



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>

[M]1995 TREGUER, V. 1

Institut National Polytechnique de Lorraine

THESE

présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEURde l'Institut National Polytechnique de Lorraine
Spécialité : Génie des Procédés

par

Véronique TREGUER

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

Recherche des conditions optimales de mise en
contact de particules solides et de gouttelettes
dans un réacteur à jets.

Application au craquage catalytique.

soutenue publiquement le 19 décembre 1995 devant la commission
d'examen :

Président : M. J. Villermaux
Rapporteurs : MM. J.F. Large
D. Schweich
Examineurs : MM. M. Del Pozo
T. Gauthier
J. Lédé
R. Loutaty

REMERCIEMENTS

Cette étude a été effectuée au sein du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique à Nancy en collaboration avec la société Total Raffinage et Distribution sous la direction de Monsieur Jacques Lédé que je tiens à remercier pour sa disponibilité et ses précieux conseils dans la réalisation de cette étude.

Je remercie Monsieur Villermaux de m'avoir accueillie dans le groupe de recherche "Génie de la Réaction Chimique" et d'avoir accepté d'être président du jury.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Messieurs Large et Schweich d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit.

Je remercie aussi Messieurs Del Pozo et Loutaty de la société Total Raffinage et Distribution d'avoir suivi ce travail avec intérêt pendant trois années et de bien vouloir participer au jury.

Je remercie Monsieur Gauthier de bien vouloir évaluer ce travail.

Je tiens également à remercier Emmanuel Lecrenay, Jaime Perez et Blanca Soler, étudiant en DEA ou stagiaires ERASMUS pour leur participation active à l'élaboration de ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à l'ensemble du personnel du Laboratoire pour leur accueil et leur sympathie : l'atelier sans qui l'ensemble des montages expérimentaux n'aurait pu être réalisés, le secrétariat, la comptabilité, la reprographie, la bibliothèque...

Mes remerciements vont enfin à mes camarades de thèse. Que Bruno, Laurent, Jürgen, Jean-Pierre, Marc, et tous les autres soient ici remerciés de leur amitié et de leur soutien constant.

RESUME

Les réacteurs à impact de jets, contenant ou non des phases dispersées, constituent une classe mal connue de réacteurs. Dans le cas du procédé de craquage catalytique trois phases sont mises en jeu: du gaz, des particules de catalyseur et des gouttelettes de charge pétrolière. La zone de mise en contact initiale des jets de réactifs semble particulièrement déterminante pour le rendement global de la réaction. L'objet de ce travail est donc l'étude expérimentale du comportement global des phases continues ou dispersées au cours de leur mise en contact qui s'effectue en des temps de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes. A partir de mesures de distributions de temps de séjour sur des maquettes froides le comportement hydrodynamique de la phase continue est déterminé, l'éventuelle influence de la présence des solides étant aussi envisagée. Une étude sur l'efficacité des transferts de chaleur au cours de la mise en contact des particules et de la phase gazeuse est ensuite menée. Par ailleurs l'efficacité de la mise en contact des phases dispersées est caractérisée par l'étude des interactions entre des particules modèles, réactives ou non, et des gouttelettes d'eau. Une réaction test est mise au point et un modèle simple décrivant le comportement des phases dans le réacteur y est associé. L'existence d'une fraction de solides ne participant pas à l'impact des particules et des gouttelettes a ainsi pu être mise en évidence. Ce phénomène est quantifié par certains paramètres dont l'évolution est étudiée en fonction des conditions expérimentales. Il en ressort un certain nombre de conclusions mais aussi de possibilités d'études futures pour une meilleure connaissance des phénomènes.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	1
RESUME.....	3
TABLE DES MATIERES.....	5
NOMENCLATURE.....	11
INTRODUCTION.....	17

CHAPITRE I HYDRODYNAMIQUE DE LA PHASE CONTINUE. MESURE DES DISTRIBUTIONS DES TEMPS DE SEJOUR

INTRODUCTION	27
I MESURE DES DISTRIBUTIONS DE TEMPS DE SEJOUR.....	27
I.1 Notion de DTS.....	27
I.2 Réacteurs à plusieurs entrées	28
I.3 Problèmes posés par les courts temps de passage	29
II ETUDE EN PHASE LIQUIDE	30
II.1 Analogie de Reynolds	30
II.2 Mise au point d'une nouvelle méthode.....	31
II.3 Montage expérimental	31
II.4 Validation de la méthode	34
II.4.1 Linéarité du signal	34
II.4.2 Réponse de la cellule selon sa position.....	35
II.4.3 Reproductibilité	35
II.4.4 Autres points délicats	36
II.5 Etude du Mixor 1	37
II.5.1 Caractéristiques de fonctionnement.....	37
II.5.1.1 Conditions opératoires.....	37
II.5.1.2 Fractions volumiques de solides.....	38
II.5.1.3 Temps de passage, vitesses et nombres de Reynolds	38
II.5.1.4 Débits dans l'analogie de Reynolds.....	39
II.5.2 Etude de la configuration à jets périphériques vers le haut	39
II.5.2.1 Expériences	39
II.5.2.2 Signal d'entrée.....	43

II.5.2.3 Zone piston.....	45
II.5.2.4 Exploitation des courbes de DTS	46
II.5.2.5 Modélisation des courbes de DTS	50
II.5.3 <i>Etude de la configuration à jets périphériques vers le bas</i>	51
II.5.3.1 Expériences	51
II.5.3.2 Signal d'entrée.....	54
II.5.3.3 Zone piston.....	54
II.5.3.4 Exploitation des courbes de DTS	55
II.5.3.5 Modélisation des courbes de DTS	57
II.5.4 <i>Conclusion</i>	59
III ETUDE EN PHASE GAZEUSE.....	60
III.1 Méthode de détection	60
III.2 Montage expérimental	61
III.2.1 Montage	61
III.2.2 Système d'injection.....	63
III.2.3 Système de mesure	64
III.2.4 Système de prélèvement	64
III.2.5 Signal d'entrée	65
III.2.6 Reproductibilité	66
III.3 Expériences	67
III.3.1 Expériences	67
III.3.2 Exploitation des courbes de DTS	69
III.3.5 Modélisation.....	70
III.4 Conclusions	73
IV COMPARAISON ENTRE LES EXPERIENCES EN PHASE LIQUIDE ET EN PHASE GAZEUSE.....	74
IV.1 Comparaison des modèles.....	74
IV.2 Conclusions	76
V ETUDE DU MIXOR 2.....	79
V.1 Montage expérimental	79
V.2 Expériences.....	81
V.3 Exploitation des courbes de DTS.....	82
V.4 Modélisation des courbes de DTS.....	83
V.5 Comparaison du Mixor1 et du Mixor2	84
VI INFLUENCE DE L'ECOULEMENT DES SOLIDES	86
VI.1 Alimentation du réacteur en solides.....	86
VI.2 Mesure des DTS en présence de solides	88
VI.2.1 Echantillonnage du gaz.....	88
VI.2.2 Contrôle des débits	88
VI.2.3 Adsorption du traceur	89
VI.3 Expériences	90
VI.4 Exploitation des mesures de DTS.....	91
VII CONCLUSION	92

CHAPITRE II APPROCHE DU CONTACT GAZ-PARTICULE PAR DES MESURES DE TRANSFERT DE CHALEUR

INTRODUCTION	97
I TRANSFERTS DE CHALEUR	97
I.1 Vaporisation de la charge pétrolière	98
I.2 Etude des coefficients de transfert de chaleur gaz-solide.....	99
I.2.1 Sphère unique	99
I.2.2 Lit fixe	99
I.2.3 Lit fluidisé.....	100
I.2.4 Conclusion.....	101
I.3 Dynamique du Transfert de chaleur.....	102
I.3.1 Théorie	102
I.3.2 Application au cas azote/catalyseur	102
I.4 Conclusions	103
II MONTAGE EXPERIMENTAL.....	104
II.1 Dispositif.....	105
II.2 Chauffage des solides.....	107
II.3 Régulation du débit de solides.....	109
II.4 Chauffage du gaz.....	109
II.5 Mesure des températures	110
II.5.1 Température du solide.....	111
II.5.2 Température du gaz	112
II.5.3 Températures locales	113
II.5.4 Température des parois.....	113
II.5 Protocole expérimental	114
III GAZ CHAUD - SOLIDE FROID.....	114
III.1 Protocole expérimental	114
III.2 Mesures de températures en écoulement de gaz seul	115
III.2.1 Transfert de chaleur aux parois	115
III.2.2 Variation de la température du gaz dans la zone supposée d'impact.....	117
III.2.3 Variation de la température du gaz dans le réacteur	118
III.3 Mesures de températures en écoulement de gaz et de solides.....	122
III.3.1 Variations locales de la température	122
III.3.2 Mesures globales de températures.....	126
III.3.3 Conclusions	127
III.4 Modélisation.....	128
III.4.1 Incorporation de gaz dans les jets périphériques	128
III.4.2 Temps de chauffage d'une particule	130
III.4.3 Equilibre thermique gaz-solide	131
III.4.4 Equations de bilan pour le transfert de chaleur gaz-solide	132
III.4.5 Surface de solide participant à l'impact	133
IV GAZ FROID - SOLIDE CHAUD.....	135
IV.1 Protocole expérimental	135
IV.2 Mesures locales de température	136

IV.2.1	Température du solide dans le rideau.....	137
IV.2.2	Température du gaz dans la zone supposée d'impact.....	138
IV.3	Mesures globales de température	139
IV.3.1	Température du solide.....	139
IV.3.2	Température du gaz	140
IV.4	Calculs de températures et de flux de chaleur	141
IV.4.1	Equilibre thermique gaz-solide	141
IV.4.2	Bilan des flux de chaleur.....	141
V	CONCLUSION	143
CHAPITRE III	<u>IMPACT DE GOUTTELETTES SUR DES PARTICULES DE SOLIDE</u>	
INTRODUCTION		147
PARTIE A MONTAGE ET OBSERVATIONS		
I	REACTEURS A JETS.....	148
I.1	Travaux de Tamir et coll.....	148
I.2	Travaux de Bergougnou et coll.....	149
I.2.1	Distribution radiale des flux.....	150
I.2.2	Composition des mélanges	151
I.3	Autres travaux.....	152
II	MONTAGE EXPERIMENTAL.....	152
II.1	Dispositif expérimental	153
II.2	Alimentation en solides	155
II.3	Alimentation en liquide	157
III	PHENOMENES A L'IMPACT DES JETS	159
III.1	Puissance d'un jet de liquide.....	160
III.2	Puissance d'un jet de solide	162
IV	JETS DE LIQUIDE SUR UN OBSTACLE	163
V	IMPACT DES JETS.....	164
V.1	Observations visuelles en réacteur.....	164
V.2	Réacteur "sans parois"	166
VI	MESURE DE TAUX D'HUMIDITE	167
VI.1	Mesure d'humidité en sortie de réacteur	167
VI.2	Influence de la taille des particules	169
VI.3	Mesures dans le réacteur "sans parois"	170
VI.4	Conclusions	171

PARTIE B REACTION TEST

I	MISE AU POINT DE LA REACTION TEST	172
I.1	Données stoechiométriques et thermodynamiques.....	173
I.1.1	<i>Propriétés du carbure calcium</i>	173
I.1.2	<i>Réaction du carbure de calcium et de l'eau</i>	173
I.1.3	<i>Stoechiométrie de la réaction du carbure de calcium et de l'eau</i>	174
I.2	Cinétiques de réaction.....	175
I.2.1	<i>Cinétique de la réaction du carbure de calcium et de l'eau liquide</i>	176
I.2.2	<i>Cinétique de la réaction du carbure de calcium et de l'eau absorbée</i>	178
I.3	Caractéristiques du carbure de calcium utilisé.....	181
I.4	Détection de l'acétylène.....	181
II	VALIDATION DE LA METHODE	182
II.1	Étanchéité du système.....	183
II.2	Mesure de débits en présence d'écoulement de phases dispersées.....	183
II.3	Temps de mise à l'équilibre du système de mesure.....	185
II.4	Adsorption de l'acétylène sur le catalyseur.....	186
II.4.1	<i>Écoulement d'acétylène et de catalyseur</i>	186
II.4.2	<i>Écoulement d'un mélange azote-acétylène et de catalyseur</i>	186
III	PROTOCOLE EXPERIMENTAL	188
III.1	Déroulement d'une expérience.....	188
III.1.1	<i>Préparation de l'expérience</i>	188
III.1.2	<i>Pendant l'expérience</i>	189
III.1.3	<i>Après l'expérience</i>	189
III.2	Potentiel d'acétylène.....	190
III.2.1	<i>Définition</i>	190
III.2.2	<i>Méthode de mesure</i>	190
IV	RESULTATS EXPERIMENTAUX	191
IV.1	Allure des courbes expérimentales.....	191
IV.2	Exploitation des courbes expérimentales.....	193
V	EXPERIENCES EN REACTEUR OUVERT	194
V.1	Expériences.....	194
V.2	Exploitation globale des expériences.....	195
V.3	Modèle global.....	200
V.3.1	<i>Bilan sur le réacteur de contact</i>	201
V.3.2	<i>Bilan sur le deuxième réacteur (semi-fermé)</i>	202
V.4	Influence des paramètres du modèle.....	204
V.4.1	<i>Influence de la fraction de débit $(1-\alpha)$ ne participant pas à l'impact</i>	206
V.4.2	<i>Influence du taux de conversion η du carbure dans le réacteur d'impact</i>	207
V.5	Évaluation du taux de conversion η	208
V.5.1	<i>Estimation de η par ajustement manuel</i>	208
V.5.2	<i>Détermination de η à partir des résultats en quasi-stationnaire</i>	210
V.5.3	<i>Conclusion</i>	212

V.6	Modèle de collisions	213
V.6.1	Hypothèses utilisées pour l'écriture du modèle	213
V.6.2	Présentation des paramètres	213
V.6.3	Influence des paramètres	216
V.6.4	Utilisation du modèle de collisions.....	218
VI	CONCLUSION	220
	<u>CONCLUSIONS-PERSPECTIVES</u>	223
	<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	229

NOMENCLATURE

lettres latines

A	surface du tube d'écoulement des solides (avant l'orifice) (m^2)
a	vitesse du son ($m s^{-1}$)
A_0	surface de l'orifice d'écoulement des solides (m^2)
a_c	vitesse du son pour un mélange gaz liquide ($m s^{-1}$)
C	concentration ($mol m^{-3}$)
C(t)	concentration en fonction du temps
C/O	rapport des débits massiques de catalyseur et de charge pétrolière (-)
C_{ads}	nombre de moles d'eau adsorbée par gramme de catalyseur ($mol g^{-1}$)
$C_{ads,eq}$	nombre de moles d'eau adsorbée par gramme de catalyseur lorsque la réaction atteint un palier d'équilibre et s'arrête ($mol g^{-1}$)
$C_{ads,0}$	nombre de moles d'eau adsorbée par gramme de catalyseur au temps $t=0$ (mol/g)
$[CaC_2]$	concentration en carbure de calcium au temps t ($mol g^{-1}$)
$[CaC_2]'$	pseudo-concentration en carbure de calcium définie par $[CaC_2]' = [CaC_2] - [CaC_2]_{X_{max}}$ ($mol g^{-1}$)
$[CaC_2]_0$	concentration initiale en carbure de calcium ($mol g^{-1}$)
C_D	coefficient d'orifice (-)
C'_D	coefficient d'orifice (-)
$C_e(t)$	variation de concentration à l'entrée du réacteur en fonction du temps
C_p	chaleur massique spécifique ($J kg^{-1}K^{-1}$)
$C_s(t)$	variation de concentration à la sortie du réacteur en fonction du temps
D	diamètre de buse (m)
d	diamètre de conduite (m)
D_H	diamètre hydraulique (m)
dm	masse élémentaire de catalyseur (kg)
d_p	diamètre de particule (m)
dt	intervalle de temps (s)
D_0	diamètre de l'orifice de l'alimentation de solides (m)
d_{50}	diamètre tel que 50% de la masse des particules ont un diamètre inférieur (m)
E(t)	distribution des temps de séjour (s^{-1})
E_{ai}	énergie d'activation ($J mol^{-1}$)
$E_i(t)$	distribution des temps de séjour partielle due à une injection dans l'entrée i (s^{-1})
Ent[x]	partie entière du nombre x
F	débit molaire ($mol s^{-1}$)

F_{coll}	fréquence de collision (nombre de collisions s^{-1})
f	taux d'humidité massique du catalyseur $\left(= \frac{\text{masse d' eau}}{\text{masse du catalyseur}} \right) \times 100$ (%)
$F_{\text{C}_2\text{H}_2,1}$	débit molaire d'acétylène en sortie du réacteur parfaitement agité (mol s^{-1})
$F_{\text{C}_2\text{H}_2,2}$	débit molaire d'acétylène en sortie du réacteur semi-fermé (mol s^{-1})
$F_{\text{CaC}_2,0}$	débit molaire de carbure de calcium entrant dans le réacteur (mol s^{-1})
$F_{\text{CaC}_2,1}$	débit molaire de carbure de calcium en sortie du réacteur parfaitement agité (mol s^{-1})
$F_{\text{H}_2\text{O},0}$	débit molaire d'eau entrant dans le réacteur (mol s^{-1})
$F_{\text{H}_2\text{O},1}$	débit molaire d'eau en sortie du réacteur parfaitement agité (mol s^{-1})
g	facteur d'accélération de la pesanteur ($=9,81 \text{ m s}^{-2}$)
h	coefficient de transfert de chaleur ($\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$)
$h_{\text{g-s}}$	coefficient de transfert de chaleur entre le gaz et le solide ($\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$)
J	nombre de réacteurs agité en cascade équivalents (-)
k	constante cinétique de réaction (s^{-1})
k'	constante cinétique de réaction ($\text{kg mol}^{-1}\text{s}^{-1}$)
k_i	constante cinétique de réaction (m s^{-1})
k_i°	facteur préexponentiel de la constante cinétique de réaction (m s^{-1})
ℓ	longueur du tube (m)
L	longueur caractéristique d'un objet (m) ($=\text{volume/surface}$)
M	masse molaire (kg mol^{-1})
\dot{m}	débit massique (kg s^{-1})
\dot{m}_s^*	débit massique (kg s^{-1})
$\dot{m}_{\text{cata},0}$	débit massique de catalyseur entrant dans le réacteur (g s^{-1})
$\dot{m}_{\text{cata},1}$	débit massique de catalyseur en sortie du réacteur parfaitement agité (g s^{-1})
\dot{N}_j	débit en nombre de particules du constituant j (nombre de particules s^{-1})
\dot{N}_t	débit total en nombre de particules (nombre de particules s^{-1})
n_{coll}	nombre de collisions pour l'échantillon représentatif pendant une durée Δt (nombre de collisions)
n_j	nombre représentatif de particules du constituant j (nombre de particules)
n_t	nombre représentatif de particules (nombre de particules)
$n(\text{A})_{\text{tot}}$	nombre total de collisions de type A (nombre de collisions)
$n(\text{A})$	nombre de collisions de type A pendant la durée Δt (nombre de collisions)
$n_{\text{C}_2\text{H}_2}$	nombre de moles d'acétylène produites par collisions entre les n_t particules représentatives (moles)
P	pression (Pa)
Pe, Pe_A	critère de Péclet et critère de Péclet axial (-)
$p(j)$	probabilité de présence des particules du constituant j (-)
$\text{prob}(\text{A})$	probabilité de collision entre une goutte d'eau et une particule de carbure (-)

prob(B)	probabilité de collision entre une goutte d'eau et une particule de catalyseur (-)
Q	débit volumique de fluide ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
Q_{centr} ou Q_c	débit volumique central ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
Q_i	débit volumique de fluide dans la conduite i ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
$Q_{\text{N}_2,0}$	débit volumique d'azote entrant du réacteur (l/min)
$Q_{\text{N}_2,1}$	débit volumique d'azote sortant du réacteur (l/min)
$Q_{\text{périph}}$ ou Q_p	débit volumique dans une conduite périphérique ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
Q_T	débit volumique de fluide total ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
r	distance entre un point de mesure et le centre du réacteur (m)
r_c	vitesse de réaction chimique ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
R	rayon du réacteur (m)
R	vitesse de réaction ($\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$)
\mathfrak{R}	constante des gaz parfaits (J K^{-1})
S	surface (m^2)
T	température (K)
t	temps (s)
t_o	temps de consommation total d'un grain (s)
$\overline{t_x}$	moyenne du signal x(t) (s)
$\overline{t_y}$	moyenne du signal y(t) (s)
$\overline{t_s}$	temps de séjour moyen (s)
$\overline{t_i}$	temps de séjour moyen de la DTS partielle pour le fluide de l'entrée i (s)
u	vitesse (m s^{-1})
u_t	vitesse terminale de chute libre d'une particule (m s^{-1})
$V_{p,\text{centr}}$	volume du piston central pour les mesures de DTS du Mixor (m^3)
$V_{p,\text{périph}}$	volume du piston périphérique pour les mesures de DTS du Mixor (m^3)
W	puissance d'un jet (W)
x	distance entre un point de mesure et l'orifice de la buse (chap II) (m)
x(t)	signal d'entrée normé (s^{-1})
X_c	taux de conversion du carbure de calcium (-)
X_{max}	taux de conversion maximum du carbure de calcium pour des conditions opératoires données (-)
Y	taux de conversion relatif ($=X_c/X_{\text{max}}$) (-)
y(t)	signal de sortie normé (s^{-1})
z	hauteur entre un point de mesure et l'axe des buses (chap II) (m)

lettres grecques

α	fraction de débit périphérique de gaz court-circuitée (-) (chapI)
----------	-------------------------------------------------------------------

α	fraction de débit de solides ne participant pas à l'impact (-) (chapIII)
β	fraction de débit central court-circuitée (-) (chap I)
γ	fraction volumique de gaz dans un mélange gaz liquide (-)
δ	angle de talus du solide (rad)
λ	conductivité thermique ($\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$)
ε	taux de vide d'une suspension gaz-solide (-)
ε_{mf}	taux de vide d'une suspension gaz-solide au minimum de fluidisation (-)
η	taux de conversion du carbure dans le réacteur d'impact (-)
μ	viscosité dynamique (Pa s)
μ_{1x}	moment d'ordre 1 du signal $x(t)$ (s)
μ_{1y}	moment d'ordre 1 du signal $y(t)$ (s)
μ_{2x}	moment d'ordre 2 du signal $x(t)$ (s^2)
μ_{2y}	moment d'ordre 2 du signal $y(t)$ (s^2)
ρ	masse volumique (kg m^{-3})
ρ_B	masse volumique de lit (kg m^{-3})
ρ_{moy}	masse volumique moyenne d'une suspension de solides (kg m^{-3})
σ^2	variance de la DTS (s^2)
σ_x^2	variance du signal $x(t)$ (s^2)
σ_y^2	variance du signal $y(t)$ (s^2)
τ	temps de passage du fluide dans le réacteur (s)
τ_c	temps caractéristique de chauffage d'une particule (s)
ΔL	longueur d'un élément de réacteur (m)
ΔP	perte de charge due au solide (Pa)
ΔP_0	perte de charge à l'orifice pour l'écoulement des solides (Pa)
ΔT	différence entre deux températures (K)
Δt	intervalle de temps (s)

indices

centr	centrale
corr	corrélation
eq	équilibre
g	gaz
i	donnée relative au fluide entrant par la conduite i
j	composé chimique j
l	liquide
p	particule
périph	périphérique

s	solide
out	valeur de l'extensité en sortie du réacteur
paroi	données relatives à la paroi du réacteur
0	valeur au temps initial t=0 et/ou à l'entrée dans le réacteur

abréviations

DTS	Distribution des temps de séjour
FCC	Fluidized Catalytic Cracking (craquage catalytique)
FID	Flame Ionisation Detector (détecteur à ionisation de flamme)
RPA	Réacteur Parfaitement Agité
Th	Thermocouple
V	Vanne

nombres adimensionnels

Ar	nombre d'Archimède $\left(Ar = \frac{\rho_g d_p^3 g (\rho_s - \rho_g)}{\mu_g^2} \right)$
Bi	nombre de Biot $\left(Bi = \frac{hL}{\lambda_s} \right)$
Fo	nombre de Fourier $\left(Fo = \frac{\lambda_s}{\rho_s C_{p,s}} \frac{t}{L^2} \right)$
Nu	nombre de Nusselt $\left(Nu = \frac{hd_p}{\lambda_g} \right)$
Nu _H	nombre de Nusselt calculé sur le diamètre hydraulique du réacteur $\left(Nu_H = \frac{h_{paroi} D_H}{\lambda_g} \right)$
Pr	nombre de Prandtl $\left(\frac{C_{p,g} \mu}{\lambda_g} \right)$
Re	nombre de Reynolds dans une conduite $\left(Re = \frac{\rho u D_H}{\mu_g} \right)$
Re _p	nombre de Reynolds de particule $\left(Re_p = \frac{\rho(u_g - u_p) d_p}{\mu_g} \right)$
	nombre de perte de charge $\left(\frac{\Delta P}{(\rho_s - \rho_g)(1 - \varepsilon_{mf}) g \Delta L} \right)$

INTRODUCTION

Le craquage catalytique trouve son origine en 1915 dans la découverte par McAfee de la Gulf Refining Co qu'un catalyseur de chlorure d'aluminium type Friedel et Craft pouvait craquer catalytiquement des huiles lourdes (King, 1991).

La première unité industrielle, issue des travaux de Houdry et utilisant un catalyseur de type silice-alumine, de coût de revient moindre que le précédent, a été construite en 1937 à Paulsboro (Avidan et coll., 1990), elle fonctionnait en lit fixe et comprenait trois réacteurs travaillant alternativement en réaction puis en régénération.

Le premier FCC (Fluidized Catalytic Cracking) utilisant le transport pneumatique du catalyseur vers le haut et permettant ainsi une circulation et une régénération en continu du catalyseur (figure 1) a été démarré en 1942 à Baton Rouge. La réaction a lieu dans un élévateur à co-courant ascendant dans lequel les phases s'écoulent en régime dilué (riser). Des vitesses de circulation élevées sont alors permises. La régénération du catalyseur s'effectue ensuite en lit fluidisé.

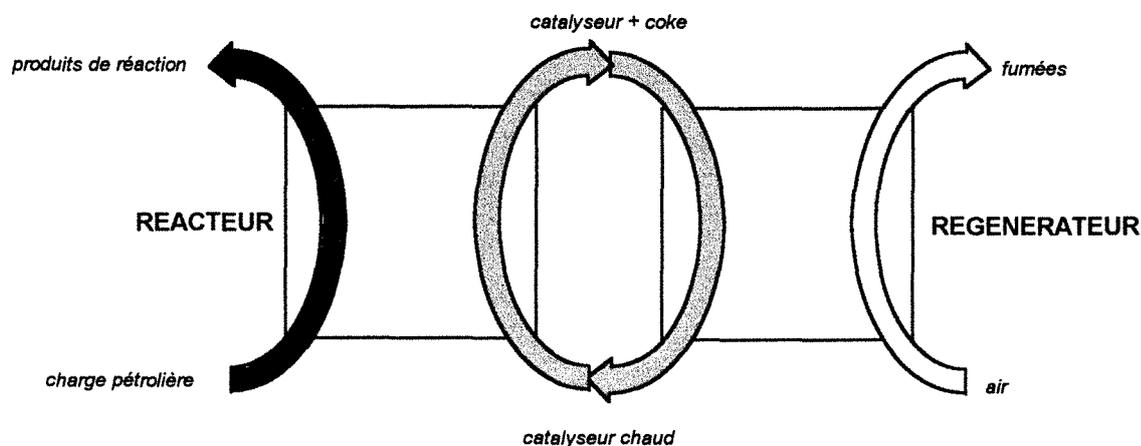


Figure 1 Schéma de principe du craquage catalytique

Il existe actuellement environ 250 FCC dans le monde dont la moitié aux USA et leur capacité permet de traiter 22% de la production mondiale brute de pétrole (King, 1991). Ces unités de craquage catalytique constituent le coeur des raffineries et les gains de productivité qui peuvent être faits par amélioration de la conversion ou de la sélectivité sont d'une grande importance économique.

De nombreuses améliorations ont été apportées depuis les débuts du procédé avec notamment l'utilisation de nouvelles zéolithes à haute activité qui ont fait passer le temps de réaction de 2 à 3 minutes à 2 secondes, avec aussi une meilleure vaporisation de façon à minimiser la production de coke. Toutefois il subsiste encore des problèmes non résolus tels que la redescente du catalyseur le long des parois du réacteur (riser). Ce catalyseur ayant déjà réagi contient du coke et n'est donc plus actif pour la réaction. De façon à améliorer la maîtrise de l'écoulement du catalyseur il est envisagé de réaliser un nouveau type de réacteur de

craquage catalytique opérant à co-courant vers le bas (Dropper ou Downer). Les avantages annoncés de cette géométrie par rapport au riser sont :

- une répartition radiale homogène des flux de solides, sans ségrégation des particules aux parois, ce qui a pu être montré par Aubert (1993) par des mesures de profils radiaux de flux de solides ou par Wang et coll. (1992) par des mesures de profils de vitesse de solides et de concentration de particules;
- un meilleur contrôle des temps de séjour pour une meilleure maîtrise de la conversion et de la sélectivité de la réaction.

Toutefois les études réalisées jusqu'à présent sur ce type de réacteur à co-courant descendant ne se sont intéressées qu'à l'hydrodynamique de l'écoulement des phases gazeuses et solides dans le réacteur tubulaire, sans prise en compte de l'influence de la géométrie de l'injection des phases sur les performances du réacteur. Or, dans le cas des risers, plusieurs études numériques (Pita et Sundaresan, 1991) ou expérimentales (Weinstein et coll., 1995) ont montré l'influence notable de la géométrie du dispositif d'injection de gaz sur la répartition des solides dans l'écoulement. Aucune de ces études n'a cependant pris en compte l'étape initiale du craquage catalytique qui est l'injection de la charge pétrolière liquide dans le réacteur.

Ainsi Johnson et coll. (1992) rappellent que le coeur d'un FCC est la zone d'injection où sont mis en contact une charge liquide et chaude et un catalyseur actif. De plus si, idéalement, le transfert de chaleur du catalyseur à la charge est uniforme et instantané, dans la réalité des grains de catalyseur sont entourés de trop de gouttelettes tandis que des gouttelettes sont exposées à un trop grand nombre de grains et donc à des températures trop hautes, ce qui engendre un début de craquage thermique. Le principe des nouveaux injecteurs est par conséquent de pulvériser des gouttelettes plus petites qui se vaporisent plus vite car elles se mélangent mieux au catalyseur si elles ont la même taille. Wrench et Glasgow (1992) se demandent cependant si cette théorie, qui est probablement valable pour les transferts de masse et de chaleur, est aussi favorable à l'amélioration du rendement de la réaction de craquage catalytique. Sapre et coll. (1992) dégagent toutefois les grands principes suivants : une pulvérisation du liquide en fines gouttelettes entraîne un mélange rapide et uniforme avec le catalyseur; l'utilisation de plusieurs buses d'injection donne des profils de température et de densité plus homogènes. Ils signalent de plus qu'un bon indicateur de la qualité du mélange charge-catalyseur est la densité de catalyseur en bas du riser : en effet un mélange efficace et une vaporisation rapide entraînent une accélération du catalyseur et donc une faible densité en bas du riser. D'autres auteurs se sont intéressés au temps de vaporisation de la charge pétrolière (Martin, 1990, Buchanan, 1994) mais leurs résultats sont issus de calculs théoriques et ne sont pas basés sur des mesures expérimentales.

Pour la mise en place d'un réacteur pilote de craquage catalytique, la société Total Raffinage et Distribution s'est alors inspirée des travaux de l'équipe du professeur Bergougnou (Graham et coll., 1984, Sonnet et coll., 1988, Vogiatzis et coll., 1988) sur les réacteurs à impact de jets à co-courant descendant pour la pyrolyse de la biomasse. Ce réacteur a la particularité de différencier la zone d'introduction et de mélange des réactifs (Mixor), qui sera dans le cas du craquage catalytique la zone de vaporisation de la charge, de la zone tubulaire de réaction (Dropper ou Downer). La figure 2 présente un schéma de principe de ce type de réacteur. Selon les cas la charge liquide peut être injectée au centre le catalyseur pouvant être alors injecté périphériquement. Dans d'autres configurations le catalyseur peut être injecté au centre, le réacteur étant alors alimenté en liquide par les injections périphériques. Cependant, dans toutes les géométries, les différentes entrées des réactifs sont disposées de telle sorte que ces réactifs doivent s'impacter dès leur arrivée dans le réacteur.

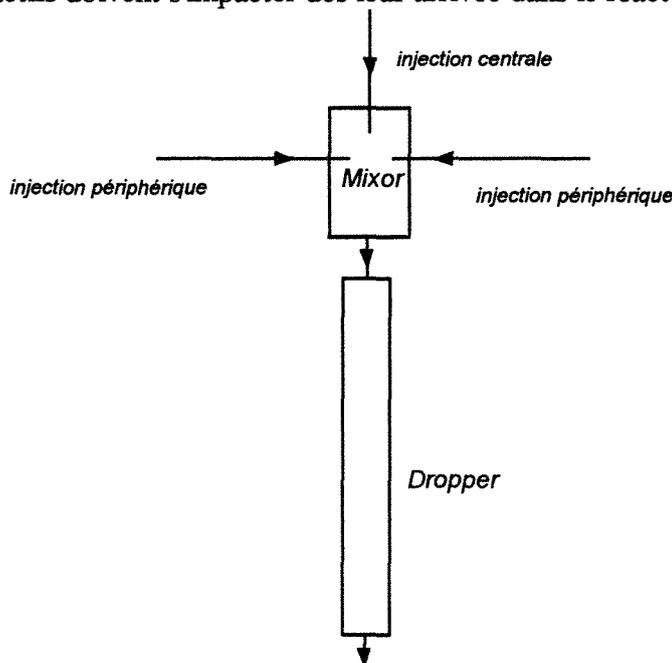


Figure 2 Schéma de principe du réacteur de craquage catalytique à co-courant descendant.

Dans le cadre de notre étude nous nous intéressons uniquement à la zone d'introduction des flux de solides, de liquide et de gaz. Dans le cas du craquage catalytique le solide est le catalyseur de la réaction et entre dans le réacteur à haute température. Le liquide est la charge pétrolière à température plus faible que celle du solide. Elle est injectée dans le réacteur sous forme de fines gouttelettes. Le gaz est initialement constitué du gaz vecteur des solides et du gaz de pulvérisation de la charge pétrolière, mais il s'enrichit en vapeur d'hydrocarbure lorsque la charge se vaporise. La figure 3 résume les principales interactions pouvant exister entre les trois phases présentes dans le réacteur.

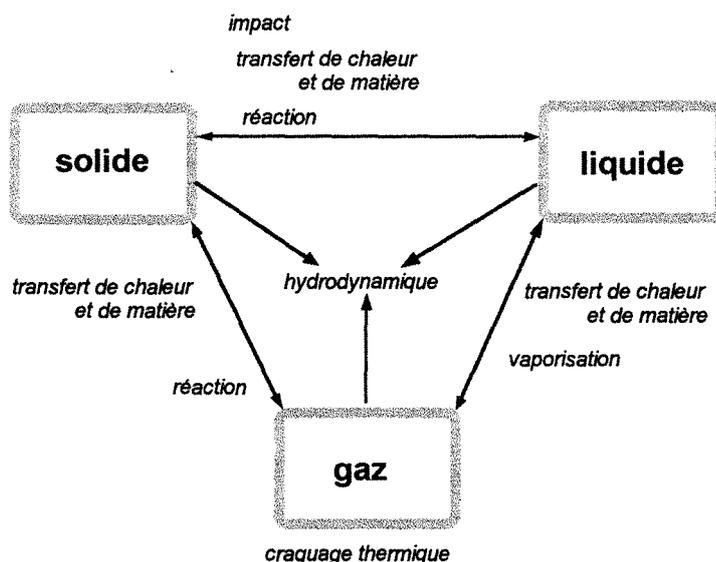


Figure 3 Interactions possibles entre les différentes phases.

L'objectif principal de cette étude sera essentiellement l'étude expérimentale de certains des phénomènes se déroulant dans ce réacteur multiphasique et à entrées multiples. Elle n'est pas restrictive au craquage catalytique mais au contraire est généralisable à tout procédé mettant en jeu l'impact de deux phases dispersées de natures différentes. Ainsi nous nous attacherons à mieux connaître certains aspects caractéristiques de ce type de réacteur comme le problème des courts temps de séjour ou de contact entre les phases.

La présentation de ce travail est organisée en trois chapitres.

Dans le cas du dimensionnement d'un réacteur pilote, la zone d'introduction des réactifs est de faible taille. De plus son rôle dans le procédé de craquage catalytique doit se limiter à la vaporisation de la charge pétrolière liquide. Les temps de séjour moyens y sont très faibles. Au cours du premier chapitre nous caractérisons l'écoulement de la phase gazeuse dans ce type de réacteur à courts temps de séjour et à entrées multiples par des mesures de Distribution de Temps de Séjour (DTS). Plusieurs géométries sont étudiées et nous examinons aussi l'éventuelle influence d'un écoulement de solides sur le comportement de la phase gazeuse.

Le deuxième chapitre concerne le transfert de chaleur entre la phase gazeuse et la phase solide avec pour but principal la mise en évidence d'une possible zone privilégiée d'impact entre les phases.

Un degré de complexité est ensuite ajouté dans le troisième chapitre par la mise au point d'un montage expérimental mettant en oeuvre les trois phases : gazeuse, solide et liquide. Il s'agit d'une étude en maquette froide dans laquelle le solide utilisé est, comme dans les chapitres précédents, le catalyseur de craquage catalytique mais où le liquide utilisé est l'eau. Dans une première partie, ce montage permet d'effectuer des observations lors de la mise en

contact des phases. Ces observations sont complétées par des mesures de taux d'humidité. Dans une seconde partie une réaction test permettant de quantifier certains des phénomènes intervenant par la mise en contact des particules et des gouttelettes est mise au point. Un modèle simple permet d'interpréter les résultats.

CHAPITRE I

HYDRODYNAMIQUE DE LA PHASE CONTINUE
MESURE DES DISTRIBUTIONS DE TEMPS DE SEJOUR

INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est de caractériser l'écoulement de la phase continue dans les réacteurs étudiés. En effet dans le cas du craquage catalytique à co-courant vers le bas il est envisagé d'injecter la charge pétrolière et le catalyseur dans une chambre spécifique, nommée Mixor. Cette chambre est destinée initialement au mélange de la charge et du catalyseur ainsi qu'à la vaporisation de la charge. Néanmoins il peut s'avérer qu'après vaporisation le gaz y séjourne suffisamment longtemps et réagisse avec le catalyseur, ce qui n'est pas l'effet attendu dans ce réacteur et ne contribue pas à la maîtrise du taux de conversion et de la sélectivité. Il est néanmoins impossible de s'affranchir de ce début de réaction. De plus la géométrie de ce dispositif d'injection peut jouer un rôle déterminant sur l'hydrodynamique du réacteur tubulaire à co-courant descendant ou "Dropper" disposé après le Mixor (Aubert, 1993). Cette chambre, conçue pour l'étude à l'échelle pilote, est de faibles dimensions ($\approx 20 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$). Il est difficile d'y effectuer des mesures de vitesse de gaz, de perte de charge ou de taux de rétention de solides. Nous nous sommes alors orientés vers une autre des méthodes classiques du génie chimique permettant une description globale de l'écoulement : la mesure des Distributions de Temps de Séjour (DTS).

I MESURE DES DISTRIBUTIONS DE TEMPS DE SEJOUR

I.1 NOTION DE DTS

Le concept de Distribution des Temps de Séjour a été proposé par Danckwerts en 1953. Il permet de décrire par une approche systémique l'écoulement dans un réacteur. La modélisation du comportement hydrodynamique du fluide dans le réacteur se fait alors par association de réacteurs idéaux et non par calcul des champs de vitesses ou de concentrations comme en mécanique des fluides. Les deux types suivants d'écoulement idéaux sont généralement utilisés (Villermaux, 1985) :

- l'écoulement piston, caractérisé par un temps de séjour unique pour toutes les molécules,
- l'écoulement en mélange parfait (ou réacteur parfaitement agité), caractérisé par des temps de séjour a priori quelconques mais où la composition est supposée uniforme en tout point.

La détermination expérimentale de la DTS se fait généralement à l'aide d'une méthode de traçage. Des molécules entrant dans le réacteur sont marquées et leur histoire est suivie par un détecteur approprié à la sortie du réacteur. Les mesures sont effectuées à l'entrée et à la sortie du réacteur, c'est la méthode des deux mesures.

Pour que les informations recueillies soient pertinentes et exploitables, un certain nombre de conditions sont toutefois à respecter lors des mesures expérimentales :

- le système est en régime permanent,
- l'écoulement est déterministe,
- le fluide est incompressible,
- la vitesse est uniforme et le traceur est uniformément réparti dans les sections d'entrée et de sortie,
- le traceur ne modifie pas l'écoulement du fluide.

De plus, pour une plus grande facilité d'exploitation des mesures il est fortement conseillé d'utiliser des détecteurs identiques et à réponse linéaire à l'entrée et à la sortie. Cela évite de mesurer la fonction de transfert des appareils et de déconvoluer les signaux expérimentaux par ces fonctions.

Une fois les signaux obtenus, ceux-ci peuvent être exploités notamment par le calcul des moments d'ordre 0, 1 et 2 (annexe I.1). Une analyse du fonctionnement hydrodynamique peut ensuite être faite. Ceci donne alors lieu à une modélisation par l'association des réacteurs idéaux précédemment présentés auxquels peuvent s'ajouter des courts-circuits ou des zones "mortes".

1.2 REACTEURS A PLUSIEURS ENTREES

La notion de DTS peut aussi s'appliquer à des réacteurs à entrées multiples (Treleaven, 1971).

Considérons ici le cas des réacteurs étudiés comportant trois entrées et une seule sortie. La procédure expérimentale est identique à celle utilisée pour un réacteur à une entrée et une sortie, mais il faut la répéter trois fois. Une injection est effectuée séparément et consécutivement dans chacune des trois entrées et à chaque fois le signal est mesuré en sortie. Des DTS partielles $E_i(t)$ sont alors obtenues. Ce sont ces DTS partielles qui fournissent les meilleures indications sur l'écoulement du fluide. En effet il est possible d'attribuer à chaque fraction du débit entrant séparément un parcours différent et donc de mieux cerner les différentes zones d'écoulement dans le réacteur.

Toutefois il est aussi possible de déterminer la DTS globale du réacteur $E(t)$ en pondérant chaque DTS partielle par la fraction de fluide correspondante (Villermaux, 1985):

$$E(t) = \frac{\sum Q_i E_i(t)}{\sum Q_i} \quad [I.1]$$

De même le temps de séjour moyen \bar{t}_s est donné par :

$$\bar{t}_s = \frac{\sum Q_i \bar{t}_i}{\sum Q_i} \quad [I.2]$$

I.3 PROBLEMES POSES PAR LES COURTS TEMPS DE PASSAGE

Nous nous trouvons dans des conditions de temps de passage très sévères: quelques dizaines de millisecondes. Nous sommes aux limites des techniques habituelles de détection par catharomètre ou ionisation de flamme. En effet leurs temps de réponse sont relativement importants par rapport aux temps de passage que nous cherchons à mesurer.

La technique des fils ou films chauds telle que l'a utilisée Gauthier (1991) est aussi envisageable. Il s'agit d'une détection catharométrique où des fils et films chauds de platine sont placés à nu dans une canalisation. En raison de leurs petites dimensions, ils permettent d'avoir des temps de réponse bien inférieurs à la milliseconde. Toutefois ils ont l'inconvénient d'être très fragiles et de ne pas supporter la présence de particules en quantité importante. De plus ils ne permettent pas de détecter précisément la concentration volumique en traceur entre 0 et 1 % et donc la queue des signaux de sortie. Il y a alors nécessité d'injecter une quantité importante de traceur, ce qui perturberait fortement l'écoulement dans le cas des réacteurs à faibles volumes que nous étudions.

Une première approche de la DTS de l'écoulement peut aussi être envisagée par l'utilisation d'une analogie de Reynolds. Cette analogie, valable pour la phase continue, est basée sur le calcul des nombres de Reynolds dans les conduites d'entrée du réacteur. En employant d'autres fluides, comme l'eau liquide, et en conservant la valeur des nombres de Reynolds la similitude des écoulements peut être conservée. L'échelle des temps est alors dilatée et les observations ainsi que les mesures deviennent plus aisément réalisables. Les mesures dans la phase liquide se font généralement par conductimétrie ou spectrophotométrie. Elles peuvent aussi utiliser des réactions électrochimiques ou s'effectuer par spectrométrie d'absorption atomique.

Nous allons tout d'abord étudier une première configuration de réacteur par cette analogie de Reynolds. Puis une confrontation des résultats sera effectuée avec des mesures de DTS en phase gazeuse.

II ETUDE EN PHASE LIQUIDE

II.1 ANALOGIE DE REYNOLDS

Les nombres de Reynolds sont évalués dans les conduites du réacteur pilote, pour des conditions de fonctionnement réelles en phase gazeuse et à haute température (maquette chaude). Les conditions expérimentales de référence sont alors prises égales aux paramètres opératoires du mixor soit une température de 843 K et une pression $2,1 \cdot 10^5$ Pa. Ceci permet de calculer des débits d'eau de façon à conserver ces nombres de Reynolds et donc à se placer dans les mêmes conditions hydrodynamiques. Nous avons choisi de reproduire le réacteur pilote à la même échelle par une maquette en Plexiglas (maquette froide). Les dimensions caractéristiques intervenant dans le calcul des nombres de Reynolds sont alors inchangées. Pour la détermination des débits de liquide à utiliser, seules interviennent les propriétés des fluides, gaz et liquide.

Le nombre de Reynolds est défini par :

$$Re = \frac{\rho u d}{\mu} = \frac{4\dot{m}}{\pi \mu d} \quad [I.3]$$

Pour effectuer les calculs de débits en phase liquide par l'intermédiaire de l'analogie de Reynolds nous considérons les fluides suivants :

- "gaz" est l'indice pour les valeurs du fluide en maquette chaude. Elles sont prises égales à celles de l'azote à 843K (570°C) et à $2,1 \cdot 10^5$ Pa (Air liquide, 1976).

$$\mu_{\text{gaz}} = 3,652 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$$

$$\rho_{\text{gaz}} = 0,84 \text{ kg m}^{-3}$$

- "liq" sera l'indice pour les valeurs du fluide de la maquette froide qui seront prises égales à celles de l'eau à 20°C et à 1 bar.

$$\mu_{\text{liq}} = 10^{-3} \text{ Pa.s}$$

$$\rho_{\text{liq}} = 1000 \text{ kg m}^{-3}$$

Les correspondances entre débits de liquide et de gaz et entre les vitesses sont alors données par:

$$\dot{m}_{\text{liq}} = \dot{m}_{\text{gaz}} \frac{\mu_{\text{liq}}}{\mu_{\text{gaz}}} = 27,4 \dot{m}_{\text{gaz}} \quad [I.4]$$

et

$$u_{\text{liq}} = u_{\text{gaz}} \frac{\mu_{\text{liq}} \rho_{\text{gaz}}}{\mu_{\text{gaz}} \rho_{\text{liq}}} = 0,023 u_{\text{gaz}} \quad [I.5]$$

ou encore

$$\tau_{\text{liq}} = \tau_{\text{gaz}} \frac{\rho_{\text{liq}} \mu_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{gaz}} \mu_{\text{liq}}} = 43 \tau_{\text{gaz}} \quad [I.6]$$

Nous pouvons constater que l'utilisation de la phase liquide permet des temps d'observations et de mesures accrus. En effet pour un temps de passage de $50 \cdot 10^{-3}$ s en phase gazeuse, le temps de passage calculé en phase liquide est supérieur à 2 s.

II.2 MISE AU POINT D'UNE NOUVELLE METHODE

Nous avons vu précédemment que de nombreuses méthodes sont habituellement utilisées pour les mesures de DTS en phase liquide. Toutefois un temps de passage de 2 secondes reste encore faible pour les méthodes habituelles. De plus la petite taille du réacteur rend difficile l'insertion de sondes sans perturbation de l'écoulement. Nous avons donc choisi de mettre au point notre propre méthode de mesure. Cette méthode a surtout la particularité d'être externe au réacteur et donc de ne pas perturber l'écoulement. Elle a de plus un temps de réponse très faible.

Il s'agit d'une méthode optique inspirée de celle utilisée par Raghunathan (1992) pour la détection de solides. Elle a pour principe de mesurer un obscurcissement lors du passage d'un traceur coloré (nigrosine). L'émetteur est une diode électroluminescente infrarouge à large champ (CQY 11B, angle 45°) qui émet un rayonnement compris entre 820 et $930 \cdot 10^{-9}$ m ou une diode à champ étroit (CQY 89A, angle 9°) qui émet un rayonnement compris entre 880 et $980 \cdot 10^{-9}$ m. Le récepteur est un phototransistor au silicium (NPN BPX 29) dont la réponse spectrale est comprise entre 450 et $1150 \cdot 10^{-9}$ m (Tréguer et coll., 1995). Ils sont placés en vis à vis et reliés à un montage électronique conçu au laboratoire (annexe I.2). Le signal obtenu est une tension dont on peut régler l'origine grâce à un potentiomètre fixé sur le montage électronique. Le signal est recueilli soit sur un enregistreur graphique de type SEFRAM soit par l'intermédiaire d'une chaîne d'acquisition de données.

II.3 MONTAGE EXPERIMENTAL

Nous présentons dès à présent le schéma du montage expérimental sur la figure I.1. Ce montage servira aux mesures de DTS (paragraphe II.5) mais c'est aussi celui sur lequel la méthode de détection optique a été mise au point.

Le réacteur est réalisé dans un bloc de Plexiglas. Il comporte deux conduites périphériques de $4 \cdot 10^{-3}$ m de diamètre qui sont orientées à 45° vers le haut ou vers le bas. Le réacteur est aussi alimenté par un jet central. Ce jet a un angle de 30° et est formé par l'intermédiaire d'une buse d'injection (annexe I.3). La buse possède un dispositif interne permettant la formation d'un jet d'angle 30° . Le diamètre de l'orifice de la buse dépend de la gamme de débit choisie et augmente lorsque le débit recherché augmente.

