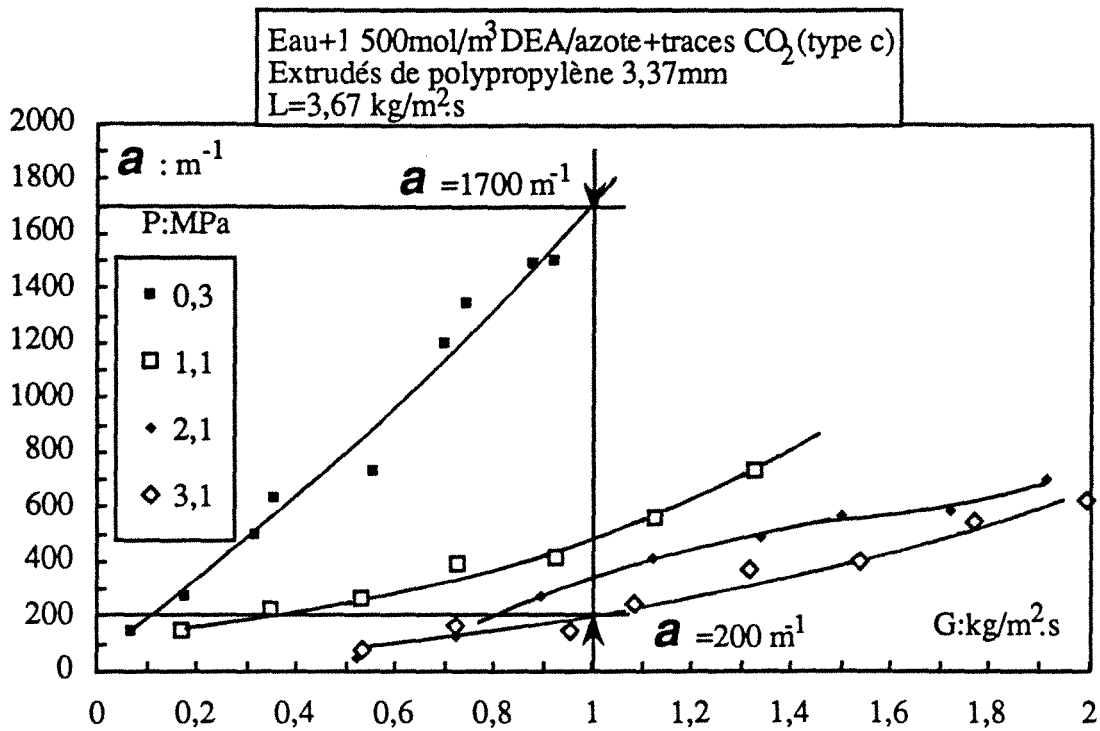


Figure V.5B

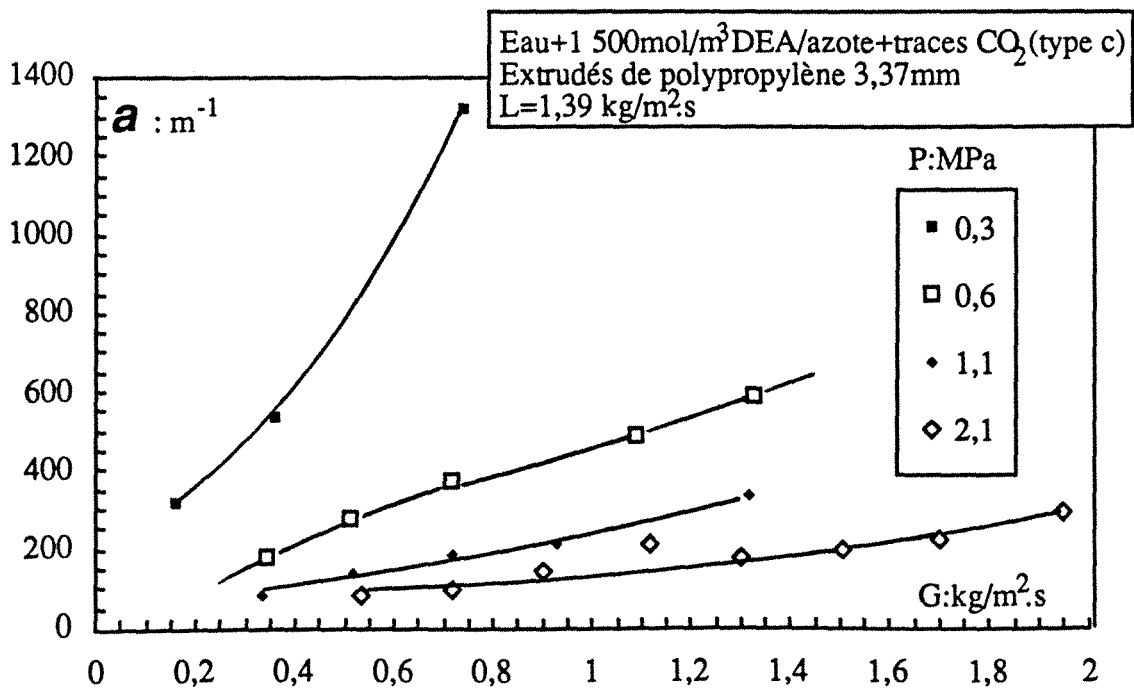


Figure V.5C

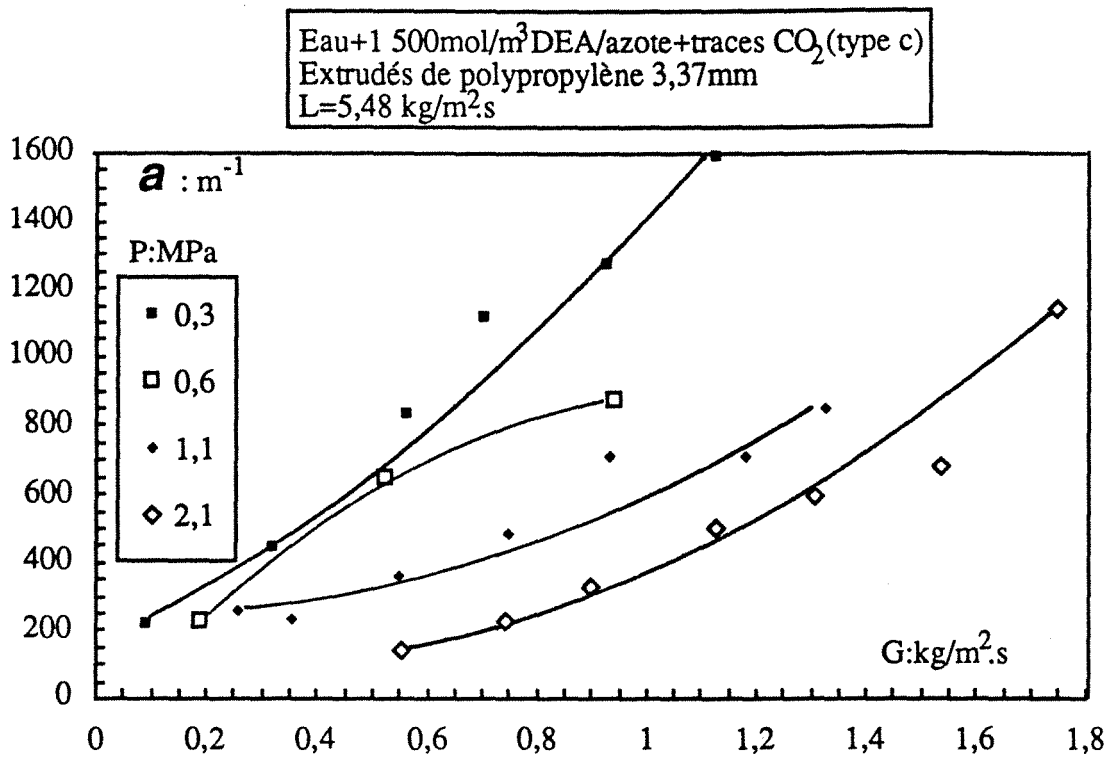


Figure V.5D