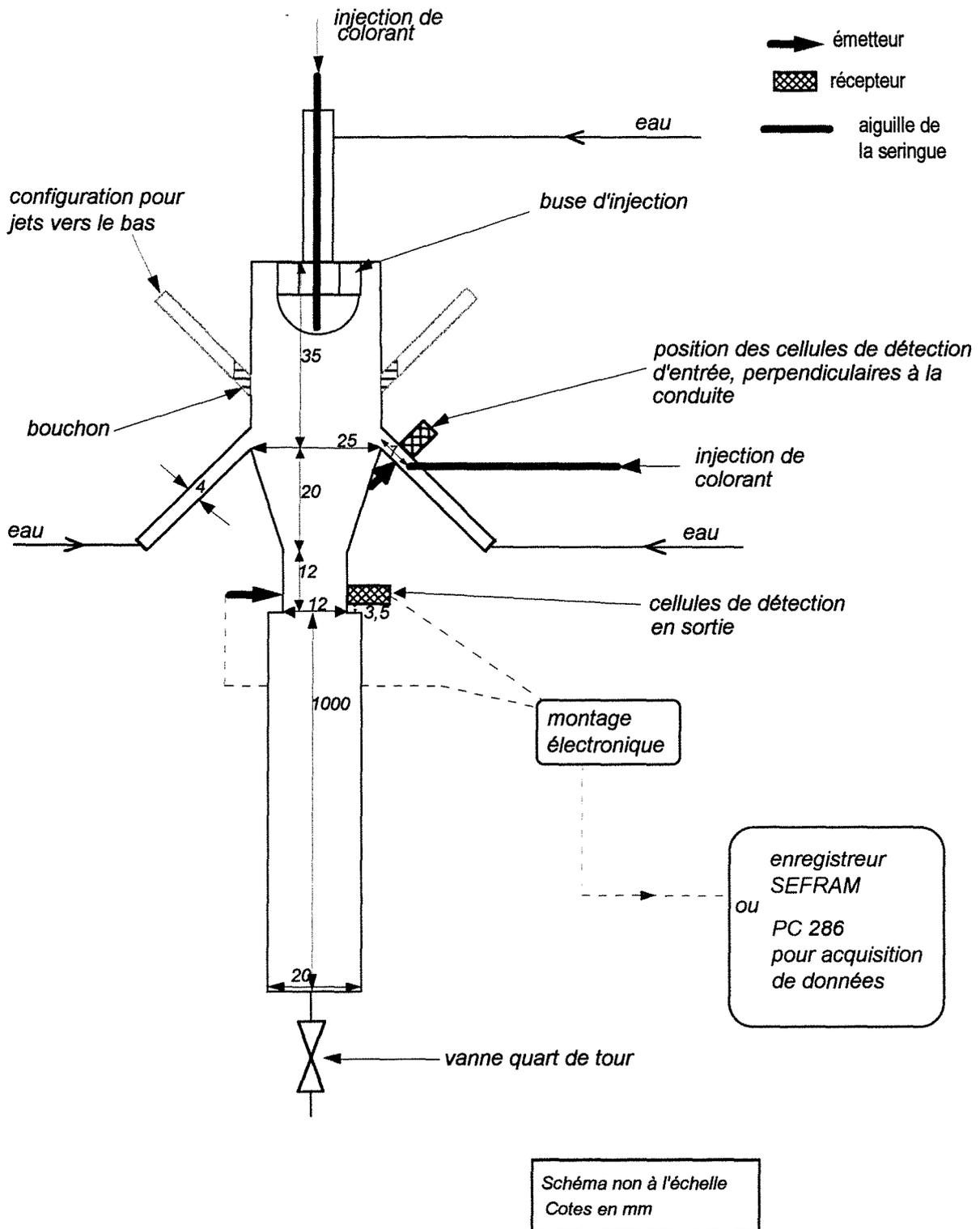


Figure I.1 Schéma général du montage expérimental

Les débits d'eau alimentant le réacteur sont mesurés et contrôlés par des débitmètres de type Brooks (R2 15C et R6 15A). L'eau provient du réseau d'eau courante.

Le colorant est injecté dans les conduites par une seringue dont la pointe est placée à $7 \cdot 10^{-3}$ m de l'entrée des conduites dans le réacteur.

La mise en place des cellules optiques demande un soin particulier. Elles doivent être parfaitement alignées. De plus les fenêtres optiques doivent être transparentes et dépourvues de rayures. Le bloc de Plexiglas a donc été percé de quatre couples de trous du diamètre exact des cellules utilisées et aboutissant à environ $2 \cdot 10^{-3}$ m de la paroi de la sortie du réacteur (figure I.2). Un emplacement pour un couple de cellules a aussi été prévu pour la mesure du signal d'entrée. Les cellules sont placées perpendiculairement à la conduite d'entrée. Elles sont placées à 10^{-3} m de l'extrémité de la seringue.

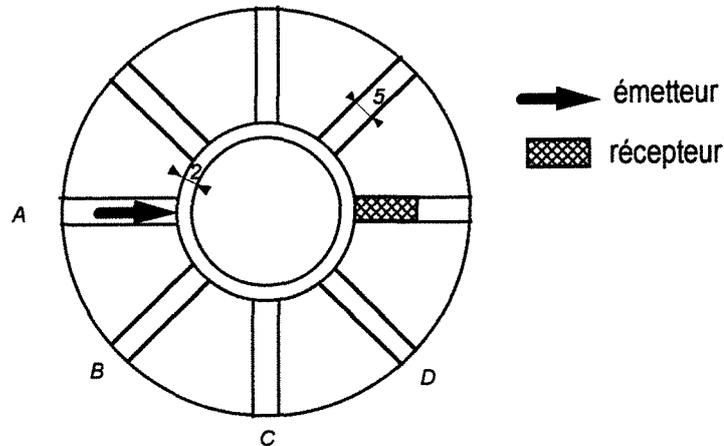


Figure I.2 Sortie du réacteur. Vue de dessous. Position des cellules.

La seringue permettant l'injection de la nigrosine est équipée d'un montage électrique très simple : au bout de sa course le piston de la seringue provoque un contact électrique qui déclenche le début de l'acquisition de données (figure I.3). L'aiguille fixée sur la seringue a un diamètre externe de $1,8 \cdot 10^{-3}$ m. Son embout a été bouché et l'injection du colorant se fait par un trou de 10^{-3} m percé sur le côté de l'aiguille de façon à ce que le traceur soit introduit à contre-courant du fluide entrant dans le réacteur (figure I.3bis). Ceci doit éviter la dispersion du traceur avant son entrée dans le réacteur.

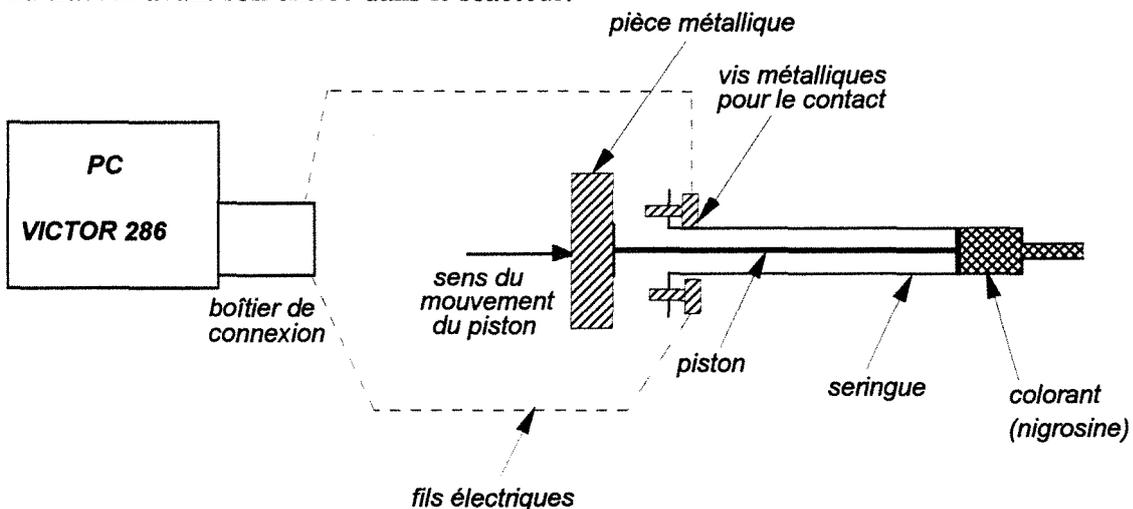


Figure I.3 Adaptation d'un contact électrique sur la seringue d'injection pour déclencher l'acquisition.

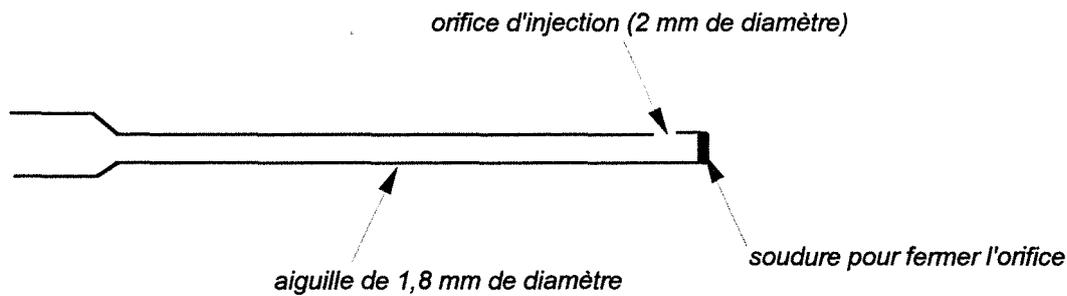


Figure I.3bis Aiguille de la seringue d'injection

Le programme d'acquisition de données a été conçu pour obtenir un découpage serré au début de l'acquisition : 1500 points sont enregistrés pendant les trois premières secondes puis un point est relevé toutes les 50 ms. Le programme d'acquisition de données, écrit en Quick Basic, est en annexe I.4. Ce système ne permet l'acquisition que d'une partie du signal d'entrée. Quelques acquisitions de signaux d'entrée uniquement ont donc été réalisées et seront présentées ultérieurement.

II.4 VALIDATION DE LA METHODE

Cette méthode n'ayant jamais été employée au laboratoire un certain nombre de vérifications s'impose pour en démontrer la validité.

II.4.1 Linéarité du signal

Pour mesurer la DTS de façon directe le détecteur doit être sensible au flux de traceur. En effet par définition la fonction de distribution des temps de séjour $E(t)$ est telle que $E(t)dt$ représente la fraction du débit de sortie contenant des molécules d'âge compris entre t et $t+dt$. Les débits de fluide étant maintenus constants nous allons chercher à mesurer la concentration de traceur en sortie du réacteur.

La procédure employée pour cette vérification est détaillée en annexe I.5. Nous avons ainsi pu nous assurer que le signal électrique obtenu est proportionnel à la concentration de traceur dans le flux de sortie. De plus cette linéarité ne dépend pas du réglage de la ligne de base par le potentiomètre.

II.4.2 Réponse de la cellule selon sa position

Pour vérifier que la mesure par un seul couple de cellules peut être représentative de l'écoulement nous avons effectué plusieurs séries de détections en changeant la position de la cellule. Le couple de cellules comportant la photodiode à large champ a été placé selon les positions A à D autour de la sortie du mixor (figure I.2). L'injection de nigrosine se fait dans chaque cas dans l'une des conduites d'entrée périphérique située dans le plan vertical de la position A. Cette injection est une impulsion de $0,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ (0,2 ml) environ d'une solution de concentration en nigrosine de $0,5 \text{ kg m}^{-3}$.

Les courbes obtenues sont normées pour que la surface sous la courbe soit égale à un. Elles peuvent alors être comparées.

Un deuxième type de vérification consiste à garder la cellule au même point (position A) et à effectuer une injection dans chacune des deux conduites périphériques.

Dans les deux cas les courbes obtenues sont tout à fait semblables et superposables (annexe I.6).

Pour les mesures de DTS en phase liquide un seul couple de cellules sera donc utilisé. La mesure effectuée par ces cellules est en effet représentative de l'écoulement. Par ailleurs ceci enlève le problème du dépouillement des mesures qui se serait posé avec l'utilisation de plusieurs cellules.

II.4.3 Reproductibilité

La figure I.4 montre des essais de reproductibilité. Trois expériences ont été réalisées, les courbes expérimentales ont été ensuite normées. Nous avons aussi représenté la moyenne arithmétique de ces trois courbes. Nous pouvons ainsi constater que l'utilisation d'une injection de traceur manuelle ne nuit pas à la reproductibilité des expériences. De plus il paraît suffisant de répéter trois fois chaque expérience.

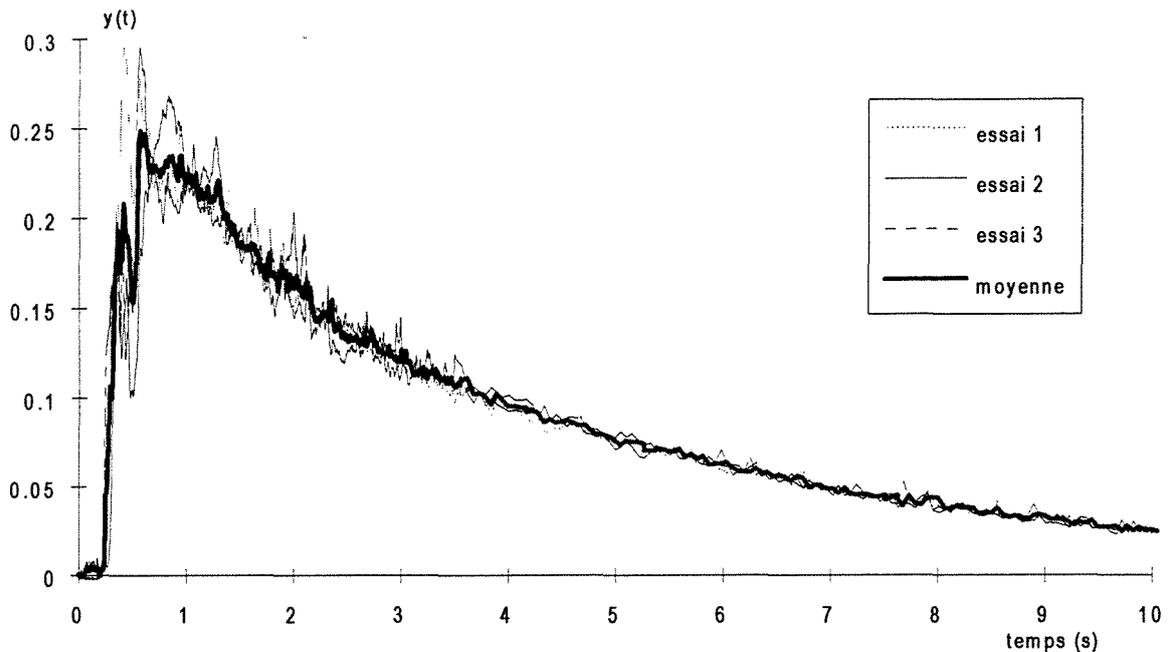


Figure I.4 *Reproductibilité des expériences de DTS*

II.4.4 Autres points délicats

Cette méthode optique est susceptible d'être influencée par les conditions d'éclairage.

En effet nous avons pu constater que l'utilisation de l'éclairage artificiel (néons) provoque un bruit de fond important (annexe I.7). De même il est nécessaire de régler le zéro à l'aide du potentiomètre placé à cet effet sur le montage électronique pour tenir compte des conditions de luminosité extérieure. Cependant pour éviter une trop grande influence de ces conditions de luminosité le réacteur est recouvert d'un tissu noir épais.

De plus chaque expérience est répétée deux ou trois fois et une moyenne arithmétique des signaux normés est effectuée pour diminuer les effets du bruit de fond. Une grande attention est portée à la présence de bulles dans le réacteur car elles perturbent fortement le signal en provoquant la saturation de celui-ci.

Il faut aussi noter que les cellules optiques ont un angle conique d'émission et de réception. La détection du traceur s'effectue donc dans un volume. Le détecteur est sensible au flux de traceur. S'il était sensible à la concentration moyenne de traceur sur une section droite ou sur un diamètre, la mesure ne serait pas celle d'une vraie DTS et un traitement supplémentaire des données serait nécessaire.

II.5 ETUDE DU MIXOR 1

Mixor 1 est le nom donné au réacteur présenté sur le figure I.1. Nous allons tout d'abord en donner les caractéristiques de fonctionnement puis son étude sera effectuée par l'analogie de Reynolds précédemment décrite. Deux configurations sont envisagées : jets périphériques orientés vers le haut ou vers le bas.

II.5.1 Caractéristiques de fonctionnement

Dans le cadre de son fonctionnement en maquette chaude le réacteur est alimenté en gaz et catalyseur par les conduites périphériques. La charge pétrolière est quant à elle pulvérisée à l'aide du gaz vecteur par la buse centrale.

La chambre de mélange ou Mixor1 a un volume calculé géométriquement à partir des cotes du réacteur de $2,13 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$, tandis que le Dropper a un volume de $2,55 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$.

II.5.1.1 Conditions opératoires

A partir d'un bilan de matière effectué pour une expérience réalisée le 09/10/92 sur l'unité pilote du Centre de Recherches de Gonfreville nous allons pouvoir calculer des temps de passage, des taux de solides et des vitesses dans les conditions de fonctionnement en craquage catalytique. Ces calculs serviront ensuite de base à la détermination des conditions de fonctionnement nominales pour notre étude en maquette froide.

Les débits pour une réaction sur le pilote chaud sont les suivants :

- charge : environ $1,39 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ (5 kg h^{-1})
- catalyseur : le débit est fixé par le rapport "C/O" $\left(\frac{\text{débit massique de catalyseur}}{\text{débit massique de charge}} \right)$.

Ce rapport C/O est compris entre 5 et 15.

- gaz vecteur (azote) : environ $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$ (450 NI h^{-1}) pour chacune des arrivées de solide et $6,94 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$ (250 NI h^{-1}) pour l'arrivée de la charge. (La lettre "N" indique des conditions normales de température et de pression pour lesquelles la masse volumique de l'azote est alors de $1,2254 \text{ kg m}^{-3}$).

Les conditions opératoires du réacteur pilote sont les suivantes :

- température dans le réacteur : 843 K (570 °C)
- pression dans le réacteur : $2,1 \text{ bar}$

II.5.1.2 Fractions volumiques de solides

Avec les données précédentes et pour un rapport C/O de 10, il est alors possible d'évaluer la fraction volumique des phases dispersées présente en différents points du réacteur :

- la fraction volumique de solide dans chacune des arrivées de catalyseur est de 4,3 %
- la fraction volumique de solide dans le Mixor1 (en considérant la vaporisation de la charge) est de 2,9 %
- la fraction volumique de solides en sortie du Dropper (après réaction) est de 1,9 %
- la fraction volumique de gouttelettes dans le jet d'arrivée de la charge est de 1,4 %

Nous pouvons donc constater que les volumes considérés sont essentiellement occupés par la phase gazeuse. Toutefois ces calculs font l'hypothèse d'une répartition homogène des phases dispersées. Si ce n'est pas le cas ou si le solide a tendance à séjourner plus longtemps que le gaz dans le réacteur, il peut exister dans certaines zones une quantité importante de particules qui est alors susceptible d'influencer l'écoulement de la phase gazeuse.

II.5.1.3 Temps de passage, vitesses et nombres de Reynolds

Des données opératoires nous pouvons aussi déduire des temps de passage, des vitesses de fluide ainsi que des nombres de Reynolds. Les conditions utilisées pour le calcul de ces valeurs sont les conditions de température et de pression régnant dans le Mixor (843 K et 2,1 bar). Ces conditions ne reflètent peut-être pas exactement la réalité car le catalyseur arrive dans le réacteur à température plus élevée et la charge à une température plus froide. Toutefois il est difficile de connaître précisément ces conditions à l'entrée des flux dans le réacteur. Nous avons alors préféré nous placer dans les conditions du Mixor.

Pour le calcul des temps de passage deux cas limites sont envisageables en considérant soit uniquement le débit de gaz vecteur (cas n°1) soit la totalité des gaz recueillis en sortie de Dropper contenant le gaz vecteur et les produits de réaction (cas n°2). En utilisant un débit de charge de $1,39 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ (5 kg h^{-1}) et un rapport C/O de 10 les résultats sont les suivants :

- | | | | |
|-----------|--------------------------|------|----------------------------------|
| • cas n°1 | $\tau = 0,600 \text{ s}$ | dont | Mixor $\tau = 0,047 \text{ s}$ |
| | | | Dropper $\tau = 0,553 \text{ s}$ |
| • cas n°2 | $\tau = 0,338 \text{ s}$ | dont | Mixor $\tau = 0,026 \text{ s}$ |
| | | | Dropper $\tau = 0,312 \text{ s}$ |

Les calculs des vitesses et des nombres de Reynolds en maquette chaude se font dans les conduites d'arrivée des fluides dans le réacteur en ne prenant en compte que la phase gazeuse :

- azote dans une conduite d'arrivée périphérique $u_{g,\text{périph}} = 14,5 \text{ m s}^{-1}$ et $Re_{\text{périph}} = 1335$, ce qui nous place en régime laminaire dans la conduite d'arrivée des solides.

• azote dans la conduite d'arrivée de la charge avec l'hypothèse d'un orifice de 10^{-3} m de diamètre $u_{g,centr} = 130 \text{ m s}^{-1}$ et $Re_{centr} = 3000$,
ce qui nous place en régime turbulent.

Cet orifice de buse de 10^{-3} m de diamètre correspond à une buse d'injection initialement utilisée sur la maquette chaude. Les premiers essais de mesure de DTS ont été réalisés avec cette buse. Toutefois les qualités de cette buse pour la pulvérisation de la charge n'ont pas été jugées suffisantes et elle a été remplacée sur la maquette chaude par une buse d'injection dont l'orifice a un diamètre plus faible et égal à $0,5 \cdot 10^{-3}$ m. Nous avons alors réalisé le même changement et toutes les expériences présentées dans la suite de ce chapitre ont été effectuées avec cette dernière buse d'injection.

Le calcul de la vitesse et du nombre de Reynolds avec cette buse donnent alors :

$u_{g,centr} = 516 \text{ m s}^{-1}$ (à 843 K, la vitesse du son est de 582 m s^{-1} , Air Liquide, 1976)
et $Re_{centr} = 5930$.

II.5.1.4 Débits dans l'analogie de Reynolds

Le calcul des débits à utiliser en phase liquide peut se faire en utilisant l'équation [I.4].

Le calcul des conditions nominales de fonctionnement en phase liquide donne alors un débit d'eau de $4,16 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ (15 l h^{-1}) pour conserver le nombre de Reynolds dans chaque conduite périphérique.

Pour la buse centrale, la conservation du nombre de Reynolds implique d'utiliser un débit d'eau de $2,33 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($8,4 \text{ l h}^{-1}$). Or lorsque nous avons étalonné le débit issu des buses nous nous sommes aperçus que la pression dans le réseau d'eau est insuffisante pour atteindre ce débit. En effet pour ce type de buse il est nécessaire d'augmenter la pression en amont de l'orifice pour augmenter le débit. Le débit maximum obtenu est de $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($6,8 \text{ l h}^{-1}$). Nous avons alors choisi de nous placer à un nombre de Reynolds turbulent plus faible que celui donné par l'analogie de Reynolds mais identique à celui de la première buse ($Re \approx 3000$). Ainsi le débit central reste un paramètre variable pour notre étude et la mise en place d'un modèle nous permettra de quantifier l'influence de la variation de ce paramètre. Finalement dans cette analogie de Reynolds, le débit d'eau dans la buse de diamètre d'orifice $0,5 \cdot 10^{-3}$ m est de $1,14 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($4,1 \text{ l h}^{-1}$).

II.5.2 Etude de la configuration à jets périphériques vers le haut

II.5.2.1 Expériences

Les deux entrées périphériques sont symétriques. Elles sont alimentées par deux débitmètres similaires et leurs débits respectifs sont systématiquement gardés identiques en

réglant toujours les deux débitmètres sur la même indication. L'injection de traceur pour l'entrée périphérique est donc effectuée dans une seule des conduites. Par la suite le débit $Q_{\text{périph}}$ désigne toujours le débit dans une seule des conduites. Le débit Q_{centr} correspond au débit de la buse.

Les expériences se font en faisant varier l'un des débits et en conservant l'autre constant. Nous présentons dans le tableau I.1 les débits utilisés et les nombres de Reynolds correspondants.

n° exp	$Q_{\text{périph}}$ (l.h ⁻¹)	$Q_{\text{périph}}$ (m ³ .s ⁻¹)	Re _{périph}	Q_{centr} (l.h ⁻¹)	Q_{centr} (m ³ .s ⁻¹)	Re _{centr}	τ (s)
1	29,2	8,111 10 ⁻⁶	2582	4,1	1,139 10 ⁻⁶	2900	1,23
2	19,5	5,417 10 ⁻⁶	1724	4,1	1,139 10 ⁻⁶	2900	1,78
3	9	2,500 10 ⁻⁶	796	4,1	1,139 10 ⁻⁶	2900	3,48
4	2,4	6,667 10 ⁻⁷	212	4,1	1,139 10 ⁻⁶	2900	8,63
5	14,5	4,028 10 ⁻⁶	1282	4,1	1,139 10 ⁻⁶	2900	2,32
6	14,5	4,028 10 ⁻⁶	1282	1,15	3,194 10 ⁻⁷	813	2,55
7	14,5	4,028 10 ⁻⁶	1282	6,8	1,889 10 ⁻⁶	4810	2,15
8	14,5	4,028 10 ⁻⁶	1282	0	0	0	2,65
9	6,7	1,861 10 ⁻⁶	592	0	0	0	5,73
10	21,6	6,000 10 ⁻⁶	1910	0	0	0	1,78
11	29,2	8,111 10 ⁻⁶	2582	0	0	0	1,32

Tableau I.1 Débits utilisés dans les mesures de DTS en phase liquide sur le Mixor1

Pour chaque couple de débits nous effectuons successivement une injection périphérique et une injection centrale. Nous disposons alors de deux courbes de DTS partielles, la DTS globale se calculant par l'expression [I.1].

Les figures I.5 à I.9 représentent les courbes de DTS normées (chaque courbe étant la moyenne arithmétique de trois ou quatre expériences différentes). Il faut noter que l'acquisition des signaux est réalisée sur une durée plus grande que celle représentée sur les figures (environ 30 secondes), c'est-à-dire que la courbe expérimentale rejoint la ligne de base. Pour des raisons de lisibilité des figures nous avons cependant choisi de ne représenter que les 12 premières secondes. De plus les résultats de l'exploitation de ces mesures de DTS, réalisés sur l'ensemble des points des courbes expérimentales (moments d'ordre 1 et 2, nombre de réacteurs parfaitement agité en cascade) sont donnés en annexe I.8.

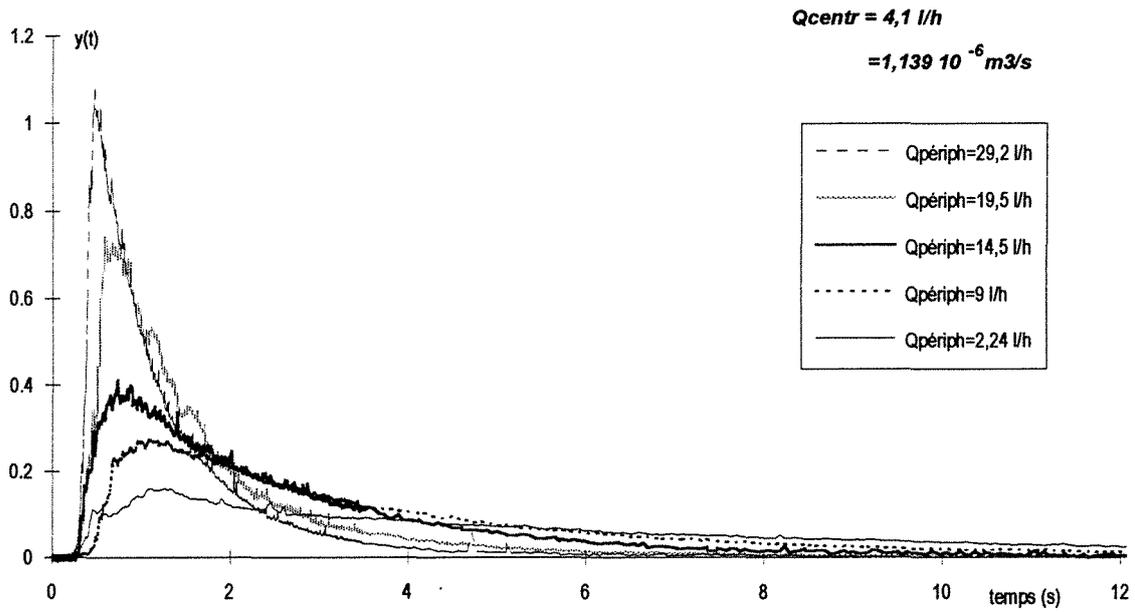


Figure I.5 Courbes de DTS obtenues lors de la variation du débit périphérique Q_{periph} à débit central fixé ($Q_{centr} = 1,139 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1} = 4,1 \text{ l h}^{-1}$). **Injection périphérique.**

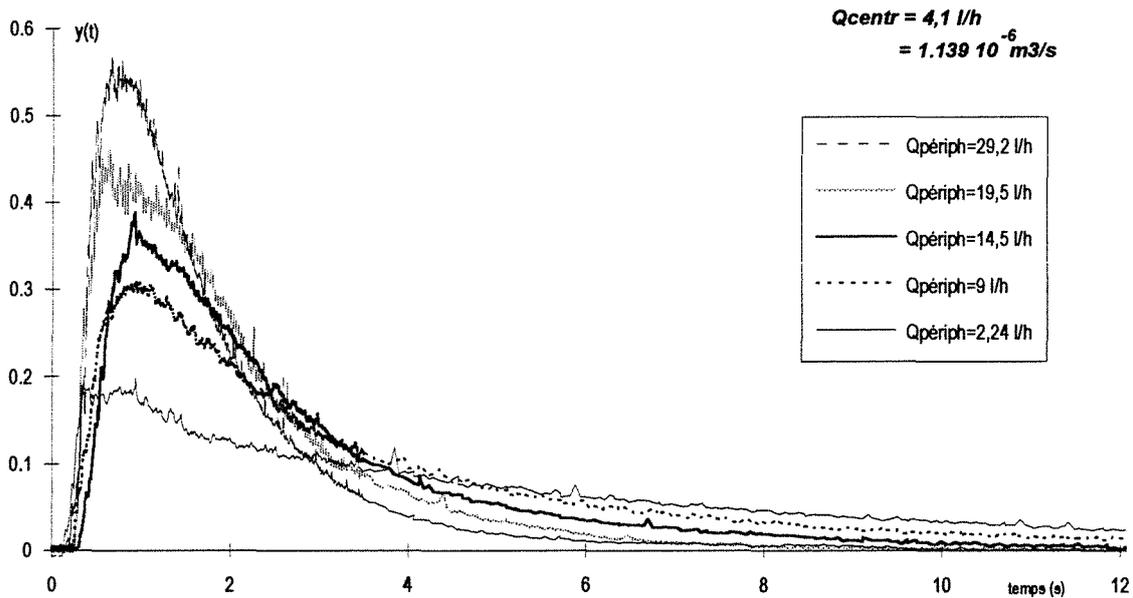


Figure I.6 Courbes de DTS obtenues lors de la variation du débit périphérique Q_{periph} à débit central fixé ($Q_{centr} = 1,139 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1} = 4,1 \text{ l h}^{-1}$). **Injection centrale.**

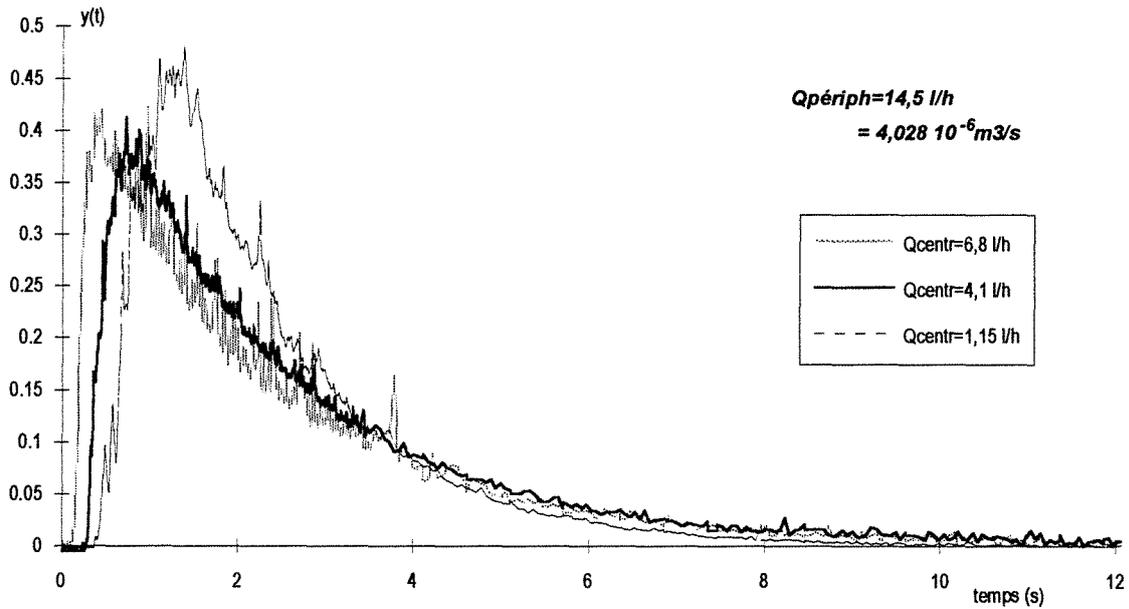


Figure I.7 Courbes de DTS obtenues lors de la variation du débit central Q_{centr} à débit périphérique fixé ($Q_{periph}=4,028 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} = 14,5 \text{ l h}^{-1}$). **Injection périphérique.**

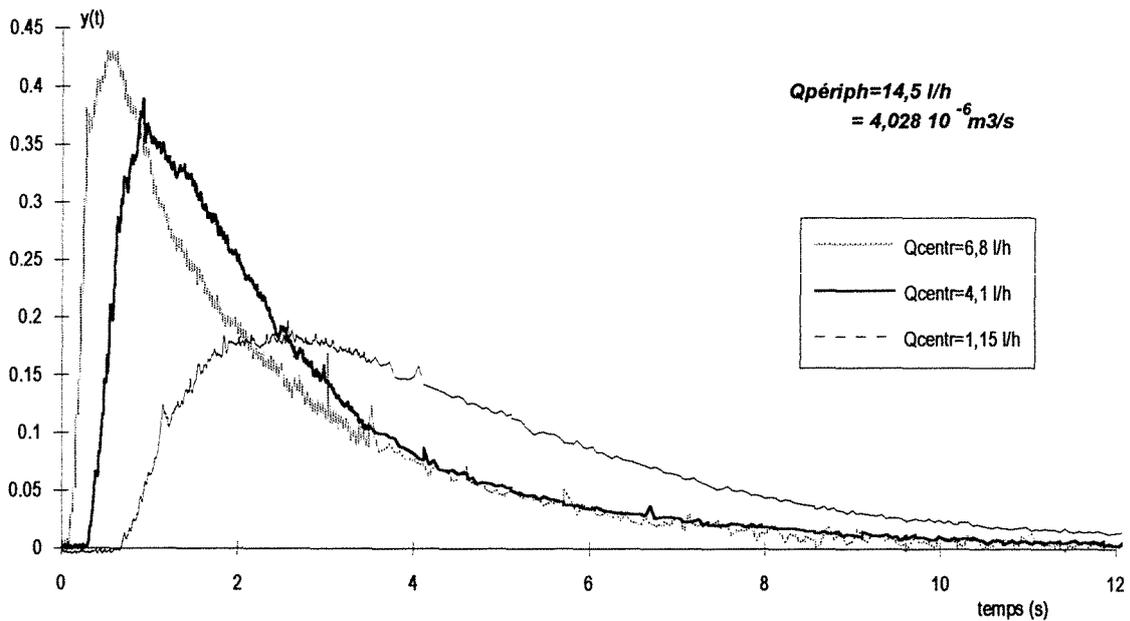


Figure I.8 Courbes de DTS obtenues lors de la variation du débit central Q_{centr} à débit périphérique fixé ($Q_{periph}=4,028 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} = 14,5 \text{ l h}^{-1}$). **Injection centrale.**

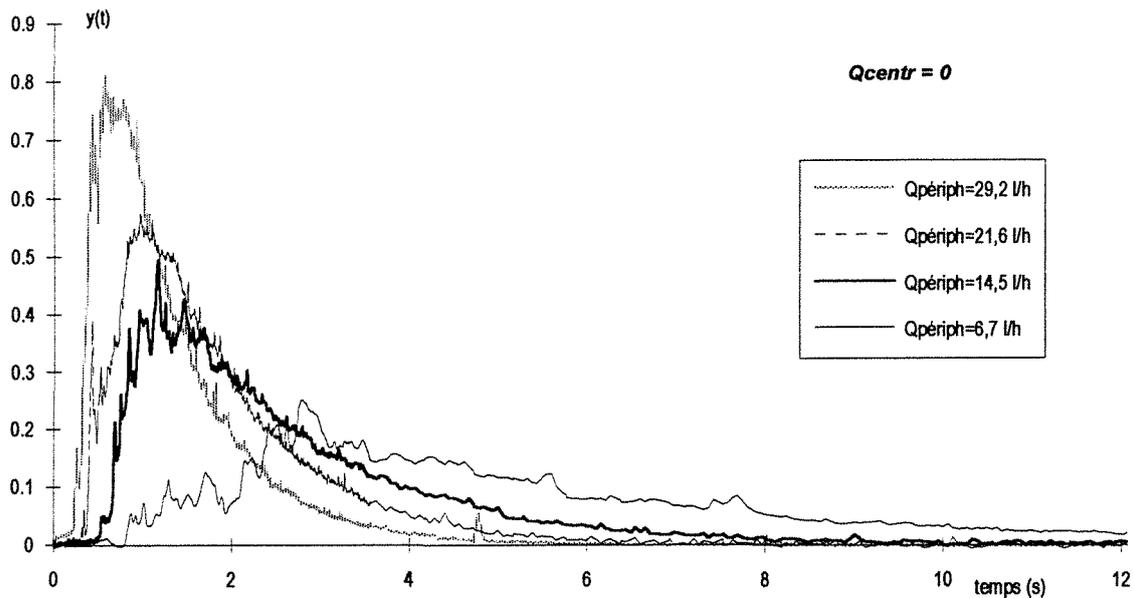


Figure 1.9 Courbes de DTS obtenues lors de la variation du débit périphérique $Q_{\text{périph}}$ à débit central nul. **Injection périphérique.**

Nous constatons sur les courbes précédentes que dans tous les cas le signal de sortie ne démarre pas au temps $t=0$. Il existe un décalage de type piston sur lequel nous reviendrons au paragraphe II.5.2.3. Nous observons aussi que la variation du débit périphérique à débit central constant affecte les signaux de sortie pour les deux types d'injection, centrale et périphérique. Par contre, si l'on fait varier le débit central à débit périphérique constant, seul le signal dû à une injection centrale subit des variations notables.

II.5.2.2 Signal d'entrée

Les signaux d'entrée sont impossibles à mesurer en même temps que les signaux de sortie. En effet le système de mesure est très sensible à la concentration en traceur et peut atteindre une limite supérieure lorsque la concentration est trop importante. Or la conduite d'entrée dans laquelle se fait l'injection est de faible diamètre. De plus cette injection se fait pendant une durée très courte (de 0,1 à 0,3 s). Donc, pour être détectable en sortie, la quantité de traceur injectée à l'entrée est telle que ce signal d'entrée est toujours saturé. Nous avons alors réalisé séparément les acquisitions de signaux d'entrée.

Pour obtenir les signaux d'entrée pour une injection périphérique nous avons simplement injecté une quantité de traceur plus faible en diminuant la concentration. La figure I.10 présente ces signaux, obtenus pour des débits périphériques différents. Nous pouvons

constater que l'augmentation de débit diminue la largeur du signal. Le temps total d'injection représente environ 10% du temps de passage. Les signaux d'entrée ne sont pas assimilables à des Dirac, surtout si le débit périphérique devient faible.

Lors des expériences de mesure des signaux de sortie, l'acquisition du signal d'entrée saturé a toutefois été effectuée. Nous avons alors pu noter que, étant donné le système de démarrage de l'acquisition par contact électrique, l'enregistrement des données démarre alors que le signal d'entrée est saturé, juste avant qu'il ne diminue. Nous pouvons considérer que le temps zéro est pris au milieu du signal d'entrée. D'autres acquisitions de signaux d'entrée ont montré que la durée moyenne de celle-ci est l'ordre de 0,15 s, ce qui correspond à l'ordre de grandeur du temps d'injection par la seringue. Pour tenir compte de cet étalement du signal d'entrée dans les modélisations futures nous utiliserons ces signaux d'entrée au lieu d'un Dirac. De plus pour faire coïncider les temps zéro de la modélisation et de l'expérience il suffit d'intercaler un réacteur piston avec un temps de passage négatif. Ceci est permis par l'utilisation du logiciel DTS et constitue une simple opération de translation du signal. Le signal d'entrée réel sera alors convolué avec le modèle et les deux signaux expérimentaux et théoriques seront alors directement comparables.

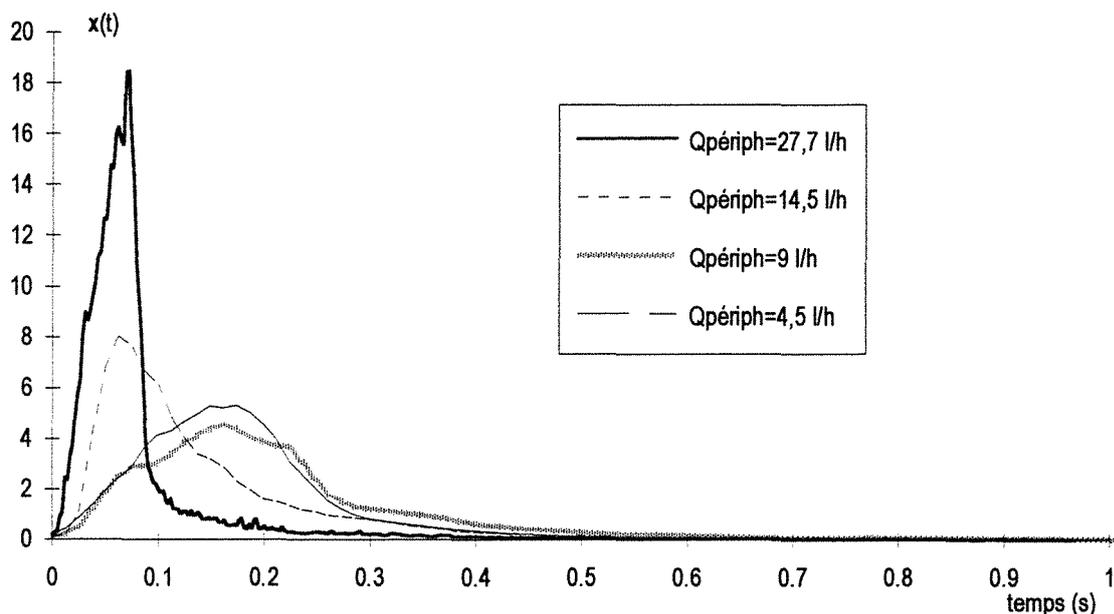


Figure I.10 Courbes normées de signaux d'entrée pour des injections périphériques

Pour les injections centrales nous avons aussi effectué séparément les mesures du signal d'entrée (figure I.11). En effet il ne s'agit pas d'une conduite où le rétrécissement permet la mise en place de capteurs et donc la mesure. Nous avons ici une buse qui donne un jet d'angle 30° et qui est située dans le réacteur. Il n'y a donc pas d'emplacement interne pour mesurer le signal. Nous avons alors placé la buse au niveau des cellules de détection situées dans le rétrécissement de sortie. Nous pouvons constater que ce signal est plus étalé que ceux obtenus

pour les injections périphériques (environ 0,8 s). Par contre il n'a pas été noté d'influence de la variation du débit central sur la dispersion du signal. Cette dispersion est probablement à attribuer à la géométrie interne de la buse. Il est néanmoins important de tenir compte de cette dispersion dans l'établissement du modèle d'écoulement, notamment dans les expériences à courts temps de passage. En effet la déformation du signal d'entrée se retrouve sur le signal de sortie et il convient d'attribuer la déformation de ce signal de sortie soit à l'écoulement soit au signal d'entrée.

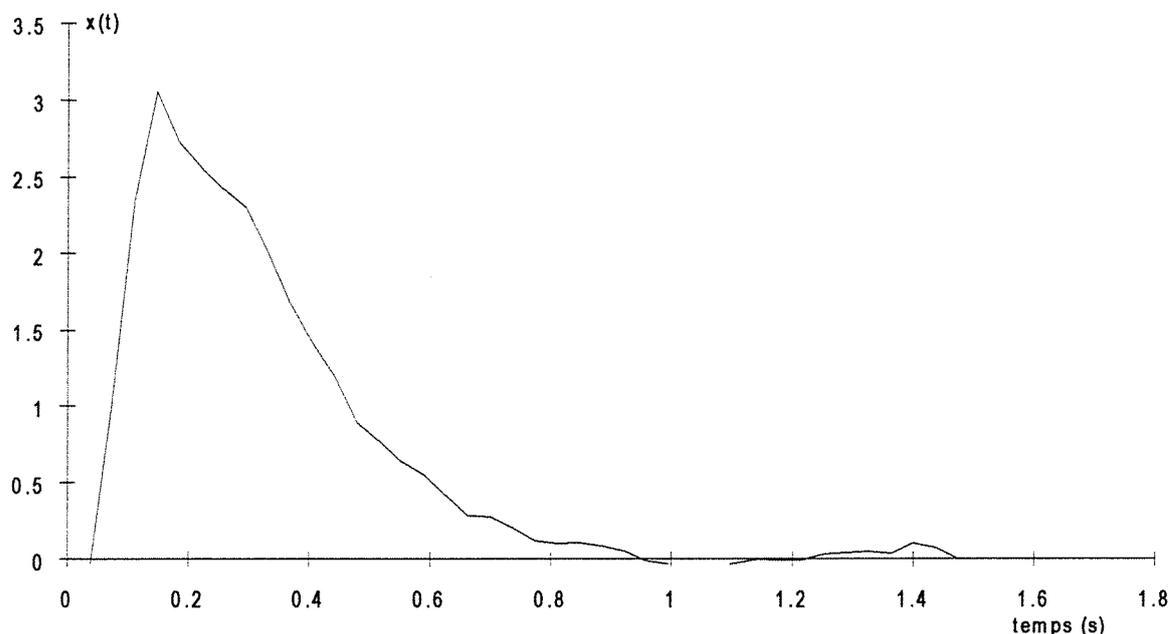


Figure 1.11 Courbe normée du signal d'entrée pour une injection centrale
 $(Q_{centr} = 1,139 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} = 4,1 \text{ l h}^{-1})$

II.5.2.3 Zone piston

Nous pouvons constater qu'une zone piston existe pour chaque type d'injection, centrale ou périphérique. Toutefois le temps de passage dans cette zone, que nous nommerons par la suite temps piston (périphérique ou central), varie différemment selon le type de variation de débit. Nous pouvons considérer que chaque débit entrant dans le réacteur crée sa propre zone piston. Le temps piston est évalué graphiquement. En effet à l'aide des logiciels tableurs classiques (de type Excel) il est aisé de représenter uniquement un agrandissement du début de la courbe expérimentale et de déterminer ainsi l'instant du début de la montée de la courbe. Cette lecture constitue la mesure du temps piston.

Quel que soit le type d'injection, centrale ou périphérique, si l'on fait varier le débit périphérique, le temps de décalage piston varie très peu. Par contre si l'on fait varier le débit central, ce temps piston varie de façon très nette : il diminue lorsque le débit central augmente.

Une façon de corréler ces temps piston périphérique ou central est de calculer les volumes des zones piston correspondantes et leur variation en fonction des débits. Les volumes sont le produit du temps piston mesuré à partir de la courbe de DTS par le débit correspondant. Le détail de l'analyse de ces volumes piston est donné en annexe I.9.

Nous aboutissons alors à la détermination de valeurs pour ces volumes piston :

- le volume piston central est constant : $V_{p,centr} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$
- le volume piston périphérique est donné par la corrélation suivante

$$V_{p,périph.} = 0,268 Q_{périph} - 0,829 Q_{centr} + 9,713 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \quad [I.7]$$

Ces volumes pistons peuvent être assimilés, pour chaque entrée, à la partie du jet qui garde sa structure à son entrée dans le réacteur avant de se mélanger aux autres.

Ainsi le volume du piston central correspond à un cône de $15 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ de haut et d'angle 30° . La hauteur du cône correspond alors à la distance comprise entre l'orifice de la buse et le niveau d'entrée des jets périphériques dans le réacteur. Elle est supérieure à la position du point de concourance théorique de jets qui serait situé environ à $8 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ de l'orifice de la buse. De plus, selon les conditions expérimentales, ce volume varie peu car le jet sortant des buses a une grande énergie cinétique, il ne peut donc être facilement détruit par les jets périphériques.

Pour le piston périphérique les valeurs de son volume sont comprises, d'après l'expression [I.7] et selon les débits, entre $2 \cdot 10^{-7}$ et $20 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$ (soit 1 à 10 % du volume total). De plus, lorsque le débit périphérique augmente, le volume du piston périphérique augmente car sa plus grande vitesse lui permet de garder sa structure sur une plus grande distance, tandis que nous pouvons constater que le débit central a une action destructrice de ce piston périphérique, ce qui peut se noter par les coefficients affectés aux débits dans la corrélation [I.7]. Dans le cas d'un jet libre, soit un cône d'angle 20° et de longueur égale à la distance entre l'entrée et le point de concourance théorique de jets ($18 \cdot 10^{-3} \text{ m}$), ce volume piston serait de $7,7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$. Il est donc envisageable que selon les conditions opératoires d'autres zones d'écoulement de type piston existent dans le réacteur.

II.5.2.4 Exploitation des courbes de DTS

Sur chaque courbe nous avons vu que nous pouvions obtenir le temps de passage dans un réacteur piston. Nous calculons aussi pour chaque courbe les moments d'ordre un et deux qui nous donneront accès au temps de séjour moyen ainsi qu'à un nombre J de réacteurs agités équivalents en cascade (annexe I.8).

Toutefois il faut rappeler qu'il s'agit d'un réacteur à trois entrées. Le calcul du temps de séjour moyen se fait alors selon la relation [I.2].

La figure I.12 permet de comparer ces temps de séjour moyens obtenus par l'exploitation des courbes de DTS, \bar{t}_s , aux temps de passage τ calculés par le volume du réacteur et le débit total. Pour calculer chaque temps de séjour moyen nous effectuons alors pour chaque condition expérimentale et pour chaque type d'injection, la moyenne des temps de séjour des DTS partielles \bar{t}_i . Ces moyennes sont alors utilisées pour le calcul par la relation [I.2].

Nous pouvons constater que pour les grands débits, donc les courts temps de passage, les temps de séjour calculés sont à peu près identiques aux temps de passage. Pour les débits plus faibles, les temps de séjour calculés deviennent plus grands que les temps de passage ce qui dans le cas classique d'un réacteur à une entrée et une sortie laisse penser à un court-circuit. Toutefois dans notre cas d'un réacteur à plusieurs entrées les fluides peuvent ne pas se mélanger et des zones d'écoulement préférentielles peuvent exister. Ainsi des expériences laissant libre l'espace annulaire autour de la buse centrale ont été réalisées. En effet cette zone peut paraître moins bien agitée que le reste du réacteur et donc avoir un rôle particulier dans l'écoulement. Toutefois l'étude des temps de séjour pour les expériences avec espace annulaire ne semble pas donner de tendances spécifiques et différentes de celles observées précédemment.

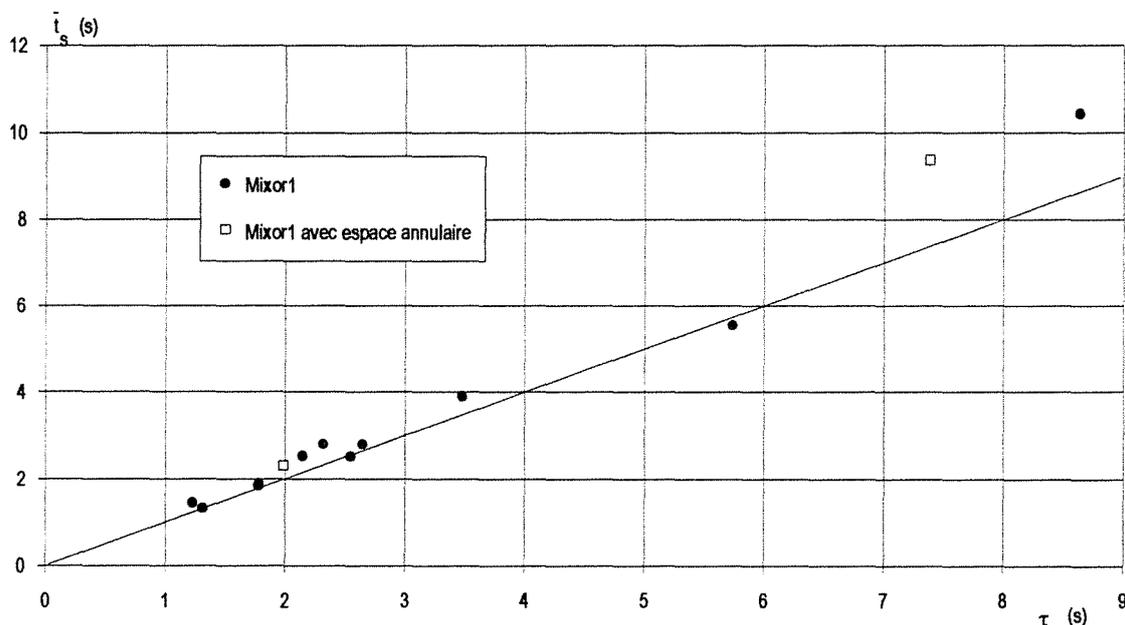


Figure I.12 Comparaison des temps de séjour calculés aux temps de passage

Pour mettre en évidence le rôle de chaque entrée de fluide dans le réacteur nous avons représenté pour chaque mesure expérimentale le temps de séjour moyen dû respectivement à une injection centrale ou à une injection périphérique en fonction du temps de passage global dans le réacteur (figure I.13 et I.14).

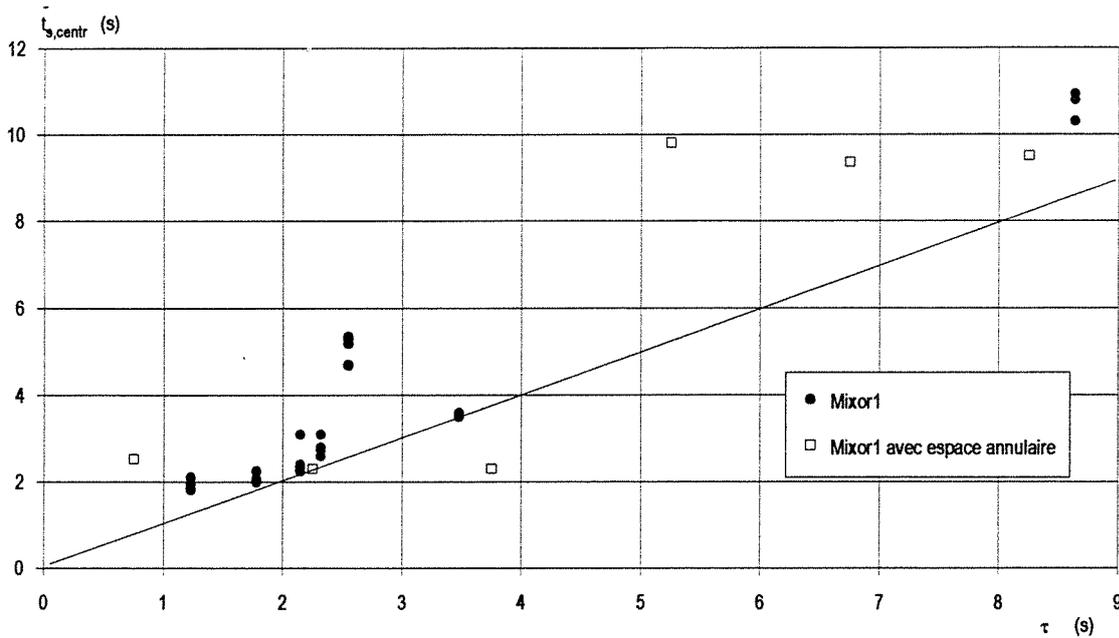


Figure I.13 Comparaison des temps de passage aux temps de séjour calculés pour des injections centrales

Pour une injection centrale, l'ensemble des points se situe très légèrement au-dessus de la bissectrice, c'est-à-dire que les temps de séjour moyens calculés sont un peu supérieurs aux temps de passage dans le réacteur. Il faut néanmoins remarquer que certaines valeurs sont nettement supérieures aux temps de passage. Elles correspondent soit à un très faible débit central soit à un faible débit périphérique. Ceci signifie habituellement un court-circuit dans le réacteur, ce qu'ici les courbes ne montrent pas directement car nous n'observons pas de pic au début de la courbe de DTS.

Néanmoins dans le cas des courts temps de passage la notion de court-circuit devient difficile à appréhender. En effet théoriquement un court-circuit représente une fraction de débit ayant un temps de séjour nul dans le réacteur, ce qui n'est vraisemblablement pas le cas dans un réacteur réel. Toutefois le temps de séjour de cette fraction de fluide peut être suffisamment faible devant le temps de séjour moyen de l'ensemble du fluide pour être assimilé à un court-circuit dans une modélisation. Il devient cependant difficile dans le cas des réacteurs à courts temps de passage de différencier les courts-circuits des autres particularités de l'écoulement et notamment d'un réacteur piston à court temps de séjour.

Dans le cas de nos mesures en phase liquide, la méthode de mesure utilisée permet de penser que l'ensemble du traceur injecté est détecté en sortie, le court-circuit n'est donc pas dû à un pic initial non détecté. Cependant ce pic peut être intégré dans le signal global et ne pas apparaître de façon différenciée. Nous pouvons aussi envisager un court-circuit partiel et interne au réacteur, ce qui expliquerait qu'il n'est pas visible sur les courbes expérimentales.

Pour une injection périphérique les conclusions sont tout à fait similaires (figure I.14). Les seuls points dont les temps de séjour sont supérieurs aux temps de passage ont été obtenus pour de faibles débits périphériques

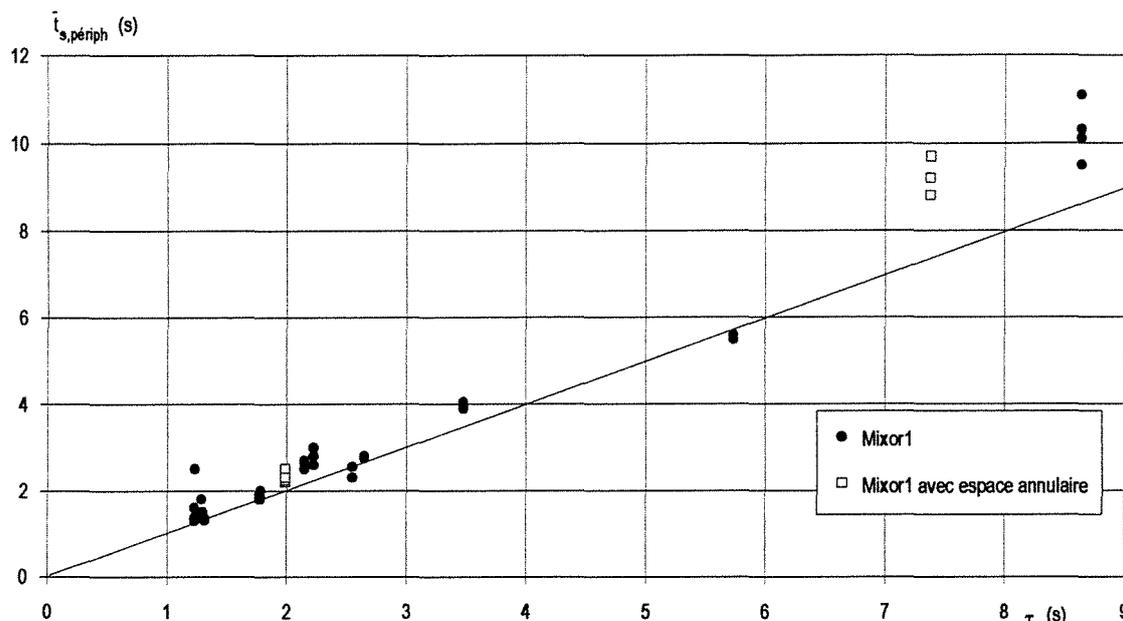


Figure I.14 Comparaison des temps de passage aux temps de séjour calculés pour des injections périphériques

Après cette exploitation des moments d'ordre 1 on utilise les moments d'ordre 2 et on calcule le nombre J de réacteurs agités en cascade équivalents pour chaque type d'injection. Nous pouvons remarquer que ce nombre J est toujours compris entre 1 et 2,5, la moyenne étant d'environ 1,5 (annexe I.10). Il faut toutefois remarquer que ce calcul du nombre de réacteurs parfaitement agité en cascade J se fait en utilisant uniquement les moments d'ordre 1 et 2 du signal de sortie. En effet les moments d'ordre 1 et 2 calculés sur le signal d'entrée le plus dispersé, c'est-à-dire le signal d'entrée central, ont pour valeurs respectivement 0,3 et 0,12 soit une variance du signal d'entrée de 0,28 qui est faible devant les variances du signal de sortie. La dispersion du signal d'entrée est donc négligée pour le calcul de J mais sera prise en compte pour l'ajustement d'un modèle sur les courbes expérimentales.

Nous pouvons alors constater que pour une injection centrale l'augmentation du débit central semble faire diminuer ce nombre J de réacteurs agités en cascade tandis qu'aucune tendance n'est notée pour une injection périphérique. Il semble donc que le caractère agité du réacteur soit principalement dû au jet central issu de la buse et de grande énergie.

En conclusion nous pouvons dire que le comportement de ce réacteur n'est pas très éloigné de celui d'un réacteur parfaitement agité. C'est ce que nous allons essayer de vérifier par les modélisation suivantes. En effet le diagnostic d'un éventuel court-circuit n'a été réalisé

que pour les expériences à très faible débit périphérique. Ne concernant qu'une condition expérimentale, il ne sera pas pris en compte dans la modélisation.

II.5.2.5 Modélisation des courbes de DTS

La modélisation des courbes de distribution des temps de séjour est réalisée à l'aide du logiciel DTS (Progepi, Leclerc et coll., 1995). L'utilisation de ce logiciel permet de combiner les réacteurs idéaux (piston, agité, cascade de réacteurs parfaitement agités ou mélangeurs avec échange) et évite le calcul fastidieux des fonctions de transfert. De plus il est possible d'effectuer la convolution des signaux d'entrée et de sortie et certains paramètres du modèle peuvent être optimisés en ajustant la courbe théorique et la courbe expérimentale.

Pour le cas présent, les courbes sont modélisées par les zones piston définies précédemment et un seul réacteur parfaitement agité. Le temps de séjour moyen dans ce réacteur parfaitement agité est égal au temps de passage dans un réacteur dont le volume est égal au volume géométrique total diminué du volume des zones pistons et alimenté par la totalité des débits entrants.

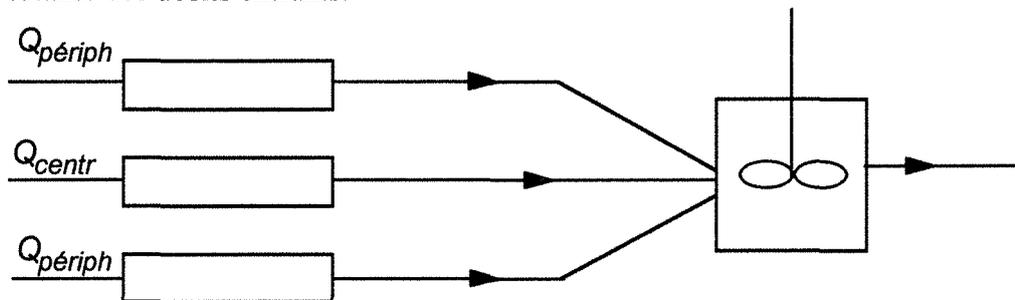


Figure I.15 Modèle d'écoulement pour le Mixor1 à jets vers le haut.

La figure I.16 présente la comparaison entre l'expérience et le modèle pour des débits périphériques et centraux de $4,03 \cdot 10^{-6}$ et $1,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$. Les courbes théoriques sont convoluées avec le signal d'entrée réel. Nous remarquons que les signaux théoriques et expérimentaux ne sont pas très différents l'un de l'autre. Les modélisations pour l'ensemble des conditions expérimentales explorées sont présentées en annexe I.11.

L'accord est assez satisfaisant pour les injections périphériques, la DTS issue modèle ayant tendance à sous-estimer légèrement la hauteur du pic initial, hormis pour le très faible débit périphérique où la DTS modélisée est supérieure à la mesure. Toutefois, dans ce cas, la mesure expérimentale est moins précise car la valeur du bruit de fond du signal n'est plus négligeable devant le signal dû au passage du traceur et est donc source de perturbations.

Pour les injections centrales l'accord est un peu moins satisfaisant, la DTS issue du modèle ayant tendance à surestimer légèrement la hauteur du pic initial, particulièrement lorsque le débit central devient très faible. Toutefois ce débit représente une fraction faible du

débit total entrant dans le réacteur et nous n'avons pas cherché à représenter de façon très exacte toutes les particularités de l'écoulement.

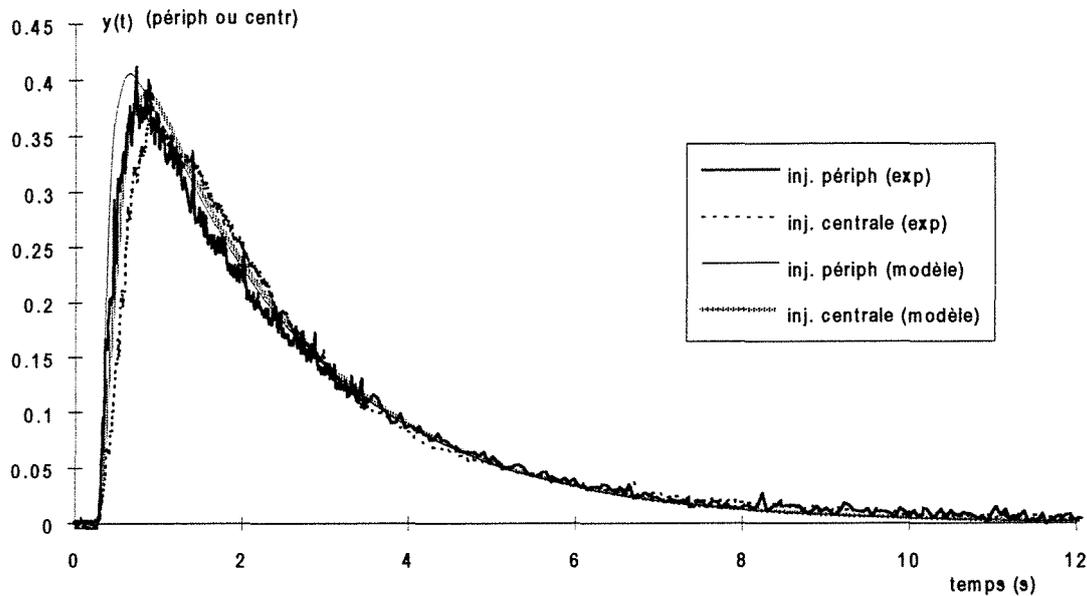


Figure I.16 Exemple de comparaison de signaux théoriques et expérimentaux pour les mesures de DTS sur le Mixor1 en phase liquide et à jets vers le haut. $Q_{périph}=4,03 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{centr}=1,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$

En conclusion nous pouvons dire que l'étude de la DTS du Mixor1 en phase liquide et dans la configuration à jets vers le haut a montré que le comportement hydrodynamique du réacteur semble assez proche de celui d'un réacteur parfaitement agité. Le caractère agité du réacteur semble principalement dû au jet turbulent issu de la buse centrale. Nous allons toutefois étudier l'influence de l'orientation des jets périphériques dans une deuxième configuration du Mixor1.

II.5.3 Etude de la configuration à jets périphériques vers le bas

Le montage utilisé est celui de la figure I.1 mais avec des jets périphériques orientés vers le bas. La buse centrale reste la même. Nous étudions ainsi l'influence de l'orientation des jets périphériques sur l'hydrodynamique du Mixor1.

II.5.3.1 Expériences

Les expériences sont identiques à celles effectuées pour la configuration à jets vers le haut et selon les débits donnés par le tableau I.1.

Les figures I.17 à I.20 présentent les courbes expérimentales normées obtenues pour des injections périphériques et centrales. Les résultats des calculs des moments, du nombre de réacteurs parfaitement agités en cascade, des temps de décalage piston et du temps de passage sont en annexe I.12.

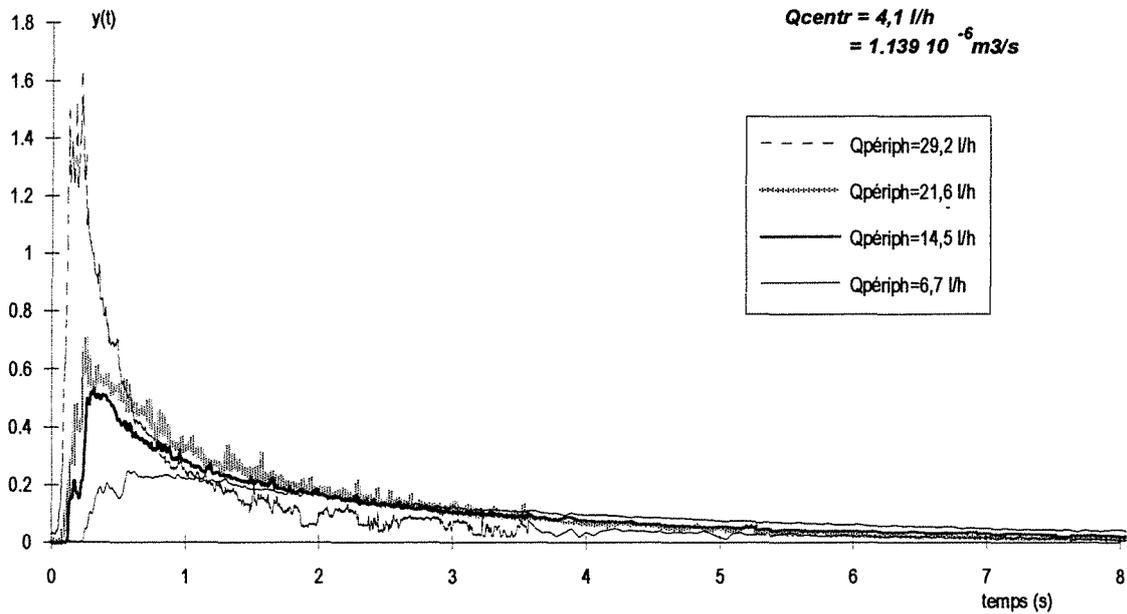


Figure I.17 Courbes de DTS obtenues lors de la variation du débit périphérique $Q_{périph}$ à débit central fixé ($Q_{centr} = 1,139 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} = 4,1 \text{ l h}^{-1}$). **Injection périphérique.**

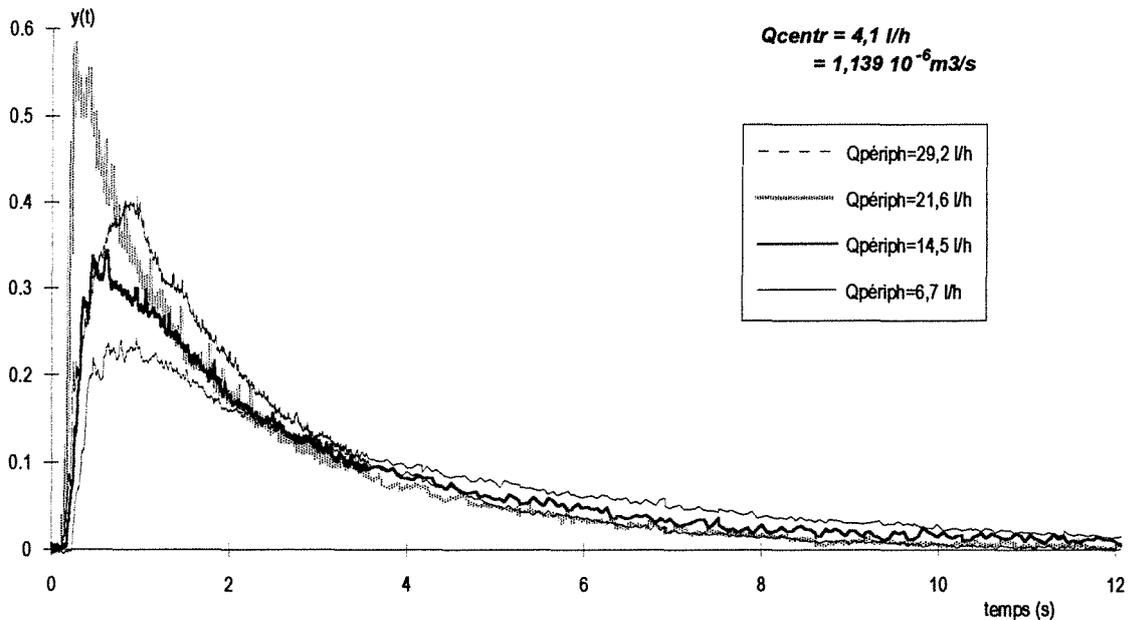


Figure I.18 Courbes de DTS obtenues lors de la variation du débit périphérique $Q_{périph}$ à débit central fixé ($Q_{centr} = 1,139 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} = 4,1 \text{ l h}^{-1}$). **Injection centrale.**

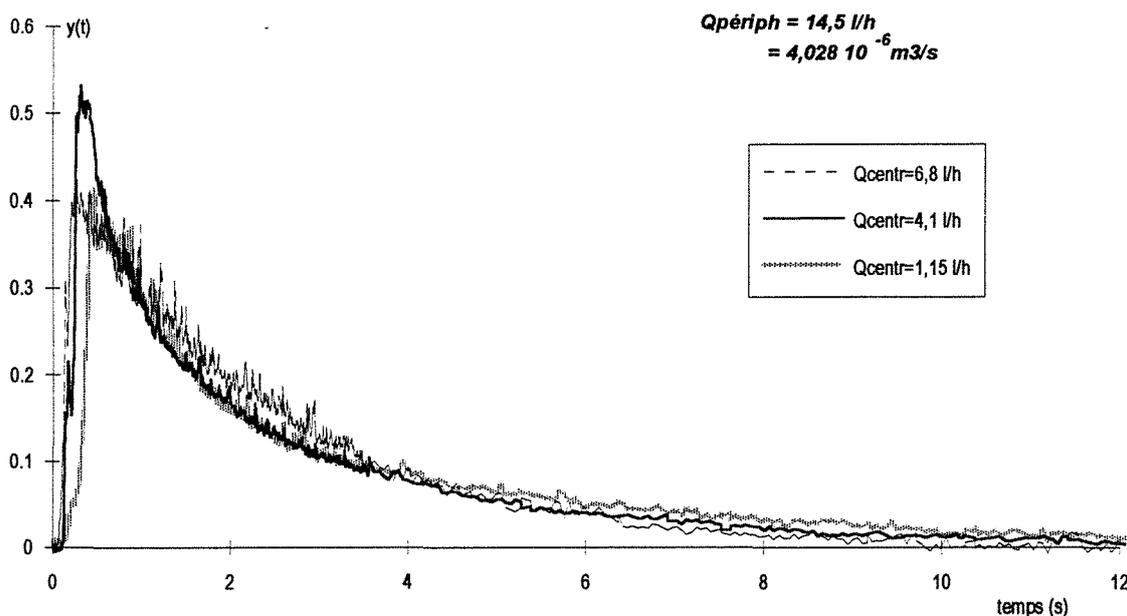


Figure I.19 Courbes de DTS obtenues lors de la variation du débit central Q_{centr} à débit périphérique fixé ($Q_{periph}=4,028 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} = 14,5 \text{ l h}^{-1}$). **Injection périphérique.**

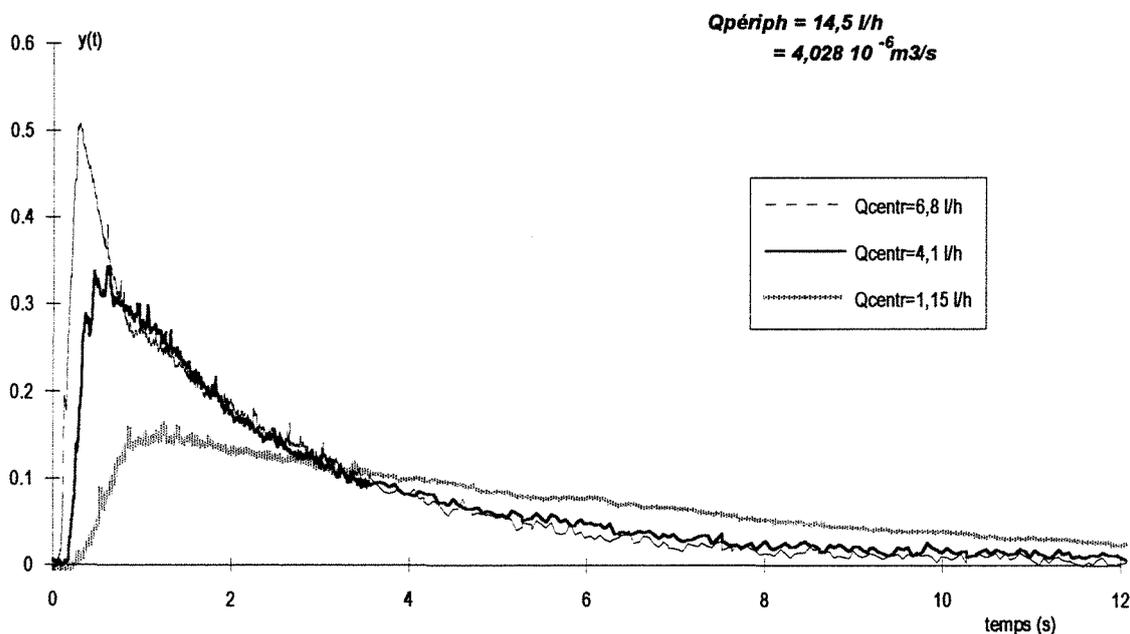


Figure I.20 Courbes de DTS obtenues lors de la variation du débit central Q_{centr} à débit périphérique fixé ($Q_{periph}=4,028 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} = 14,5 \text{ l h}^{-1}$). **Injection centrale.**

Nous pouvons constater sur ces courbes l'existence d'un décalage piston initial (évalué comme précédemment par lecture sur les courbes expérimentales). Comme pour la configuration Mixor1 à jets vers le haut la variation du débit périphérique affecte à la fois les signaux dus à des injections centrale et périphérique, tandis que la variation du débit central ne modifie que les signaux dus à une injection centrale. Toutefois les évolutions sont moins nettes

dans cette configuration. Nous remarquons aussi dans ce cas des fronts de montée plus raides et des pics plus marqués que dans la configuration précédente.

II.5.3.2 Signal d'entrée

Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles utilisées pour les jets vers le haut. De plus le système d'injection ainsi que la position de la seringue et le diamètre des conduites n'ont pas varié. Les signaux d'entrée sont donc identiques à ceux de la série d'expériences précédente (§II.5.2.2).

II.5.3.3 Zone piston

Dans le cas de cette configuration de Mixor 1 à jets vers le bas nous constatons que les temps de décalage piston initiaux sont plus faibles que dans la configuration à jets vers le haut. De la même manière que précédemment nous allons tenter de corréler l'évolution des zones piston en fonction des débits d'alimentation en calculant les volumes de ces zones.

Les calculs de ces volumes piston sont présentés en annexe I.13. Nous constatons qu'ils représentent des volumes faibles par rapport au volume total du réacteur. Nous considérerons alors qu'ils sont constants et ne varient pas en fonction des débits.

Nous obtenons alors les valeurs des volumes piston suivantes :

$$V_{p,p\acute{e}riph} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$$

$$V_{p,centr} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$$

Ces volumes représentent environ 2% du volume total du réacteur pour le piston périphérique et 1% pour le piston central.

La valeur du piston central est tout à fait similaire à celle obtenue pour la configuration à jets vers le haut, ce qui permet de penser que le jet turbulent issu de la buse ne se mélange pas immédiatement avec les autres jets quelle que soit la configuration.

Par contre les volumes des zones piston périphériques sont faibles pour les jets vers le bas et correspondent aux plus basses valeurs de volume piston obtenues dans l'autre configuration. Il est alors possible de penser que dans la configuration à jets vers le haut nous avons assimilé à un seul réacteur piston deux réacteurs piston en série. Le premier serait dû à l'entrée du jet périphérique dans le réacteur et se retrouverait donc dans la configuration à jets vers le bas tandis que le second n'existerait que dans la configuration à jets vers le haut et serait dû au temps de transport du haut du réacteur vers le bas dans une zone du réacteur. En effet un débit périphérique de $4,03 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ($14,5 \text{ l h}^{-1}$) a une vitesse de $0,32 \text{ m s}^{-1}$ à son entrée dans le réacteur. Si l'on considère une distance de $30 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ entre l'entrée du fluide dans le réacteur et les cellules de détection, le temps nécessaire pour parcourir cette distance est alors

de 0,093 s, ce qui correspond à l'ordre de grandeur des temps piston mesurés dans ce cas (environ 0,3 s).

Cette constatation nous ramène aussi à la discussion du paragraphe II.5.2.4 sur le problème du diagnostic précis des particularités d'écoulement dans le cas des courts temps de passage. Dans le cas d'un réacteur à temps de passage plus important cette zone initiale piston due à un temps de trajet du fluide entre l'entrée et la sortie existe peut-être mais représente une valeur trop faible pour être prise en compte et elle n'apparaît pas dans l'analyse de l'écoulement. Nous abordons ici une des limites de la méthode de DTS où le temps caractéristique d'un phénomène physique peut ne plus être négligeable devant la notion théorique d'écoulement de type parfaitement agité.

II.5.3.4 Exploitation des courbes de DTS

L'exploitation des courbes de DTS est identique à celle effectuée pour la configuration à jets vers le haut. Nous comparons sur la figure I.21 les temps de séjour moyens globaux calculés par la relation [I.2] aux temps de passage. Nous remarquons que les temps de séjour moyens calculés sont légèrement supérieurs aux temps de passage, signe d'un court-circuit. Contrairement aux observations effectuées pour la configuration à jets vers le haut, ce court-circuit est d'autant plus important que le temps de passage est faible, c'est-à-dire que le débit périphérique est grand. Il concerne donc l'ensemble des expériences sauf celles à très faibles débits, tandis que pour les jets vers le haut il n'y a que les expériences à très faible débit qui sont concernées par ce court-circuit. Sa prise en compte sera donc nécessaire pour la modélisation du réacteur.

L'effet de l'espace annulaire situé autour de la buse a aussi été testé en laissant cet espace rempli d'air et non d'eau (il est alors tenu compte de la diminution de volume dans le calcul du temps de passage). Nous n'observons pas de tendance spécifique dans cette configuration géométrique.

Pour une analyse plus détaillée nous examinons la variation du temps de séjour moyen dû respectivement à une injection centrale ou périphérique en fonction du temps de passage global dans le réacteur (figures I.22 et I.23). Nous pouvons constater que la différence entre temps de séjour moyen et temps de passage est plus marquée pour les injections centrales. De plus cette différence est d'autant plus importante que le débit central est faible.

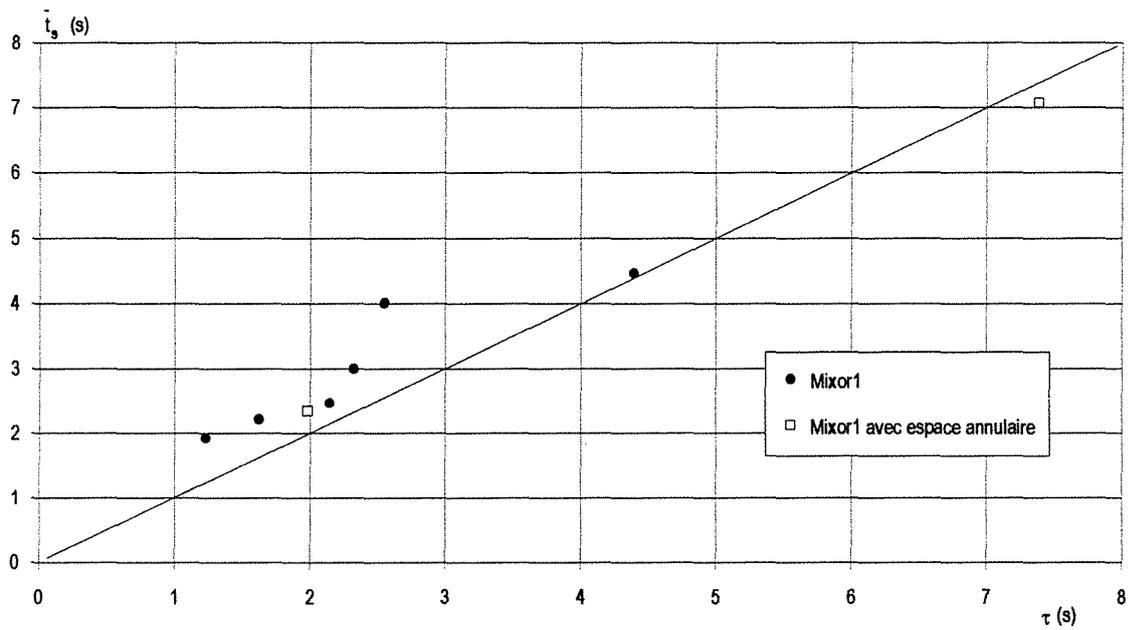


Figure I.21 Comparaison des temps de séjour calculés aux temps de passage

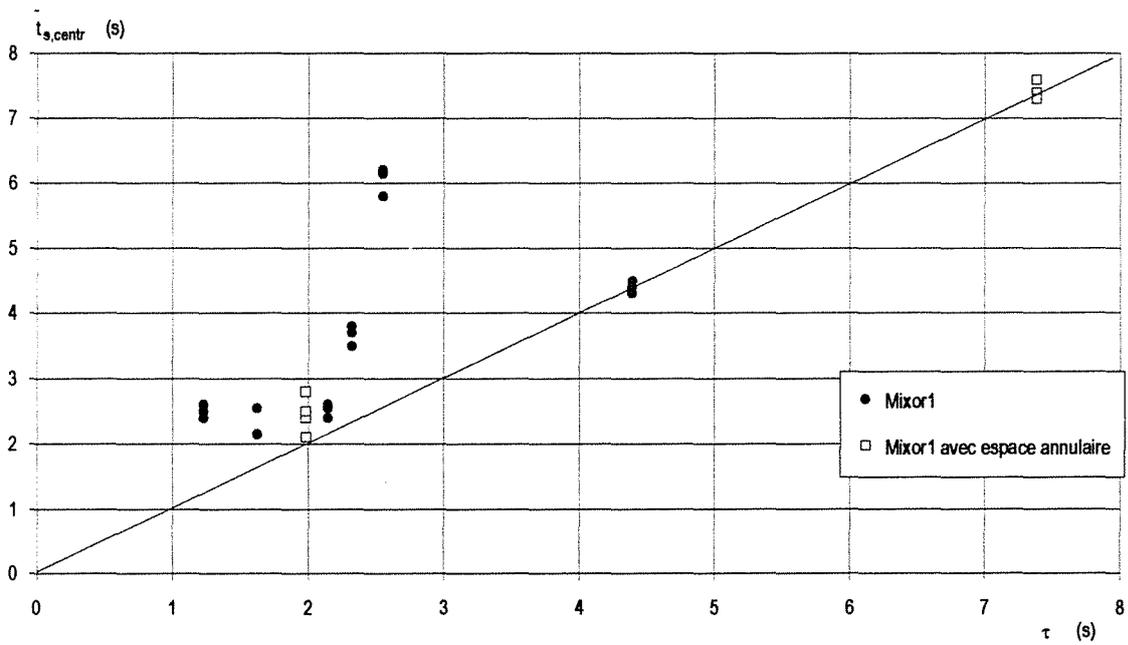


Figure I.22 Comparaison des temps de séjour calculés aux temps de passage pour une injection centrale

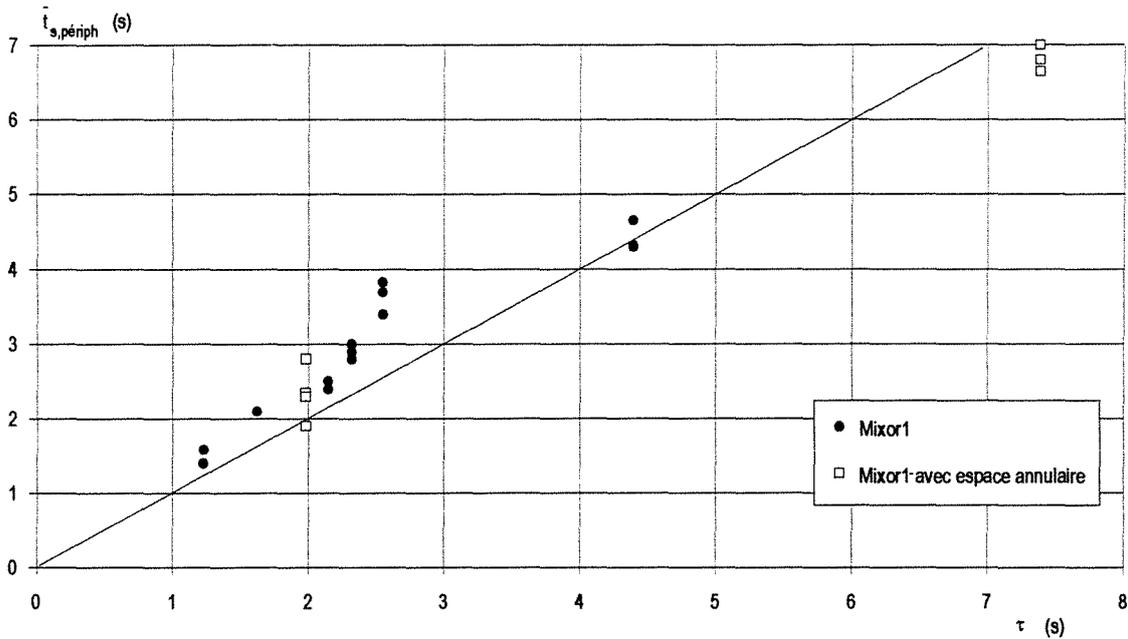


Figure I.23 Comparaison des temps de séjour calculés aux temps de passage pour une injection périphérique

A partir des moments d'ordre 1 et 2 nous pouvons aussi calculer un nombre J de réacteurs parfaitement agité en cascade équivalents (annexe I.14). Ce nombre J est compris entre 1 et 2 pour une injection centrale et a tendance à diminuer lorsque le débit central augmente. Cette évolution est similaire à celle observée dans la configuration à jets vers le haut et tend à confirmer l'effet du jet central turbulent sur l'agitation du réacteur.

Pour une injection périphérique, J est compris entre 0,5 et 1,3 et diminue aussi quand le débit périphérique augmente. Cette évolution n'existait pas pour les jets vers le haut. De plus nous constatons dans ce cas que de nombreuses valeurs de J sont inférieures à 1, ce qui rend difficile l'interprétation des résultats.

II.5.3.5 Modélisation des courbes de DTS

L'étude des temps de séjour moyens a montré l'existence probable d'un court-circuit. Ce court-circuit n'apparaît pas sur les courbes, il peut néanmoins exister sur une fraction du réacteur. De plus le front de montée assez brutal obtenu sur l'ensemble des courbes tend aussi vers cette conclusion.

Dans un premier temps nous reprenons le modèle de réacteur parfaitement agité tel qu'il a été défini pour la configuration à jets vers le haut (figure I.15) mais avec des zones piston initiales de volumes constants. Le temps de séjour dans le réacteur parfaitement agité est égal au volume total du réacteur diminué des volumes des zones piston, divisé par le débit total des fluides entrant dans le réacteur. Les DTS issues de cette modélisation sont représentées en annexe I.15. Elles sont alors comparées aux DTS expérimentales et aux DTS issues du modèle

plus complexe que nous allons détailler ci-après. Sauf pour l'expérience à faible débit périphérique ce modèle donne des résultats moins satisfaisants que dans la configuration précédente à jets vers la haut.

Nous avons donc établi un modèle plus complexe, prenant en compte des courts-circuits partiels internes (figure I.24). Nous avons alors défini deux réacteurs parfaitement agités. Dans le premier passent les fractions de débits non court-circuitées, tandis que dans le second se mélange l'ensemble des fluides injectés dans le réacteur avant leur sortie.

Nous avons alors un modèle à quatre paramètres : les fractions de débits court-circuités α et β ainsi que les volumes des deux réacteurs agités. En considérant la géométrie du réacteur nous choisissons de donner le volume du cône de sortie au dernier réacteur (soit $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$), le premier réacteur aura alors le volume restant (c'est-à-dire volume total du Mixor diminué des volumes piston et du volume final, soit $1,53 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$).

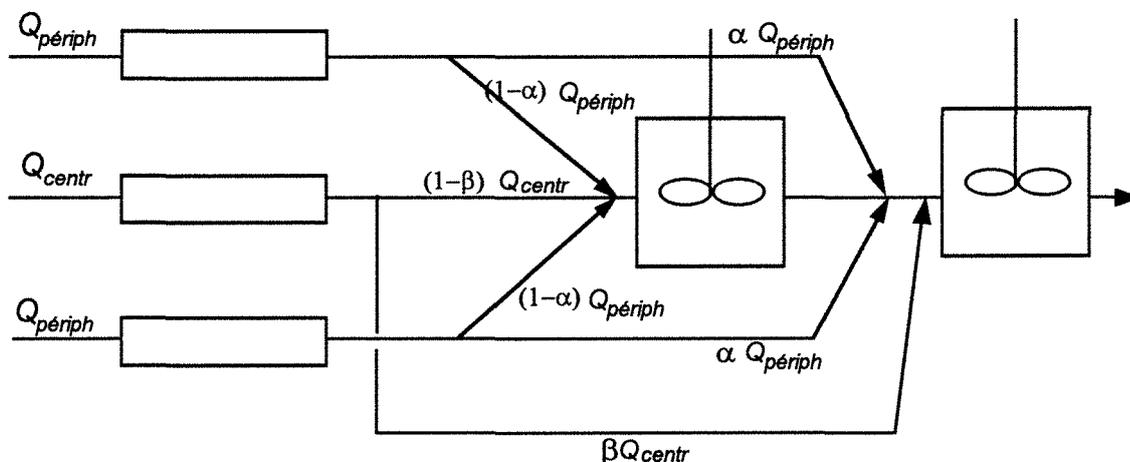


Figure I.24 modèle de DTS pour le Mixor 1 à jets vers le bas

L'ensemble des expériences peut être modélisé en faisant varier les fractions α et β de débits court-circuités. L'optimisation de ces paramètres ne peut être automatisée car le logiciel DTS ne permet que l'ajustement des paramètres caractéristiques du réacteur (temps de passage et nombre de réacteurs parfaitement agités en cascade), il ne permet pas l'ajustement des débits. Les fractions α et β sont donc déterminées par tâtonnement : α et β sont fixés a-priori, l'ensemble des paramètres nécessaire à la modélisation est calculé en fonction de ces valeurs et ensuite la courbe simulée est représentée avec la courbe expérimentale. Plusieurs séries de simulations sont effectuées et celle qui donne la meilleure représentation des deux courbes expérimentales est conservée. Un exemple de modélisation est donné sur la figure I.25. L'ensemble des expériences et leurs modélisations sont données en annexe I.15.

Nous avons testé la sensibilité du modèle à ces deux paramètres α et β (annexe I.15bis). Nous constatons ainsi que la mesure de DTS pour une injection périphérique est

sensible à la variation de la fraction de débit périphérique court-circuitée α mais n'est absolument pas modifiée par la fraction de débit central court-circuitée β . La mesure de DTS pour une injection centrale est modifiée par la variation des deux paramètres. Il convient alors de commencer l'optimisation des paramètres par l'ajustement de α sur la courbe due à l'injection périphérique puis de déterminer β à l'aide de la courbe due à l'injection centrale. Pour l'ensemble des courbes présentées en annexe I.15 nous n'avons toutefois pas cherché à déterminer α et β à plus de 0,05 près

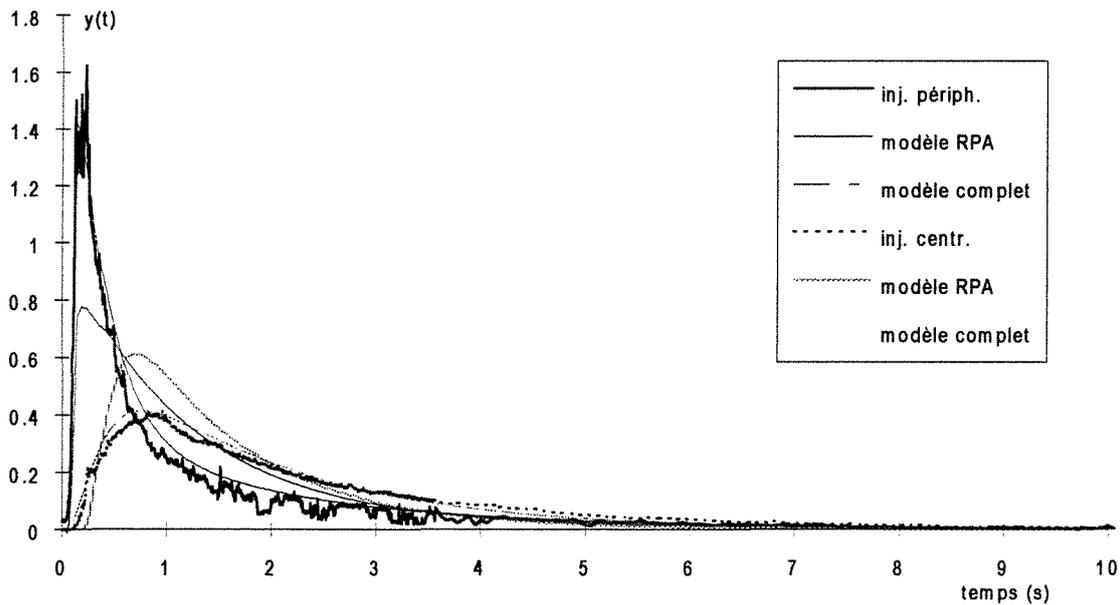


Figure I.25 Comparaison des signaux expérimentaux et théoriques pour le Mixor1 en phase liquide et à jets vers le bas. **Injections périphérique et centrale.**
 $Q_{p\acute{e}riph}=8,11 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{centr}=1,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ $\alpha = 0,5$ et $\beta = 0,1$

La variation des fractions α et β est donnée en annexe I.16. Nous constatons que la fraction α de débit périphérique court-circuitée augmente lorsque le débit périphérique augmente et n'est pas modifiée par la variation du débit central. Par contre la fraction β de débit central court-circuitée augmente lorsque le débit central augmente mais diminue lorsque le débit périphérique augmente. Nous ne disposons toutefois pas de suffisamment d'expériences pour dégager des lois générales et tenter d'établir des corrélations.

II.5.4 Conclusion

Deux configurations du Mixor 1 ont été étudiées, l'une avec les jets périphériques orientés vers le haut et l'autre avec les jets périphériques orientés vers le bas. Nous avons ainsi

pu tester l'influence de la position relative des trois jets introduits dans le réacteur. En effet dans le cas des jets périphériques orientés vers le haut, ceux-ci sont à contre-courant du jet central. Tandis que dans l'autre cas les trois jets sont dirigés vers la sortie du réacteur.

L'utilisation d'un modèle de DTS combinant réacteurs piston, réacteurs parfaitement agité ou courts-circuits nous a permis de rendre compte de l'écoulement des fluides dans chacun des cas. Ainsi la configuration à jets vers le haut est très proche d'un réacteur parfaitement agité tandis que la configuration à jets vers le bas comporte des fractions de débits court-circuitées. Dans les deux cas, des zones piston ont été diagnostiquées. Elles correspondent à l'entrée des fluides dans le réacteur avant qu'ils ne se mélangent.

Les courts-circuits mis en évidence pour les jets vers le bas semblent dus à la géométrie du système qui ne favorise pas l'impact direct des trois jets et donc leur bon mélange. Si l'on assimile le comportement des phases dispersées à celui de la phase continue, cette configuration ne paraît donc pas optimale pour la mise en contact efficace des différents jets, c'est-à-dire du catalyseur et des gouttelettes de charge. En effet même si les fractions de débits court-circuitées sont mélangées dans le réacteur parfaitement agité final, le temps de passage y serait trop faible en phase gazeuse pour obtenir une bonne vaporisation des gouttelettes. Par contre si l'on considère uniquement le cas de la phase gazeuse, cette fraction de débit court-circuitée serait à prendre en compte dans le développement d'un modèle calculant l'avancement de la réaction de craquage catalytique en différents points du réacteur (Mixer + Dropper). En effet le court-circuit signifie que la charge une fois vaporisée est court-circuitée vers le Dropper où elle commence à réagir et à se craquer. Il est toutefois difficile de déterminer a-priori si cela est favorable ou défavorable au taux de conversion ou à la sélectivité de la réaction car le schéma réactionnel est très complexe.

III ETUDE EN PHASE GAZEUSE

Par l'étude en phase liquide nous avons caractérisé l'écoulement de la phase continue dans le réacteur Mixer1. Néanmoins pour valider cette approche par analogie de Reynolds des mesures de DTS en phase gazeuse sont effectuées sur le même réacteur.

III.1 METHODE DE DETECTION

Les problèmes auxquels nous sommes confrontés pour réaliser la mesure des DTS en phase gazeuse sur le Mixer1 sont multiples en raison des courts temps de passage (quelques

dizaines de millisecondes). Ils concernent essentiellement la durée de l'injection, la méthode de prélèvement des échantillons et le temps de réponse de la chaîne de mesure.