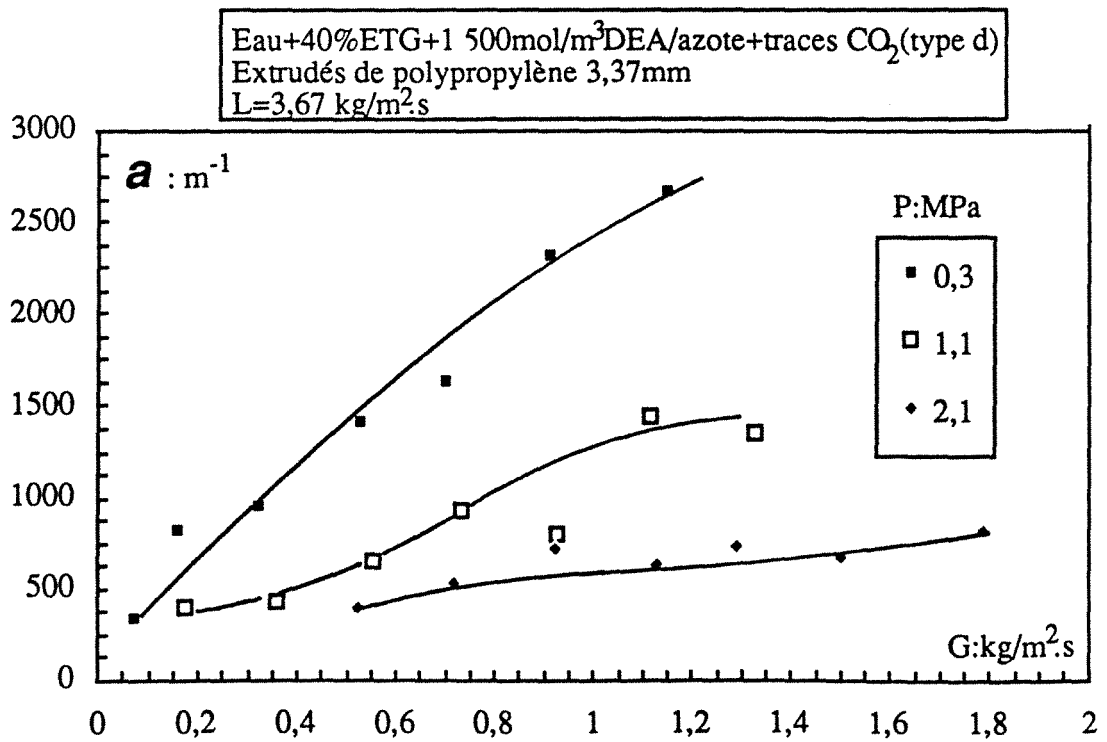


Figure V.6C

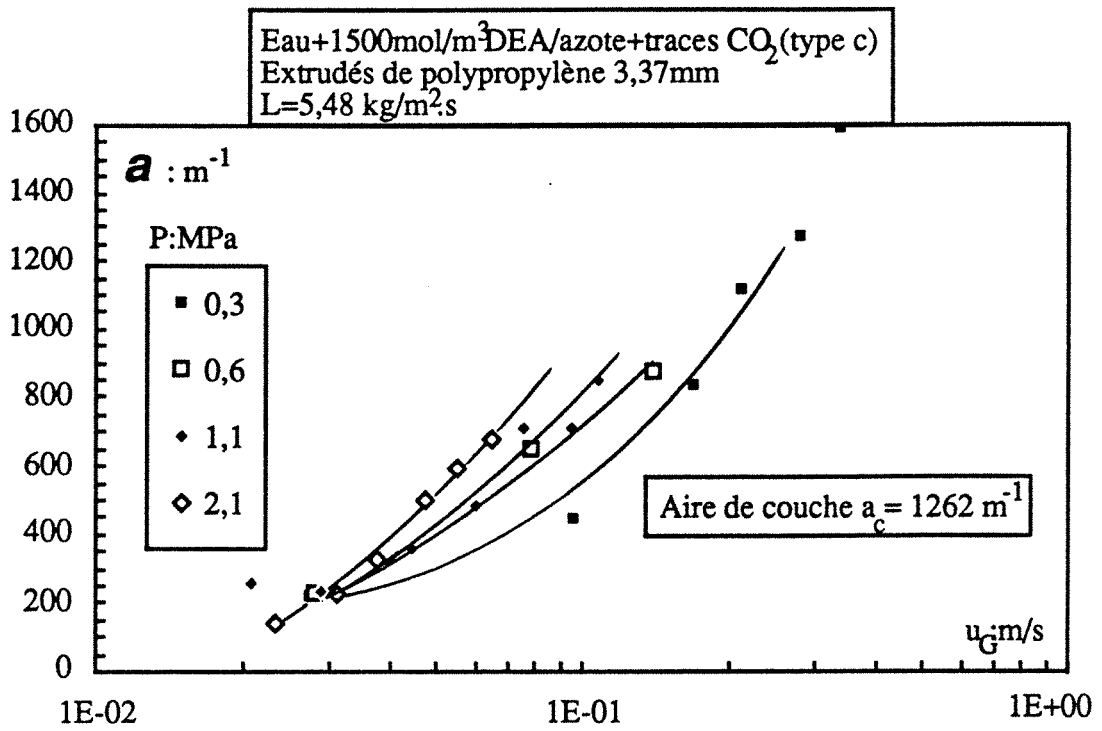
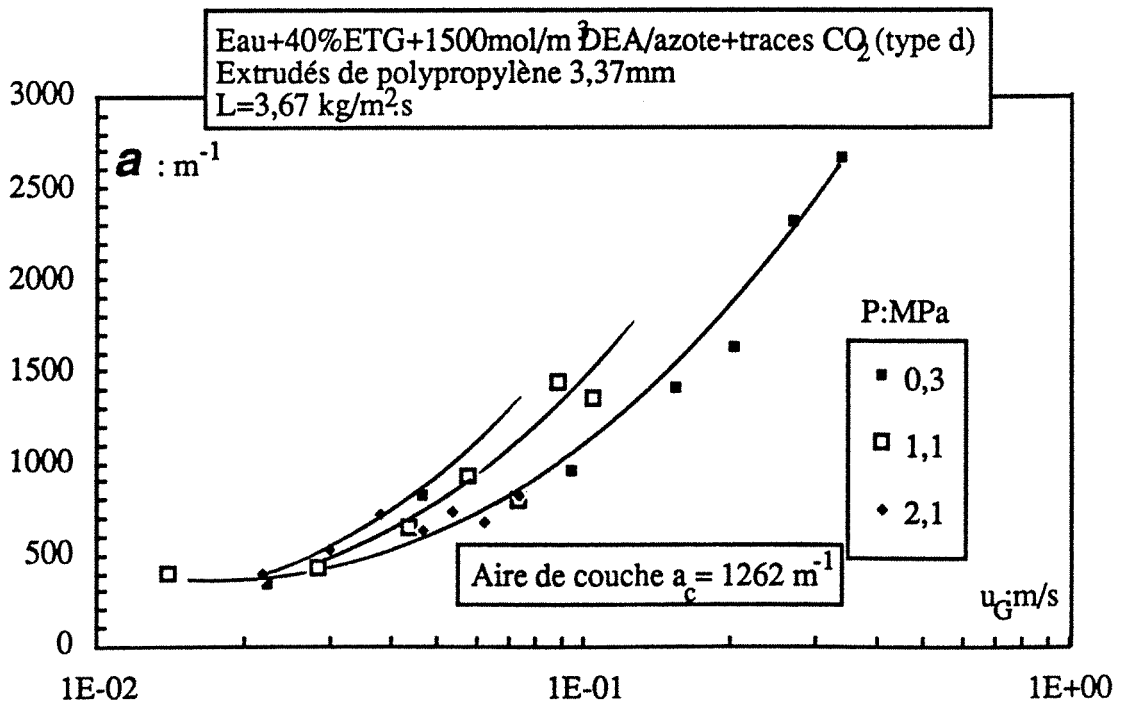


Figure V.6D



ANNEXE V.8

Influence de la viscosité dynamique du liquide sur l'aire interfaciale gaz-liquide. Evolution dans l'échelle des débits massiques de gaz et de liquide pour deux comportements hydrodynamiques différents. Cas des écoulements à co-courant vers le bas.

the 1990s, the number of people in the world who are living in poverty has increased from 1.2 billion to 1.6 billion (World Bank, 1999).