Pour obtenir des temps de réponse faibles il peut être envisagé d'utiliser une méthode optique dont les temps de réponse sont inférieurs à la milliseconde. La méthode optique utilisée pour les DTS en phase liquide permettrait de mesurer par différence d'absorption la concentration d'un gaz traceur dans un gaz vecteur, par exemple en injectant du dioxyde de carbone ou du dioxyde d'azote dans de l'azote. Toutefois ceci n'a pu être réalisé par absence de couples de cellules émetteur/récepteur dans les domaines recherchés soit 4 μm pour le CO_2 ou 400 nm pour le NO_2 . Il peut aussi être envisagé de tracer une impulsion de gaz par des fumées ou des particules submicroniques. Toutefois les quelques essais effectués n'ont pas semblé pouvoir donner lieu à une mise en place rapide de ce type de mesure.

Nous avons donc choisi une technique plus classique et disponible au niveau du laboratoire. Il s'agit d'une méthode basée sur l'utilisation de détecteur servant en chromatographie : la détection à ionisation de flamme (FID) qui détecte avec une grande sensibilité les composés comportant des liaisons C-H. Elle a néanmoins un temps de réponse supérieur à la méthode optique, ce qui rend nécessaire la détection du signal d'entrée. De plus cette méthode ne peut être interne au réacteur. Il y a donc nécessité d'effectuer un prélèvement en continu et de le conduire jusqu'au détecteur, ce qui entraîne des délais supplémentaires et éventuellement une déformation du signal. La réponse du détecteur est linéaire en fonction de la concentration du gaz traceur dans le gaz vecteur (Tranchant, 1968).

III.2 MONTAGE EXPERIMENTAL

III.2.1 Montage

Le montage est identique à celui utilisé pour la mesure des DTS en phase liquide (figure I.26). Nous n'étudierons ici que la configuration du Mixor 1 à jets vers le haut qui présente en phase liquide un comportement proche de celui d'un réacteur parfaitement agité.

Le gaz vecteur est l'azote dont le débit est mesuré et régulé par des débitmètres de type Brooks, ces débitmètres ayant été étalonnés par un compteur à gaz. Le gaz traceur est l'éthylène. Différents systèmes d'injection et de prélèvement ont été testés et seront détaillés dans les paragraphes suivants. L'acquisition des données est effectuée par un ordinateur PC 486 et une carte de type RTI 815.

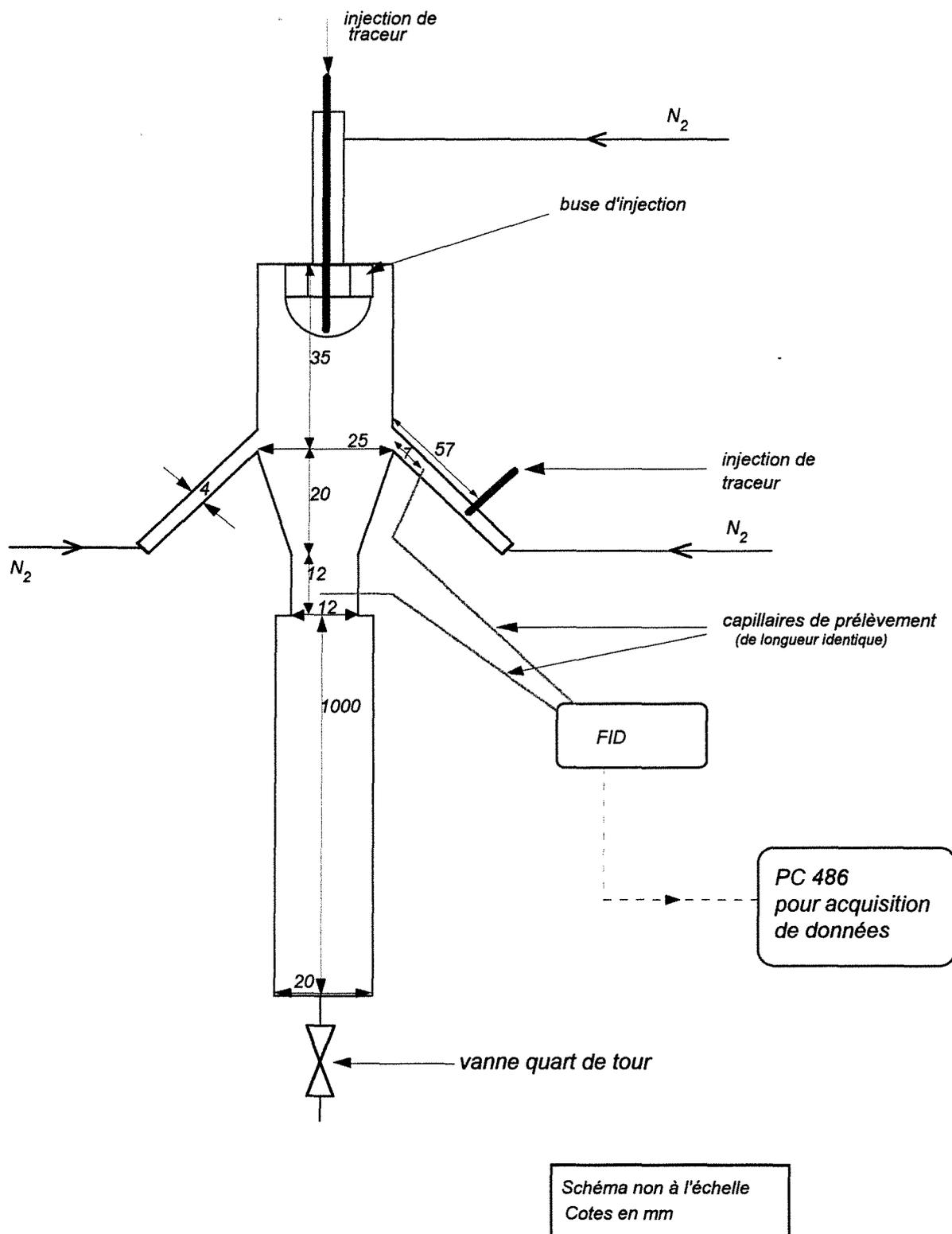


Figure I.26 Montage expérimental Mixor1 pour la mesure des DTS en phase gazeuse.

III.2.2 Système d'injection

Le système d'injection utilisé initialement était une seringue sur laquelle plusieurs possibilités ont été testées pour la commande du déclenchement de l'acquisition de données. Ces différentes méthodes sont détaillées en annexe I.17.

Cependant ce système d'injection de gaz par seringue a l'inconvénient être manuel et donc sujet à une mauvaise reproductibilité des expériences. Il est aussi d'une utilisation fastidieuse lorsqu'il s'agit de réaliser un grand nombre d'expériences.

Nous avons donc opté pour un système pouvant être piloté par ordinateur. Il est basé sur l'utilisation d'une électrovanne 3 voies (figure I.27), de type Burkert 301/C030. Elle est utilisée de façon très simple : initialement alimentée en azote (position a-c), l'entrée est basculée (position b-c) pendant quelques millisecondes sur la voie contenant le gaz traceur (éthylène) puis est remise en position initiale (position a-c). La quantité de gaz traceur est faible et doit être injectée au plus près de l'entrée dans le réacteur. L'électrovanne est donc de faibles dimensions et le gaz y circule par l'intermédiaire de capillaires en Téflon de 0,6 mm de diamètre.

Cette électrovanne est placée sur une dérivation de l'alimentation principale de la conduite d'azote car le diamètre des capillaires est trop faible pour permettre le passage de la totalité du débit gazeux. Cette dérivation permet de plus d'alimenter le réacteur en azote même pendant l'injection du traceur. Il est toutefois nécessaire de créer une légère perte de charge au niveau de la vanne quart de tour pour obliger une fraction du gaz principal à passer par les capillaires de faible diamètre et ainsi bien balayer l'électrovanne.

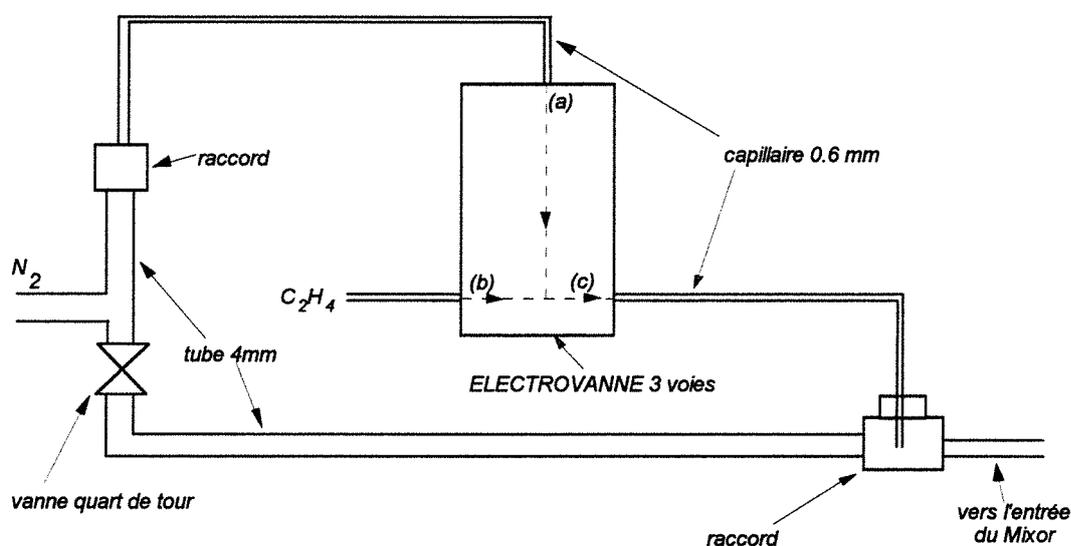


Figure I.27 schéma de montage de l'électrovanne

Ce dispositif permet de réaliser un grand nombre d'expériences dans des conditions opératoires identiques. De plus les signaux d'entrée et de sortie ne peuvent être mesurés

simultanément, car il faudrait disposer des deux détecteurs FID similaires. L'utilisation de l'électrovanne permet alors de s'assurer que dans tous les cas l'injection du traceur est identique.

Avant le début d'une série d'expériences le circuit d'alimentation en éthylène est purgé. Le réacteur est ensuite alimenté en azote. Le début de l'acquisition est commandé par le programme. L'électrovanne est ouverte pendant quelques millisecondes puis refermée et l'enregistrement des données est démarré. Le temps d'acquisition est d'environ 5 secondes. Un temps de purge de 10 secondes est observé avant de commencer une nouvelle acquisition. Dans le cas des expériences en phase gazeuse nous effectuons ainsi 10 expériences successives et nous conservons la moyenne des ces 10 expériences.

III.2.3 Système de mesure

Le système de mesure utilise la flamme d'un chromatographe FID de type Delsi30. Le capillaire de prélèvement est branché directement sur l'entrée de la flamme à la place de la colonne de séparation. En effet dans ce système de mesure un seul gaz traceur est à détecter, la colonne de séparation n'a donc pas d'utilité et perturberait le signal. Nous utilisons donc uniquement le détecteur dont la flamme est alimentée par un débit d'environ 350 ml/min d'air et de 25 ml/min d'hydrogène.

III.2.4 Système de prélèvement

La contrainte d'utilisation du FID est qu'il est nécessaire de prélever un échantillon dans le réacteur pour le conduire jusqu'au détecteur. Toutefois la réalisation pratique de ce prélèvement n'est pas aisée et, dans le cas des courts temps de passage, peut constituer une source de dispersion du signal. Deux systèmes ont été étudiés et l'ensemble des résultats que nous allons résumer ici est présenté en annexe I.18.

Nous avons montré (Lecrenay, 1994) que lors du prélèvement d'un échantillon de gaz par un système de capillaires et de micropompe, la source essentielle de la dispersion du signal est la micropompe. Nous avons aussi montré qu'il faut travailler avec des capillaires les plus courts possibles et utiliser des débits de prélèvements importants, sans toutefois dépasser la contrainte de 30 ml/min imposée par le détecteur à ionisation de flamme (limite d'extinction de flamme). Le diamètre du capillaire a une nette influence sur le temps de passage dans ce capillaire, donc sur celui du décalage piston entre l'instant du prélèvement et celui de l'analyse. Expérimentalement il n'a pas été montré d'influence importante de ce diamètre sur la

dispersion du signal, même si l'étude théorique de la dispersion axiale est plus nuancée. Nous avons alors choisi d'utiliser un capillaire Téflon de $6 \cdot 10^{-4}$ m de diamètre interne, le plus court possible compte tenu des contraintes géométriques du dispositif expérimental.

Pour s'affranchir de l'effet dispersif de la micropompe, nous avons choisi d'augmenter légèrement la pression dans le réacteur et d'effectuer le prélèvement par une fuite volontaire. Cette fuite est créée en plaçant un capillaire de faible diamètre aux endroits choisis pour le prélèvement (entrée et sortie du réacteur). La surpression nécessaire pour vaincre la perte de charge dans le capillaire est calculée par la méthode de Hagen-Poiseuille et vaut 420 Pa. Expérimentalement, pour obtenir un débit de 30 ml/min en sortie d'un capillaire de $6 \cdot 10^{-4}$ m de diamètre et de 0,15 m de longueur, nous augmentons la pression dans le réacteur d'environ 0,1 bar. Cette méthode, testée sur la mesure du signal d'entrée, permet de réduire la dispersion du signal. En effet l'étalement du signal d'entrée passe alors d'environ 2 secondes à environ 0,4 secondes. Cette diminution de la dispersion est favorable pour une exploitation assez précise des signaux car plus les courbes d'entrée et de sortie sont différentes, plus il est aisé d'en retirer des informations. Or avec le système de prélèvement par micropompe, pour les temps de séjour que nous examinons, les deux courbes d'entrée et de sortie seraient presque confondues. L'ensemble des expériences est donc réalisé en utilisant la méthode des fuites par capillaire. Toutefois il faut prendre garde à utiliser pour les mesures d'entrée et de sortie des longueurs rigoureusement identiques. Dans le cas contraire l'analyse et l'exploitation des expériences s'avèreraient impossible.

III.2.5 Signal d'entrée

Les signaux d'entrée sont mesurés séparément des signaux de sortie. La mesure du signal d'entrée périphérique se fait directement sur le montage expérimental, un orifice permettant d'introduire le capillaire ayant été prévu.

Pour la mesure du signal d'entrée de la buse, un montage annexe doit être réalisé. Cette mesure est délicate à mettre en oeuvre car l'orifice de la buse est de très faible diamètre ($5 \cdot 10^{-4}$ m). Théoriquement il faudrait placer le capillaire de prélèvement perpendiculairement au flux de gaz. Ceci n'est pas possible car avec la méthode d'échantillonnage choisie, une surpression à l'extrémité du capillaire est nécessaire. Nous avons donc réalisé les mesures en plaçant le capillaire à l'orifice de la buse (figure I.28), parallèlement au jet. Le capillaire a un diamètre légèrement supérieur à celui de l'orifice de la buse, il n'a donc pas été possible de modifier sa position pour vérifier l'homogénéité des mesures. Toutefois étant données les dimensions comparables de l'orifice et du capillaire, nous pouvons supposer que l'échantillon

prélevé est bien représentatif de l'ensemble de l'écoulement. La vitesse estimée en sortie de buse est de 234 m s^{-1} soit une pression cinétique de $0,33 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, supérieure à celle nécessaire pour obtenir un écoulement dans le capillaire, ce qui explique que ce capillaire soit placé à environ 10^{-3} m de l'orifice. Par comparaison la vitesse dans le capillaire est faible et vaut $1,77 \text{ m s}^{-1}$.

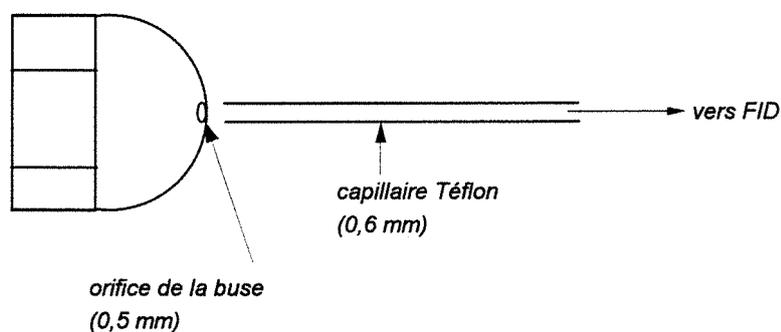


Figure I.28 Position du capillaire pour la mesure du signal d'entrée central (buse)

Les signaux d'entrée pour une injection centrale sont caractérisés par un décalage important entre l'instant du déclenchement de l'électrovanne et l'instant de début de détection. Ce temps est d'environ $0,25 \text{ s}$, ce qui est déjà l'ordre de grandeur du temps de passage global dans le réacteur. Si l'on y ajoute l'étalement du signal qui est comparable à celui du signal d'entrée nous obtenons des moments d'ordre 1 pour le signal d'entrée central compris entre $0,311$ et $0,428$.

III.2.6 Reproductibilité

La figure I.29 montre des essais de reproductibilité pour des signaux d'entrée et de sortie. Malgré l'utilisation d'une injection automatique la reproductibilité n'est pas excellente pour des temps aussi courts. Chaque mesure de signal (d'entrée ou de sortie) sera donc une moyenne arithmétique sur 10 expériences successives. Nous avons aussi testé la reproductibilité sur ces moyennes de 10 expériences. Celle-ci s'est révélée très bonne (annexe I.19). De même nous avons testé l'influence de la position du capillaire de prélèvement dans les conduites d'entrée et de sortie. En effet l'utilisation du détecteur FID nous oblige à ne prélever qu'un débit maximum de 30 ml/min , ce qui selon les conditions opératoires représente environ $0,3\%$ du débit total. Nous devons donc nous assurer que le lieu du prélèvement dans la conduite n'entraîne pas de modifications du signal. C'est ce qui semble être le cas d'après les figures de l'annexe I.20.

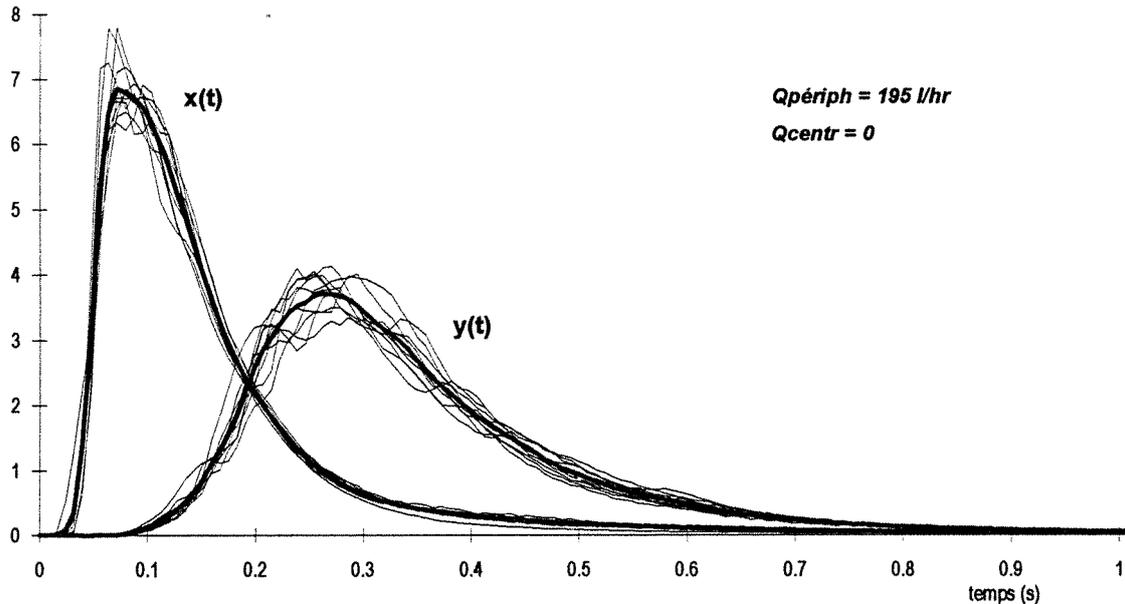


Figure I.29 Reproductibilité des mesures de signaux d'entrée et de sortie

III.3 EXPERIENCES

III.3.1 Expériences

Le réacteur est étudié dans une configuration de jets périphériques vers le haut. La méthodologie d'étude est identique à celle employée précédemment pour les mesures de DTS en phase liquide. Pour des débits périphériques Q_{periph} et central Q_{centr} fixés, des mesures de DTS sont effectuées pour des injections dans chaque conduite : centrale puis périphérique. Nous disposons alors pour chaque couple de débits (Q_{periph} , Q_{centr}) des mesures des signaux d'entrée et de sortie. Nous avons fait varier Q_{periph} de $1,25 \cdot 10^{-5}$ à $1,028 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ (45 à 370 l h^{-1}) et Q_{centr} de $1,25 \cdot 10^{-5}$ à $7,083 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ (45 à 255 l h^{-1}), ce qui correspond à des temps de passage globaux compris entre 0,085 et 0,3 s. Le tableau I.2 présente l'ensemble des conditions expérimentales explorées. Pour les injections périphériques les nombres de Reynolds dans les conduites d'entrée sont tout à fait similaires à ceux utilisés en phase liquide dans l'analogie ($Re = 262$ à 2152). Par contre, pour les injections centrales, nous ne sommes pas ici limités par la pression du réseau. En effet nous utilisons de l'azote (type U) en bouteille. Il est ainsi possible d'atteindre des pressions plus importantes et donc de faire varier les débits de gaz dans une gamme plus large que les variations réalisées en phase liquide. Nous avons alors fait varier le nombre de Reynolds de 2094 à 11864, le calcul du nombre de Reynolds sur la maquette chaude pour une buse d'injection de diamètre d'orifice de $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ donnant un nombre de Reynolds égal à 5930.

n° exp	$Q_{\text{périph}}$ (l.h ⁻¹)	$Q_{\text{périph}}$ (m ³ .s ⁻¹)	$Re_{\text{périph}}$	Q_{centr} (l.h ⁻¹)	Q_{centr} (m ³ .s ⁻¹)	Re_{centr}	τ (s)
1	45	1,25 10 ⁻⁵	262	166	4,611 10 ⁻⁵	7723	0,300
2	100	2,778 10 ⁻⁵	582	166	4,611 10 ⁻⁵	7723	0,210
3	148	4,111 10 ⁻⁵	861	166	4,611 10 ⁻⁵	7723	0,166
4	170	4,722 10 ⁻⁵	989	166	4,611 10 ⁻⁵	7723	0,152
5	195	5,417 10 ⁻⁵	1134	166	4,611 10 ⁻⁵	7723	0,138
6	244	6,778 10 ⁻⁵	1419	166	4,611 10 ⁻⁵	7723	0,118
7	290	8,056 10 ⁻⁵	1686	166	4,611 10 ⁻⁵	7723	0,103
8	333	9,25 10 ⁻⁵	1937	166	4,611 10 ⁻⁵	7723	0,092
9	370	1,028 10 ⁻⁴	2152	166	4,611 10 ⁻⁵	7723	0,085
10	170	4,722 10 ⁻⁵	989	45	1,25 10 ⁻⁵	2094	0,200
11	170	4,722 10 ⁻⁵	989	100	2,778 10 ⁻⁵	4652	0,175
12	170	4,722 10 ⁻⁵	989	215	5,972 10 ⁻⁵	10003	0,138
13	170	4,722 10 ⁻⁵	989	255	7,083 10 ⁻⁵	11864	0,129

Tableau I.2 Débits utilisés dans les expériences de DTS en phase gazeuse sur le Mixor1

Il est ici beaucoup plus difficile d'effectuer une comparaison directe des courbes expérimentales. En effet contrairement aux expériences en phase liquide les signaux obtenus sont très étalés et le calcul des moments d'ordre 1 sur ces signaux donne des temps comparables aux temps de passage dans le réacteur. En effet pour une injection périphérique nous obtenons des valeurs du moment d'ordre 1 du signal d'entrée comprises entre 0,148 et 0,212 s, exceptée la valeur correspondant au très faible débit périphérique tandis que les temps de passage varient de 0,085 à 0,3 s. Pour une injection centrale la valeur du moment d'ordre 1 est encore plus importante et est comprise entre 0,311 et 0,428 s. Le signal de sortie est donc très fortement dépendant du signal d'entrée. La comparaison des différentes expériences passe donc nécessairement par un modèle.

Les résultats expérimentaux de ces mesures de DTS sont présentés en annexe I.21. Toutefois sur ces courbes expérimentales de DTS nous n'avons calculé que les moments d'ordre 1. En effet nous venons de voir que ces moments d'ordre 1 sont grands devant les temps de passage. Les calculs des moments d'ordre 2 puis des nombres J de réacteurs agités en cascade équivalents seraient alors sujets à une trop grande imprécision pour en déduire des tendances fiables.

III.3.2 Exploitation des courbes de DTS

Les courbes expérimentales sont présentées en annexe I.22 avec les résultats de la modélisation qui sera explicitée dans les paragraphes suivants. Dans un souci de clarté des figures, nous avons représenté ces courbes entre 0 et 1 seconde mais il faut noter que l'acquisition du signal expérimental ainsi que le dépouillement des mesures ont été réalisés jusqu'à 4 secondes.

Sur chaque figure nous avons représenté le signal d'entrée et le signal de sortie pour un type d'injection (centrale ou périphérique) et pour une condition expérimentale donnée. Nous ne constatons pas la présence d'un réacteur piston comme en phase liquide.

Les mesures de signaux d'entrée et de sortie permettent de calculer les moments d'ordre 1 sur chaque courbe et de comparer ainsi les temps de séjour calculés au temps de passage dans le réacteur. Toutefois il ne faut pas oublier qu'il s'agit d'un réacteur à plusieurs entrées. Ainsi le temps de séjour calculé ($\bar{t}_{s,\text{périph}}$ ou $\bar{t}_{s,\text{centr}}$) par la différence des moments d'ordre 1 du signal de sortie et du signal d'entrée correspond à une injection dans une conduite donnée, donc au traçage d'une fraction du débit entrant dans le réacteur. Une attention particulière doit être donnée à l'exploitation des figures I.30 et I.31 sur lesquelles nous avons représenté ces temps de séjour calculés, $\bar{t}_{s,\text{périph}}$ et $\bar{t}_{s,\text{centr}}$, en fonction du temps de passage global τ dans le réacteur.

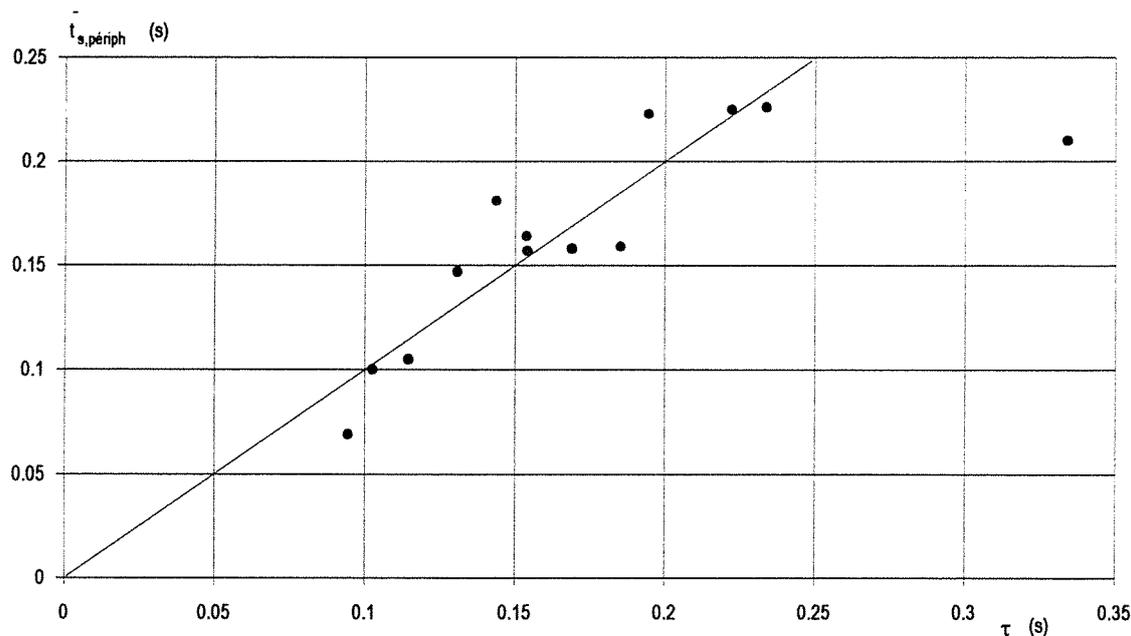


Figure I.30 Temps de séjour moyen périphérique en fonction du temps de passage

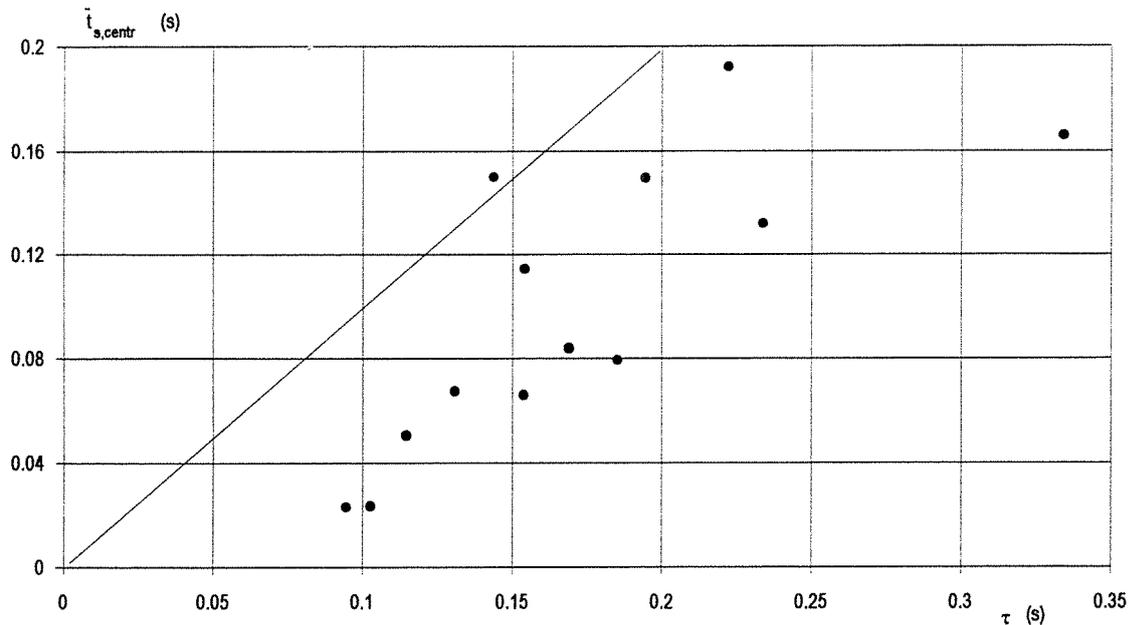


Figure 1.31 Temps de séjour moyen central en fonction du temps de passage

Nous remarquons que pour l'injection périphérique le temps de séjour calculé est en bonne correspondance avec le temps de passage. Ceci tendrait à montrer que le débit gazeux périphérique occupe la totalité du réacteur. Par contre pour l'injection centrale le temps de séjour calculé est inférieur au temps de passage, ce qui signifierait que le gaz issu de cette entrée ne prend pas part à l'occupation totale du réacteur. En effet dans le cas classique d'un réacteur à une seule entrée cette observation est significative de l'existence d'un volume mort. Toutefois ce calcul de temps de séjour se fait par différence entre les moments d'ordre 1 des signaux de sortie et d'entrée. Or nous avons vu au §III.3.1 que les valeurs de ces moments sont grandes devant les temps de passage. L'opération de soustraction devient alors peu précise. Cela ne suffit cependant pas à expliquer l'écart entre le temps de séjour dû à une injection centrale et le temps de passage global car cette tendance est systématique. De plus cet écart est tel qu'il ne peut pas s'expliquer par une erreur sur la détermination du volume réel du réacteur. Cette erreur se retrouverait alors aussi pour les injections périphériques. Le modèle devra donc tenir compte de cet effet.

III.3.5 Modélisation

Nous commençons la modélisation en testant le modèle de réacteur parfaitement agité de temps de séjour égal au temps de passage global et mis au point pour cette configuration de Mixer1 en phase liquide. Le modèle utilise comme signal d'entrée les courbes mesurées expérimentalement. Les courbes présentées en annexe I.22 montrent que ce type de modélisation est satisfaisant pour les injections périphériques. Par contre pour les injections

centrales la courbe de sortie calculée est décalée à droite par rapport à la courbe de sortie expérimentale.

La mise en place d'un court-circuit sur le débit central s'est avérée alors nécessaire pour ajuster le modèle à l'expérience (figure I.32) dans le cas de l'injection centrale. De plus en plaçant ce court-circuit uniquement sur le débit central la modélisation du signal de sortie dû à une injection périphérique n'est presque pas modifiée par rapport à la modélisation par un seul réacteur parfaitement agité sans court-circuit. Toutefois cette modélisation est en contradiction avec la figure I.31 qui donne un diagnostic de volume mort. Nous verrons plus loin que ce type de diagnostic, efficace pour les réacteurs à une entrée et une sortie, ne fournit probablement pas les mêmes informations dans le cas de réacteurs à entrées multiples.

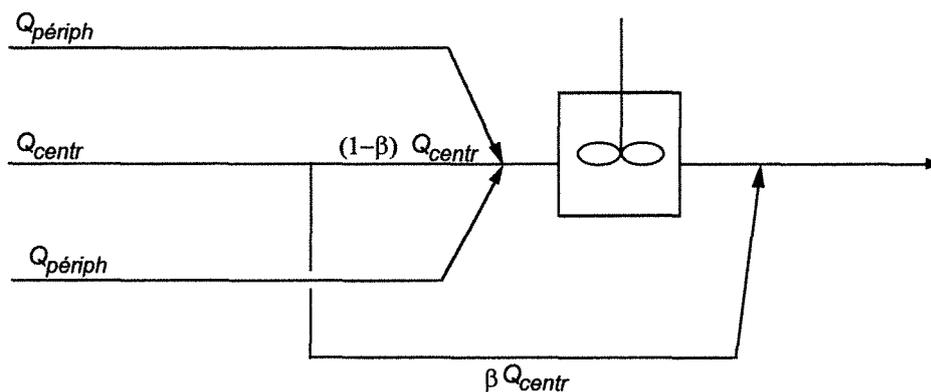


Figure I.32 Modèle de DTS pour le Mixor 1 à jets vers le haut en phase gazeuse

Pour ajuster le modèle et l'expérience nous avons fait varier le paramètre β représentant la fraction de débit central court-circuitée. Un exemple de modélisation pour une injection centrale est donné sur la figure I.33.

L'ajustement de ce paramètre se fait par tâtonnement, comme pour la modélisation en phase liquide. En annexe I.23 nous présentons l'influence de la variation du paramètre β sur les courbes de DTS respectivement pour une injection centrale et une injection périphérique. Nous constatons une très faible influence de β sur la courbe due à une injection périphérique car la variation de β n'a alors d'effet que sur le temps de séjour moyen dans le réacteur parfaitement agité. Par contre l'influence de la variation de β est notable sur la courbe de DTS due à une injection centrale. Nous pouvons donc penser que l'ajustement manuel de ce paramètre n'est pas sujet à une erreur absolue supérieure à 0,05.

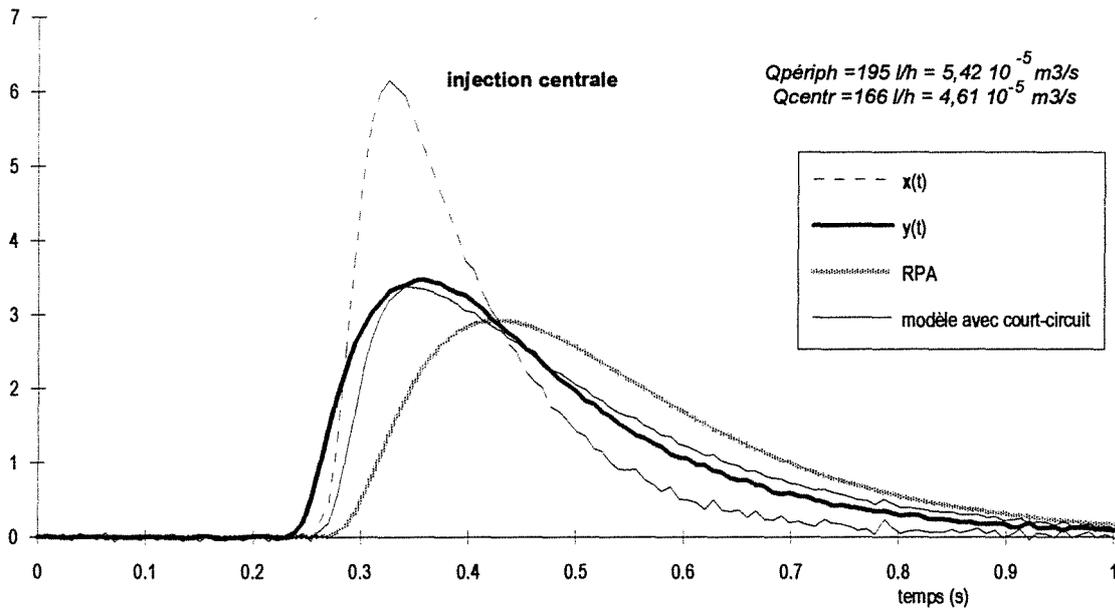


Figure I.33 Courbes de DTS pour le Mixor 1 en phase gazeuse et à jets vers le haut. Injection centrale. $Q_{périph} = 5,42 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{centr} = 4,61 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $\beta = 0,4$

L'évolution du paramètre β en fonction des conditions opératoires est présentée en annexe I.24. Nous pouvons constater que ce paramètre ne varie pas en fonction du débit central et augmente lorsque le débit périphérique augmente. Tout se passe comme si le débit périphérique entraînait le débit central plus rapidement vers la sortie du réacteur.

Nous pouvons faire remarquer aussi que des essais de modélisation ont été réalisés en remplaçant le réacteur parfaitement agité par une cascade de J réacteurs parfaitement agités. L'optimisation des paramètres J et du temps de séjour dans la cascade a permis d'obtenir une bonne concordance entre le modèle et l'expérience. Ces résultats sont présentés en annexe I.25. Cependant l'optimisation a été réalisée séparément pour les injections centrales et les injections périphériques et nous pouvons remarquer que les résultats des deux séries d'optimisation ne sont pas compatibles. En effet, pour une injection périphérique, le nombre J est compris entre 0,7 et 1,8 avec des temps de séjour moyens supérieurs au temps de passage. Tandis que pour une injection centrale, les valeurs obtenues pour J sont souvent très inférieures à 1, ce qui n'a pas de signification physique et les temps de séjour moyens sont inférieurs au temps de passage. Il est donc impossible de trouver un couple de paramètres (J et \bar{t}_s) représentant de façon satisfaisante les deux types d'injection.

Nous resterons sur le modèle proposé sur la figure I.31 et comportant un court-circuit, ce qui, de plus, tend à conserver un caractère physique au modèle, car il est difficile d'interpréter un nombre J très inférieur à 1.

III.4 CONCLUSIONS

Les expériences en phase gazeuse nous ont permis d'établir un modèle d'écoulement pour la configuration du Mixor1 à jets vers le haut. Nous pouvons remarquer que ce modèle comporte un court-circuit sur le débit central. Or le calcul des temps de séjour moyens pour une injection centrale a donné des valeurs inférieures aux temps de passage ce qui aurait dû conclure à l'existence d'un volume mort. Par contre dans l'étude de la DTS du Mixor1 à jets vers le bas en phase liquide (§II.5.3.4), nous avons pu observer que le temps de séjour moyen dû à une injection centrale est supérieur au temps de passage. Ceci a aussi été modélisé par un court-circuit. Nous remarquons donc que deux observations différentes sur l'évolution du temps de séjour moyen calculé pour un type d'injection en fonction du temps de passage ont amené à une modélisation similaire comportant un court-circuit. Les méthodes de diagnostic de mauvais fonctionnement des réacteurs ne sont probablement plus applicables dans le cas des réacteurs à entrées multiples.

Nous avons toutefois vérifié que ces constatations ne sont pas dues à la grande dispersion des signaux d'entrée. Ainsi à l'aide du logiciel DTS nous avons engendré des signaux d'entrée de dispersion variable. Pour chacun des deux modèles comportant un court-circuit nous avons alors utilisé ces signaux d'entrée fictifs comme injection centrale. Nous avons ensuite effectué les calculs de DTS en sortie ce qui a permis de déterminer les moments d'ordre 1 pour les courbes d'entrée et de sortie. La différence de ces deux moments donne le temps de séjour moyen dû à une injection centrale. Il peut alors être comparé au temps de passage global dans le réacteur. Les résultats sont présentés dans le tableau I.3.

	μ_{1x} (s)	μ_{1y} (s)	$\bar{t}_{s,centr}$ (s)	τ (s)
DTS liquide jets vers le bas	0,5	2,286	1,786	1,167
	2	3,754	1,754	1,167
DTS gaz jets vers le haut	0,289	0,384	0,095	0,157
	0,490	0,585	0,095	0,157

Tableau I.3 Comparaison des temps de séjour calculés pour une injection centrale et des temps de passage.

Nous remarquons alors que, quelle que soit la dispersion du signal d'entrée, le temps de séjour moyen dû à une injection centrale est supérieur au temps de passage dans le cas du modèle pour le Mixor1 à jets vers le bas en phase liquide. Dans le cas du Mixor1 à jets vers le haut mais en phase gazeuse, ce temps de séjour moyen est toujours inférieur au temps de passage. Nous constatons ainsi que dans le cas des réacteurs à entrées multiples la comparaison des temps de séjour calculés et des temps de passage ne constitue pas un critère de diagnostic de mauvais fonctionnement du réacteur et ne permet pas de prévoir l'existence de courts-

circuits ou de zones mortes. En effet nous comparons ainsi au temps de passage global un temps de séjour moyen dû à une injection sur un seul des débits alimentant le réacteur. Or chaque fraction de fluide entrant dans le réacteur n'a pas nécessairement le même comportement hydrodynamique que les autres fractions de fluide, chacune pouvant occuper un espace spécifique dans le réacteur et avoir leur propre DTS, indépendamment des autres flux entrants dans le réacteur.

IV COMPARAISON ENTRE LES EXPERIENCES EN PHASE LIQUIDE ET EN PHASE GAZEUSE

Dans les paragraphes II et III nous avons étudié la configuration du Mixor1 à jets vers le haut en phase liquide et en phase gazeuse. Pour ces deux séries d'expériences des modèles ont été mis au point. Nous allons ici comparer ces modèles de façon à valider ou non l'analogie de Reynolds.

IV.1 COMPARAISON DES MODELES

Nous rappelons que le Mixor 1 comporte deux arrivées périphériques de diamètre $4 \cdot 10^{-3}$ m et un jet central réalisé à l'aide d'une buse d'orifice $5 \cdot 10^{-4}$ m et d'angle 30° .

Les expériences en phase liquide ont conduit à la mise au point d'un modèle constitué de zones pistons initiales, de volumes variables en fonction des débits, suivies d'un réacteur parfaitement agité.

Le modèle établi pour les expériences en phase gazeuse ne comporte pas de zones pistons initiales. Celles-ci existent peut-être mais l'étalement important du signal d'entrée ne permet pas d'observer un décalage net entre la courbe d'entrée et la courbe de sortie. En effet les temps piston restent faibles devant les temps de passage. En phase gazeuse ces temps seraient de 10 à $30 \cdot 10^{-3}$ s, ce qui se confond avec l'incertitude de mesure et la précision sur le temps de démarrage des signaux.

En phase gazeuse le modèle est donc constitué d'un seul réacteur parfaitement agité dans lequel se mélangent les deux flux périphériques et une fraction du jet central, l'autre fraction étant court-circuitée. Cette fraction de débit court-circuitée est variable selon les conditions opératoires. Nous avons ainsi pu constater qu'elle est indépendante du débit central et qu'elle augmente lorsque le débit périphérique augmente.

Ce court-circuit n'existe pas en phase liquide. S'il existait la sensibilité de la méthode de détection aurait permis de le mettre en évidence.

Pour effectuer la comparaison entre phase liquide et phase gazeuse nous nous plaçons dans des conditions de nombres de Reynolds à peu près identiques c'est-à-dire $Re_{\text{periph}} \approx 1000$ et $Re_{\text{centr}} \approx 4700$. Pour ces valeurs une fraction de débit central court-circuitée de 0,2 a été trouvée en phase gazeuse. Nous utilisons alors cette valeur de court-circuit central pour le modèle en phase liquide. Nous pouvons constater sur la figure I.33 que la courbe de sortie ainsi calculée a un front de montée initiale plus raide et un pic maximum plus élevé.

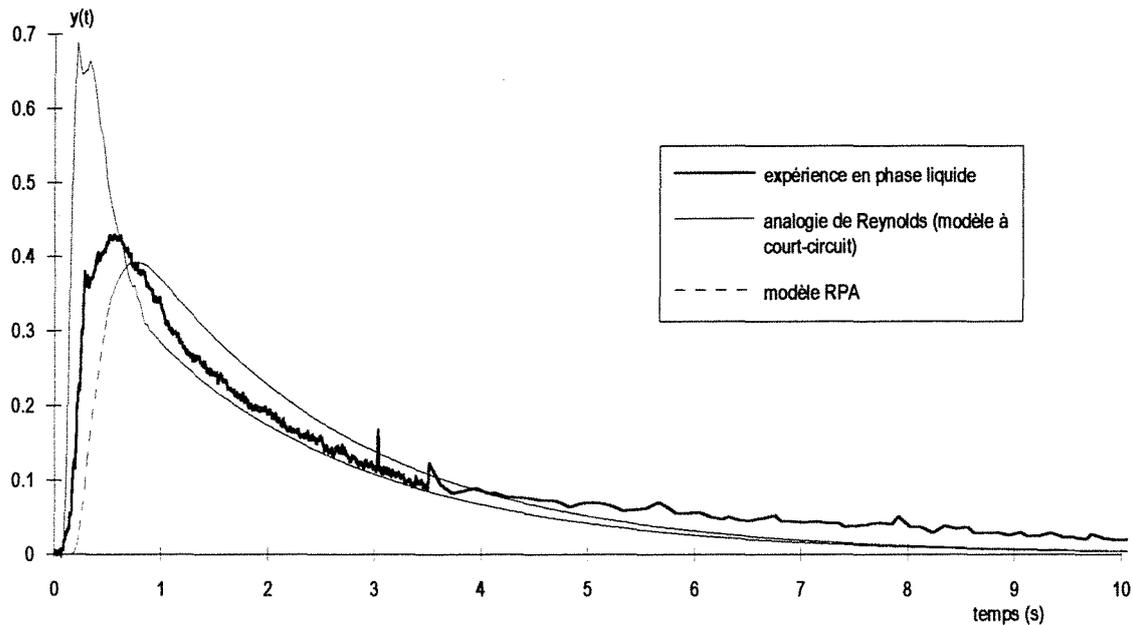


Figure I.33 Comparaison des modèles en phase liquide et en phase gazeuse pour une injection centrale.

Des mesures plus précises, notamment pour les temps pistons initiaux en phase gazeuse permettraient probablement de rassembler en un seul les deux modèles obtenus en phase liquide et en phase gazeuse pour la configuration du Mixor1 à jets vers le haut (figure I.34). En effet les zones piston visibles pour les mesures de DTS en phase liquide existent vraisemblablement pour les mesures de DTS en phase gazeuse mais ont des temps de passage très courts. La fraction de débit court-circuitée est alors prise égale à zéro en phase liquide et variable en phase gazeuse.

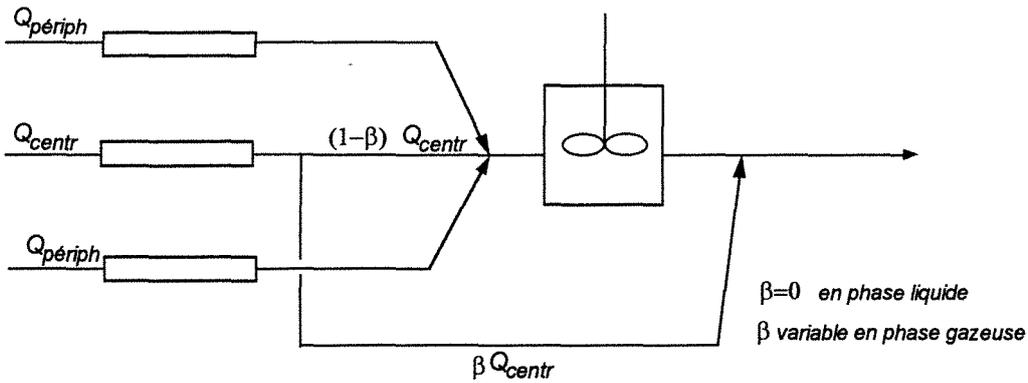


Figure I.34 Modèle général de DTS pour le Mixor1 à jets vers le haut

IV.2 CONCLUSIONS

Nous avons pu remarquer que le comportement du réacteur Mixor 1 à jets vers le haut n'est pas très éloigné de celui d'un réacteur parfaitement agité. Néanmoins en phase gazeuse nous avons mis en évidence l'existence d'un court-circuit sur le débit central. La variation de la fraction de débit court-circuitée dépend uniquement du débit périphérique.

La disparition du court-circuit lors du passage de la phase gazeuse à la phase liquide par l'analogie de Reynolds peut s'expliquer par des efficacités d'échange de matière entre les différents flux d'alimentation du réacteur. En effet en phase gazeuse les fluides entrent dans le réacteur avec une très grande vitesse et plus cette vitesse est importante plus les flux périphériques et centraux se mélangent difficilement. Quelques considérations géométriques permettent de penser que seul le gaz situé à la périphérie du jet de forme conique issu de la buse centrale se mélange aux jets périphériques. Le reste du gaz, situé dans le coeur du jet central, s'écoule alors sous la forme d'un réacteur piston mais de temps de séjour suffisamment court pour être confondu avec les erreurs expérimentales sur la détection du début du signal (figure I.35-a).

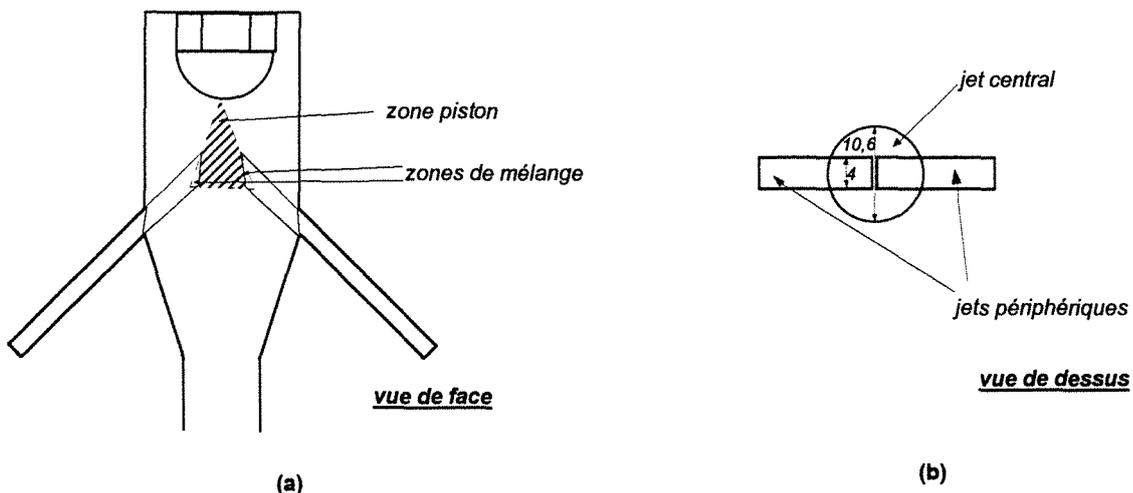


Figure I.35 Géométries possibles pour l'impact et le mélange des jets

Une autre explication géométrique à l'existence d'un court-circuit en phase gazeuse réside dans la forme des jets (figure I.35-b). En effet un jet conique est impacté par deux jets cylindriques dont le diamètre est inférieur au diamètre du jet conique : le diamètre des jets cylindriques est de $4 \cdot 10^{-3}$ m quand le diamètre du cône $20 \cdot 10^{-3}$ m après son entrée dans le réacteur est de $10,6 \cdot 10^{-3}$ m. Une fraction du débit de gaz central ne se mélange donc pas aux autres jets et le comportement hydrodynamique de cette fraction de fluide est similaire à celui d'un court-circuit.

Ce court-circuit n'a pu être noté en phase liquide du fait, peut-être, des vitesses moindres en sortie de buse. Néanmoins cette présence de court-circuit en phase gazeuse est surprenante car en phase gazeuse les phénomènes diffusifs qui n'existaient pas en phase liquide sont présents et devraient donc contribuer à une meilleure agitation des flux dans le réacteur.

De plus pour ce type de réacteur à plusieurs entrées nous pouvons montrer que, étant donné la symétrie des injections périphériques, le réacteur parfaitement agité du modèle de la figure I.32 peut être divisé en deux. Chaque réacteur est alors alimenté par un seul débit périphérique et la moitié du débit central non court-circuité (figure I.36). La courbe de sortie calculée par ce modèle à volumes dissociés est alors parfaitement identique et superposable à celle obtenue par le modèle à un seul réacteur parfaitement agité de la figure I.32 (une représentation graphique ne permettrait pas de différencier les deux courbes). Ce résultat est valable pour les deux types d'injection.

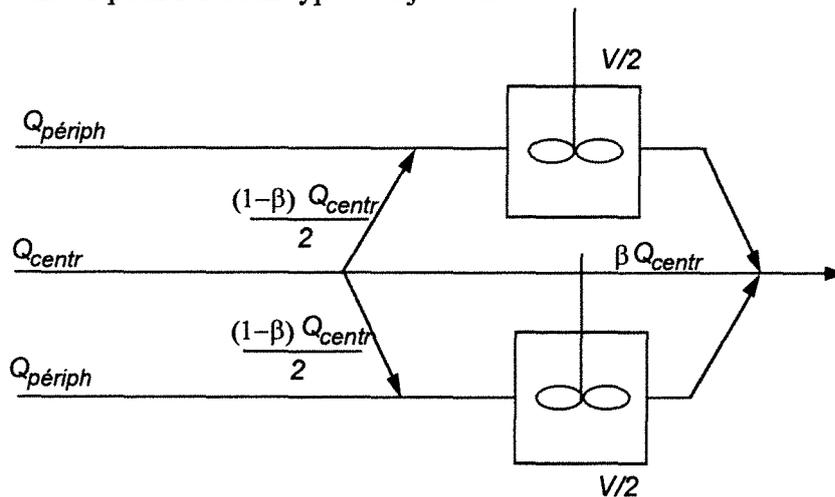


Figure I.36 *Modèle à volumes dissociés pour les mesures de DTS sur le Mixor1 en phase gazeuse*

Ce dernier modèle a une signification plus physique. Chaque débit périphérique se mélange à une fraction du débit central. Quand le débit périphérique augmente ce mélange s'effectue moins bien et une plus grande fraction du débit central s'écoule directement vers la sortie du réacteur. Les conditions de mélange entre les jets périphériques contenant le catalyseur et le jet central contenant les gouttelettes de charge ne sont donc pas optimales et sont d'autant plus défavorables que les débits périphériques augmentent. Toutefois le fait de

pouvoir modéliser le comportement hydrodynamique d'un réacteur par deux modèles différents pose la question de l'information apportée par les mesures de DTS, particulièrement dans le cas des réacteurs à entrées multiples. En effet dans le cas de la modélisation par un seul réacteur parfaitement agité (figure I.32) nous considérons que les deux flux périphériques se mélangent parfaitement tandis que dans le cas du modèle à volumes dissociés (figure I.36) les deux flux périphériques ne se mélangent pas du tout. La mesure des DTS permet donc d'accéder au temps de séjour moyen des phases dans le réacteur et de différencier ces temps selon l'origine du fluide (entrée centrale ou périphérique) mais ne permet en aucun cas de se prononcer sur les conditions de mélange des fluides dans le réacteur.

En conclusion nous pouvons aussi remarquer que l'analogie de Reynolds n'est donc pas tout à fait satisfaisante. Elle permet en effet de rendre compte des phénomènes de convection mais masque les problèmes de diffusion plus spécifiques à la phase gazeuse. L'effet de la diffusion est toutefois difficile à expliquer dans notre cas car sa prise en compte va dans le sens d'une meilleure agitation tandis que nous avons constaté l'existence d'un court-circuit en phase gazeuse qui n'a pas été diagnostiqué en phase liquide. Dans la suite de l'étude nous ne nous intéresserons donc qu'aux mesures en phase gazeuse.

De plus ce type d'analogie n'est valable que pour les phases continues. En effet, obtenir des conditions de similitude pour des écoulements convectifs contenant des particules, revient à conserver deux quantités : le coefficient de frottement du fluide sur la paroi, fonction du nombre de Reynolds et le coefficient de frottement de la particule sur le fluide, fonction du nombre de Reynolds de particule relatif. Or ces deux conditions ne sont compatibles pour le passage d'une phase gazeuse à une phase liquide que si les particules de l'analogie ont une masse quasi infinie. Il n'est donc pas possible de tester l'influence de la présence de particules par l'analogie de Reynolds.

Pour les trois études menées nous n'avons donc pas pu représenter l'ensemble des résultats par un seul modèle d'écoulement. Cependant des caractéristiques communes se retrouvent. Dans les deux configurations étudiées en phase liquide des zones piston ont été diagnostiquées. Elles existent probablement aussi dans le cas de la phase gazeuse mais la précision des mesures ne permet pas de le préciser. Hormis ces zones piston le réacteur se modélise par un ou deux réacteurs parfaitement agités, des courts-circuits étant aussi inclus dans la modélisation, particulièrement en phase gazeuse. L'intérêt de ces modèles n'est donc pas de déterminer l'hydrodynamique exacte dans le réacteur mais plutôt d'accéder au temps de séjour moyen des flux entrants. En effet nous avons vu que deux modélisations différentes considérant des flux parfaitement mélangés ou totalement ségrégés conduisent à des courbes de DTS en sortie identiques.

V ETUDE DU MIXOR 2

Les configurations du Mixor1 étudiées précédemment comportent une buse centrale et deux arrivées périphériques destinées à alimenter le réacteur en catalyseur. Toutefois ce type de géométrie présente l'inconvénient de nécessiter deux alimentations séparées pour le solide ce qui dans le cadre d'un réacteur industriel serait plus difficile à mettre en oeuvre. Les deux alimentations ont alors été inversées pour disposer désormais d'une arrivée centrale de solides et de deux arrivées périphériques de liquide pulvérisé par des buses. De plus ce type de configuration de Mixor ainsi que le fait d'être à co-courant vers le bas permet d'alimenter le réacteur par des jets de solides concentrés. L'utilisation de la gravité évite alors celle de gaz de fluidisation pour transporter les particules.

V.1 MONTAGE EXPERIMENTAL

Il s'agit de la deuxième configuration du réacteur et nous la nommerons Mixor2. Ses dimensions correspondent aux dimensions du réacteur utilisé en maquette chaude. La charge est injectée périphériquement par deux buses inclinées vers le haut. Le catalyseur peut être injecté centralement par un orifice dont la forme peut être facilement changée. Toutefois dans une première phase l'alimentation en solides n'est pas utilisée, de plus amples détails sur ce type d'alimentation en solides seront donc donnés au §VI.1. Nous avons choisi un orifice cylindrique de $6 \cdot 10^{-3}$ m de diamètre (figure I.37).

Le volume de ce réacteur déterminé géométriquement est de $6,1 \cdot 10^{-5}$ m³ (valeur confirmée par une mesure de volume d'eau) ce qui représente presque le triple du volume du Mixor1.

Ce réacteur est alimenté en azote et les débits sont mesurés par des débitmètres de type Brooks (R2-15C et R6-15A).

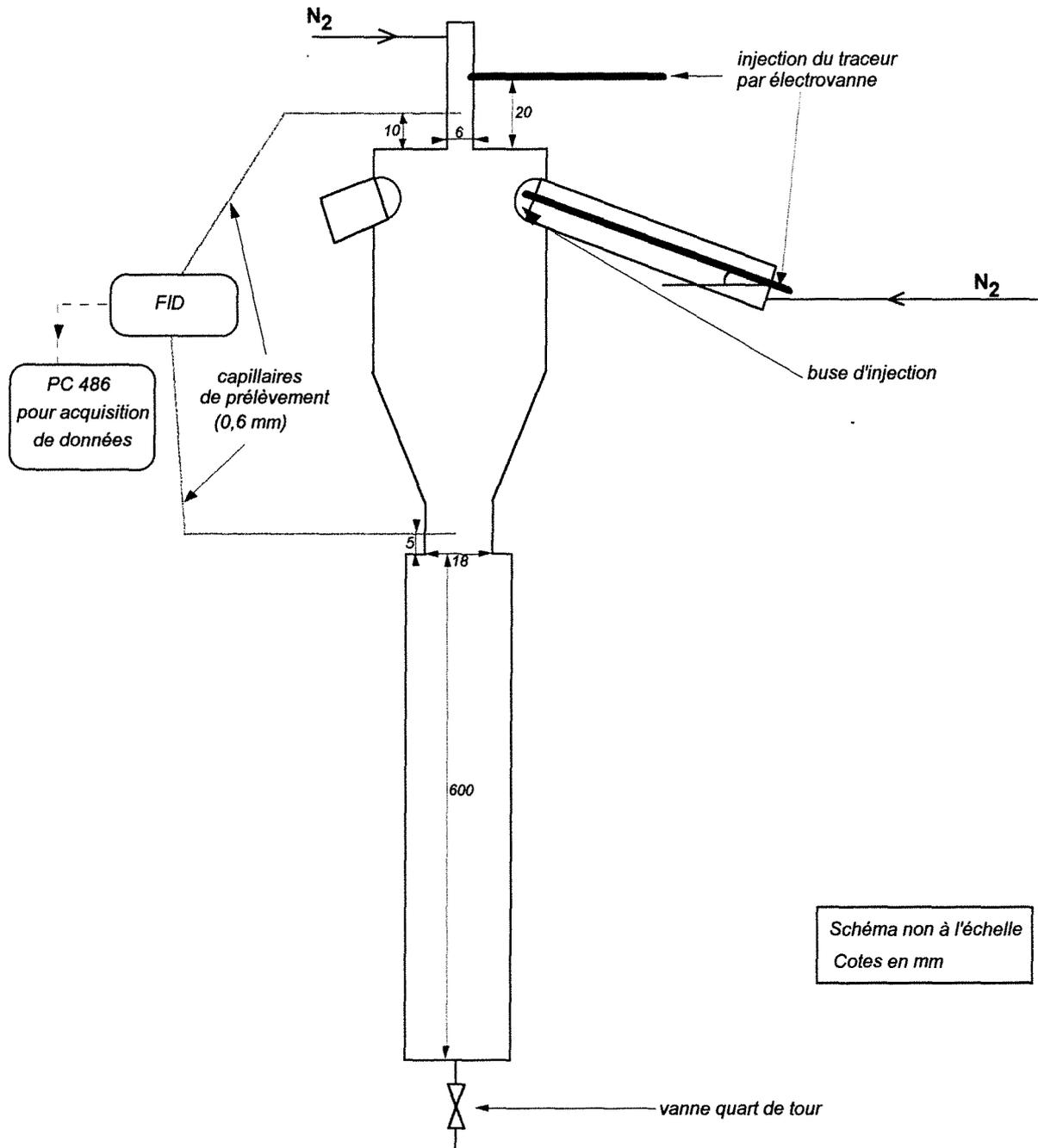


Figure I.37 Montage expérimental Mixor2 pour la mesure des DTS en phase gazeuse.

La démarche expérimentale sera identique aux précédentes avec un balayage en débits centraux et périphériques et avec pour chaque couple de débits une injection centrale de traceur et une injection périphérique. Les dispositifs d'injection par électrovanne et de prélèvements par capillaires avec surpression dans le réacteur sont conservés. Chaque courbe expérimentale est aussi la moyenne arithmétique de 10 expériences différentes.

Cette géométrie de réacteur nous a permis d'effectuer des expériences de mesures de DTS en phase gazeuse uniquement mais permettra aussi d'effectuer des mesures de DTS de la phase gazeuse en présence de solides.

V.2 EXPERIENCES

Les mesures de DTS s'effectuent en l'absence de solides dans la conduite centrale. Nous avons alors choisi de travailler avec un débit volumique de gaz dans cette arrivée centrale équivalent à la somme du débit volumique de gaz et du débit volumique de catalyseur obtenus lors de l'écoulement gaz-solides. Ainsi pour un débit de solides de $1,39 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$ (50 kg h^{-1}) dont la porosité serait égale à celle d'un lit fluidisé (soit 0,37) le débit volumique total (gaz+solides) est de $3,13 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$. Ce débit constituera le débit central de référence pour les mesures de DTS en phase gazeuse.

L'évaluation des débits de gaz à utiliser dans les buses est réalisée à partir des conditions de fonctionnement réelles du pilote à haute température. Comme pour les études précédentes nous nous placerons alors en maquette froide dans des conditions où les nombres de Reynolds calculés à l'orifice de la buse sont équivalents à ceux calculés pour la maquette chaude. Sur le réacteur pilote chaque buse est alimentée par un débit d'azote de $4,17 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$ (150 Nl h^{-1}) ce qui, en considérant une température de 843 K dans le Mixor2 et une pression de $2,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, donne un nombre de Reynolds de 3560. Pour obtenir ce même nombre de Reynolds à température ambiante et à pression atmosphérique le débit d'azote nécessaire est alors de $2,12 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ (76 l h^{-1}) dans chaque buse.

Pour les mesures de DTS en phase gazeuse uniquement nous avons alors effectué les variations de débits suivantes : $Q_{\text{périph}}$ varie de $1,39 \cdot 10^{-5}$ à $4,17 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ (50 à 150 l h^{-1}) et Q_{centr} varie de $7,78 \cdot 10^{-5}$ à $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ (28 à 198 l h^{-1}), ce qui conduit à des temps de passage variant de 0,536 à 1,04 s. L'ensemble de conditions expérimentales explorées est repris dans le tableau I.4.

n° exp	$Q_{\text{périph}}$ (l h^{-1})	$Q_{\text{périph}}$ (m^3s^{-1})	$Re_{\text{périph}}$	Q_{centr} (l h^{-1})	Q_{centr} (m^3s^{-1})	Re_{centr}	τ (s)
1	150	$4,17 \cdot 10^{-5}$	6979	110	$3,06 \cdot 10^{-5}$	426	0,536
2	100	$2,78 \cdot 10^{-5}$	4652	110	$3,06 \cdot 10^{-5}$	426	0,708
3	50	$1,39 \cdot 10^{-5}$	2326	110	$3,06 \cdot 10^{-5}$	426	1,046
4	100	$2,78 \cdot 10^{-5}$	4652	198	$5,50 \cdot 10^{-5}$	768	0,552
5	100	$2,78 \cdot 10^{-5}$	4652	148	$4,11 \cdot 10^{-5}$	574	0,631
6	100	$2,78 \cdot 10^{-5}$	4652	81	$2,25 \cdot 10^{-5}$	314	0,781
7	100	$2,78 \cdot 10^{-5}$	4652	28	$7,78 \cdot 10^{-6}$	109	0,963

Tableau I.4 Débits utilisés pour les mesures de DTS en phase gazeuse sur le Mixor2.

Les courbes expérimentales effectuées avec l'un des débits constant et l'autre variable ne sont pas comparables directement car les signaux d'entrée varient dans chaque cas. Les courbes expérimentales sont présentées en annexe I.26. Sur chaque figure nous avons

représenté le signal d'entrée et le signal de sortie pour une injection donnée (centrale ou périphérique). A chaque courbe de sortie est superposée une courbe issue de la modélisation que nous développerons au paragraphe V.4.

V.3 EXPLOITATION DES COURBES DE DTS

Pour chaque condition expérimentale nous avons alors effectué une injection périphérique et une injection centrale, chaque expérience ayant été répétée deux fois. Les résultats des exploitations de ces courbes de DTS partielles sont présentés en annexe I.27. Comme précédemment nous disposons des temps de séjour moyens dus aux débits périphériques et au débit central, calculés par la différence des moments d'ordre 1 des courbes d'entrée et de sortie. Les figures I.38 et I.39 présentent ces temps de séjour moyens en fonction des temps de passage globaux dans le réacteur. Pour les deux types d'injection nous constatons que les temps de séjour moyens sont supérieurs aux temps de passage dans le réacteur. L'écart est d'environ 30% dans le cas de l'injection périphérique et d'environ 20% dans le cas de l'injection centrale. Il est donc assez important et une erreur systématique sur la détermination du volume réel du réacteur ou de la prise en compte de la surpression ne suffirait pas à expliquer cette tendance.

De plus nous avons vu que, dans le cas des réacteurs à entrées multiples, ce type d'observation ne permet pas de déterminer le type d'écoulement car le temps de séjour moyen ne caractérise qu'une fraction du fluide tandis que le temps de passage est calculé pour l'ensemble des fluides alimentant le réacteur.

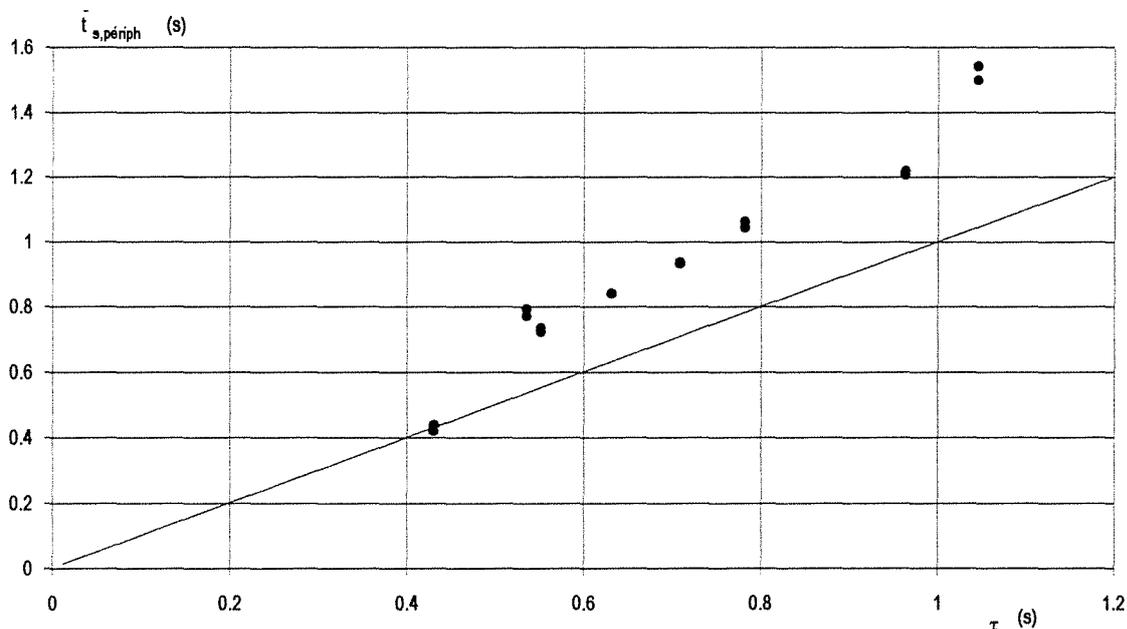


Figure I.38 Temps de séjour moyen périphérique en fonction du temps de passage

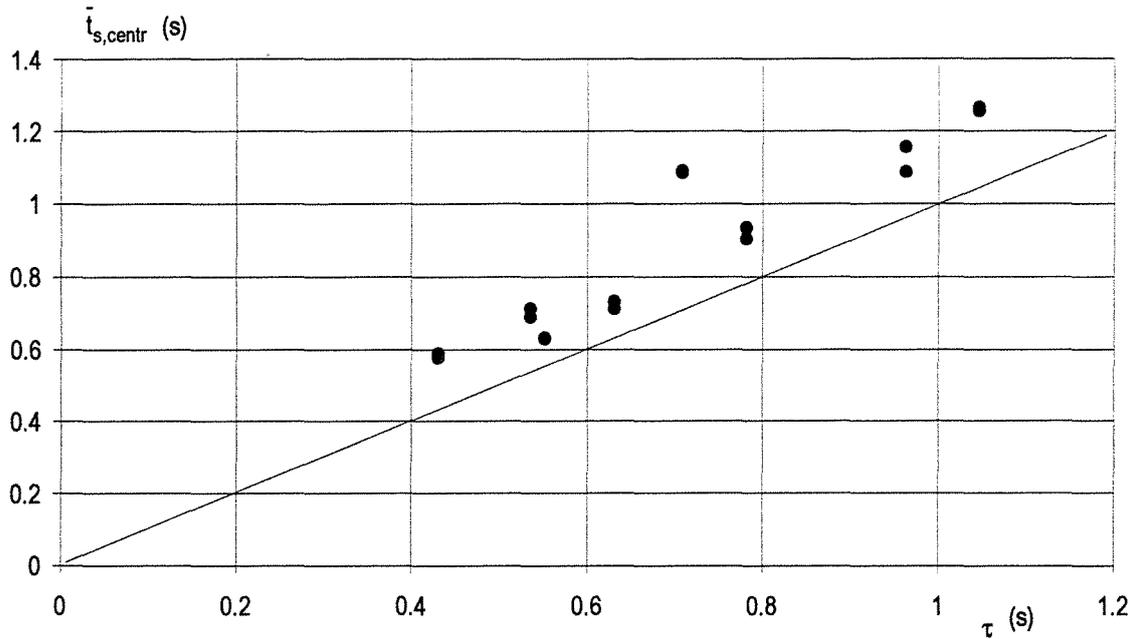


Figure I.39 temps de séjour moyen central en fonction du temps de passage

V.4 MODELISATION DES COURBES DE DTS

La comparaison des différentes expériences passe par la mise en place d'un modèle. Dans ce cas nous pouvons constater l'existence d'un temps de décalage piston entre les courbes d'entrée et de sortie. Nous pouvons remarquer que ces temps piston n'avaient pas été diagnostiqués dans le cas du Mixor1 en phase gazeuse. Leur importance devaient donc être plus faible que dans le cas du Mixor2.

Dans des conditions expérimentales données, ce temps piston est sensiblement égal pour les DTS dues à une injection centrale ou celle dues à une injection périphérique. Il correspond à un volume d'environ $1,65 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$, soit 27% du volume total du réacteur, parcouru par l'ensemble des débits injectés. Un seul des temps piston n'obéit pas à cette observation. Il s'agit du temps de décalage observé pour une injection périphérique quand le débit périphérique devient faible ($Q_{\text{periph}} = 1,39 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).

Ce temps est pris en compte dans la modélisation, le reste du réacteur étant modélisé par une cascade de J réacteurs parfaitement agités. Ce modèle est présenté par la figure I.40. A l'aide du logiciel DTS nous avons alors optimisé le temps de séjour moyen et le nombre J pour chaque couple de DTS entrées/sortie. Pour chaque condition expérimentale nous avons deux valeurs de temps de séjour moyen et de nombre J . Nous avons alors constaté (annexe I.28) les deux valeurs ne sont pas très différentes l'une de l'autre et nous avons choisi de garder la moyenne arithmétique des deux valeurs de \bar{t}_s et de J comme paramètres de modélisation. Les

résultats de ces modélisations sont présentés en annexe I.26 avec les DTS expérimentales correspondantes.

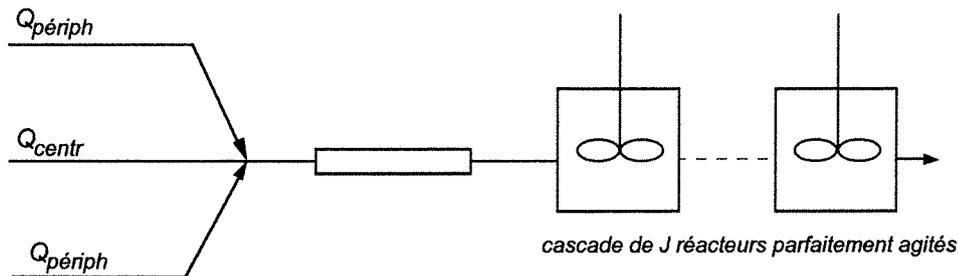


Figure I.40 Modèle général de DTS pour le Mixor2 en phase gazeuse

En annexe I.28 nous avons aussi représenté les variations des paramètres de modélisation (\bar{t}_s et J , après avoir moyenné les deux valeurs optimisées) en fonction des conditions opératoires. Nous constatons que J est compris entre 1 et 2 tandis que le temps de séjour moyen dans la cascade de réacteurs parfaitement agités est sensiblement égal au temps de passage. Hormis le décalage piston initial, le comportement hydrodynamique de ce réacteur n'est pas très éloigné de celui d'un réacteur parfaitement agité. De plus comme l'on pouvait s'y attendre le caractère agité est d'autant plus prononcé que le débit issu des buses augmente. En effet, quand le débit périphérique augmente, le nombre J de réacteurs parfaitement agité tend vers 1. Par contre ce caractère agité diminue lorsque le débit central augmente.

Nous avons aussi testé l'influence de la forme de l'injection centrale en remplaçant l'orifice cylindrique de $6 \cdot 10^{-3}$ m de diamètre par une fente de $2 \times 22 \cdot 10^{-3}$ m. Les figures présentées en annexe I.29 ne montrent pas de grande différence entre les courbes de sortie obtenues pour une injection périphérique. Dans cette configuration les injections centrales n'ont pu être réalisées car il n'existe pas alors de restriction pour faire l'injection du traceur.

V.5 COMPARAISON DU MIXOR 1 ET DU MIXOR 2

Deux configurations différentes du Mixor1 ont été étudiées en phase liquide. Lorsque les jets périphériques sont orientés vers le haut le comportement du réacteur est très proche de celui d'un réacteur parfaitement agité. Un court-circuit est néanmoins à prendre en compte en phase gazeuse pour le jet central issu de la buse d'injection.

Le Mixor2 comporte deux buses orientées vers le haut. L'analyse et la modélisation des courbes de DTS ont montré l'existence de zones piston et surtout que ce réacteur est très proche d'un réacteur parfaitement agité, sans aucun court-circuit (J variant entre 1 et 2). Les

temps de séjour moyens de la phase gazeuse y sont plus élevés, mais cela est uniquement dû à l'augmentation du volume du réacteur. En effet les nombres de Reynolds, et par conséquent les débits de gaz puisque la nature des buses reste la même, sont du même ordre de grandeur dans les configurations du Mixor1 et du Mixor2. Or il existe un facteur trois entre les deux volumes ce qui engendre une augmentation des temps de séjour moyens dans le cas du Mixor2. Il faut noter que cette augmentation de volume dans le cas du Mixor2 a été rendue géométriquement nécessaire car il faut intégrer deux buses hémisphériques et de dimensions non négligeables (diamètre d'environ $15 \cdot 10^{-3} \text{m}$).

L'absence de court-circuit dans la configuration du Mixor2 s'explique par la présence de deux buses en impact. Le très faible diamètre des orifices ($0,5 \cdot 10^{-3} \text{m}$) engendre des jets turbulents en sortie de buse, favorisant ainsi l'agitation dans le milieu gazeux et donc l'homogénéisation des différents flux. Dans la mesure où les phases dispersées auraient un comportement hydrodynamique similaire à celui de la phase continue, cette configuration de Mixor2 serait plus favorable à la vaporisation de la charge car en moyenne les réactifs auraient un temps de séjour suffisant dans le réacteur pour participer au transfert de chaleur dans le cas du catalyseur ou pour se vaporiser dans le cas de la charge pétrolière.

Par contre, dans l'optique où le Mixor est une zone initialement uniquement destinée à la vaporisation de la charge, cette augmentation des temps de séjour moyens n'est peut-être pas favorable pour la mise en place de la réaction de craquage catalytique. En effet une fois vaporisée, une fraction du gaz à craquer peut rester suffisamment longtemps dans le Mixor et réagir avec le catalyseur actif et très chaud arrivant de la régénération. Cette fraction de gaz aura alors un temps de séjour dans l'ensemble Mixor+Dropper important et aura donc tendance à contribuer à la production de gaz léger et de coke plutôt qu'à celle d'essence ou de gazole. Le comportement en réacteur parfaitement agité pour la phase gazeuse dans une partie du réacteur ne favorise pas la maîtrise des temps de séjour et donc du taux d'avancement de la réaction. Dans ce cas le court-circuit observé dans le Mixor1 serait un avantage car ainsi, une fois vaporisé, le gaz s'écoulerait directement dans le Dropper dont le comportement hydrodynamique est supposé proche de celui d'un réacteur piston.

Ces considérations ne prennent toutefois en compte que la phase gazeuse et mériteraient d'être confrontées pour la détermination du fonctionnement optimal au comportement des deux phases dispersées alimentant le réacteur.

VI INFLUENCE DE L'ÉCOULEMENT DES SOLIDES

Jusqu'à présent nous nous sommes intéressés à l'écoulement de la phase continue. Nous n'allons pas ici réaliser des mesures de DTS des phases dispersées. En effet ce type de mesure est très complexe à réaliser, particulièrement dans le cas des très courts temps de séjour. Toutefois, avec les montages dont nous disposons, il est possible d'étudier l'influence de l'écoulement des solides sur le comportement hydrodynamique global de la phase gazeuse.

VI.1 ALIMENTATION DU REACTEUR EN SOLIDES

Le montage est présenté figure I.41. Il est identique au montage de la figure I.37 sur lequel ont été ajoutées des réserves destinées à alimenter le réacteur en solides et à recueillir ces solides après leur passage dans le réacteur.

L'alimentation de solides est constituée d'une réserve dans laquelle règne une surpression. Cette surpression est créée par une vanne à pointeau qui, à une position fixée, donne une perte de charge variable selon le débit de gaz qui y circule. Le débit de solides peut alors être étalonné en fonction du débit d'azote circulant dans la réserve et non en fonction de la surpression. Ce type d'étalonnage est aisé à réaliser lorsque le réacteur dans lequel s'écoule le solide est à pression atmosphérique et sera détaillé plus précisément dans le chapitre III. Toutefois il devient de mise en oeuvre plus délicate lorsque la pression régnant dans le réacteur augmente. Cette augmentation de pression dans le réacteur est nécessitée dans notre cas par le mode de prélèvement des échantillons par fuite volontaire de gaz. Les débits de solides lors des expériences de DTS suivantes seront donc mesurés à chaque fois par pesée des solides. Une masse donnée de particules est introduite dans la réserve supérieure et le temps total d'écoulement est chronométré.

L'alimentation de solides se fait sous la forme d'un rideau rectangulaire de dimensions $2 \times 22 \cdot 10^{-3}$ m. Lors de l'écoulement des particules une partie du gaz alimentant la réserve s'écoule avec le solide tandis que l'autre partie s'évacue par la vanne de perte de charge. Nous avons alors évalué les débits de gaz s'écoulant avec le solide, ce qui nous a permis de calculer la fraction volumique de solides dans le rideau qui est à peu près égale à 0,37. Cette valeur correspond à un taux de vide de 0,63 qui peut être comparé au taux de vide au minimum de fluidisation (ϵ_{mf}) pour des particules de charbon ou de verre de $70 \cdot 10^{-6}$ m.

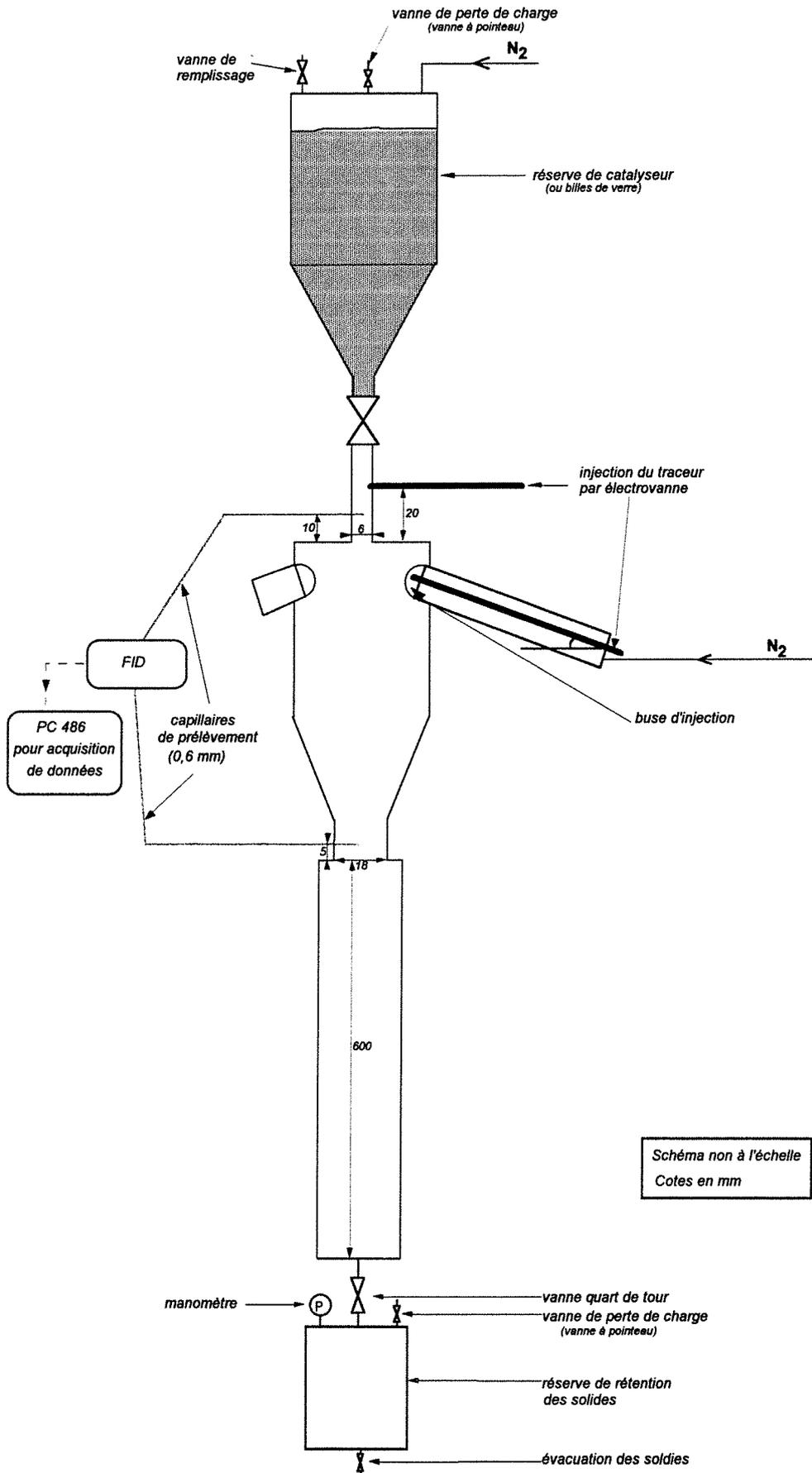


Figure I.41 Montage expérimental pour la mesure de DTS en présence de solides

VI.2 MESURE DES DTS EN PRESENCE DE SOLIDES

La réalisation des mesures de DTS en présence de solides demande un soin particulier notamment pour l'échantillonnage du gaz ou pour le contrôle du débit de solides. De plus quelques vérifications supplémentaires s'imposent pour valider les mesures.

VI.2.1 Echantillonnage du gaz

Lors de la mesure de DTS de la phase gazeuse en présence de solides, un des problèmes majeurs est de ne pas prélever de solides avec le gaz. Nous avons alors testé plusieurs configurations de prélèvement en phase gazeuse uniquement. Trois mesures ont été effectuées dans la restriction de sortie du Mixor avec respectivement un capillaire horizontal, un capillaire à l'extrémité courbée à 90° vers le bas et un capillaire horizontal dont l'extrémité a été remplie avec du coton pour filtrer les particules. Nous avons constaté que les trois géométries utilisées donnent la même réponse pour un écoulement de gaz donné ($Q_{\text{periph}} = 2,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 0$), le débit dans le capillaire étant maintenu constant et égal à 30 ml min^{-1} (figure A.I.30.1, annexe I.30).

Les mesures de DTS de la phase gazeuse en présence de particules sont donc réalisées avec la dernière configuration d'un capillaire à l'extrémité duquel un petit morceau de coton empêche les particules d'entrer. Ce capillaire n'est pas changé entre chaque expérience car sa mise en place est assez longue. Par contre il est aisé de vérifier qu'il n'est pas bouché en mesurant le débit obtenu à l'extrémité du capillaire entrant dans la flamme du FID et en s'assurant qu'en gaz seul, après l'écoulement des solides, le débit est toujours de 30 ml min^{-1} .

VI.2.2 Contrôle des débits

Le prélèvement de l'échantillon à analyser se fait toujours sous forme d'une fuite par un capillaire de 0,6 mm de diamètre interne. Le débit de la fuite est contrôlé par la surpression (environ 0,1 bar) régnant dans le réacteur.

Pour recueillir les solides en sortie de réacteur nous avons placé une deuxième réserve, en bas du Dropper. Sur cette réserve ont été placés une vanne à pointeau servant à maintenir une surpression dans l'ensemble du réacteur et par laquelle s'échappent les gaz et un manomètre à bourdon pour mesurer assez précisément cette surpression. Toutefois en présence d'un écoulement de solides cette surpression est variable au cours du temps, elle a tendance à augmenter lorsque la réserve du bas se remplit. Au cours de l'expérience il est donc nécessaire d'agir sur la vanne à pointeau pour maintenir la pression constante. Ceci permet aussi de s'assurer d'un écoulement régulier des solides. En effet le débit des solides est

gouverné par la différence des pressions entre le réacteur et le ciel de la réserve supérieure. Il est donc important de garder cette différence de pression constante à la fois pour maintenir constant le débit de solides mais surtout le débit de gaz dans le capillaire de prélèvement.

Ainsi en conservant la pression constante dans le réacteur et pour des conditions de débits identiques nous avons pu obtenir une bonne reproductibilité des mesures de DTS en sortie de réacteur (figures A.I.30.2 et A.I.30.3, annexe I.30).

VI.2.3 Adsorption du traceur

Pour nous rapprocher des conditions de fonctionnement industrielles et pour ses bonnes qualités de coulabilité nous avons choisi d'utiliser le catalyseur de FCC comme solide.

Cependant le traceur employé étant l'éthylène, il est susceptible de s'adsorber sur le solide et donc de perturber la mesure. Afin de vérifier cette hypothèse nous avons effectué des mesures en changeant la nature du solide. Des billes de verre ont été utilisées car elles ne sont pas poreuses et sont inertes par rapport à l'éthylène. Elles n'ont toutefois pas la même densité. De plus les granulométries moyennes des particules (d_{50}) ne sont pas tout à fait identiques, $80 \cdot 10^{-6}$ m pour le catalyseur et $54 \cdot 10^{-6}$ m pour les billes de verre, mais elles restent assez proches. Pour comparer les débits de catalyseur et de billes de verre nous avons tenté de conserver soit le débit massique soit le débit volumique de particules. Etant donnée la différence de masse volumique entre le verre et le catalyseur ($\rho_{\text{cata}} = 1200 \text{ kg m}^{-3}$ et $\rho_{\text{verre}} = 2500 \text{ kg m}^{-3}$), le débit volumique de billes de verre équivalent au débit volumique de particules de catalyseur correspond en débit massique au double du débit massique de catalyseur. Les courbes du signal brut ont été représentées (figure A.I.30.4, annexe I.30).

Nous avons alors remarqué que pour une injection d'une quantité de traceur toujours égale les mesures de DTS en présence de catalyseur présentent une hauteur maximale de pic ainsi qu'une surface plus faibles que les mesures de DTS en présence d'un écoulement de billes de verre. En effet le calcul des surfaces nous donne pour l'expérience en présence de catalyseur une surface égale à 54 quand elle vaut pour les deux expériences en présence de billes de verre respectivement 116 et 123. Ces valeurs sont toutefois inférieures à celle obtenue pour le gaz seul qui est de 166. Nous pouvons donc conclure à une adsorption effective du traceur sur le catalyseur, cette adsorption pouvant se faire, soit sur le catalyseur qui circule en même temps que le gaz, soit sur le catalyseur qui adhère par forces électrostatiques sur les parois du réacteur. La différence entre les mesures en gaz seul et en présence de billes de verre n'a pas été réellement expliquée. Néanmoins lorsque les courbes sont normées cette différence

disparaît, l'adsorption ne perturbe pas, ou peu, la dispersion du signal (figure I.42). Nous continuerons donc nos explorations avec le catalyseur et en utilisant les courbes normées.

Ce type de mesures de DTS avec des traceurs adsorbables peut, dans certains cas et notamment dans celui des lits fluidisés, donner accès à la distribution des temps de contact. Toutefois l'interprétation des mesures nécessite en général de supposer que le transport du gaz par le solide en phase adsorbée est négligeable devant le transport en phase gazeuse (Villermaux, 1985). Dans le cas du réacteur étudié ici cette hypothèse n'est pas vérifiée car les phases gazeuses et solides sont mobiles. Nous n'avons donc pas effectué ce type de dépouillement des mesures.

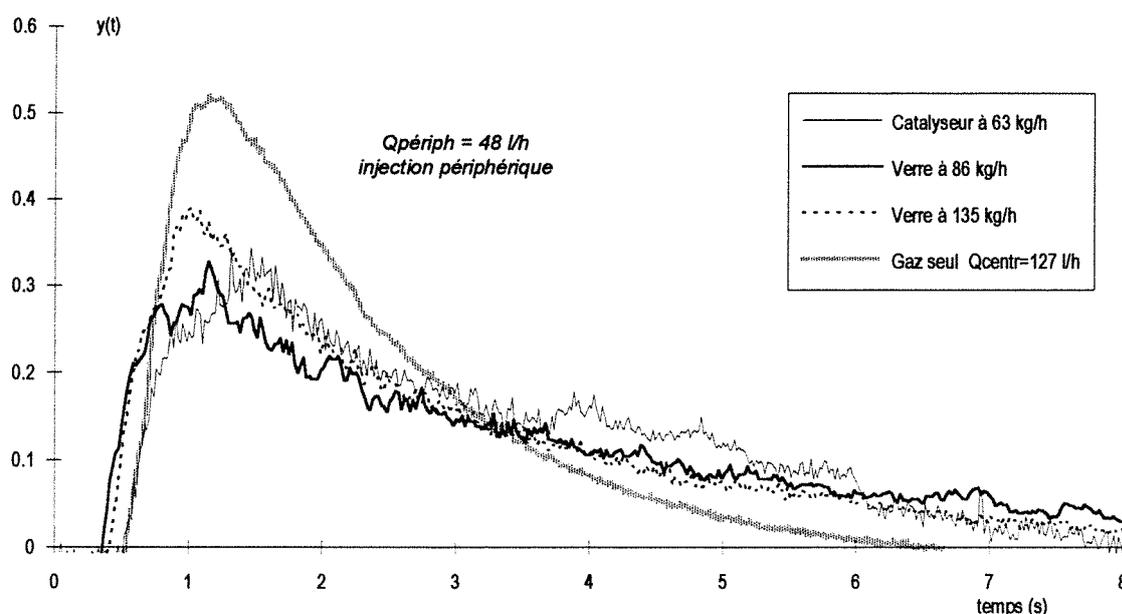


Figure I.42 Comparaison des signaux de DTS normés pour les différentes natures de solides

VI.3 EXPERIENCES

Les expériences pour cette étude de l'influence de l'écoulement des solides n'ont été réalisées qu'avec des injections périphériques. En effet l'essentiel du débit gazeux entre dans le réacteur par les buses. Le gaz entrant avec le solide ne sert qu'à le fluidiser. De plus il est difficile d'effectuer une injection de traceur homogène dans une alimentation concentrée en particules. La forme de l'injection centrale ayant été modifiée nous avons réalisé les mesures de DTS en présence de solides et en gaz seul.

Nous avons fait varier les débits périphériques dans la même gamme qu'en gaz seul, soit de $1,33 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ à $5,55 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ (tableau I.5). Les débits de catalyseur ne sont pas très

bien maîtrisés et ont varié de $7,8 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ à $37 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ (28 à 133 kg h^{-1}). En considérant une porosité de 0,63 pour le rideau de solides il est alors possible de calculer le débit de gaz central entrant avec le catalyseur :

$$Q_{\text{centr}} = \frac{0,63}{0,37} \frac{\dot{m}_s}{\rho_{\text{catalyseur}}} \quad [I.8]$$

Le temps de passage global dans le réacteur est calculé à partir des débits périphériques et du débit de gaz central. Il dépend donc du débit de solides. Par contre il n'est pas tenu compte de la diminution du volume accessible au gaz due à la présence de particules. Elle peut toutefois être non négligeable. Par exemple pour un débit de solides de $13,9 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ et un débit de gaz dans chaque buse de $2,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, le solide représente 13% du débit volumique total entrant dans le réacteur.

n° exp	Q _{nérimh} (l.h ⁻¹)	Q _{nérimh} (m ³ s ⁻¹)	Re _{nérimh}
1	48	$1,33 \cdot 10^{-5}$	2233
2	100	$2,78 \cdot 10^{-5}$	4652
3	150	$4,17 \cdot 10^{-5}$	6979
4	200	$5,55 \cdot 10^{-5}$	9305

Tableau I.5 Débits de gaz périphériques utilisés pour les mesures de DTS en phase gazeuse sur le Mixor2 en présence d'un écoulement de solides

VI.4 EXPLOITATION DES MESURES DE DTS

Le but de ces expériences n'est pas de modéliser le comportement hydrodynamique du gaz en présence de particules mais surtout d'évaluer l'effet de l'écoulement des solides sur cette hydrodynamique. De plus cette modélisation sera incomplète car nous ne disposons pas de résultats pour l'injection centrale de traceur. Sur les figures de l'annexe I.31 nous avons donc représenté les courbes de DTS obtenues pour un débit périphérique donné et pour des débits de solides variables. Ces courbes sont comparées à des courbes de DTS obtenues en phase gazeuse uniquement et pour lesquelles le débit central de gaz a été ajusté de façon à être sensiblement égal au débit volumique gaz+particules lors de l'écoulement des solides.

Nous pouvons constater que pour un faible débit périphérique (qui correspond aux courbes de la figure I.42) la présence d'un écoulement de solides augmente la dispersion du signal. De plus, l'augmentation du débit de solides augmente le temps de séjour moyen du gaz. Toutefois pour les autres conditions opératoires explorées aucune influence nette n'a pu être notée. L'écoulement des particules ne semble pas perturber et modifier l'écoulement du gaz. Nous avons pu confirmer cette tendance en utilisant le modèle de la figure I.40 mis au point en

gaz seul pour le Mixor2 et comportant un seul réacteur piston et une cascade de J réacteurs parfaitement agités. Nous optimisons alors pour cette seule injection périphérique le nombre J de réacteurs parfaitement agités en cascade et le temps de séjour moyen. En annexe I.32 nous avons représenté l'évolution de J en fonction du débit périphérique et celle du temps de séjour moyen optimisé en fonction du temps de passage. Nous avons aussi comparé pour chaque condition de débit périphérique un exemple de courbe issue du modèle et une courbe expérimentale.

Nous obtenons à nouveau des nombres J compris entre 1 et 2. Mais contrairement à ce qui a été observé dans l'étude en gaz seul avec l'injection centrale cylindrique, J semble augmenter lorsque le débit périphérique augmente. Toutefois la même tendance est constatée pour les mesures en gaz seul et les mesures en présence de solides. Les temps de séjour moyens optimisés sont légèrement supérieurs aux temps de passage calculés. Cet effet n'est cependant pas dû à la non prise en compte de la fraction volumique de solides dans le calcul du temps de passage car le volume accessible au gaz diminuant le temps de passage calculé serait encore plus faible et l'écart entre temps de séjour moyen et temps de passage plus prononcé. La tendance est identique pour les mesures en gaz seul ou celles en présence de solides.

Nous pouvons donc conclure que globalement la présence d'un écoulement de solides ne modifie pas le comportement hydrodynamique du gaz, hormis dans le cas des faibles débits de gaz périphériques où la quantité relative des solides devient plus importante.

VII CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons examiné le comportement hydrodynamique de la phase continue dans des réacteurs à entrées multiples et à courts temps de passage.

Une première configuration de réacteur (Mixor1) comportant une buse centrale et deux arrivées périphériques a été étudiée tout d'abord en phase liquide par une analogie de Reynolds. Pour ces mesures en phase liquide une méthode simple et de faible temps de réponse, basée sur des cellules photoélectriques, été mise au point. Nous avons ainsi pu évaluer l'influence de l'orientation des arrivées périphériques. Lorsque ces arrivées sont dirigées vers le haut le comportement hydrodynamique du réacteur est proche de celui d'un réacteur parfaitement agité avec des zones piston initiales, tandis que lorsqu'elles sont orientées vers le bas il existe des courts-circuits internes. Dans la mesure où un comportement proche de celui du réacteur parfaitement agité serait souhaitable, l'existence d'un point d'impact où les jets se

rencontrent à contre-courant, tel qu'il existe dans le cas du Mixor1 à jets vers le haut ou dans le cas du Mixor2, semble favorable (figure I.43). En effet si le point de rencontre théorique des jets est à co-courant le mélange des fluides est probablement moins efficace, surtout dans le cas du Mixor1 à jets vers le bas où le fluide central a une vitesse plus importante que les deux flux périphériques. De plus le point de rencontre théorique est plus proche de la sortie du réacteur, ce qui ne favorise pas la répartition des fluides dans l'ensemble du réacteur.