There are a number of reasons for this increase. One of the main reasons is the rapid population growth in the developing world. The number of people in the world is expected to reach 8 billion by the year 2025 (United Nations, 1998). This increase in population will put a tremendous strain on the world's resources, particularly in the developing world.

Another reason for the increase in poverty is the rapid technological change in the developed world. The developed world has experienced a rapid increase in productivity and income, but this increase has not been shared equally. The gap between the rich and the poor in the developed world has widened in recent years.

Finally, the rapid technological change in the developing world has also contributed to the increase in poverty. The developing world has not been able to keep pace with the technological advances of the developed world, and this has led to a loss of jobs and income for many people in the developing world.

The increase in poverty in the world is a serious problem that needs to be addressed. There are a number of ways in which the world can reduce poverty. One way is to increase the number of jobs in the developing world. This can be done by promoting small businesses and entrepreneurship.

Another way to reduce poverty is to improve the quality of education in the developing world. Education is a key to economic growth and development, and it is essential for people in the developing world to have access to quality education.

Finally, the world can reduce poverty by promoting fair trade. Fair trade allows producers in the developing world to receive a fair price for their goods, and this can help to increase their income and reduce poverty.

The world has a responsibility to reduce poverty, and there are a number of ways in which this can be done. By increasing the number of jobs, improving the quality of education, and promoting fair trade, the world can help to reduce poverty and create a more equitable and sustainable world.

The world has a responsibility to reduce poverty, and there are a number of ways in which this can be done. By increasing the number of jobs, improving the quality of education, and promoting fair trade, the world can help to reduce poverty and create a more equitable and sustainable world.

The world has a responsibility to reduce poverty, and there are a number of ways in which this can be done. By increasing the number of jobs, improving the quality of education, and promoting fair trade, the world can help to reduce poverty and create a more equitable and sustainable world.

The world has a responsibility to reduce poverty, and there are a number of ways in which this can be done. By increasing the number of jobs, improving the quality of education, and promoting fair trade, the world can help to reduce poverty and create a more equitable and sustainable world.

The world has a responsibility to reduce poverty, and there are a number of ways in which this can be done. By increasing the number of jobs, improving the quality of education, and promoting fair trade, the world can help to reduce poverty and create a more equitable and sustainable world.

The world has a responsibility to reduce poverty, and there are a number of ways in which this can be done. By increasing the number of jobs, improving the quality of education, and promoting fair trade, the world can help to reduce poverty and create a more equitable and sustainable world.