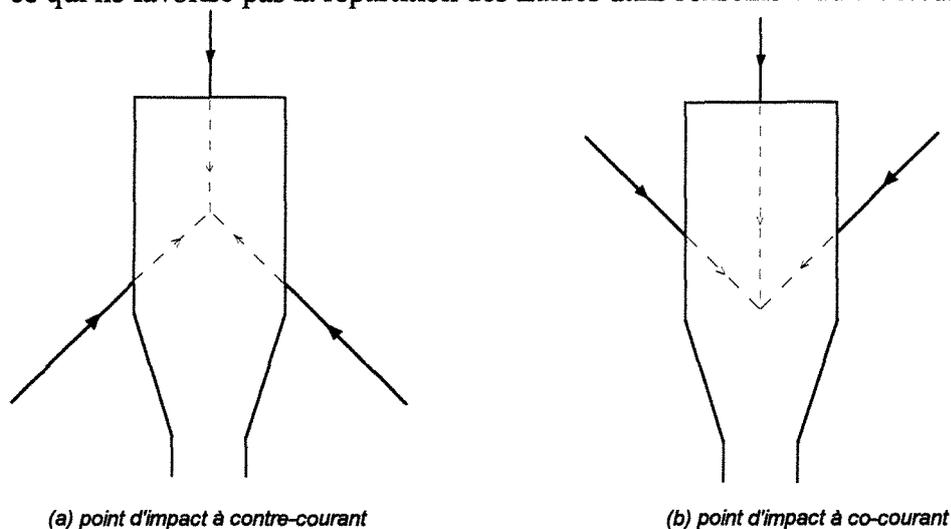


Figure I.43 Points théoriques d'impact des jets selon leur orientation

Pour valider cette approche par analogie de Reynolds et aussi dans le but d'évaluer l'influence de la présence de particules, ces mesures ont été reprises en phase gazeuse. Nous avons ainsi pu remarquer l'existence d'un court-circuit dans la configuration à jets vers le haut. L'étude d'une deuxième configuration de chambre de mélange (Mixor2), susceptible de donner lieu à une extrapolation à l'échelle industrielle car elle ne comporte qu'une alimentation en solides, a alors été réalisée uniquement en phase gazeuse. Ce réacteur comporte une seule arrivée de solides centrale et deux buses périphériques orientées vers le haut. Les jets issus de ces buses sont turbulents et nous avons pu constater que le comportement hydrodynamique de cette chambre est proche de celui d'un réacteur parfaitement agité. De plus nous n'avons pas constaté d'influence notable de l'écoulement de solides.

Les tendances générales que l'on peut déduire de ces mesures de DTS sont que des zones piston existent et sont probablement dues au fait que les fluides ne se mélangent pas instantanément. Dans des réacteurs de plus grande taille ces zones ne seraient vraisemblablement pas diagnostiquées car le temps de passage dans ces zones serait très faible devant le temps de passage global dans le réacteur. Toutefois dans le cas des réacteurs de très faible taille elle ne peuvent être négligées. De plus si l'on cherche à mettre en contact les différents flux entrants dans le réacteur et donc à minimiser les courts-circuits il semble préférable d'orienter les jets périphériques vers le haut et donc à éloigner le point d'impact théorique de la sortie du réacteur. Nous avons ainsi pu constater que, si les deux jets

périphériques sont issus des buses et sont donc turbulents, aucun court-circuit n'est diagnostiqué.

Au cours de cette étude nous avons examiné le comportement hydrodynamique de plusieurs réacteurs et pour réaliser ces mesures en phase liquide nous avons mis au point une technique de mesure de DTS basée sur l'utilisation simple de cellules photoélectriques. Les résultats obtenus par cette méthode ont permis de déterminer avec une certaine précision des modèles de DTS pour les réacteurs étudiés dont les temps de passage sont faibles. La contrainte essentielle de cette méthode est la transparence du réacteur aux rayonnements mis en jeu et il peut donc être envisagé d'utiliser ce principe pour d'autres types de mesures comme les mesures de DTS de solides (Tréguer et coll., 1995) ou des mesures de DTS de gaz dans la mesure où les longueurs d'ondes des cellules disponibles seraient compatibles avec celles des gaz utilisés. Le principal avantage des méthodes optiques est leur faible temps de réponse et il paraît intéressant de développer ce type de méthode dans la mesure où actuellement on tend à diminuer les tailles de réacteur et par conséquent à réduire les temps de séjour. De plus ce type de détecteur s'insère dans le réacteur et ne nécessite pas de prélèvement. Les mesures de DTS en phase gazeuse ont été réalisées par une méthode classique utilisant un détecteur FID et nécessitant le prélèvement d'un échantillon de gaz. Des mesures ont été effectuées pour des temps de passage de l'ordre de 0,1 s mais nous avons pu constater que la dispersion du signal d'entrée est importante devant ce temps de passage et qu'il devient alors plus difficile d'obtenir une grande précision sur la détermination des paramètres d'écoulement. Des modèles d'écoulement ont néanmoins pu être établis.

Lors de cette étude nous avons aussi pu mettre en évidence que les critères classiques de diagnostic de mauvais fonctionnement de réacteur sont difficilement extrapolables pour les réacteurs à entrées multiples. En effet nous avons calculé sur les courbes de DTS des temps de séjour moyens, dus à une injection dans une seule des arrivées. Dans un cas ils sont supérieurs au temps de passage global tandis que dans l'autre ils sont inférieurs. Toutefois dans les deux cas la modélisation comporte un court-circuit. D'autres critères de comparaison seraient à trouver, tenant peut-être compte des débits relatifs entre les différentes entrées.

De plus nous avons pu constater qu'avec plusieurs entrées dont deux symétriques plusieurs modèles différents donnent des résultats en sortie identiques. Il peut donc être délicat de donner une interprétation physique à ce type de modélisation notamment au niveau du mélange ou de la ségrégation des différents fluides entrants dans le réacteur. Néanmoins la connaissance du comportement global du réacteur permet d'anticiper d'éventuels problèmes pour la mise en oeuvre d'une réaction chimique. Par exemple, l'existence d'un court-circuit de la phase gazeuse doit être prise en compte si l'on cherche à calculer des taux de conversion de la charge une fois vaporisée.

CHAPITRE II

APPROCHE DU CONTACT GAZ-PARTICULE
PAR DES MESURES DE TRANSFERT DE CHALEUR

INTRODUCTION

Au cours du chapitre précédent nous avons étudié le comportement global de la phase continue dans le réacteur ainsi que l'éventuelle influence de la présence de particules de solides. Or dans le procédé de craquage catalytique ce réacteur est alimenté par du gaz, des particules solides et des gouttelettes de liquide de températures très différentes. En effet la phase initiale de la réaction consiste à mettre en contact le catalyseur chaud sortant de la régénération avec la charge pétrolière liquide à température plus basse. Pour une sélectivité optimale de la réaction et une moindre production de coke, il est communément admis que le transfert de chaleur entre ces deux phases doit alors être homogène et rapide de façon à ce que toutes les gouttelettes reçoivent la même quantité de chaleur et se vaporisent en un temps très court. Il semble aussi que le transfert de chaleur direct entre les particules et les gouttelettes favorise la production de coke. Toutefois si l'on considère le phénomène de caléfaction qui existe entre deux corps de températures différentes, ce contact direct n'a peut-être pas lieu. Le mécanisme de transfert de chaleur le plus favorable à la conversion et à la sélectivité de la réaction de craquage semble donc être un mécanisme en chaîne où le solide cède sa chaleur au gaz qui la cède ensuite aux gouttelettes.

L'étude expérimentale du transfert de chaleur dans un montage mettant en jeu les trois phases semble de mise en oeuvre et d'interprétation très délicates. Nous avons donc choisi dans ce chapitre de n'étudier que le transfert de chaleur lors de la mise en contact de particules et de gaz, en l'absence d'une phase liquide dispersée. Des mesures de températures globales et locales seront donc réalisées dans un nouveau montage expérimental alimenté par des flux de gaz et de solides entrant de températures différentes.

Le problème de la mise en contact de ces deux phases peut alors être abordé sous deux angles différents. D'une part, le transfert de chaleur est examiné d'une manière globale par des bilans entrée-sortie. Ces bilans seront exploités par des modèles simples de façon à essayer d'accéder à une surface efficace de solides participant à l'échange de chaleur. Toutefois ces calculs nécessitent d'estimer les coefficients de transfert entre le gaz et les particules par l'intermédiaire de corrélations. D'autre part, des mesures locales sont réalisées pour tenter d'établir l'existence de zones spécifiques d'échange de chaleur.

I TRANSFERTS DE CHALEUR

Nous nous sommes intéressés à la littérature existant tout d'abord sur la vaporisation de la charge pétrolière mais aussi au transfert de chaleur entre une phase solide dispersée et un gaz ce qui permettra par la suite d'estimer un coefficient de transfert de chaleur entre les particules et le gaz.

I.1 VAPORISATION DE LA CHARGE PETROLIERE

La vaporisation de la charge pétrolière est une étape clé dans la réaction de craquage catalytique. Elle est gouvernée par l'échange de chaleur entre les gouttelettes, le gaz et les particules. Il n'existe pas à notre connaissance de littérature sur ce sujet complexe consistant à examiner le transfert de chaleur pour des gouttelettes se vaporisant en présence de solides de faible taille et s'écoulant dans un milieu triphasique. De plus, on ne connaît pas bien les phénomènes à prendre en compte. L'échange de chaleur peut s'effectuer directement entre les particules et les gouttelettes mais les particules peuvent aussi chauffer le gaz environnant qui à son tour chauffe les gouttelettes, ce dernier mécanisme semblant plus favorable.

Martin (1990) et, plus récemment, Buchanan (1994) se sont intéressés à ce problème de vaporisation. Dans son étude Martin (1990) considère la rencontre entre les gouttes et le catalyseur et combine les différents processus d'échange de chaleur alors envisageables (conduction, rayonnement, caléfaction entre une goutte et une particule) puis en déduit des temps de vaporisation (environ $30 \cdot 10^{-3}$ s pour une goutte de diamètre initial $100 \cdot 10^{-6}$ m). Buchanan (1994) fait l'hypothèse que le transfert de chaleur entre les particules et le gaz est si rapide que la température du catalyseur est alors égale à celle du gaz environnant, le transfert de chaleur avec la gouttelette se faisant essentiellement par convection. Il s'agit alors d'évaluer l'influence de la vaporisation sur le coefficient de transfert de chaleur. Des temps de vaporisation peuvent ensuite être calculés. Selon les modèles considérés il obtient des temps de vaporisation variant de $0,33 \cdot 10^{-3}$ à $14 \cdot 10^{-3}$ s pour une goutte de diamètre $100 \cdot 10^{-6}$ m. Lorsque l'atomisation est de bonne qualité, c'est-à-dire produit des gouttelettes de diamètre inférieur à $100 \cdot 10^{-6}$ m, la limitation principale à la vaporisation semble alors être le macromélange de la charge dans une zone riche en catalyseur.

Dans le cadre de notre étude du Mixor il paraît donc intéressant de vérifier l'existence d'une zone dense en solides dans laquelle seraient injectées les gouttelettes de charge et qu'ainsi une majeure partie du transfert de chaleur entre les phases s'effectue dans une zone restreinte et riche en catalyseur. Toutefois cette étude sera limitée à la première étape du transfert de chaleur, entre le gaz et les particules.

Nous ne considérerons donc pas le phénomène particulier de la vaporisation d'une phase liquide dispersée. Cependant le lecteur intéressé uniquement par la vaporisation de gouttelettes trouvera des études très complètes dans la littérature traitant de la combustion ou de la pyrolyse. Il s'agit en général de modèles prenant en compte à la fois la vaporisation et la combustion d'une goutte ou d'un spray dans un gaz : Baines (1994), Do (1991), Faeth (1983), Law (1982), Sirignano (1983), Sommerfeld (1993).

1.2 ETUDE DES COEFFICIENTS DE TRANSFERT DE CHALEUR GAZ-SOLIDE

De nombreuses études et corrélations existent pour l'estimation du coefficient de transfert de chaleur (h) entre des particules et un gaz. Kunii et Levenspiel (1991) et Genetti (1986) font une revue assez complète de ce type de transfert et donnent les corrélations les plus courantes pour le nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds de particule et du nombre de Prandtl.

Le nombre de Nusselt $\left(Nu = \frac{hd_p}{\lambda_g} \right)$ représente le rapport du transfert de chaleur total et du transfert de chaleur par conduction. Le coefficient de transfert de chaleur h servant à le calculer est selon les cas basé sur la surface d'une sphère (sphère unique) ou sur la surface totale des particules présentes dans le réacteur (lit fixe ou lit fluidisé).

Le nombre de Prandtl $\left(Pr = \frac{C_{p,g}\mu}{\lambda_g} \right)$ représente le rapport de la diffusivité de quantité de mouvement et de la diffusivité thermique. Dans le cas des gaz et pour des températures moyennes, le nombre de Prandtl a environ 0,7 pour valeur.

Le nombre de Reynolds de particule $\left(Re_p = \frac{\rho_g(u_g - u_p)d_p}{\mu_g} \right)$ est fonction de la vitesse relative entre le fluide et une particule. Par manque d'information sur cette vitesse relative réelle, celle-ci est très souvent assimilée à la vitesse terminale de chute d'une particule dans un fluide.

Les corrélations présentées sont les plus couramment utilisées lorsque seul le phénomène de convection est considéré. Dans le cas de nos expériences les températures utilisées seront inférieures à 550 K et l'écoulement des particules est globalement dilué. Nous négligeons alors dans l'étude du transfert thermique la contribution du rayonnement et celle de la conduction entre particules.

1.2.1 Sphère unique

La corrélation de Ranz (1952) permet de calculer le coefficient de transfert de chaleur pour une sphère unique se déplaçant à la vitesse relative ($u_g - u_p$) dans un gaz.

$$Nu = 2 + 0,6 Re_p^{1/2} Pr^{1/3} \quad [II.1]$$

1.2.2 Lit fixe

Dans un lit fixe, les particules sont immobiles ($u_p=0$), la vitesse relative est donc celle du gaz (u_g). Kunii et Levenspiel (1991) donnent pour un nombre de Reynolds de particule

supérieur à 100 la corrélation suivante :

$$\text{Nu} = 2 + 1,8 \text{Re}_p^{1/2} \text{Pr}^{1/3} \quad [\text{II.2}]$$

Pour un nombre de Reynolds de particule inférieur à 100, Levenspiel (1984) donne la corrélation suivante valable en phase gazeuse :

$$\text{Nu} = 0,012 \text{Re}_p^{1,6} \text{Pr}^{1/3} \quad [\text{II.3}]$$

1.2.3 Lit fluidisé

La mesure de coefficients de transfert de chaleur est plus difficile en lit fluidisé à cause de son comportement hydrodynamique. En effet l'existence de bulles rend difficile l'échantillonnage et la mesure de températures représentatives. De plus l'exploitation des données nécessite un modèle. Si l'ensemble des auteurs est d'accord sur le caractère parfaitement agité des particules, il existe des divergences sur le comportement du gaz qui est toutefois souvent assimilé à celui d'un réacteur piston.

Kunii et Levenspiel (1991) ont établi que pour des nombres de Reynolds de particule supérieurs à 100, le nombre de Nusselt est proche de celui de la sphère unique. En effet ces nombres de Reynolds sont atteints pour des particules de grande taille et dans ce cas l'hypothèse de l'écoulement piston du gaz est proche de la réalité. Le coefficient de transfert de chaleur en lit fluidisé est alors comparable à celui d'une sphère isolée.

Pour des nombres de Reynolds de particule inférieurs à 100, l'hypothèse de l'écoulement piston prévoit un meilleur contact entre le gaz et le solide que celui qui existe réellement. En effet il s'agit, dans ces conditions, de particules de faible taille. Le gaz a alors tendance à s'écouler sous forme de bulles et les particules ont tendance à s'agglomérer. L'ensemble du gaz n'est donc pas en contact avec la totalité des particules. Le coefficient de transfert de chaleur peut alors devenir très inférieur à celui d'une particule isolée. Kunii et Levenspiel (1991) donnent la corrélation de Kothari (1967) :

$$\text{Nu} = 0,03 \text{Re}_p^{1,3} \quad [\text{II.4}]$$

Toutefois d'après Genetti (1986), ce coefficient de transfert de chaleur apparent peut être influencé par la taille des bulles de gaz et il convient d'être prudent pour l'extrapolation à l'échelle industrielle des lits fluidisés.

Gunn (1978) a étendu le domaine de validité des corrélations pour tenir compte du taux de vide ε dans les lits fixes et les lits fluidisés. Cette corrélation est valable pour un Reynolds de particule compris entre 50 et 10^5 et pour $0,35 < \varepsilon < 1$.

$$\text{Nu} = (7 - 10\varepsilon + 5\varepsilon^2)(1 + 0,7 \text{Re}_p^{0,2} \text{Pr}^{1/3}) + (1,33 - 2,4\varepsilon + 1,2\varepsilon^2) \text{Re}_p^{0,7} \text{Pr}^{1/3} \quad [\text{II.5}]$$

Cette corrélation permet alors d'évaluer un coefficient de transfert de chaleur lorsque la porosité du réacteur augmente et que l'on s'éloigne de façon notable de la porosité des lits fixes ou fluidisés. Dans le domaine des grands nombres de Reynolds cette corrélation permet en réalité de déterminer un coefficient de transfert de chaleur qui serait compris entre celui d'un lit fixe ($\varepsilon=0,35$) et celui d'une sphère unique ($\varepsilon=1$). Elle ne s'applique pas dans le cas des nombres de Reynolds de particules faibles (de l'ordre de 1).

I.2.4 Conclusion

Sur la figure II.1 l'ensemble des corrélations présentées précédemment a été regroupé (excepté [II.5]).

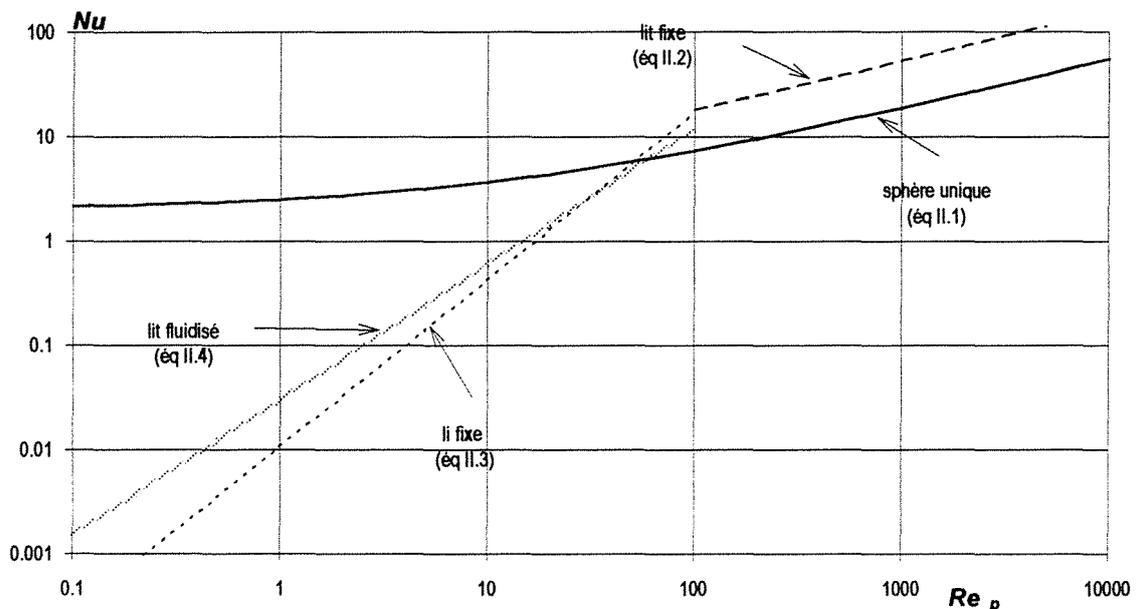


Figure II.1 *Corrélations donnant le nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds de particules ($Pr=0,7$)*

Nous pouvons constater que lorsque le nombre de Reynolds de particules est inférieur à 10 il existe une grande indétermination sur la valeur du coefficient de transfert de chaleur. De plus la détermination du nombre de Reynolds de particule nécessite la connaissance de la vitesse de glissement du solide par rapport au gaz qui n'est pas toujours aisée à mesurer. Lors de l'interprétation des expériences nous serons alors amenés à effectuer des hypothèses ou du moins à considérer les cas limites de la sphère unique ou du lit fluidisé.

I.3 DYNAMIQUE DU TRANSFERT DE CHALEUR

I.3.1 Théorie

Les corrélations précédentes permettent d'évaluer le coefficient de transfert de chaleur par l'intermédiaire de corrélations du nombre de Nusselt. Toutefois d'autres nombres adimensionnels rendent compte de la vitesse de chauffage de la particule ainsi que de l'importance relative des résistances internes et externes au transfert de chaleur.

Le nombre de Fourier (Fo) compare le temps t passé à l'échange dans le milieu gazeux au temps de pénétration thermique (Holman, 1963), L étant la dimension caractéristique de l'objet calculée par le rapport du volume sur la surface.

$$Fo = \frac{\lambda_s}{\rho_s C_{p,s}} \frac{t}{L^2} \quad [\text{II.6}]$$

Le nombre de Biot (Bi) compare la résistance interne du solide à la résistance du film de gaz en surface de la particule.

$$Bi = \frac{hL}{\lambda_s} \quad [\text{II.7}]$$

Selon Levenspiel (1984), quand le nombre de Biot est inférieur à 0,1 la résistance au transfert de chaleur est due au film de gaz à la surface de la particule et la température dans le grain est uniforme. Lorsque ce nombre est supérieur à 40, la conduction de la chaleur dans le grain devient la limite au transfert. Il existe alors un fort gradient thermique dans la particule, la température dans le gaz pouvant être considérée comme constante.

Le calcul de ces nombres nous permettra un certain nombre d'hypothèses dans la suite de l'étude.

I.3.2 Application au cas azote/catalyseur

Pour situer le cadre de l'étude et déterminer les limitations de transfert auxquelles nous pouvons être confrontés nous allons évaluer les nombres de Biot et de Fourier en posant des hypothèses d'écoulement simples.

Pour évaluer ces nombres nous avons tout d'abord besoin des propriétés du fluide et du solide. Elles sont données en annexe II.1.

Le calcul du nombre de Reynolds de particule nécessite la connaissance de la vitesse relative entre le gaz et le solide. Dans une première approche nous assimilons cette vitesse relative à la vitesse terminale de chute libre de la particule. Les corrélations permettant de la calculer sont présentées en annexe II.2.

Pour ce calcul nous considérons une particule de catalyseur de $80 \cdot 10^{-6}$ m dans de l'azote à 300 K. La vitesse terminale de chute est alors de $0,271 \text{ m s}^{-1}$, le nombre de Reynolds de particule vaut 1,37 (régime de Van Allen) et le nombre de Prandtl 0,72.

En prenant la corrélation de Ranz [II.1] pour la sphère unique nous obtenons un nombre de Nusselt de 2,62 soit un coefficient de transfert de chaleur de $847 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$. Les valeurs des nombres de Biot et de Fourier sont alors estimés :

$$\text{Bi} = 6,7 \cdot 10^{-2} \quad \text{et} \quad \text{Fo} = 693 \text{ t.}$$

Nous pouvons donc faire l'hypothèse d'une limitation externe du transfert de chaleur, les particules de catalyseur ont une température uniforme.

Toutefois il faut remarquer que le nombre de Reynolds de particules de 1,37 nous place d'après la figure II.1 dans un domaine d'indétermination pour le nombre de Nusselt. En effet en prenant la corrélation de Kothari [II.4] le nombre de Nusselt vaut $4,5 \cdot 10^{-2}$ soit un coefficient de transfert de chaleur de $14,5 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$. Le nombre de Biot est alors égal à $1,16 \cdot 10^{-3}$, ce qui ne change alors pas l'hypothèse de la limitation du transfert de chaleur par le transfert externe. Le nombre de Fourier sera exploité ultérieurement lors de l'analyse des mesures de températures expérimentales.

Une autre valeur caractéristique est intéressante à calculer lorsque l'on examine le transfert de chaleur entre une phase solide dispersée et une phase gazeuse : le temps caractéristique d'échange de chaleur avec le milieu externe τ_c .

$$\tau_c = \frac{\rho_s C_{p,s} L}{h} \quad \text{[II.8]}$$

Dans le cas d'une sphère unique ce temps vaut alors 0,021 s, ce qui serait compatible avec un temps de séjour moyen de la phase gazeuse dans le Mixor et qui est évalué à quelques dizaines de millisecondes (chapitre I). Par contre en prenant la valeur du coefficient de transfert de chaleur pour un lit fluidisé ce temps caractéristique vaut 1,24 s, ce qui devient grand devant le temps de séjour moyen du gaz dans le Mixor.

1.4 CONCLUSIONS

Nous pouvons donc constater que selon les hypothèses d'écoulement du solide qui sont réalisées l'estimation du coefficient de transfert de chaleur est très variable, ce qui implique aussi une imprécision importante sur les valeurs calculées à partir de ce coefficient (nombre de Biot, de Fourier). Toutefois les critères permettant de déterminer le régime d'écoulement ne sont pas bien définis et il est difficile de fixer une valeur de la porosité dans l'écoulement à partir de laquelle chaque particule se comporte comme une sphère unique. En effet dans son étude théorique de la vaporisation de la charge dans les risers, Buchanan (1994) utilise la

corrélation de Ranz (1952) pour estimer le coefficient de transfert de chaleur et considère donc chaque particule comme une sphère unique. Par contre Elghobashi (1991) considère que dès que la fraction de solides est supérieure à 10^{-3} l'écoulement n'est plus dilué et qu'il existe non seulement des interactions entre le gaz et le solide mais aussi entre les particules. Or étant donné les débits élevés de solides avec lesquels nous opérons, la fraction volumique de solides est toujours supérieure à 10^{-3} . Par exemple, pour un débit de solides de $1,39 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$, il faudrait pour se situer à cette limite un débit de gaz de $1,16 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ($41 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$), ce qui n'est pas le cas.

De plus le réacteur est alimenté séparément en gaz et en solides. Il existe alors probablement différentes zones dans le réacteur de porosités variables et donc de comportement variable. Dans la suite de nos explorations nous comparerons donc de façon systématique les résultats obtenus en faisant l'une ou l'autre des hypothèses (sphère unique et lit fluidisé).

II MONTAGE EXPERIMENTAL

La géométrie de ce réacteur est inspirée de celle du Mixor2 (chapitre I), c'est-à-dire qu'il comporte une alimentation centrale de solides et deux alimentations périphériques de gaz par l'intermédiaire de buses d'injection. Pour des contraintes de réalisation technique, ses dimensions sont plus importantes que précédemment. Le diamètre intérieur du réacteur est de 0,1 m. De plus, ceci permet de disposer d'un volume plus grand et donc d'essayer d'y mettre en évidence l'existence de plusieurs zones dans le réacteur dont les rôles vis à vis de l'échange thermique seraient différents. En effet la configuration du réacteur dans lequel deux jets de gaz sont en impact et où arrive un troisième jet de solides tend à faire penser qu'il existe des phénomènes particuliers au niveau du lieu d'impact de ces trois jets. Il pourrait donc exister une zone de faibles dimensions et correspondant à la zone géométrique de l'impact des trois jets dans laquelle se ferait une grande partie de l'échange thermique (figure II.2). La taille du réacteur ne devrait alors pas avoir d'influence sur la détermination de cette zone. La figure II.2 a été tracée en ne tenant compte que de l'angle du jet donné par le constructeur en sortie de buse. Or lorsque les deux jets de gaz se rencontrent les lignes de courant du gaz s'infléchissent et le gaz s'évacue à la périphérie. Sans détermination précise des lignes de courant il est alors difficile de prévoir la géométrie exacte du lieu d'impact des trois jets.

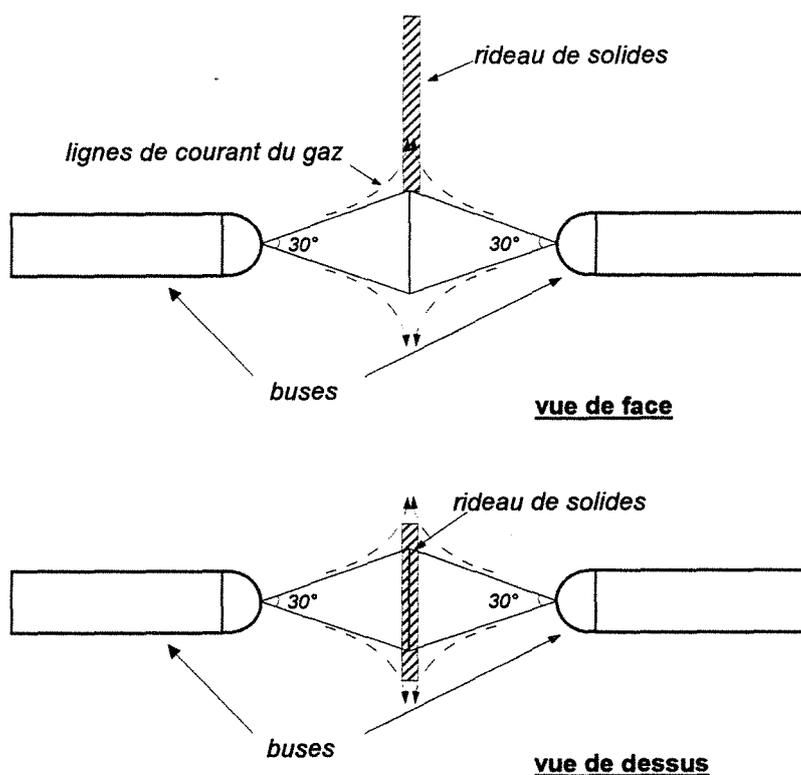


Figure II.2 Géométrie théorique de l'impact des trois jets

II.1 DISPOSITIF

Le montage expérimental (figure II.3) est conçu pour pouvoir être alimenté par du gaz ou des solides atteignant des températures de l'ordre de 473 K (200 °C). Sa conception a aussi été faite pour permettre l'observation de l'impact entre les jets. Il est donc réalisé en verre Pyrex et acier Inox. Le réacteur peut être alimenté soit en solides chauds et gaz froid soit en solides froids et gaz chaud. Le détail de la trémie d'alimentation en solides est donné sur la figure II.4. Le gaz utilisé est de l'azote en bouteille et les débits sont mesurés par des débitmètres de type Brooks de type R6-15A pour l'alimentation des buses et R2-15C pour l'alimentation de solides.

Le réacteur est constitué de deux modules de type Sovirel en Pyrex d'une épaisseur variable et comprise entre $10 \cdot 10^{-3}$ et $17,5 \cdot 10^{-3}$ m. Une bride intermédiaire en Inox d'épaisseur variable (de 20 à $35 \cdot 10^{-3}$ m) est placée entre ces deux modules. Elle sert de support aux buses d'alimentation en gaz ainsi qu'à des rotules (annexe II.3) permettant d'orienter et de coulisser les thermocouples dans le réacteur tout en conservant une bonne étanchéité.

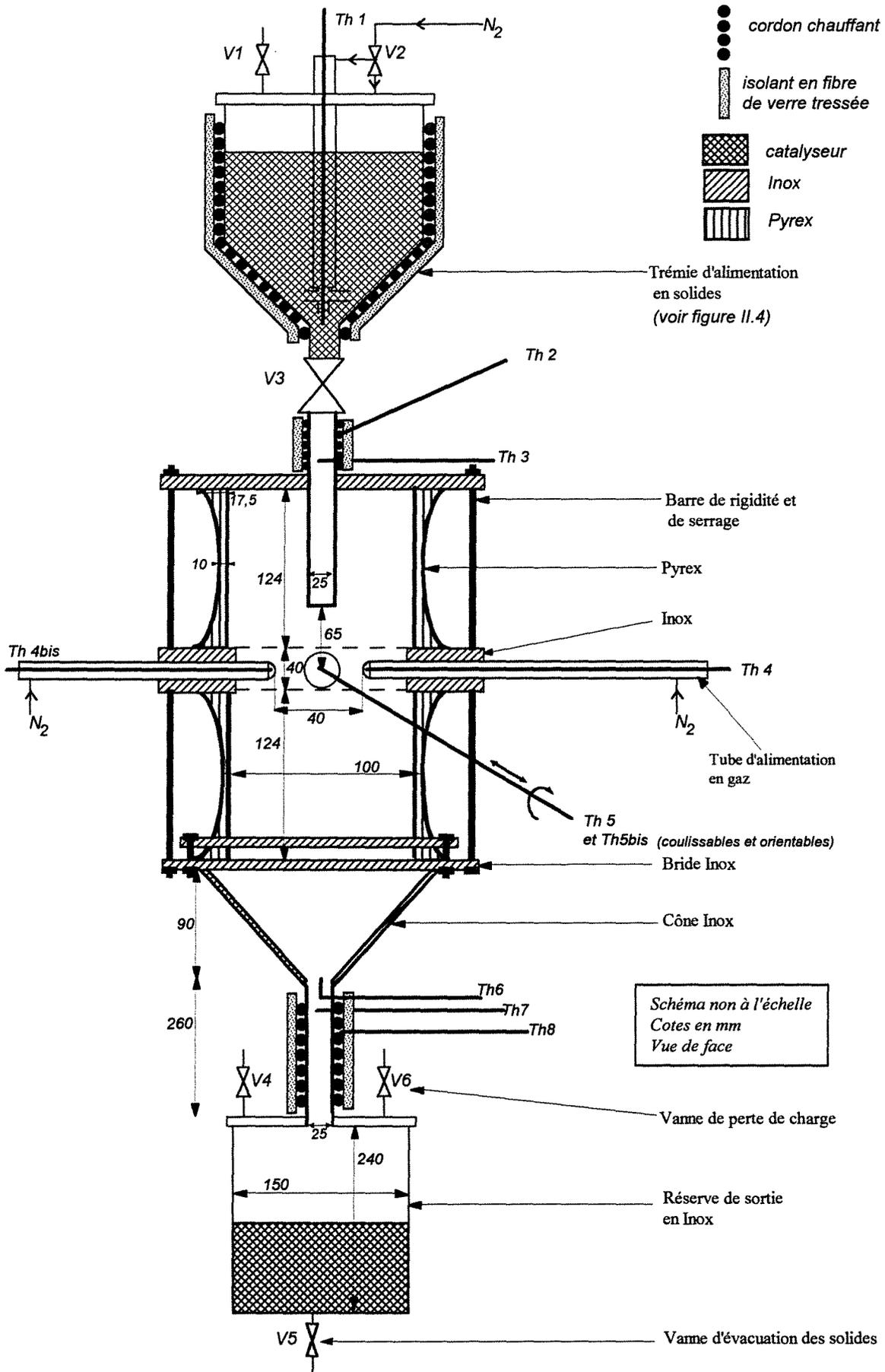


Figure II.3 Montage expérimental pour l'étude du transfert de chaleur

La trémie permet d'alimenter le réacteur en solides sous la forme d'un rideau dense en solides dont les dimensions sont de $2 \cdot 10^{-3} \times 22 \cdot 10^{-3}$ m. Ce rideau est placé perpendiculairement à l'axe des buses. Le volume de la trémie est de $3,14 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$.

La réserve du bas permet de recueillir les solides en sortie de réacteur. Elle a un volume de $4,24 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$.

Le réacteur a un volume, calculé géométriquement sur le volume de la partie cylindrique et sur le cône, de $2,57 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. Ce volume ne prend pas en compte les arrivées de solides et de gaz qui ne représentent en réalité qu'un volume $1,91 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ soit une fraction du volume total de 0,7%. La surface totale du réacteur, calculée géométriquement, est de $0,129 \text{ m}^2$. Dans cette surface il est possible de distinguer la surface du Pyrex (modules Sovirel) qui vaut $7,79 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ et celle de l'Inox (bride, cône et sommet du réacteur) qui vaut $3,81 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ à laquelle il faut rajouter les surfaces des arrivées de gaz et de solides qui ne sont plus dans ce cas négligeables et qui valent $1,35 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$.

A partir de ces données il est possible de calculer le diamètre hydraulique volumique D_H du réacteur défini par :

$$D_H = \frac{4 V_{\text{réacteur}}}{S_{\text{réacteur}}} \approx 0,08 \text{ m} \quad [\text{II.9}]$$

II.2 CHAUFFAGE DES SOLIDES

Le catalyseur est stocké dans une trémie en Inox. Les dimensions sont données sur la figure II.4. Le chauffage est réalisé par un cordon chauffant de 30 m, de puissance 635 W, protégé par une tresse de blindage métallique et pouvant monter jusqu'à une température de 523 K (250°C). Ce cordon est enroulé régulièrement autour de la trémie et isolé du milieu ambiant par un ruban de fibre de verre tressé. La régulation de la température est faite par un régulateur PID de type Eurotherm, la température de consigne étant prise au centre de la trémie vers le bas de celle-ci (Th1).

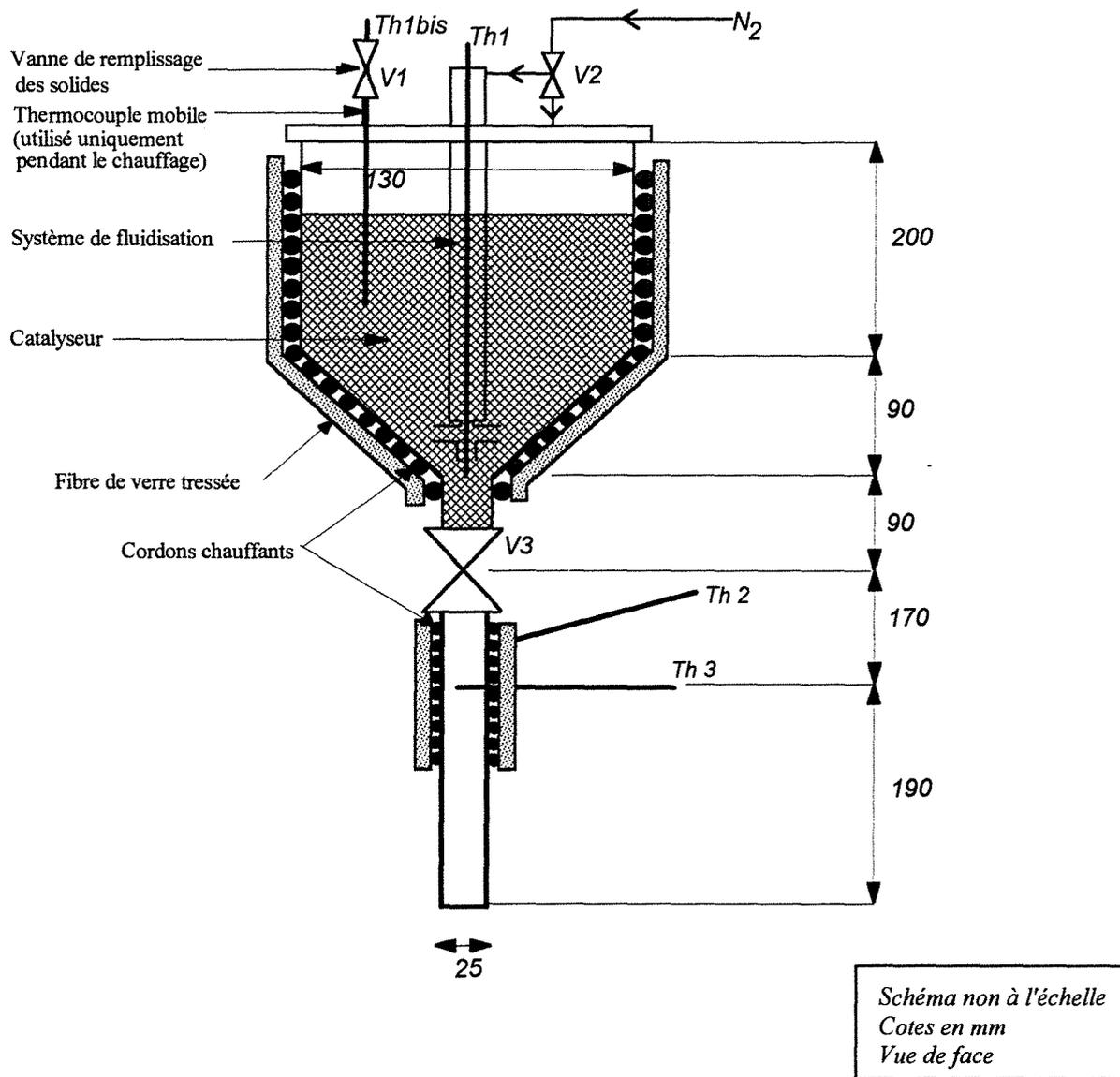


Figure II.4 Détail de la trémie d'alimentation en solides

Pour obtenir plus rapidement une température homogène et de façon à éviter les points chauds, les solides sont fluidisés pendant leur chauffage par une alimentation de gaz en forme de croix en fond de la trémie. Toutefois la fluidisation en continu par l'azote froid issu des bouteilles ralentit le chauffage des solides. Nous procédons alors de manière discontinue en fermant les vannes V1 et V3 de la trémie puis en alimentant celle-ci en gaz par V2 de façon à augmenter la pression. Ensuite la vanne servant au remplissage de la trémie est ouverte brusquement (V1). Ceci constitue une agitation efficace du solide. L'opération est répétée plusieurs fois jusqu'à obtention d'une température homogène. L'homogénéité des températures est vérifiée par les thermocouples Th1 et Th1bis qui doivent donner des indications identiques. De plus le thermocouple Th1bis étant mobile il sert à confirmer que la température obtenue est similaire sur l'ensemble de la hauteur de la trémie.

Quelques points particuliers sont à noter pour la réalisation des expériences. Pour éviter que les solides ne sortent de la trémie lors de la décompression brutale, une fine toile métallique est installée sur la vanne V1. De plus il faut noter qu'à atmosphère ambiante le catalyseur adsorbe l'humidité de l'air. Lors du démarrage du chauffage l'eau se désorbe et tend à se condenser sur les zones froides de la trémie, en particulier dans les vannes qui ne sont ni chauffées, ni calorifugées. Il faut donc veiller à ce que la vapeur d'eau puisse s'échapper en ne fermant pas la vanne V1 dès le début du chauffage.

II.3 REGULATION DU DEBIT DE SOLIDES

La régulation du débit de solides est réalisée par une surpression dans le ciel de la trémie qui est créée en alimentant la trémie en gaz par la vanne trois voies V2 non plus connectée sur le système de fluidisation mais sur le ciel de la trémie. Toutefois contrairement au système présenté pour les mesures de DTS en présence de solides (chapitre I), le gaz ne s'échappe pas de cette réserve de solides (vanne V1 fermée au cours de l'écoulement de solides). La mise en régime stable n'est alors pas aussi rapide que lorsque le gaz peut s'échapper en partie de la trémie car la surpression n'est pas contrôlée. Toutefois après environ 1 minute l'écoulement semble régulier et nous n'avons pas constaté de grandes variations de débits au cours du temps, le débit de gaz alimentant la trémie étant fixé.

L'abandon de la vanne d'échappement de gaz sur la trémie d'alimentation de solides est dû au problème de la vapeur d'eau évoqué au paragraphe précédent. En effet pour créer une surpression la vanne doit être de faible taille et en position quasi fermée. La vapeur d'eau vient alors se condenser dans cette conduite de faible diamètre. Puis, lors de la fluidisation, des particules sont retenues par les gouttes d'eau et forment des bouchons qui rendent toute régulation impossible.

II.4 CHAUFFAGE DU GAZ

Le chauffage du gaz est réalisé sur le même principe que le chauffage des solides. Un cordon chauffant de 6 m, de puissance 750 W, protégé par une tresse de blindage métallique et pouvant monter jusqu'à une température de 723 K (450°C) est enroulé régulièrement autour d'un tube Inox de $2 \cdot 10^{-2}$ m de diamètre et isolé du milieu ambiant par un ruban de fibre de verre tressé. La régulation est assurée par un régulateur de type Eurotherm, la température de consigne étant mesurée dans la buse (Th4), juste avant l'entrée du gaz dans le réacteur (figure II.5). Ainsi le thermocouple est placé dans le tube d'alimentation de la buse jusqu'à ce qu'il touche la partie métallique du fond de la buse puis est reculé d'environ $2 \cdot 10^{-3}$ m pour ne

mesurer que la température du gaz et ne pas être perturbé par la température du matériau. Le système est symétrique et chaque buse est alimentée séparément. Les systèmes de chauffage et de régulation de température sont aussi indépendants.

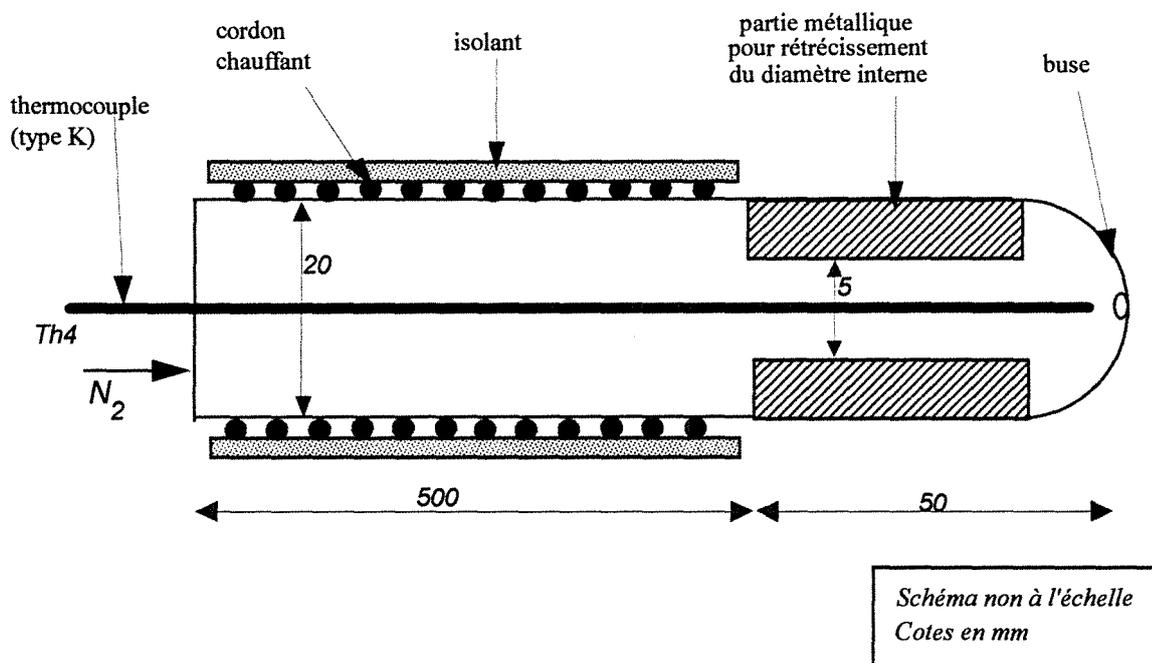


Figure II.5 Mesure de la température pour la régulation du chauffage du gaz

Le chauffage du gaz ne peut être effectué sur toute la longueur du tube compte tenu des contraintes géométriques du montage. En effet le cordon chauffant ne peut pénétrer à l'intérieur du réacteur. Nous avons donc réduit le diamètre interne du tube d'alimentation de la buse de façon à réduire les pertes thermiques dans la zone non chauffée.

II.5 MESURE DES TEMPERATURES

Les mesures de températures sont en général réalisées à l'aide de thermocouples mais nous verrons plus loin que ces mesures deviennent délicates lorsqu'il s'agit de différencier les températures de solides des températures de gaz. Néanmoins les thermocouples sont faciles à mettre en oeuvre, plusieurs températures peuvent être mesurées simultanément par différents thermocouples et il est très aisé de les déplacer dans le réacteur.

Il paraît toutefois intéressant de signaler l'existence d'autres moyens de mesure de températures pour les particules. Turton et al (1989) utilisent des particules dont le caractère magnétique varie avec la température. Wagenaar et al (1995) ont développé une méthode optique non intrusive basée sur la fluorescence d'un mélange de pigments de phosphore. Cette

méthode a l'avantage d'être rapide (vitesse de réponse thermique des phosphores supérieure à $10\ 000\ \text{K s}^{-1}$ et vitesse de réponse du système optique d'environ $10^{-3}\ \text{s}$) et de pouvoir mesurer la température de particules en mouvement. Toutefois ce système n'a été testé que pour des particules de diamètres supérieurs à $200\ 10^{-6}\ \text{m}$. Lédé et coll. (1993) utilisent une méthode de traçage chimique qui à partir du taux de conversion de particules d'hydrogénocarbonate de sodium permet de déterminer les paramètres de transfert de chaleur. Cette méthode nécessite néanmoins d'utiliser des températures suffisamment hautes pour que les particules puissent réagir et se décomposer ($\approx 780\ \text{K}$).

Lors des expériences nous allons chercher à mesurer des températures locales et des températures d'entrée et de sortie. Sauf pour l'estimation de la température des parois, l'ensemble des mesures de températures sera donc réalisé par des thermocouples de type K (pouvant mesurer des températures jusqu'à $1600\ \text{K}$), de $2\ 10^{-3}\ \text{m}$ de diamètre. Ces thermocouples sont reliés à la fois à des indicateurs de températures qui permettent une lecture instantanée en $^{\circ}\text{C}$ et à un enregistreur de type Servofram SRM à six voies.

II.5.1 Température du solide

Lorsque le réacteur est alimenté en solides chauds, la température du solide est mesurée sous la vanne de fermeture V3 en bas de la trémie (Th3). Le solide s'y écoule en lit dense, la température donnée par le thermocouple est donc supposée être celle du catalyseur.

Le tube d'alimentation du solide reliant la trémie au réacteur et permettant d'introduire les solides sous la forme d'un rideau à quelques centimètres des buses constitue une source de perte de chaleur pour le catalyseur. La partie externe de ce tube, située entre la base du cône et le sommet du réacteur, est alors aussi chauffée et régulée en température à l'aide d'un cordon chauffant (identique à celui utilisé pour le chauffage du gaz) et isolée par un ruban de fibre de verre tressé. La température de consigne est prise égale à $438\ \text{K}$ (165°C) et est mesurée par un thermocouple introduit entre le cordon chauffant et la paroi (Th2). Cette température correspond à celle que l'on pouvait mesurer à la fin d'une expérience avec une isolation thermique simple sans chauffage du tube mais elle est inférieure à la température du solide car elle est mesurée à l'extérieur, au niveau de l'isolant. Ce système permet d'éviter les pertes thermiques aux parois lors de l'écoulement d'un solide chaud. Ainsi une température stable du solide, mesurée par Th3, est atteinte en environ 1 minute pour un temps d'expérience total de 4 à 10 minutes.

La mesure de température en bas du tube d'écoulement juste avant l'entrée des solides

dans le réacteur, peut se faire en introduisant un thermocouple par la fente du rideau. Le lit de solides y est encore dense, la mesure de la température du solide y est donc fiable. Toutefois cette mesure ne peut être réalisée que séparément car le thermocouple perturbe le rideau et donc les mesures qui pourraient être réalisées dans différentes zones ne seraient pas le reflet de l'impact d'un rideau de solides avec deux jets de gaz.

La mesure de la température des solides, à l'intérieur du réacteur ou en sortie, nécessite de les concentrer autour du thermocouple de façon à obtenir une information plus fiable. Ceci peut être réalisé en orientant le thermocouple vers le haut (ils se tordent assez facilement) et y ajoutant un petit cône en Téflon (figure II.6). Ce cône permet d'accumuler les solides qui peuvent ensuite s'évacuer par le fond percé de trous.

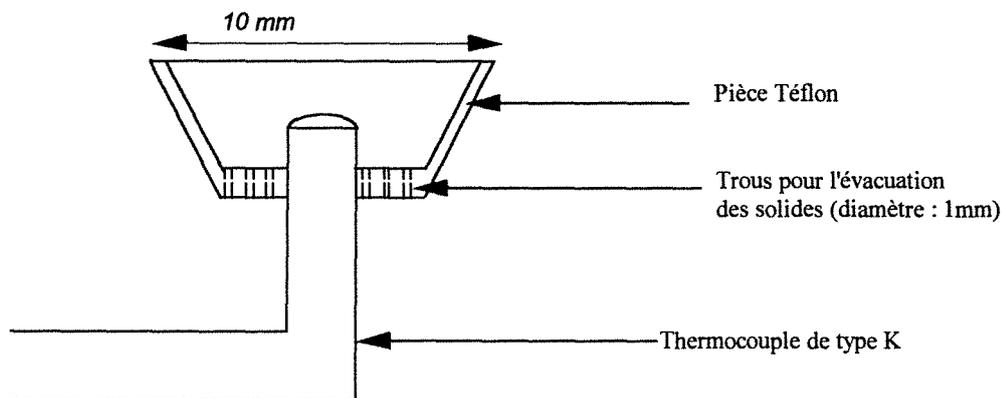


Figure II.6 Système de mesure de température de solide

II.5.2 Température du gaz

Les mesures de température de gaz peuvent être perturbées par la présence des solides. Il s'agit donc d'éviter dans ces mesures que les particules viennent impacter sur les thermocouples. La figure II.7 présente les différents systèmes qui seront utilisés au cours des expériences et particulièrement dans le cas où le réacteur est alimenté en solides chauds.

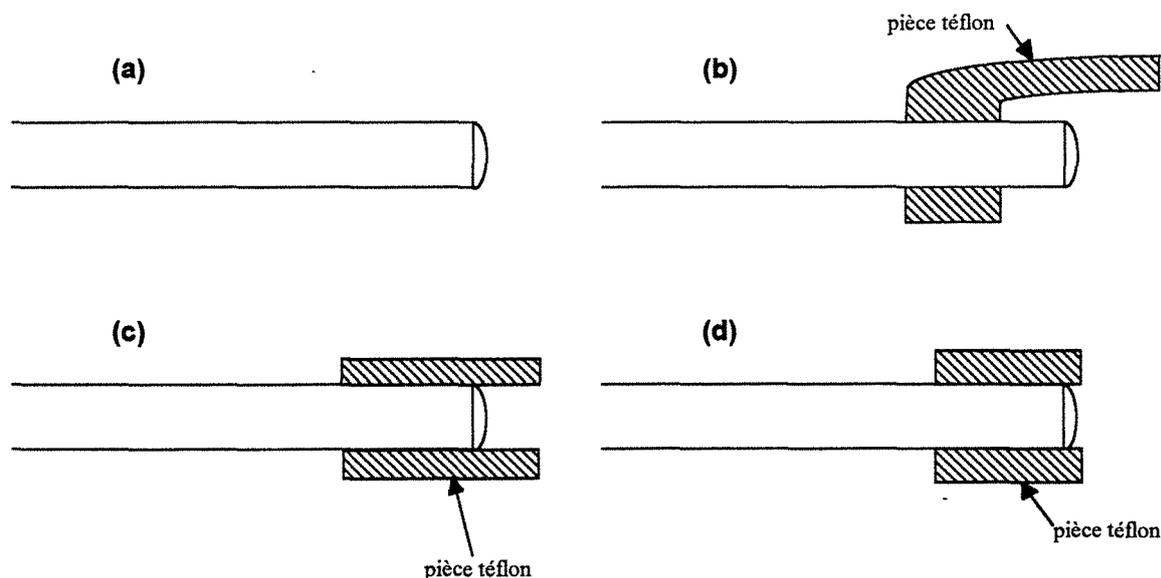


Figure II.7 Systèmes de mesure de température de gaz

Les pièces de Téflon sont placées à l'extrémité du thermocouple de façon à protéger la soudure mais il est nécessaire de laisser un espace suffisant pour que le gaz puisse circuler.

II.5.3 Températures locales

De façon à mesurer les températures en différents points à l'intérieur du réacteur un dispositif original de rotules a été développé (annexe II.3). Toutefois la géométrie de ces rotules (angle de rotule = $\pm 30^\circ$ en vertical et en horizontal) ne permet de décrire qu'un cercle dans le plan vertical des buses. Certains points, notamment au niveau de l'orifice des buses, ne sont donc pas accessibles directement. En effet à ce niveau on ne peut pas atteindre des hauteurs supérieures à $6 \cdot 10^{-3}$ m. Par contre au centre du réacteur il est possible d'atteindre une hauteur de $30 \cdot 10^{-3}$ m. Pour mesurer la température dans une autre partie du réacteur il faut démonter la rotule pour fixer un thermocouple déformé et ainsi atteindre approximativement le point désiré.

II.5.4 Température des parois

Pour évaluer la variation de la température des parois nous avons utilisé des bandes thermiques autocollantes à cristaux liquides réversibles. Elles permettent de déterminer la température par tranche de 5K. Elles sont fixées sur la paroi en Pyrex du réacteur par du papier adhésif de manière à être lisibles de l'extérieur, ce qui permet de suivre l'évolution au cours de l'expérience. Cette technique étant visuelle elle ne peut être utilisée pour la mesure de la température de paroi du cône Inox.

II.5 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Les expériences ont été réalisées en chauffant l'une ou l'autre des phases. Dans chaque cas le protocole expérimental diffère, notamment pour la préparation de l'expérience. Ces protocoles seront donc détaillés séparément dans les paragraphes correspondants (§ III.1 et § IV.1)

III GAZ CHAUD - SOLIDE FROID

Dans cette partie de l'étude la source de chaleur est le gaz entrant par les buses, ce qui permet d'étudier le transfert de chaleur en présence de gaz seul et donc d'évaluer l'effet des parois. Il est ensuite possible d'étudier le transfert de chaleur entre ce gaz chaud et le catalyseur froid.

III.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

- *remplissage de la trémie* en catalyseur par la vanne V1, la vanne V3 étant en position fermée.
- *chauffage du gaz* : les tubes d'alimentation en gaz sur lesquels sont montées des buses d'injection sont alimentés séparément en azote. Chaque tube est chauffé indépendamment et dispose de son propre système de régulation. Les températures de consigne sont identiques et mesurées quelques millimètres avant l'entrée du gaz dans le réacteur. Le temps de chauffage et de mise à l'équilibre thermique du système (parois du réacteur) est d'environ 30 à 45 minutes.
- *mesures de températures* locales et globales en écoulement de gaz chaud uniquement.
- *alimentation du réacteur en solides froids* : le ciel de la trémie est alimenté en gaz par la vanne V2, la vanne V1 étant fermée. La vanne V3 est ensuite ouverte. Le débit de solides peut être ajusté en changeant le réglage de la vanne de perte de charge V6 qui sert d'évacuation des gaz, la vanne V4 restant fermée. Les régulations thermiques au niveau de la réserve et des tubes d'écoulement de solides ne sont pas utilisées dans ce cas.
- *mesure des températures* : pendant l'écoulement des solides nous mesurons les températures d'entrée du gaz (Th5 ou Th5 bis placé à l'orifice des buses), la température de sortie du gaz (Th7) ainsi que des températures locales dans la zone d'interaction des deux jets gazeux (Th5 et Th5bis). La localisation de ces mesures est limitée par l'angle de rotation des rotules. La température d'entrée du solide est aussi mesurée (Th3).

La durée d'une expérience varie selon les débits de solides de 5 à 10 minutes.

III.2 MESURES DE TEMPERATURES EN ECOULEMENT DE GAZ SEUL

De façon à caractériser certaines particularités de ce réacteur comme le transfert de chaleur aux parois des mesures de températures globales ont été réalisées. Ces mesures sont complétées par des mesures locales de manière à appréhender les variations internes de température.

III.2.1 Transfert de chaleur aux parois

Pour évaluer le coefficient de transfert de chaleur entre le gaz et les parois, le réacteur est alimenté en gaz chaud par les buses et la température de gaz est mesurée en entrée (orifice des buses par Th5) et en sortie du réacteur (Th7). La température de paroi est estimée (à 5 K près) à l'aide des bandes à cristaux liquides, cette technique ne permettant que la mesure sur la partie en Pyrex du réacteur. Des mesures supplémentaires ont été réalisées en alimentant le réacteur en gaz chaud et en gaz froid (température ambiante, mesurée par Th3) par l'alimentation de solides. Les résultats de l'ensemble de ces mesures sont en annexe II.4.

Pour exploiter ces données il est nécessaire d'utiliser un modèle. Nous avons choisi, à la suite des études de DTS d'utiliser le modèle du réacteur parfaitement agité. Ce réacteur n'est pas de mêmes dimensions que les réacteurs étudiés au chapitre I mais nous pouvons supposer que les jets issus des buses contribuent encore fortement à la bonne agitation du milieu. De plus nous verrons au §III.2.3 que la température est homogène dans la majeure partie du réacteur. La figure II.8 présente ce modèle ainsi que la nomenclature des inconnues utilisées dans l'écriture des bilans.

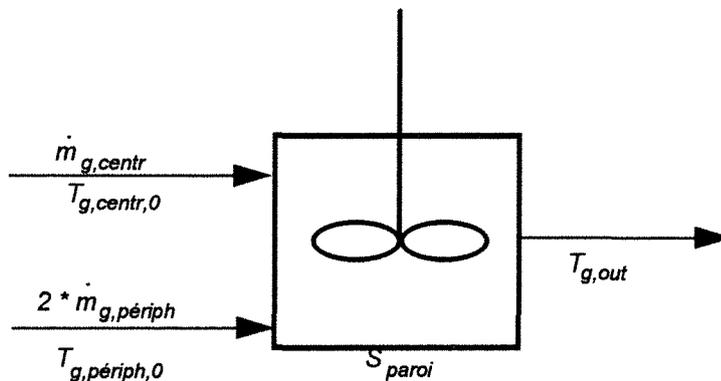


Figure II.8 Modèle pour le transfert de chaleur aux parois

Le bilan de chaleur s'écrit alors en régime permanent :

$$\begin{aligned}
 & [2 \dot{m}_{g,périph} C_{p,g} T_{g,périph,0} + \dot{m}_{g,centr} C_{p,g} T_{g,centr,0}] \\
 & = [h_{paroi} S_{paroi} (T_{g,out} - T_{paroi}) + (2 \dot{m}_{g,périph} + \dot{m}_{g,centr}) C_{p,g} T_{g,out}] \quad [II.10]
 \end{aligned}$$

Dans ce bilan toutes les données sont mesurables, ce qui permet d'accéder par calcul à une valeur du coefficient de transfert de chaleur entre le gaz et la paroi, en faisant toutefois l'hypothèse que les parties Pyrex et Inox du réacteur sont à la même température. Nous obtenons des valeurs de h_{paroi} comprises entre 2 et 23,8 $\text{W m}^{-2}\text{K}^{-1}$ (annexe II.4).

Pour tenter d'établir une relation entre les différentes valeurs de h_{paroi} et les débits de gaz, nous calculons les nombres de Nusselt ($Nu_{\text{réacteur}}$) et de Reynolds sur le diamètre hydraulique du réacteur (figure II.9). Une régression linéaire donnant le nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds est de la forme suivante :

$$Nu_H = 0,147 Re_H \quad [II.11]$$

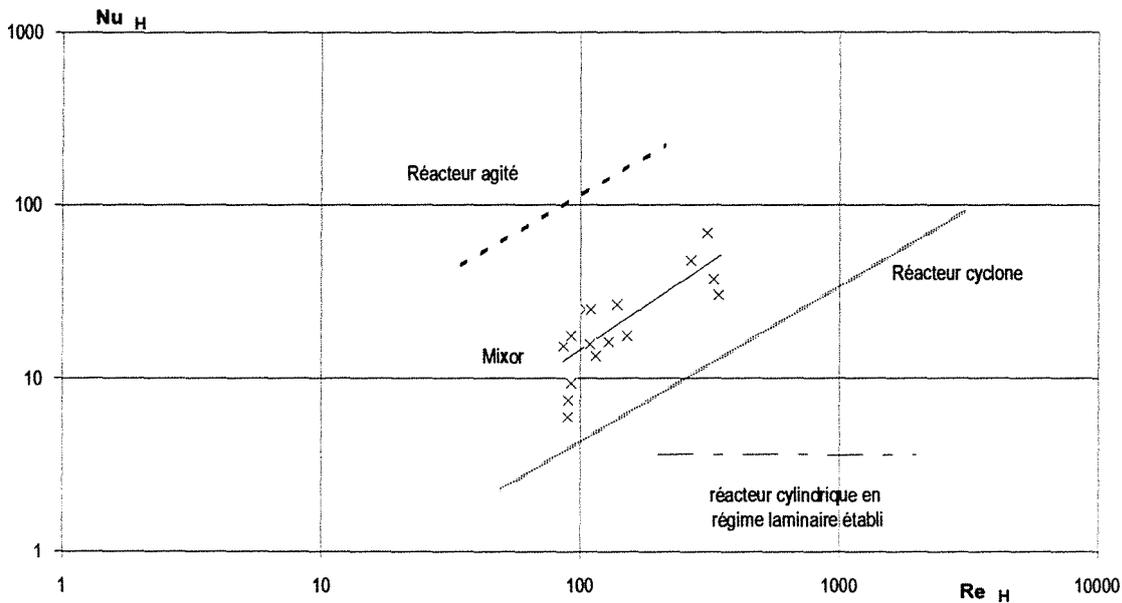


Figure II.9 Nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds, calculés sur le diamètre hydraulique du réacteur

Les variations du nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds ayant été calculées à partir du diamètre hydraulique elles peuvent être comparées aux lois obtenues pour d'autres types de réacteurs (Lédé et coll., 1990). Nous constatons ainsi que le transfert de chaleur aux parois est plus important dans le Mixor que dans le réacteur cyclone ou dans un réacteur cylindrique en régime laminaire établi. Toutefois nous n'atteignons pas les performances du réacteur agité, ce qui laisse penser que le comportement hydrodynamique n'est plus, à grande échelle, aussi proche de celui d'un réacteur parfaitement agité comme cela a été observé dans les mesures de DTS (chapitre I) à petite échelle, nous retrouvons peut-être ici les problèmes de court-circuits diagnostiqué lors de ces mesures de DTS. Néanmoins les valeurs étant supérieures à celle du réacteur cyclone qui comporte dans la modélisation de l'hydrodynamique globale de la phase gazeuse, une zone parfaitement agitée (Lédé et coll., 1989) et à celle du réacteur cylindrique, nous continuerons dans les bilans ultérieurs à utiliser l'hypothèse d'un réacteur parfaitement agité.

L'évaluation de ces pertes de chaleur aux parois ne constitue pas le coeur de notre problème qui est l'étude des phénomènes intervenant lors du contact entre une phase gazeuse et une phase solide dispersée de températures différentes. Elle est néanmoins intéressante car dans les études suivantes de bilans de chaleur entre l'entrée et la sortie lors de l'écoulement des solides nous pourrions prendre en compte ces pertes et ainsi ne pas les attribuer à l'échange entre les solides et le gaz.

III.2.2 Variation de la température du gaz dans la zone supposée d'impact

Globalement le réacteur semble se comporter comme un réacteur parfaitement agité. Toutefois il existe peut-être des zones locales de comportement différent mais de très faibles volumes. L'étude en phase gazeuse seule est susceptible d'apporter ce type d'information concernant les hétérogénéités de températures dans le réacteur et donc l'existence d'une zone d'échange privilégiée. Ainsi nous étudions la variation de la température du gaz dans la zone supposée d'impact des jets gazeux, le réacteur n'étant alimenté qu'en phase gazeuse seule. Ces mesures sont réalisées sur l'axe des orifices des buses, et à une hauteur $+4 \cdot 10^{-3}$ m et $-4 \cdot 10^{-3}$ m par rapport à cet axe horizontal. Elles sont réalisées en régime permanent, la température de paroi étant constante. La figure II.10 présente les résultats de ces mesures de profils de température (les points expérimentaux sont en annexe II.5).

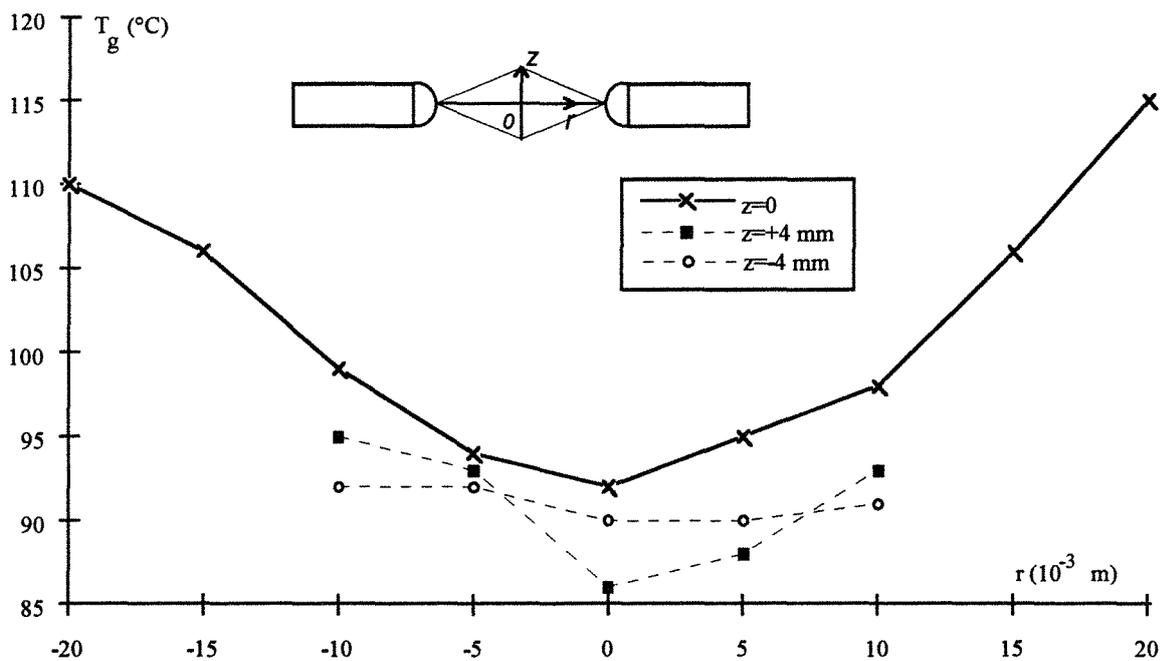


Figure II.10 Température du gaz dans la zone supposée d'impact en régime permanent ($2\dot{m}_{g,periph}=1,053 \cdot 10^{-4}$ kg s^{-1} et $T_{paroi} = 65^\circ\text{C}$)

Nous pouvons observer que le profil sur l'axe central est symétrique. La température chute d'environ 20°C entre la sortie de la buse et le milieu de la zone d'impact. Toutefois dès que l'on s'éloigne de l'axe central, les profils semblent devenir presque constants et inférieurs d'environ 10°C au profil central.

Ce profil de température de gaz sur l'axe des buses peut s'expliquer par la réincorporation de gaz environnant plus froid dans le jet issu des buses. En effet le réacteur n'est pas calorifugé et les pertes thermiques aux parois sont importantes. La température des parois est évaluée ici par les bandes thermiques à environ 65°C. Le gaz présent dans le réacteur est à température plus faible que le gaz entrant. Nous allons alors explorer une zone plus importante du réacteur de façon à déterminer si la température mesurée dès que l'on s'éloigne de l'axe central des buses correspond à la température d'équilibre du gaz chaud s'écoulant dans le réacteur. Dans le cas où les mesures de température du gaz en d'autres points du réacteur seraient similaires à celles obtenues dans la zone supposée d'impact, nous en déduirions que cette zone supposée d'impact et donc d'échange n'a pas de réalité physique, du moins du point de vue des échanges de chaleur en phase gazeuse et nous confirmerions ainsi l'hypothèse du comportement en réacteur parfaitement agité.

III.2.3 Variation de la température du gaz dans le réacteur

Pour étudier la variation de température dans le réacteur nous avons défini une série de points fixes et accessibles par les thermocouples fixés sur les rotules. Ces points sont représentés sur la figure II.11 (tableau des mesures en annexe II.6). Les positions des points de mesures sont repérées à l'oeil, il n'est donc pas certains qu'elles soient parfaitement identiques d'une série de mesures à l'autre. Toutefois ces mesures sont une indication de l'évolution des températures en différents points du réacteur.

Les points sont répartis dans le réacteur de la façon suivante :

- 1 et 5 : sortie du gaz ($r=\pm 20 \cdot 10^{-3}\text{m}$) à une hauteur $z=0$ (orifice des buses).
- 2 et 4 : à 4 mm de la sortie du gaz ($r=\pm 16 \cdot 10^{-3}\text{m}$) et à une hauteur $z=0$.
- 3 : au milieu de l'axe des buses ($r=0$) et à une hauteur $z=0$.
- 6 et 8 : au-dessus des points 2 et 4 ($r=\pm 16 \cdot 10^{-3}\text{m}$) à une hauteur $z=+ 20 \cdot 10^{-3}\text{m}$.
- 7 : au-dessus de point 3 ($r=0$) et à une hauteur $z=+ 30 \cdot 10^{-3}\text{m}$.
- 9 et 11 : en dessous des points 2 et 4 ($r=\pm 16 \cdot 10^{-3}\text{m}$) à une hauteur $z= - 20 \cdot 10^{-3}\text{m}$.
- 10 : en dessous de 3 ($r=0$) à une hauteur $z= - 30 \cdot 10^{-3}\text{m}$.
- 12 : en dessous de 3 ($r=0$) à une hauteur $z=- 145 \cdot 10^{-3}\text{m}$ (fin de la partie en Pyrex du réacteur, début du cône Inox)

- 13 et 15 : dans le plan de hauteur $z=0$ à approximativement $40 \cdot 10^{-3}m$ de 1 et 5.
- 14 : dans le plan de hauteur $z=0$ à approximativement $45 \cdot 10^{-3}m$ de 3.

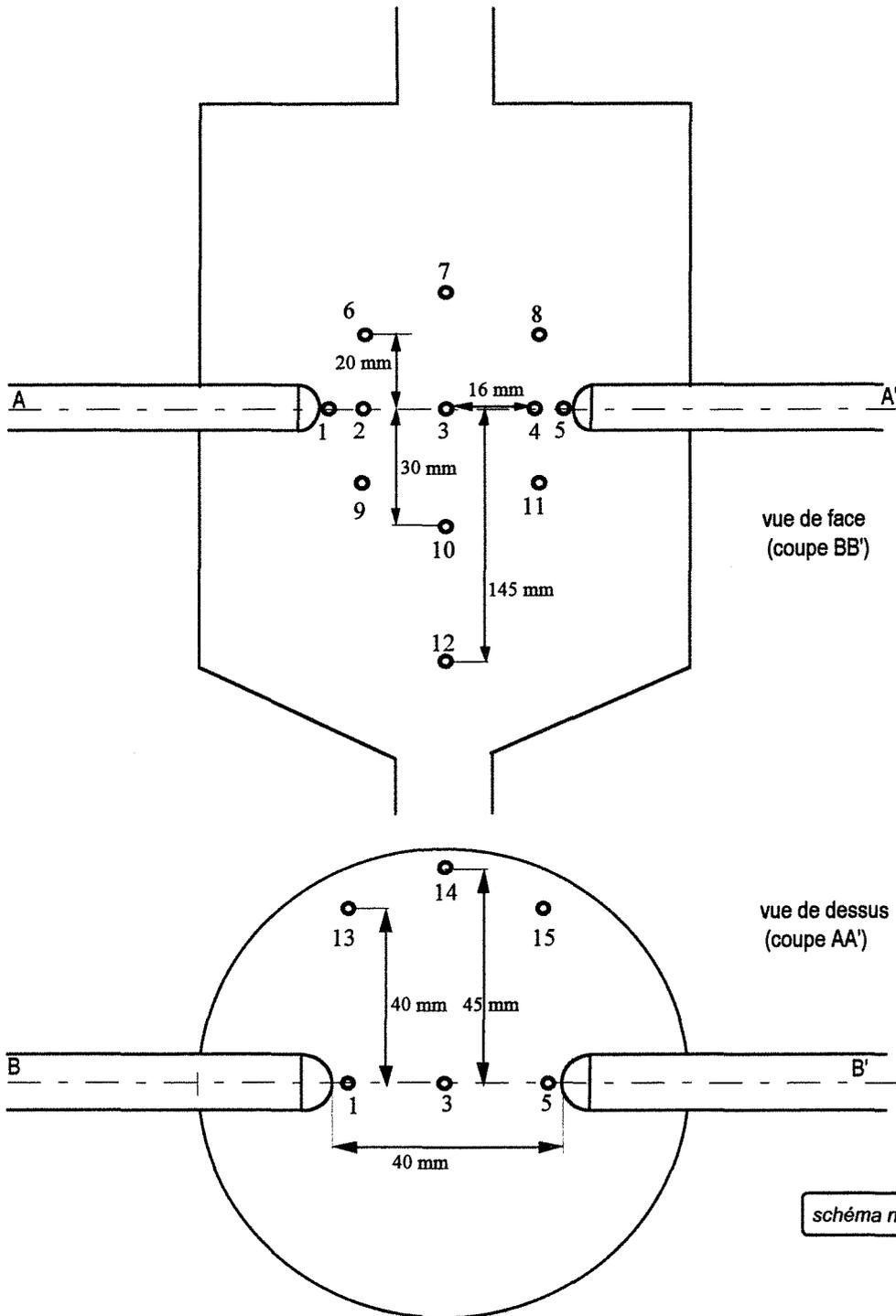


Figure II.11 Schéma de la répartition des points caractéristiques de mesure de température dans le réacteur.

- Pour l'analyse des résultats deux zones principales peuvent être distinguées:
- A - Points dans l'axe principal d'impact de jets de gaz : 1, 2, 3, 4 et 5.
 - B - Points en dehors de cette zone qui peuvent être répartis en quatre catégories :
 - B1 - Points au-dessus de l'axe des buses : 6,7 et 8.
 - B2 - Points au-dessous de l'axe des buses : 9,10 et 11.
 - B3 - Point de sortie : 12.
 - B4 - Points de périphérie situés dans un plan perpendiculaire aux points précédents : 13, 14 et 15.

Lorsque le réacteur est alimenté en gaz seul nous pouvons effectuer des mesures une fois que le régime permanent est atteint (températures de gaz et de parois stables). Toutefois il paraît intéressant de déterminer par des mesures au cours du temps la durée d'attente nécessaire pour atteindre ce régime permanent. Les températures de gaz sont donc mesurées au cours de la mise en régime thermique du réacteur. Le temps $t=0$ correspond au temps où l'ensemble des paramètres de fonctionnement du réacteur a été fixé (débits de gaz, températures de consigne) soit quelques minutes après la mise en route du chauffage. D'autres mesures sont réalisées toutes les quinze minutes. Pour des raisons de clarté nous ne présentons sur la figure II.12 que les mesures effectuées respectivement après 15, 45 et 60 minutes.

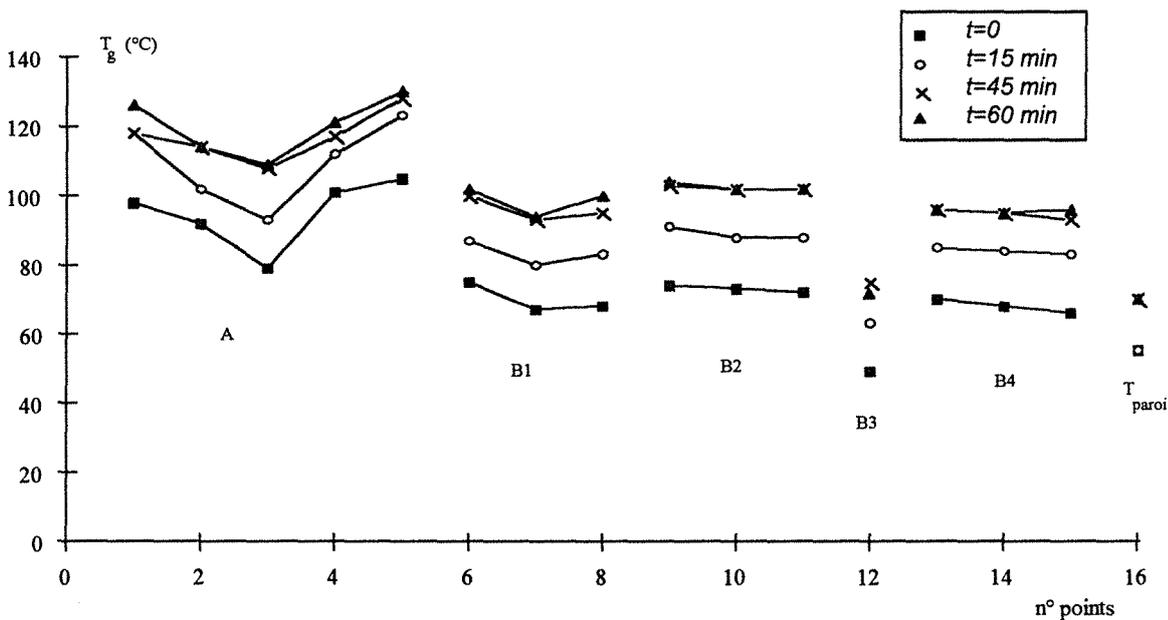


Figure II.12 Température du gaz aux points 1 à 15 en fonction du temps
 $2\dot{m}_{g,periph} = 1,053 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$

Nous retrouvons pour la zone A le type de profil déjà observé sur la figure II.10. Les températures augmentent avec le temps pour devenir constantes après environ 45 minutes. La chute de température entre la sortie des buses et le centre est toujours de l'ordre de 20 °C. Il

apparaît donc que la température en sortie de buses augmente avec le temps or la température de consigne, mesurée en amont de l'orifice de la buse est atteinte très rapidement. Cette lente montée en température en sortie de buses est probablement alors due au chauffage lent des tubes Inox, de $7,5 \cdot 10^{-3}$ m d'épaisseur, sur lesquels sont montées les buses.

Pour l'ensemble de la zone B les températures sont presque identiques en tout point sauf pour le point (12), qui est plus éloigné des autres points. Il est en effet situé au niveau du cône en Inox et est plus proche de la sortie du réacteur que les autres points. De plus la température du point (12) est presque identique à celle mesurée en sortie par le thermocouple Th3. Ceci tendrait à montrer que ce réacteur n'est pas parfaitement agité et comporte peut-être un court-circuit de gaz. Cette tendance a déjà été observée dans l'étude du coefficient de transfert de chaleur à la paroi.

Néanmoins, pour l'ensemble de ces points de la zone B, nous pouvons remarquer qu'il existe une évolution de température en fonction du temps, l'équilibre s'établissant comme pour la zone A après 45 minutes. Pour chaque expérience, avant de faire s'écouler les solides dans le réacteur il est donc nécessaire de respecter un temps de chauffage du gaz et du réacteur d'au moins 45 minutes.

A partir de ces mesures de températures et quel que soit le temps, nous pouvons aussi constater que les températures de la zone B varient peu et sont environ inférieures de 10°C à celles mesurées au centre de l'axe des buses (zone A), ce qui correspond à ce qui a été observé sur la figure II.10. De plus la valeur de ces températures est similaire à celles mesurées à $4 \cdot 10^{-3}$ m de l'axe. Dès que l'on s'éloigne de cet axe il semble donc que la température devienne homogène. La mesure des températures aux 15 points caractéristiques définis par la figure II.11 semble donc suffisante pour caractériser les variations locales de températures. La zone d'échange privilégiée dont nous avons supposé l'existence au début du chapitre ne semble pas avoir de réalité physique, du moins en écoulement de gaz seul. Toutefois nous notons dans l'ensemble de la zone B, hormis le point (12), une homogénéité des températures dans le réacteur ce qui est tout à fait cohérent avec les études de DTS qui ont conclu pour des réacteurs de faibles volumes à un comportement proche du réacteur parfaitement agité, un éventuel court-circuit pouvant cependant exister.

Il semble donc que la zone située autour des buses ($z = \pm 30 \cdot 10^{-3}$ m) se comporte globalement comme un réacteur parfaitement agité, sans zone privilégiée d'impact. Toutefois ce comportement parfaitement agité ne paraît pas s'appliquer à la totalité du volume du réacteur, du point de vue de l'homogénéité des températures de gaz. Cette tendance n'a cependant pas pu être confirmée par des mesures de DTS, à la fois pour une question de temps

et en raison des modifications importantes nécessaires sur le montage existant pour pouvoir effectuer des injections et des prélèvements de traceur.

III.3 MESURES DE TEMPERATURES EN ECOULEMENT DE GAZ ET DE SOLIDES

Dans cette partie de l'étude, des mesures de températures sont effectuées dans le réacteur alimenté, comme dans les études des paragraphes précédents, en gaz chaud par les buses. A ces alimentations en gaz est ajoutée une alimentation en solides froids (température ambiante). Comme en écoulement de gaz seul des mesures locales et globales sont réalisées.

L'observation de l'écoulement du rideau de solides dans un réacteur alimenté par deux buses nous a montré que le rideau reste dense pendant quelques centimètres puis est détruit par les jets gazeux à environ $20 \cdot 10^{-3}$ m au-dessus de l'axe des buses. Les solides s'écoulent alors dans le réacteur en régime dilué mais il est difficile de distinguer si, en ajoutant cet écoulement de solides, des phénomènes particuliers apparaissent alors dans la zone supposée d'impact, qui, nous le rappelons, n'a pas d'effet particulier en écoulement de gaz seul. Par exemple des visualisations par caméra ultra-rapide auraient pu permettre de savoir si les solides sont incorporés dans les deux jets gazeux ou si, n'ayant pas la possibilité de pénétrer dans les jets, ils s'écoulent à la périphérie des ces jets gazeux.

III.3.1 Variations locales de la température

De façon à appréhender l'influence de l'écoulement de solides, les températures sont mesurées selon les points caractéristiques présentés sur la figure II.11 et elles sont comparées aux températures obtenues pour un écoulement de gaz seul. Toutefois il est difficile de réaliser les 15 points de mesures pendant une seule expérience avec un seul écoulement de solides car le temps d'expérience est limité par la capacité de la trémie. Plusieurs expériences successives sont donc nécessaires, ce qui rend quelquefois les comparaisons plus difficiles car les débits et les températures d'entrée ne sont pas toujours parfaitement identiques. Il est notamment assez délicat d'obtenir une bonne reproductibilité du débit de solides.

Les tableaux des mesures de températures sont présentés en annexe II.7. Ces températures sont mesurées par des thermocouples dans la disposition (a) de la figure II.7, c'est-à-dire sans aucun dispositif pour éviter le contact avec les solides. Toutefois, dans ce réacteur, le solide est dilué. Nous pouvons donc supposer que les températures mesurées pendant l'écoulement du catalyseur froid sont celles du gaz.

Avant chaque écoulement de solides, des mesures en gaz seul sont réalisées une fois l'équilibre thermique atteint. Avant l'écoulement des solides les parois sont donc à température constante mais nous constatons qu'à la fin de l'écoulement des solides la température donnée par les bandes thermiques chute d'une graduation, soit 5°C. Les mesures réalisées pendant l'écoulement des solides ne correspondent donc pas à un régime permanent et la quantité de solides disponible dans la trémie n'est pas suffisante pour atteindre ce régime permanent.

Sur la figure II.13 nous avons représenté quatre expériences obtenues pour des débits de gaz et de solides similaires. Nous y avons fait figurer les mesures réalisées en écoulement de gaz seul d'une part et pendant l'écoulement des solides d'autre part. Nous pouvons remarquer pour les mesures de températures en écoulement de gaz seul une variation d'environ 15°C entre les différentes expériences. Cette variation représente la reproductibilité des expériences et elle n'est pas modifiée si l'on compare les mesures de températures auxquelles la température de paroi a été retranchée (figure A.II.7.1, annexe II.7) pour tenir compte de la variation de la température des parois entre 45 et 55°C selon les expériences.

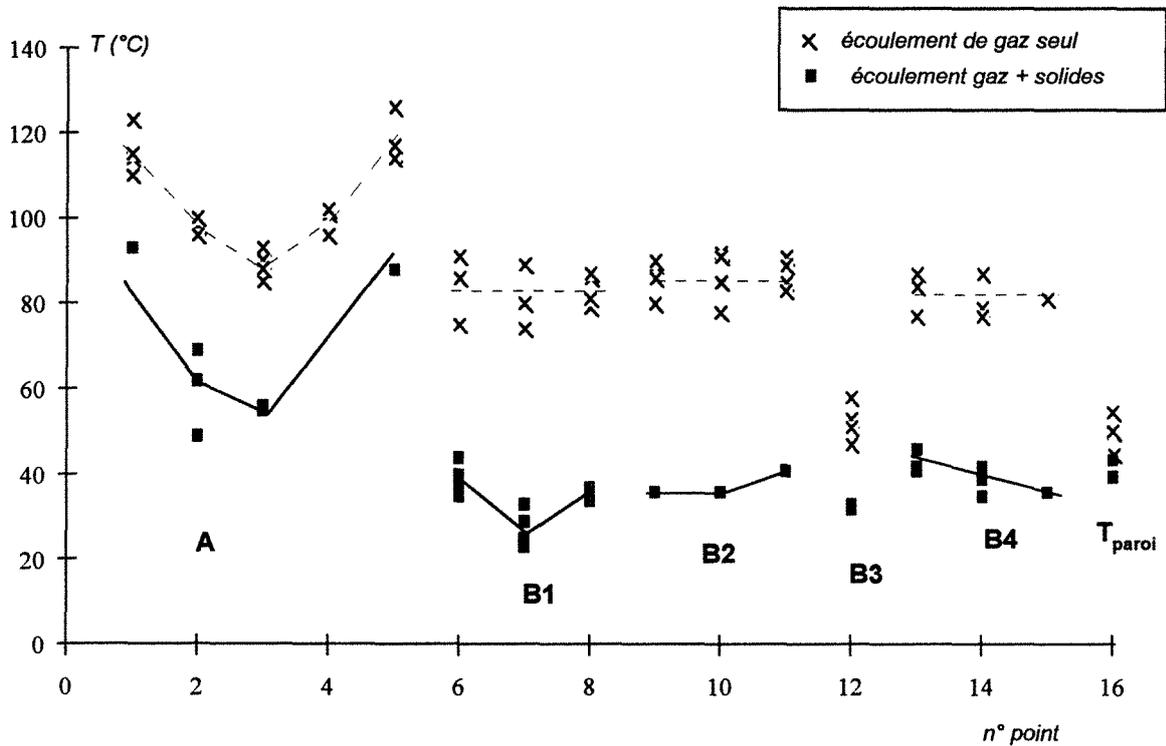


Figure II.13 Température du gaz aux points 1 à 15 avec et sans écoulement de solides
 $1,19 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1} < \dot{m}_{s,\text{centr}} < 1,364 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$
 $1,053 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1} < 2 \dot{m}_{g,\text{périph}} < 1,104 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$

Pour les expériences en présence de solides la reproductibilité des mesures de températures est du même ordre de grandeur. Nous avons alors retranché la température de paroi (figure A.II.7.1, annexe II.7) ce qui, dans ce cas aussi, n'améliore pas la reproductibilité des mesures. En effet l'estimation de cette température de paroi est réalisée par des bandes à

cristaux liquides donnant la température par tranche de 5°C. Nous constatons donc qu'il est difficile d'obtenir une grande précision sur la mesure de température de paroi mais aussi une bonne reproductibilité des conditions opératoires dans ce type de montage dont le réacteur n'est pas calorifugé. Toutefois la nécessité de visualiser la position des thermocouples pour les mesures locales de températures empêche le calorifugeage de la totalité du montage.

En présence d'un écoulement de solides nous observons une chute de température d'environ 35°C dans la zone A, le profil étant toutefois conservé. Il faut notamment noter que la température à l'orifice de chaque buse chute aussi, signe probable que les solides entrent en contact avec le support métallique des buses ce qui entraîne leur refroidissement et donc un refroidissement du gaz que le système de régulation de température du gaz n'a pas le temps de compenser, nous ne sommes pas en régime permanent.

Dans l'ensemble de la zone B la température est homogène, y compris pour le point 12, et inférieure d'environ 45°C à la température mesurée en écoulement de gaz seul. La température légèrement plus basse observée pour le point 7 vient de la localisation de ce point 2 à 3 mm au-dessous de la destruction du rideau de solides. Ce point est alors plus bas que le point 7 utilisé pour les mesures en gaz seul mais ceci est rendu nécessaire par la volonté de mesurer une température de gaz et non celle du solide dans le rideau. La température mesurée au point 12 (zone B3), similaire aux températures de l'ensemble de la zone B, laisse penser que l'écoulement de solides contribuerait à une meilleure agitation du réacteur et donc à l'obtention d'une température homogène, les mesures de DTS de la phase gazeuse en présence de solides ayant pourtant conclu que l'écoulement des solides n'avaient pas d'influence sur l'hydrodynamique du gaz. Il est cependant difficile de comparer cette conclusion aux mesures de DTS de gaz effectuées en présence de solides dans le Mixor2 de faible volume (chapitre I). En effet dans ce cas, le comportement en phase gazeuse seule étant déjà proche de celui d'un réacteur parfaitement agité, nous n'avons pas noté d'influence de la phase solide.

Au cours de l'écoulement des solides nous avons aussi pu remarquer une baisse d'environ 5°C de la température de paroi. Il en résulte que la température du gaz dans le réacteur, hormis dans la zone A, et la température de paroi sont sensiblement identiques. En effet la représentation en annexe II.7 de la température du gaz à laquelle la température de paroi a été retranchée est proche de zéro et peut être négative.

La figure II.14 montre l'influence du débit de gaz pour un débit de solides identique. Toutefois nous ne disposons pas de suffisamment d'expériences réalisées dans des conditions similaires pour obtenir toutes les mesures de températures en présence d'un écoulement de catalyseur.

Néanmoins nous pouvons constater, en écoulement de gaz seul, que l'augmentation du débit de gaz entraîne une augmentation des températures d'environ 20°C. Mais il faut aussi remarquer qu'à l'augmentation du débit de gaz est liée une augmentation comparable de la température de paroi. Elle passe en effet de 55°C à 75°C. Compte tenu des erreurs de reproductibilité il est alors délicat d'attribuer la différence de températures à un phénomène particulier. En effet si l'on représente les températures de gaz diminuées de la température de paroi (figure A.II.7.2, annexe II.7), l'écart entre les deux séries de mesures à débit de gaz différents est similaire à l'écart observé entre les mesures présentées sur la figure II.13 et obtenues avec des débits de gaz identiques.

En présence d'un écoulement de solides l'écart entre les valeurs de températures obtenues pour les deux expériences à débits de gaz différents diminue et n'est plus que d'environ 10°C, écart qui reste de l'ordre de grandeur de la reproductibilité des mesures. La valeur de cet écart change peu si l'on compare les valeurs de température diminuées de la valeur de température de paroi.

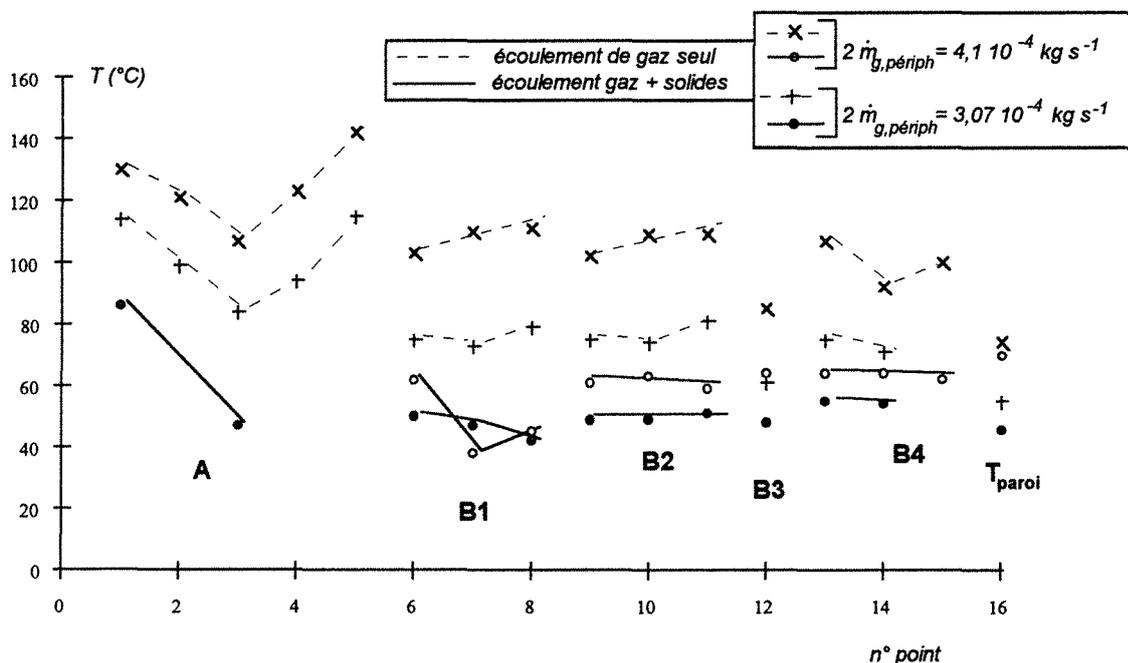


Figure II.14 Température du gaz dans les points 1 à 15 avec et sans écoulement de solides $\dot{m}_{s,centr} \approx 9 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$

Nous pouvons aussi constater qu'en présence d'un écoulement de solides la température du gaz dans l'ensemble de la zone B est comparable à celle des parois, voire inférieure dans le cas du débit de gaz le plus élevé. Cette même constatation ayant été effectuée pour la figure II.13, nous pouvons donc penser que la perte de chaleur du gaz dans le cas d'un réacteur alimenté en solides froids et en gaz chaud est uniquement due au transfert gaz-particules et non aux pertes thermiques aux parois. De plus cette homogénéité des températures dans l'ensemble

du réacteur en présence d'un écoulement de solides permet de penser qu'il n'existe pas de zone préférentielle d'impact et que donc le réacteur pourra être représenté par un seul réacteur parfaitement agité dans une modélisation ultérieure.

III.3.2 Mesures globales de températures

Les courbes présentées en annexe II.8 sont des enregistrements sur Servofram 6 voies des températures d'entrée et de sortie du gaz et du catalyseur. Un exemple est donné sur la figure II.15. Le temps n'est pas placé en abscisse car les quatre plumes utilisées sur l'enregistreur ne sont pas synchronisées. La lecture des températures pour une abscisse donnée ne correspond donc pas au même temps. La mesure de la température d'entrée du gaz est donnée par un thermocouple placé à l'orifice de la buse. La température d'entrée du catalyseur est mesurée par le thermocouple Th3 (figure II.3). Les températures de sortie sont données par les thermocouples Th6 et Th7 (figure II.3), Th6 étant équipé de l'entonnoir en Téflon présenté sur le figure II.6 et destiné à recueillir les solides.

$$\dot{m}_s = 1,12 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1} (= 40,2 \text{ kg h}^{-1})$$

$$\dot{m}_{g,\text{périph}} = 1,028 \text{ kg s}^{-1}$$

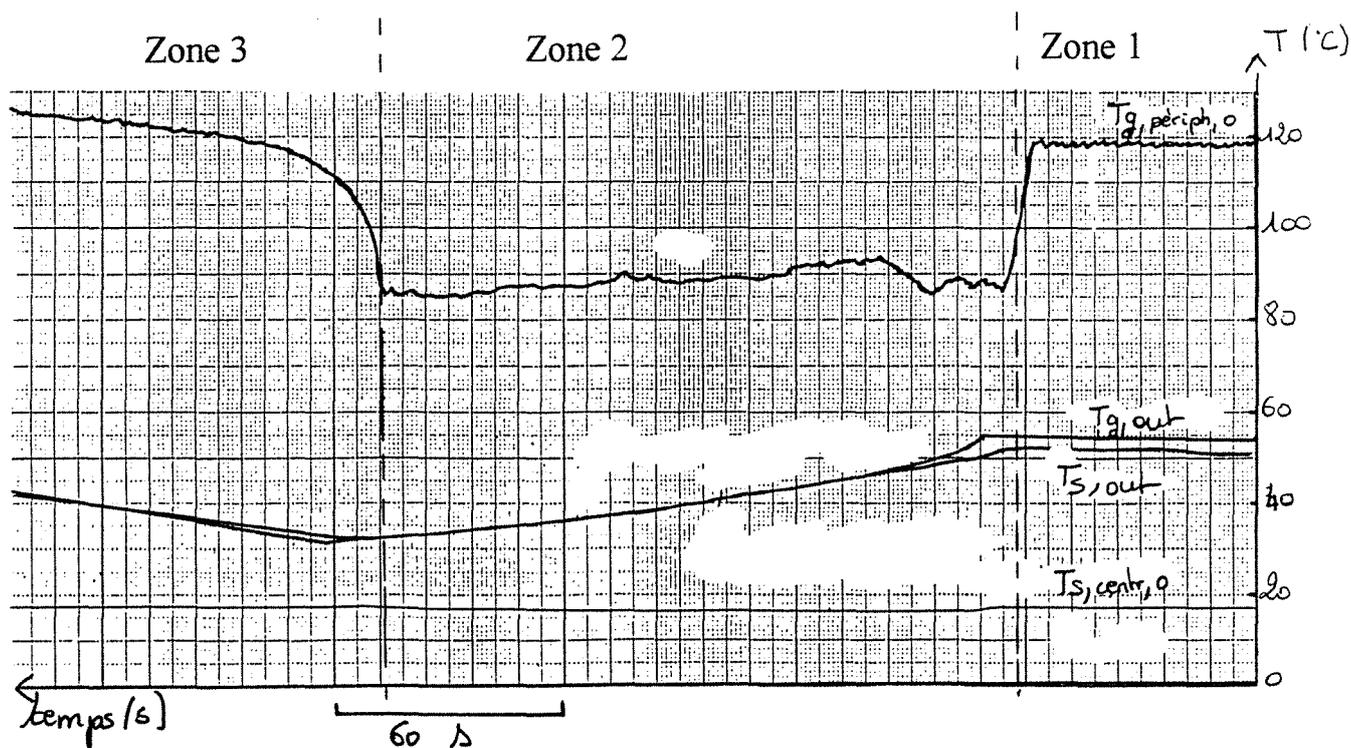


Figure II.15 Exemple de mesures en continu de températures de gaz et de solides à l'entrée et à la sortie du réacteur.

Nous pouvons distinguer trois zones sur l'enregistrement de la figure II.15.

La première concerne les mesures réalisées pendant le chauffage du gaz et la mise en équilibre thermique du système. La mesure donnée par le thermocouple Th6 équipé de l'entonnoir pour la mesure de la température des solides donne une valeur légèrement inférieure à celle donnée par Th7. En effet les deux thermocouples sont décalés dans l'espace, le thermocouple Th6 est situé dans le fond du cône en Inox tandis que Th7 est placé plus bas, dans le tube Inox reliant le cône à la réserve de sortie.