Figure V.7A

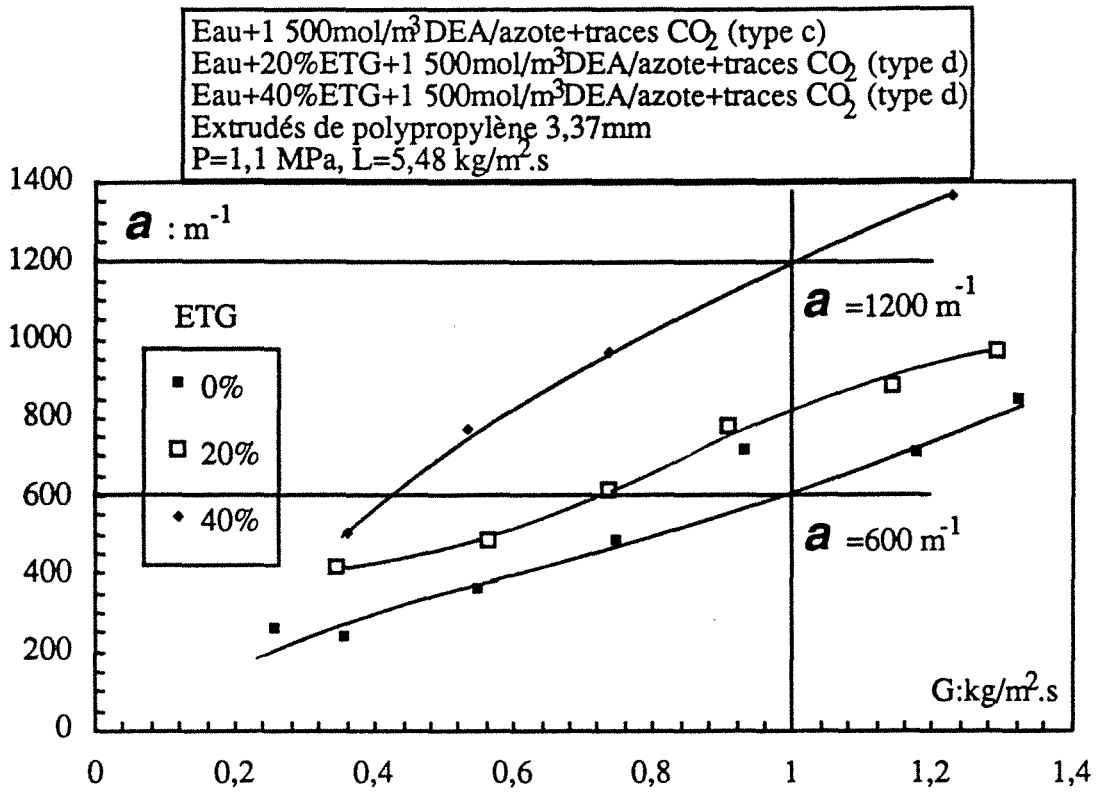


Figure V.7B

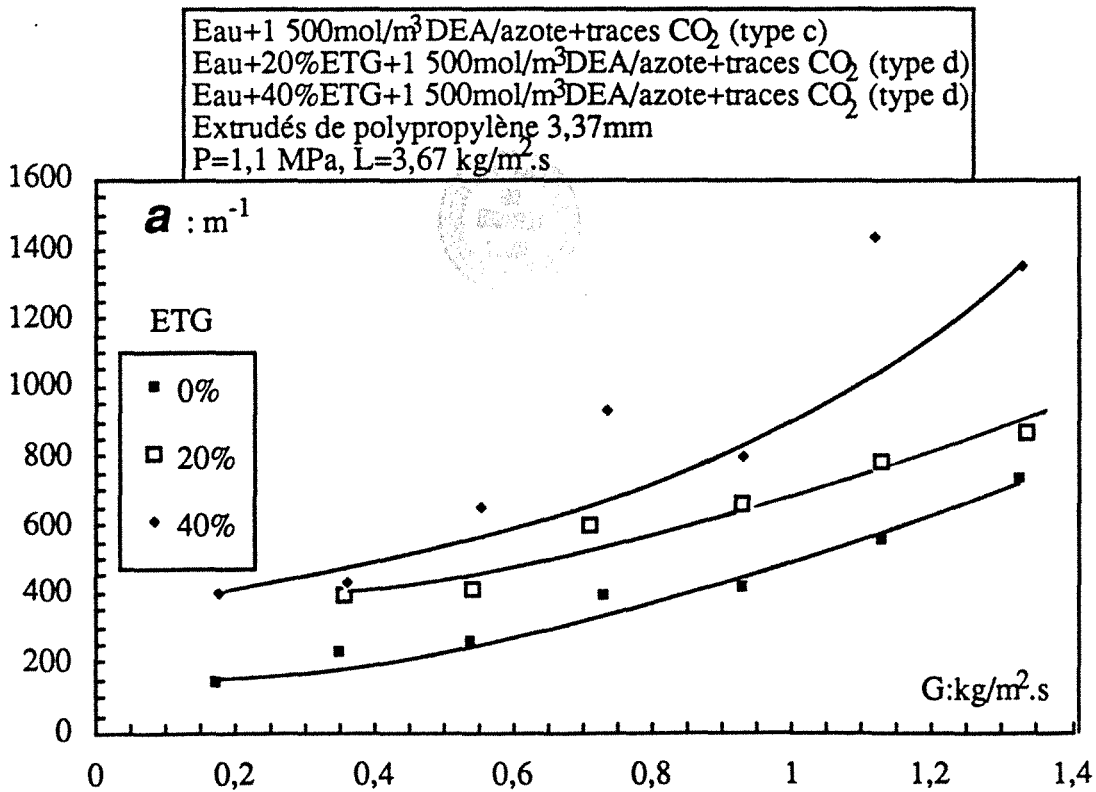


Figure V.7C