La deuxième zone concerne les mesures de températures pendant l'écoulement des solides. La température des solides à l'entrée est très stable et comprise selon les expériences entre 16 et 20°C. La température du gaz à l'entrée est mesurée près de l'orifice de la buse et nous pouvons remarquer qu'elle chute brutalement dès le début de l'alimentation du réacteur en solides. La température reste ensuite relativement stable. Il faut remarquer que cette chute de température à l'orifice de la buse a déjà été notée lors des mesures locales de température de gaz.

Pour les mesures de températures de sortie nous remarquons qu'elles ne sont pas constantes et diminuent au cours du temps. La mesure de la température du solide donne une évolution comparable à celle du gaz. Nous pouvons donc penser que le cône utilisé pour recueillir les solides n'est pas efficace et qu'en réalité le thermocouple mesure une température de gaz. Le lent refroidissement du gaz en sortie est dû au fait que le régime permanent n'est pas atteint. Le gaz s'écoulant en présence de solides est à température plus faible que le gaz qui s'y écoulait précédemment et l'inertie des matériaux composant le réacteur ne permet pas de se placer, en un temps inférieur au temps total d'écoulement des solides, en régime permanent.

La troisième zone concerne les mesures de températures en écoulement de gaz seul après l'écoulement des solides, les buses étant alimentées en gaz chaud et le solide étant remplacé par du gaz froid. Nous constatons que la température du gaz mesurée à l'orifice reprend rapidement sa valeur initiale, avant l'écoulement des solides. Les températures de sortie augmentent progressivement, ce qui s'explique à nouveau par l'inertie de matériaux.

III.3.3 Conclusions

Par les mesures locales et globales précédentes nous avons pu constater que la zone d'impact des jets gazeux et solides dont nous avons supposé au début du chapitre qu'elle pouvait avoir un rôle particulier ne semble pas exister, du moins du point de vue des échanges thermiques. La température du gaz mesurée dans l'ensemble du réacteur varie peu tandis que celle du solide en sortie du réacteur n'a pas été mesurable. Par contre en présence de solides la

température du gaz est comparable à celle des parois, ce qui laisse supposer que la perte thermique observée pour la phase gazeuse est due à un échange avec la phase solide et non avec le milieu extérieur. La température du gaz peut même devenir inférieure à celle des parois (annexe II.7), ce qui peut laisser supposer que les parois chaudes contribuent aussi à l'échange de chaleur et participent au chauffage du gaz.

III.4 MODELISATION

L'interprétation des mesures précédentes passe par la mise en place de modèles. Ceux-ci sont basés sur un certain nombre d'hypothèses qui seront explicitées et à partir desquelles nous tenterons notamment d'estimer une surface d'impact entre le gaz et le solide.

III.4.1 Incorporation de gaz dans les jets périphériques

Nous avons vu au paragraphe III.2.2 l'existence probable de réincorporation de gaz dans les jets issus des buses. Pour estimer l'importance de cette réincorporation des corrélations existent dans la littérature. Elles concernent des buses cylindriques ou linéaires. Toutefois les buses employées ici ne sont pas réellement cylindriques puisque des pièces internes usinées précisément donnent un angle de 30° au jet. Néanmoins nous utiliserons la corrélation proposée par Midoux (1985) pour un jet turbulent circulaire. Elle donne le débit volumique total dans le jet $Q(x)$ à la distance x de l'orifice de la buse en fonction du débit volumique $Q(0)$ issu de la buse et du diamètre D de l'orifice. Cette corrélation est valable pour de l'air et en régime établi ($x/D > 8$)

$$\frac{Q(x)}{Q(0)} = 0,32 \frac{x}{D} \quad \text{[II.12]}$$

Connaissant la température du gaz en sortie de buse (T_{g0}) et la température du gaz dans le réacteur ($T_{\text{réacteur}}$) il est alors possible de calculer l'évolution de la température $T(x)$ en fonction de la distance à l'orifice x . Les gaz étant de même nature, la variation de la masse volumique est fonction de $1/T$. De plus la capacité calorifique varie peu dans la gamme de températures considérée ($1040 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 300 K et $1044 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 400K), elle peut donc être considérée comme constante. Le bilan s'écrit alors :

$$Q(x)\rho C_p T(x) = Q(0)\rho_0 C_p T_{g0} + (Q(x) - Q(0))\rho_0 C_p T_{\text{réacteur}} \quad \text{[II.13]}$$

Soit, en remplaçant $Q(x)$ par l'expression [II.12] et la masse volumique par sa valeur en fonction de la température :

$$T(x) = \frac{0,32 \frac{x}{D} T_{g0}}{\frac{T_{g0}}{T_{réacteur}} \left(0,32 \frac{x}{D} - 1 \right) + 1} \quad [\text{II.14}]$$

D'après l'expression II.14, nous pouvons remarquer que le profil de température sur l'axe des buses ne dépend que de la température d'entrée du gaz et de la température du gaz environnant. Nous avons représenté ce profil ($x/D > 8$, soit $x > 4$ mm) pour une température de 110°C en sortie de buse et pour trois températures de gaz dans le réacteur sur la figure II.16. Les points expérimentaux correspondent au profil donné sur la figure II.10, pour lequel la température mesurée en dehors de l'axe du jet est comprise entre 85 et 90°C .

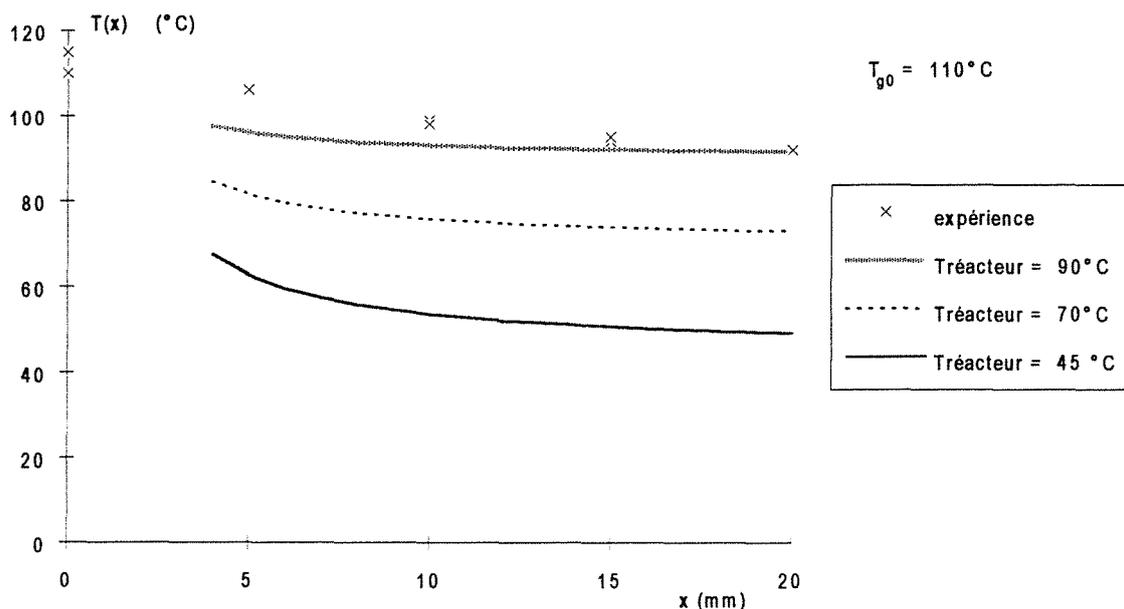


Figure II.16 Profil de température dans le jet

La modélisation de la réincorporation de gaz dans le jet permet de rendre compte du profil des températures sur l'axe des jets. Toutefois les températures calculées diminuent plus rapidement que celles mesurées expérimentalement. Ceci peut être dû à la corrélation utilisée pour l'estimation du débit de gaz incorporé. Elle est en effet valable pour un jet libre tandis que les jets étudiés sont confinés et en impact. Néanmoins nous montrons en annexe II.9 qu'en utilisant une corrélation similaire mais en changeant le coefficient d'incorporation ($0,12$ au lieu de $0,32$) le profil de température calculé correspond au profil de température mesuré. Les jets issus des buses semblent donc incorporer moins de fluide que des jets libres.

Cependant nous pouvons constater qu'à une distance de $20 \cdot 10^{-3}$ m de l'orifice de la buse, c'est-à-dire au centre du réacteur, la température du gaz dans le jet est à peu près identique à celle du gaz dans le réacteur. C'est aussi ce qui est observé expérimentalement pour

un écoulement de gaz seul sur les figures II.13 et II.14. Or le rideau de catalyseur impacte les jets de gaz dans cette zone centrale du réacteur. La température du gaz au moment du contact avec les particules de catalyseur est donc celle du gaz dans le réacteur et non celle du gaz en sortie de buse, avec toutefois l'hypothèse que le contact entre le gaz et les solides a lieu au centre du réacteur, c'est-à-dire à l'endroit où se rencontrent les deux jets gazeux, et que les grains de catalyseur ne pénètrent pas dans le jet gazeux au niveau de l'orifice de la buse où il est à plus haute température.

III.4.2 Temps de chauffage d'une particule

A l'aide des nombres de Biot et de Fourier calculés précédemment nous allons examiner le temps nécessaire à une particule pour échanger de la chaleur avec un milieu gazeux. Ce temps pourra alors être comparé à des temps de passage estimés pour les différentes phases mises en jeu dans le réacteur.

Les nombres de Biot, égaux à $6,7 \cdot 10^{-2}$ ou $1,16 \cdot 10^{-3}$ selon l'hypothèse d'une sphère unique ou d'un lit fluidisé, indiquent que le transfert thermique est gouverné par la résistance de transfert externe. Dans ce cas, d'après Levenspiel (1984), le bilan thermique pour une particule de température initiale T_{s0} et plongée dans un gaz de température constante et égale à T_g peut s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{\Delta T}{\Delta T_{max}} = \frac{T_s - T_g}{T_{s0} - T_g} = e^{-BiFo} \quad [II.15]$$

Sur la figure II.17 nous avons représenté l'évolution du rapport $\frac{\Delta T}{\Delta T_{max}}$ en fonction du temps. Dans l'hypothèse d'une sphère unique, nous pouvons alors constater que, étant donné la valeur du nombre de Fourier ($Fo = 693$ t), le transfert de chaleur est rapide et qu'il suffit de 0,064 s pour que 95% de la chaleur soit échangée ($\Delta T/\Delta T_{max} = 0,05$). Cette valeur confirme l'hypothèse de Buchanan (1994) affirmant que le transfert de chaleur entre le solide et le gaz est très rapide et qu'il ne constitue donc pas une limitation dans les études de vaporisation de la charge dans un riser industriel.

Ce temps est alors à comparer au temps de passage des solides dans le réacteur qui, en supposant qu'une particule parcourt le réacteur à sa vitesse terminale de chute, serait d'environ 1s. Ainsi, pour une sphère unique et même dans le cas où une variation de la température du gaz ambiant serait observée, la quantité de chaleur transférée n'est pas limitée par un temps de passage trop court dans le réacteur.

Par contre, dans l'hypothèse d'un comportement proche de celui du lit fluidisé, la très faible valeur du nombre de Biot augmente le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de température entre le gaz et le solide. Il faut alors environ 3,7 s pour échanger 95% de la chaleur, ce qui est alors supérieur au temps de passage estimé pour le solide dans le réacteur.

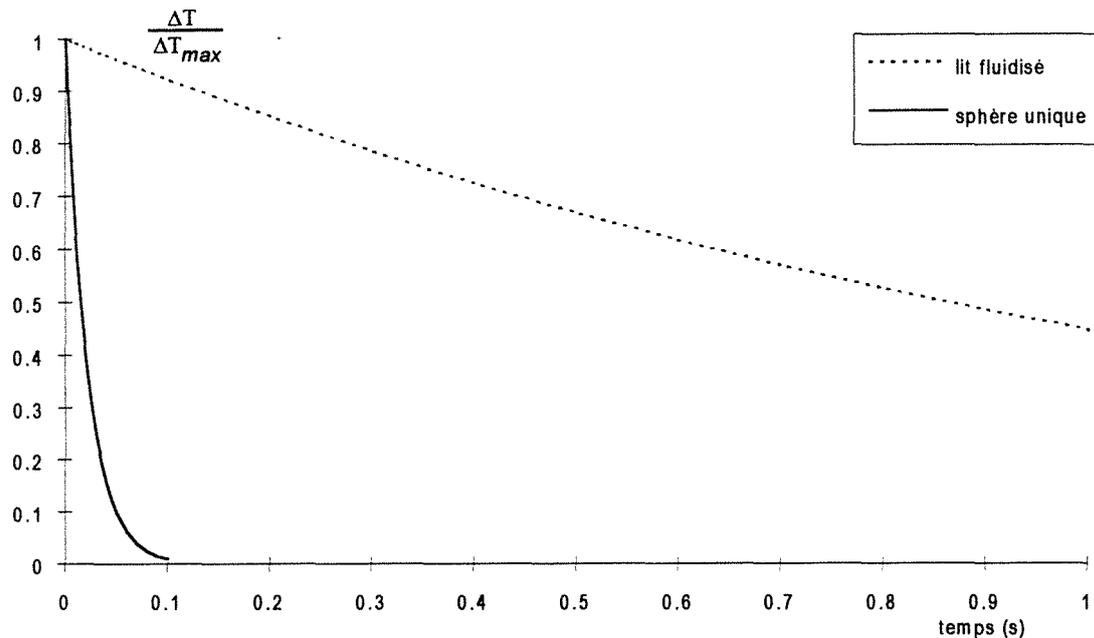


Figure II.17 Evolution du transfert de chaleur en fonction du temps

Les mesures de températures ont déjà démenti l'existence d'une zone préférentielle d'échange. Cette conclusion peut être renforcée si l'on considère les temps de passage du gaz dans cette zone et qu'on les compare au temps de passage global dans le réacteur. Considérant que le jet issu des buses est un cône d'angle 30° au sommet et de longueur $20 \cdot 10^{-3}$ m, son volume est de $5,88 \cdot 10^{-7}$ m³. Le temps de passage pour un débit dans une buse de $9,1 \cdot 10^{-5}$ m³s⁻¹ et en ne tenant pas compte de la réincorporation, est alors de 0,012 s dans le cône ce qui est négligeable devant le temps de passage global du gaz dans le réacteur qui est de 27 s. Le temps passé par le gaz dans le jet est donc très court. Si des particules sont entraînées dans les jets et ont des temps de passage comparables à ceux du gaz, d'après la figure II.17, quelle que soit l'hypothèse effectuée sur le modèle de transfert (sphère unique ou lit fluidisé), la quantité de chaleur échangée est faible les températures des phases varient peu dans le jet. L'ensemble du transfert de chaleur a donc lieu préférentiellement dans le réacteur où la température est homogène et les temps de séjour plus importants. Il faut cependant noter qu'une vitesse relative élevée entre le gaz et le solide augmenterait le coefficient de transfert de chaleur.

III.4.3 Equilibre thermique gaz-solide

Nous effectuons un calcul pour déterminer la quantité de chaleur échangeable entre le solide et le gaz. L'échange est supposé parfait, c'est-à-dire en réacteur adiabatique et atteignant l'équilibre. Nous écrivons un bilan thermique global et simplifié car ne tenant pas compte du débit de gaz entrant avec le catalyseur pour évaluer les variations de températures des phases dans ce cas idéal :

$$\dot{m}_s C_{ps} (T_{s,out} - T_{s0}) = \dot{m}_g C_{pg} (T_{g0} - T_{g,out}) \quad [II.16]$$

à l'équilibre thermique théorique : $T_{g,out} = T_{s,out} = T$

$$\text{d'où} \quad T = \frac{\dot{m}_g C_{pg} T_{g0} + \dot{m}_s C_{ps} T_{s0}}{\dot{m}_g C_{pg} + \dot{m}_s C_{ps}} \quad [II.17]$$

Le calcul effectué avec un débit de solides de $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$, un débit total de gaz de $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$, une température d'entrée des solides de 293 K (20°C) et une température d'entrée du gaz de 383 K (110°C) donne une température finale d'équilibre de 293,7 K. La température du solide varie donc très peu et cette variation n'est expérimentalement pas mesurable. Dans l'écriture de bilans nous pourrions alors considérer dans ce cas que la température du solide ne varie pas. Par contre la température du gaz est susceptible de diminuer jusqu'à 293,7 K. Toutefois expérimentalement nous avons pu remarquer que la température finale du gaz n'atteint pas cette valeur et reste à peu près égale à celle des parois.

III.4.4 Equations de bilan pour le transfert de chaleur gaz-solide

L'étude du contact entre la phase solide et la phase gazeuse passe par l'écriture d'un modèle prenant en compte un coefficient de transfert de chaleur h_{g-s} entre le gaz et le solide. Nous avons vu que la température du gaz dans le réacteur est homogène, nous pouvons donc écrire un bilan global utilisant les valeurs d'entrée et de sortie et faisant l'hypothèse d'un réacteur parfaitement agité.

Pour le solide, le bilan s'écrit, en considérant une température de solide et de fluide constantes et égales à la température de sortie et en faisant l'hypothèse que les particules n'échangent pas avec les parois :

$$\dot{m}_s C_{ps} T_{s,0} = \dot{m}_s C_{ps} T_{s,out} + h_{s-g} S_{s-g} (T_{s,out} - T_{g,out}) \quad [II.18]$$

Pour le gaz le bilan s'écrit, en considérant une température de gaz et de solide constantes et égales aux températures de sortie et en tenant compte du gaz entrant avec le catalyseur :

$$\begin{aligned} & [2\dot{m}_{g,p\acute{e}riph} C_{pg} T_{g,p\acute{e}riph,0} + \dot{m}_{g,centr} C_{pg} T_{g,centr,0}] \\ & = [(2\dot{m}_{g,p\acute{e}riph} + \dot{m}_{g,centr}) C_{pg} T_{g,out} + h_{s-g} S_{s-g} (T_{g,out} - T_{s,out}) + h_{paroi} S_{paroi} (T_{g,out} - T_{paroi})] \end{aligned} \quad [II.19]$$

Nous avons dans l'équation II.19 un terme tenant compte de l'échange de chaleur avec les parois. Nous faisons ainsi l'hypothèse que le transfert de chaleur à la paroi est dû

uniquement à la phase gazeuse. Une corrélation permettant d'évaluer le coefficient d'échange de chaleur gaz-paroi a été calculée au paragraphe III.2.1. Toutefois la présence de solides pourrait modifier ce coefficient de transfert de chaleur aux parois. Ainsi dans le cas du lit fluidisé des valeurs typiques de ce coefficient de transfert de chaleur aux parois sont comprises entre 200 et 500 $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ en présence de solides, ce qui est environ 100 fois supérieur au coefficient que l'on aurait pour un écoulement de gaz seul dans le même réacteur (Brodkey et Hershey, 1989). Or dans le cas du réacteur étudié la fraction volumique des solides calculée à partir des débits entrant dans le réacteur est comprise entre 5 et 10% ce qui est faible. Nous utiliserons donc dans les bilans la valeur du coefficient de transfert à la paroi déterminé en gaz seul.

III.4.5 Surface de solide participant à l'impact

Dans un premier temps nous allons considérer sur un exemple les valeurs des flux thermiques entrant et sortant du réacteur. Ce calcul est effectué en utilisant uniquement l'équation de bilan sur le gaz [II.19]. En effet nous avons vu au paragraphe III.4.3 que la température du solide ne doit pas varier de plus de 1 K, l'utilisation de l'équation de bilan [II.18] n'est donc pas possible faute de mesures précises.

Les valeurs numériques utilisées sont les valeurs moyennes de la figure II.13 soit :

$$\dot{m}_{s,\text{centr}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1} \text{ et } \dot{m}_{g,\text{centr}} = 1,45 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$$

$$2 \dot{m}_{g,\text{périph}} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$$

$$T_{g,\text{centr},0} = T_{s,\text{centr},0} = T_{s,\text{out}} = 293 \text{ K } (=20^\circ\text{C})$$

$$T_{g,\text{périph},0} = 358 \text{ K } (=85^\circ\text{C})$$

$$T_{\text{paroi}} = 318 \text{ K } (=40^\circ\text{C})$$

$$T_{g,\text{out}} = 313 \text{ K } (=40^\circ\text{C})$$

Pour évaluer le flux de chaleur transféré entre le gaz et les particules il est nécessaire de considérer un certain nombre d'hypothèses, notamment sur le coefficient de transfert de chaleur gaz- particule ainsi que sur la surface de solide présente dans le réacteur à chaque instant.

Bien que la fraction volumique des solides présents dans le réacteur, calculée à partir de débits volumiques entrant, soit assez faible, il peut subsister des hétérogénéités de concentration de solides dans le réacteur. Nous poursuivrons donc les calculs en examinant de façon systématique les résultats obtenus en faisant l'hypothèse soit d'une sphère unique soit d'un lit fluidisé et en utilisant les coefficients de transfert de chaleur correspondants.

La surface de solide supposée présente dans le réacteur est calculée à partir du débit volumique de catalyseur, sachant que la surface externe par unité de volume est de 75 000 m^2/m^3 pour des particules de 80 $\cdot 10^{-6}$ m de diamètre et à partir du temps de séjour

évalué au paragraphe III.4.2 à 1s par le temps de chute libre. La valeur de la surface de solides présente dans le réacteur et pouvant participer au contact vaut alors : $S_{s-g}=0,75 \text{ m}^2$.

Deux théories s'opposent alors. En effet en considérant que les trajectoires des particules ne sont pas rectilignes et que leur temps de séjour moyen est supérieur à 1 seconde, cette valeur de surface correspondrait à la valeur minimum. En revanche en estimant qu'il peut exister des courts-circuits de solides cette valeur de surface correspondrait à un temps de passage maximum. Toutefois ce ne sont que des hypothèses qu'il faudrait confirmer par des mesures de taux de rétention de solides dans le réacteur qui sont d'une mise en oeuvre délicate dans le cas des courts temps de passage.

Avant d'utiliser le bilan [II.19] pour accéder à une éventuelle surface d'impact nous avons calculé les valeurs absolues des flux thermiques entrant et sortant du réacteur, compte tenu des hypothèses effectuées sur la surface de solide ($S_{s-g}= 0,75 \text{ m}^2$) et les coefficients de transfert de chaleur. L'ensemble des résultats de ces calculs est donné dans le tableau II.1.

FLUX ENTRANTS	gaz périphérique	41 W
	gaz central	4,4 W
FLUX SORTANTS	gaz	40,5 W
	paroi	0 W
	transfert gaz-solide sphère unique	12 705 W
	lit fluidisé	217,5 W

Tableau II.1 Calcul des flux de chaleur pour une expérience en gaz chaud et solides froids

Nous pouvons remarquer que le bilan des flux thermiques entre l'entrée et la sortie n'est pas nul. Le flux de chaleur perdu par le gaz ne correspond pas au flux de chaleur qui pourrait être échangé entre le gaz et le solide. Ceci signifie que soit le coefficient de transfert de chaleur n'est pas exact soit que la surface de solide participant à l'échange est très inférieure à la surface totale de catalyseur supposée présente dans le réacteur.

Dans le tableau II.2 nous utilisons le bilan [II.19] en cherchant à évaluer d'après les données expérimentales la valeur du produit $h_{s-g}S_{s-g}$. En effectuant l'hypothèse d'une sphère unique ou d'un lit fluidisé il est alors possible de calculer la surface de solides participant au contact. Nous allons aussi considérer l'influence d'une différence de température de 5 K entre le gaz et la paroi, la paroi étant plus chaude que le gaz et devenant alors une source de chaleur. Ceci revient à ajouter une source de chaleur supplémentaire susceptible d'augmenter la quantité de chaleur échangée entre le gaz et les particules. Le résultat pourra alors être comparé avec celui obtenu par l'hypothèse utilisée jusqu'à présent d'une température égale entre le gaz et la paroi.

		$h_{s-g}S_{s-g}$ (W K ⁻¹)	S_{s-g} (m ²)
sphère unique	pas de transfert aux parois	0,242	2,7 10 ⁻⁴
	transfert aux parois	4,68	5,5 10 ⁻³
lit fluidisé	pas de transfert aux parois	0,242	0,167
	transfert aux parois	4,68	0,323

Tableau II.2 Calcul de la surface de transfert gaz-solide

Quelle que soit l'hypothèse, la surface calculée est inférieure à la surface de catalyseur supposée présente dans le réacteur. La fraction de particules participant à l'échange de chaleur est donc, dans tous les cas, très inférieure à la quantité de solides entrant dans le réacteur.

Toutefois il est aussi possible de remettre en cause la valeur du coefficient de transfert h_{s-g} car dans le calcul du nombre de Nusselt par les corrélations intervient un nombre de Reynolds. Or le nombre de Reynolds de particule dépend de la vitesse relative entre les particules et le gaz. Cette vitesse est particulièrement difficile à évaluer dans le cas d'un écoulement à co-courant descendant et nous l'avons prise égale à la vitesse terminale de chute libre. Dans le cas où cette vitesse est surestimée le coefficient de transfert de chaleur l'est aussi.

Selon les hypothèses effectuées nous avons vu qu'il est difficile d'accéder à la surface réelle de solides participant au transfert de chaleur. Dans la mesure où ce transfert de chaleur peut aussi se faire dans le sens particules/gaz nous allons examiner les résultats de mesure de température dans le cas où le réacteur est alimenté en catalyseur chaud et en gaz froid. De la même façon nous essayerons d'estimer une valeur de la surface de transfert.

IV GAZ FROID - SOLIDE CHAUD

Dans cette partie de l'étude, le gaz entrant dans le réacteur par les buses est à température ambiante et le catalyseur est chauffé dans la trémie à une température d'environ 220°C.

IV.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Le montage utilisé est le même que précédemment. Il a été décrit sur la figure II.3 et les dénominations de vannes ou de thermocouples utilisés ici sont identiques.

- *remplissage de la trémie* en introduisant par V1 une masse connue de catalyseur

- *chauffage du catalyseur* : il se déroule comme indiqué au paragraphe II.1. La durée du chauffage est de 30 à 60 minutes.
- *chauffage des parois des tubes* : pour éviter les problèmes de mise en équilibre thermique des parois les tubes d'arrivée du solide dans le réacteur (sous la vanne V3) et parfois le tube de sortie situé entre le réacteur et la réserve du bas sont chauffés et régulés par un cordon chauffant. Les températures de consigne sont données par des thermocouples insérés entre les parois et le calorifugeage. Le tube d'entrée est chauffé à environ 165°C tandis que le tube de sortie est chauffé à environ 110°C. Une fois qu'une température homogène est obtenue pour le catalyseur dans la trémie, les buses sont alimentées en gaz à température ambiante.
- le réacteur étant initialement à température ambiante les mesures locales et globales de températures de gaz ne présentent pas d'intérêt.
- *alimentation du réacteur en solides chauds* selon le protocole donné au paragraphe II.2 et dans le protocole expérimental pour les expériences en solides froids (§III.1).
- *mesure des températures locales* selon les points de la figure II.11 par les thermocouples Th5 et Th5bis montés sur les rotules.
- *mesure des températures d'entrée et de sortie* par les thermocouples Th3 pour le catalyseur à l'entrée, Th6 et Th7 pour les mesures en sortie. La température d'entrée du gaz dans les buses est donnée par le thermocouple qui servait précédemment dans le cas du gaz chaud à la régulation de température.
- d'autres types de mesures ont aussi pu être effectuées, notamment la mesure de l'évolution de la température des solides dans le rideau jusqu'à sa destruction par les jets de gaz.

Nous avons à nouveau tenté d'effectuer des mesures de température de solides à l'aide d'un cône en Téflon (figure II.6). Lorsque ce cône est placé en sortie du réacteur nous avons pu constater que les températures obtenues sont légèrement supérieures à celles du gaz mais il est difficile de savoir s'il s'agit uniquement de la température des solides ou si le gaz ne vient pas perturber la mesure. Pour les mesures de températures de gaz, les différents dispositifs de la figure II.7 ont été testés. Dans la plupart des cas nous avons alors constaté que la température indiquée par les thermocouples dans les dispositions b, c ou d, c'est-à-dire protégés par une pièce en Téflon, est légèrement inférieure à celle donnée par un thermocouple nu. La pièce de téflon empêche notamment les solides de se déposer sur les thermocouples. En effet nous avons pu constater par transparence qu'à l'issue d'une expérience un thermocouple non protégé est recouvert de solides.

IV.2 MESURES LOCALES DE TEMPERATURE

Comme précédemment nous cherchons à vérifier l'existence ou non de zones

particulières dans lesquelles des variations importantes de températures pourraient être observées. Nous avons ainsi mesuré la variation de la température du solide dans le rideau avant sa destruction par les jets gazeux et la variation de température du gaz dans la zone supposée de l'impact. Toutefois le problème des transferts de chaleur étant symétrique nous devrions aboutir aux mêmes conclusions que dans l'étude du réacteur alimenté en gaz chaud et en solides froids.

IV.2.1 Température du solide dans le rideau

Le catalyseur s'écoule en lit dense depuis la sortie du tube reliant la trémie au réacteur jusqu'à sa destruction par les jets gazeux. Nous disposons par le thermocouple Th3 de la mesure de la température du catalyseur ($T_{s,centr,0}$). Toutefois ce thermocouple est inséré au-dessous de la vanne V3 servant à ouvrir ou fermer la trémie. Il ne donne donc pas la mesure de la température du solide au moment de son entrée dans le réacteur. Nous avons donc placé des thermocouples de façon à accéder à cette variation.

La figure II.18 représente ces variations de température, la température de référence étant donnée par le thermocouple Th3. Ces mesures ont été obtenues sur plusieurs expériences car le temps de mesure est limité par la capacité de la réserve de solides. Nous constatons que le solide perd 12 K entre la mesure par Th3 et son entrée dans le réacteur. Ceci est dû à l'échange entre le gaz froid circulant dans le réacteur et les parois du tube situées à l'intérieur du réacteur.

En utilisant un thermocouple sur lequel est monté un entonnoir en téflon nous avons aussi mesuré l'évolution de la température des solides dans le rideau avant sa destruction par les jets de gaz. Dans ce cas le rideau est dense et le réacteur étant transparent nous avons pu vérifier que le cône se remplit de solides. La température indiquée par le thermocouple correspond donc à la température des solides. Nous avons alors pu remarquer que pendant la distance de 0,05 m où le rideau reste dense la chute de température est d'environ 38 K.

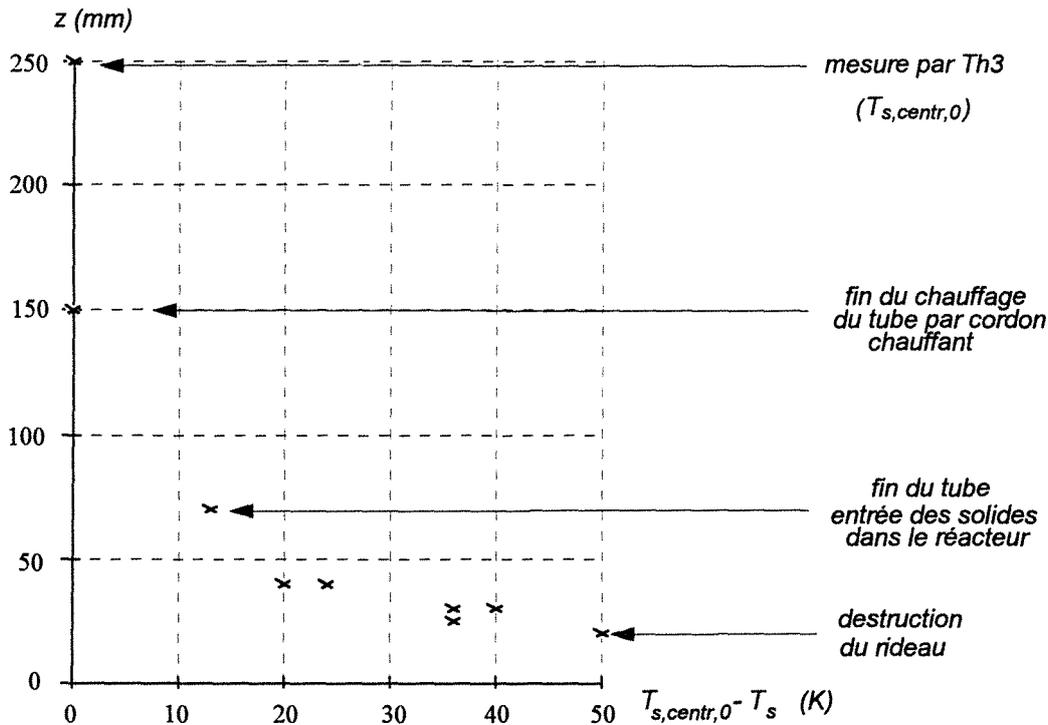


Figure II.18 Variation de la température du solide dans le rideau

Cette chute de température est importante car avant même d'avoir impacté les jets gazeux froids le solide a perdu 50 K. Il conviendra dans les mesures globales de transfert de chaleur de prendre cette perte thermique en compte.

IV.2.2 Température du gaz dans la zone supposée d'impact

La température du gaz a été mesurée à différentes hauteurs dans la zone centrale de l'impact des jets gazeux, c'est-à-dire en variant verticalement la position du thermocouple au niveau du point 3 situé au centre sur l'axe des buses (figure II.11). La hauteur $z = 0$ est prise sur l'axe central et est comptée positivement vers le haut.

La figure II.19 représente ces mesures de températures de gaz pour des températures de solides d'environ 122°C (mesurée par Th3). Le débit de solides est faible ($3,14 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ soit $11,3 \text{ kg h}^{-1}$) de façon à avoir le temps d'effectuer plusieurs mesures. Le débit de gaz total dans les deux buses est de $1,18 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$.

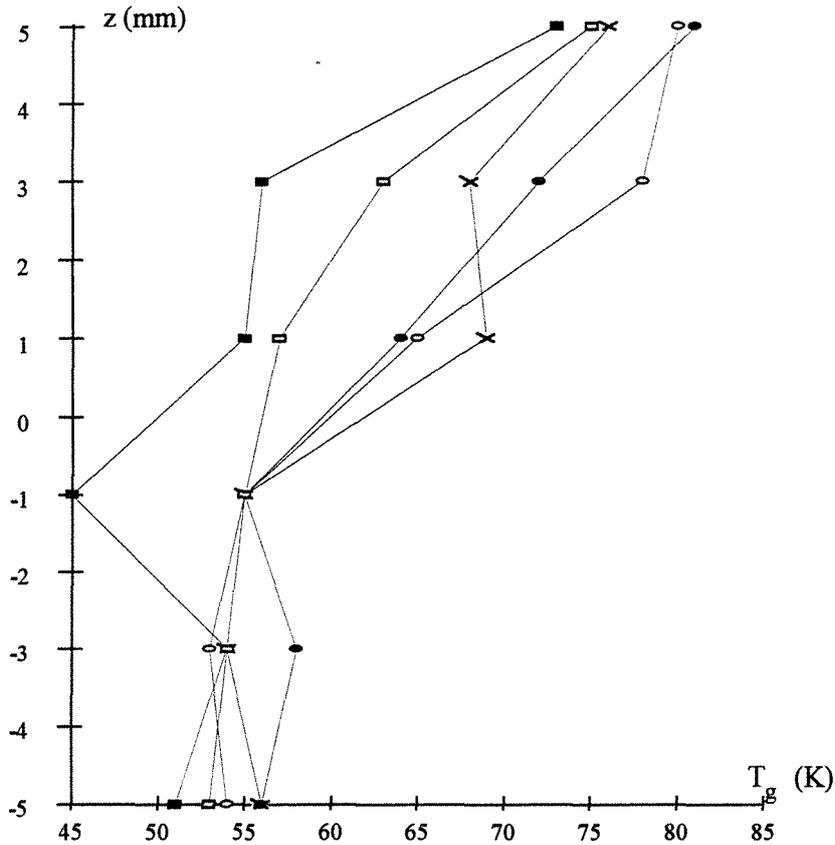


Figure II.19 Evolution de la température du gaz dans la zone d'impact en fonction de la hauteur z pour une température de solides mesurée par Th3 égale à environ 122°C et pour cinq essais différents

Nous remarquons que la température baisse d'environ 20 à 25 K au-dessus de l'axe des buses pour devenir constante en dessous de l'axe. Ceci suggère qu'une fraction des solides chauds pénètre dans la zone supérieure des jets d'impact et y échange de la chaleur. Les particules sont ensuite entraînées par le gaz et sortent du jet pour se répartir dans l'ensemble du réacteur.

IV.3 MESURES GLOBALES DE TEMPERATURE

Les courbes présentées en annexe II.10 sont des mesures en continu des températures d'entrée et de sortie du gaz et du solide.

IV.3.1 Température du solide

Pour l'ensemble des expériences nous pouvons constater que la température du solide à l'entrée (Th3) augmente pendant environ une minute, se stabilise puis continue d'augmenter en

fin d'expérience.

La mesure de la température du solide en sortie est réalisée en utilisant le dispositif de cône en Téflon de la figure II.6. Cette mesure est difficile à réaliser car une fois le rideau détruit le solide est dilué dans le réacteur et la restriction de sortie n'est pas suffisante pour concentrer efficacement les solides. Nous avons néanmoins placé un thermocouple équipé cône Téflon en bas du cône Inox du réacteur. Pour comparer la mesure à celle de la température du gaz un thermocouple dans la configuration (b) de la figure II.6 a été placé à côté du cône. Ainsi la température du solide semble être légèrement supérieure à celle du gaz mais nous n'avons pas de réelles certitudes sur la validité de telles mesures.

IV.3.2 Température du gaz

Pour la mesure de la température du gaz à la sortie du réacteur nous avons utilisé des thermocouples (Th7) dans les configurations (a), (b) ou (c) de la figure II.7. Nous remarquons que les températures augmentent au cours du temps mais ne se stabilisent pas. Le régime permanent ne semble pas atteint.

Nous n'avons utilisé le chauffage du tube du bas reliant le réacteur à la réserve que dans un cas (expérience 23a). Ce dispositif est destiné à éviter les pertes thermiques dans ce tube pouvant de plus évoluer avec le temps. Ainsi au cours de la mise en régime du réacteur et pendant le chauffage des solides ce tube Inox est chauffé, ce qui explique que les températures mesurées par Th6 et Th7 ne soient pas initialement à 20°C. Nous avons constaté que l'utilisation de chauffage supplémentaire ne contribue à une stabilisation des températures en sortie. Nous pouvons alors en déduire que cette variation au cours du temps est due à la mise en équilibre de l'ensemble du système et notamment au chauffage des parois du réacteur.

Nous avons aussi pu constater que deux thermocouples placés en sortie, l'un protégé par une pièce Téflon, l'autre non, donnent sensiblement les mêmes valeurs de température. Ceci signifie qu'en sortie l'écoulement de solides est dilué et que le thermocouple sans protection de Téflon subit peu d'impact de particules à plus haute température.

A ces mesures de températures d'entrée et de sortie en continu nous avons ajouté des mesures de températures locales en continu. Deux thermocouples (Th5 et Th5bis) dans les configurations (a) et (b) de la figure II.7 ont été placés au point 2 (figure II.11), à environ 5 mm de l'orifice de la buse (courbes (C) et (D) dans les expériences (23a) (23b) et (23c) dans l'annexe II.10). Les températures mesurées sont pratiquement identiques et augmentent au

cours du temps. Elles sont inférieures aux températures mesurées en sortie, ce qui est cohérent avec la position des ces thermocouples, situés à quelques millimètres de l'orifice des buses qui alimentent le réacteur en gaz froid. Toutefois ces températures sont assez élevées (supérieures à 100°C) et assez proches des températures de gaz mesurées en sortie. Ceci contribue à penser que la zone supposée d'impact des jets n'a pas de réalité du point de vue des transferts de chaleur. Des incidents techniques nous ont empêché de réaliser la cartographie des températures selon les points définis par la figure II.11.

IV.4 CALCULS DE TEMPERATURES ET DE FLUX DE CHALEUR

Nous disposons d'un certain nombre de résultats expérimentaux. Toutefois ceux-ci ne sont pas aussi nombreux que nous l'aurions souhaité car nous avons subi plusieurs ruptures de cordons chauffants qui ont engendré des délais d'approvisionnement et de remplacement.

IV.4.1 Equilibre thermique gaz-solide

Pour évaluer les variations de températures des phases dans le cas d'un échange parfait, c'est-à-dire adiabatique et pendant un temps infini, un bilan thermique global simplifié a été écrit au §III.4. Il permet de calculer une température d'équilibre théorique par l'équation [II.17].

Nous considérons les valeurs suivantes de débits et de températures à l'entrée du réacteur :

$$\dot{m}_{s,centr} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1} \text{ et } \dot{m}_{g,centr} = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$$

$$2 \dot{m}_{g,périph} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$$

$$T_{g,centr,0} = T_{s,centr,0} = 473 \text{ K } (=200^\circ\text{C}) \text{ (mesuré par Th3)}$$

$$T_{g,périph,0} = 293 \text{ K } (=20^\circ\text{C})$$

La température d'équilibre est alors de 471 K. Le solide ne devrait donc perdre que 2 K or nous avons vu que le catalyseur perd 50 K entre la mesure dans le tube d'alimentation par Th3 et sa destruction par les jets gazeux (§IV.2.1). Une grande partie de la chaleur apportée par le catalyseur chauffe le gaz par transfert de chaleur, mais est ensuite probablement perdue au niveau des parois.

IV.4.2 Bilan des flux de chaleur

En ajoutant aux hypothèses précédentes une estimation des températures de gaz et de

solides en sortie de réacteur, obtenues à partir des mesures expérimentales disponibles, et en considérant que la paroi reste à 293 K nous pouvons évaluer les flux de chaleur pour le gaz et pour le solide. Ces calculs utilisent les équations de bilan II.18 et II.19.

$$T_{\text{paroi}} = 293 \text{ K } (=20^{\circ}\text{C})$$

$$T_{\text{g,out}} = 373 \text{ K } (=100^{\circ}\text{C})$$

$$T_{\text{s,out}} = 393 \text{ K } (=120^{\circ}\text{C})$$

Le coefficient de transfert de chaleur aux parois est évalué par la corrélation [II.11] établie pour un écoulement de gaz seul et vaut $5,2 \text{ W m}^{-2}\text{K}^{-1}$.

FLUX ENTRANTS	gaz périphérique	33,6 W
	gaz central	5,6 W
	solide central	5879 W
FLUX SORTANTS	gaz	47,2 W
	paroi	53,7 W
	solide	4885 W
TRANSFERTS	transfert gaz-solide sphère unique	12 705 W
	lit fluidisé	217,5 W

Tableau II.3 Calcul des flux de chaleur sur la phase gazeuse pour une expérience en gaz froid et solides chauds

Sachant que la température du solide diminue d'environ 50 K avant l'impact avec les jets gazeux, le flux de chaleur perdu par le solide dans cet échange est de 621 W, ce qui est très supérieur aux flux de chaleur gagné par le gaz ou perdu au niveau des parois. De plus nous pouvons constater que le flux transféré aux parois est important et est supérieur à l'augmentation de flux enregistrée par le gaz. Toutefois ce coefficient de transfert aux parois a été évalué en l'absence de solides et nous pouvons penser que la présence de solides contribue à l'augmenter. L'estimation des pertes aux parois est donc très approximative et probablement sous-estimée. Il est donc très délicat d'estimer un coefficient de transfert de chaleur à partir de l'équation [II.19] car le terme le plus important du bilan est alors dû au transfert à la paroi et non au gain de température par le gaz. De plus la température du solide n'est pas déterminée avec certitude. Nous utiliserons toutefois les équations [II.18] et [II.19] et les mesures expérimentales pour estimer des surfaces de solides participant à l'impact avec le gaz. Nous donnons dans le tableau II.4 les valeurs obtenues pour le produit $h_{s-g}S_{s-g}$ puis les valeurs de surfaces en faisant l'hypothèse soit d'un lit fluidisé soit d'une sphère unique.

		$h_{s-g}S_{s-g}$ (W K ⁻¹)	S_{s-g} (m ²)
sphère unique	équation [II.18] (bilan sur solide)	47,7	5,87 10 ⁻²
	équation [II.19] (bilan sur gaz)	3,08	3,64 10 ⁻³
lit fluidisé	équation [II.18] (bilan sur solide)	47,7	3,43
	équation [II.19] (bilan sur gaz)	3,08	0,212

Tableau II.4 Calcul de la surface de transfert gaz-solide

Nous constatons que, hormis la valeur par l'équation de bilan sur le solide et l'hypothèse d'un lit fluidisé, les valeurs obtenues pour la surface de solides participant à l'impact est du même ordre de grandeur que celles obtenues lors des expériences en solides froids et gaz chaud. Ces calculs, bien que très approximatifs, semblent confirmer que la totalité du solide supposée présente dans le réacteur ne participe pas au contact.

V CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons tenté de déterminer l'existence d'une zone préférentielle d'échange dont la géométrie correspondrait à la zone d'impact des jets (figure II.2). Les mesures locales de températures que nous avons réalisées ont montré que cette zone n'a pas de réalité du point de vue des échanges de chaleur. Le transfert de chaleur entre le gaz et les particules de solides a lieu dans l'ensemble du volume du réacteur.

Nous avons alors tenté d'évaluer la surface de solides participant au transfert de chaleur gaz-solide. Ce type d'estimation est réalisé à l'aide de mesures globales de variation de températures de gaz et de solides entre l'entrée et la sortie du réacteur. Deux séries d'expériences ont été effectuées : impact d'un solide froid sur un gaz chaud et impact d'un solide chaud sur un gaz froid. Nous avons ainsi pu constater la difficulté expérimentale de mesurer séparément la température du gaz et du solide. De plus il est apparu que le transfert de chaleur aux parois n'est pas négligeable et doit être pris en compte dans les équations de bilan thermique, particulièrement avec les solides chauds. Nous avons aussi été confrontés au choix d'une corrélation (sphère unique ou lit fluidisé) pour l'estimation du coefficient de transfert de chaleur gaz-particule.

Toutefois, quelle que soit la corrélation choisie, la surface de solide participant à l'impact est toujours inférieure à la surface totale des solides supposée présente dans le réacteur.

De plus dans le cas de l'alimentation du réacteur en solides chauds, les mesures de température effectuées dans le rideau de solides entre le lieu de son arrivée dans le réacteur et

le lieu de sa destruction par les jets gazeux ont montré une diminution importante de la température des solides. Une part importante de la chaleur est donc cédée par le solide lors de son écoulement en rideau dans le réacteur, avant l'impact avec les jets gazeux. Dans l'hypothèse où le réacteur est aussi alimenté en gouttelettes ce phénomène n'est probablement pas modifié et une fraction importante de l'échange de chaleur se fait entre les solides et le gaz environnant, avant le contact direct avec les gouttelettes. Ainsi lorsque phase liquide et phase solide s'impactent leur différence de température est moindre et le transfert de chaleur moins efficace mais on peut penser que, si les particules ont cédé de la chaleur au gaz environnant, une fraction des gouttelettes entrées dans le réacteur a déjà été vaporisée au moment de l'impact par chauffage avec le gaz environnant. Toutefois si l'on souhaite privilégier une vaporisation par contact direct entre particules chaudes et gouttelettes plus froides il convient de diminuer la hauteur d'écoulement du rideau avant l'impact et donc de rapprocher le point d'impact des jets et du rideau de l'orifice d'entrée des solides.

Pour augmenter les transferts, il conviendrait aussi, selon Tamir (1994), d'augmenter la vitesse relative entre les particules et le gaz et donc d'avoir un impact direct entre la phase gazeuse et la phase solide. En effet dans la géométrie que nous avons étudiée, seule une fraction du solide semble entrer dans la zone géométrique d'impact des jets gazeux. La fraction restante de solide passe autour de ces jets et la vitesse relative entre le gaz et les particules reste faible, ce qui ne contribue pas à un transfert de chaleur efficace et homogène pour l'ensemble des particules. Ces constatations peuvent aussi s'expliquer par une quantité de solides présente dans le réacteur faible, c'est-à-dire une fraction de débit de solides court-circuitée.

En conclusion il faut aussi noter que cette étude ne considère que la phase gazeuse et la phase solide. Or dans le procédé de craquage catalytique intervient une troisième phase qui est la phase liquide et qui est présente dans le réacteur sous forme dispersée. La prise en compte de ce troisième élément, difficile au niveau expérimental, aurait probablement une influence sur les résultats de notre étude, notamment lorsque le réacteur est alimenté en solides chauds. En effet dans ce cas les gouttelettes de liquide seraient froides et leur capacité calorifique importante leur permettrait d'absorber une partie de la chaleur perdue par les particules. Il faudrait alors déterminer si le flux de cet échange est plus important que le flux échangé aux parois et dans quelle mesure des conditions optimales pour une vaporisation rapide des gouttelettes pourraient être déterminées en étudiant notamment la nécessité ou non de favoriser le contact direct entre gouttelettes et particules pour accélérer la vaporisation.

CHAPITRE III

IMPACT DE GOUTTELETES
SUR DES PARTICULES DE SOLIDE

INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous considérons les deux phases dispersées mises en jeu dans le procédé de craquage catalytique : les particules de catalyseur et les gouttelettes de liquide. Dans le cas du réacteur industriel la mise en contact initiale de ces phases doit conduire à la vaporisation des gouttelettes de charge pétrolière. Il est généralement admis que, pour obtenir un bon rendement final de la réaction de craquage catalytique, cette opération de vaporisation doit être rapide. De plus elle doit impliquer l'ensemble de la masse du catalyseur, c'est-à-dire que la répartition des gouttelettes et des grains de catalyseur doit être homogène.

Ce problème a été abordé au chapitre précédent du point de vue des transferts de chaleur et en ne considérant pas la phase liquide. Les résultats obtenus n'ont pas permis de déterminer une efficacité de contact entre une phase solide dispersée et une phase gazeuse à température différente. De plus il est fort probable que les gouttelettes de liquide ont un comportement différent de leur gaz vecteur. L'étude directe du contact entre deux phases dispersées semble donc importante pour l'amélioration du processus de vaporisation. L'importance de cette étude est encore accentuée dans le cadre d'un procédé à co-courant vers le bas. En effet cette conception vise à diminuer et à mieux contrôler les temps de séjour moyens des phases par rapport au procédé classique en "riser". Il n'existe pas à notre connaissance de littérature traitant du contact entre deux phases dispersées de nature différente, la phase continue étant le gaz.

Ce chapitre sera donc scindé en deux parties. Dans la première nous ferons la description d'un montage expérimental simple permettant l'observation en maquette froide des phénomènes ayant lieu au moment de l'impact des deux phases dispersées de natures différentes. Ce système expérimental reprend le principe, déjà décrit à la fin du chapitre I et dans le chapitre II, d'un jet central de catalyseur et de jets périphériques de charge liquide. Dans la deuxième partie nous montrerons la possibilité d'étudier l'impact entre des gouttelettes de liquide et des particules de solide par l'intermédiaire d'une réaction chimique test.

PARTIE A MONTAGE ET OBSERVATIONS

Nous abordons ici le mélange dans des réacteurs à jets de deux phases dispersées dans une troisième phase continue. Ce type d'étude est peu fréquent dans la littérature. Nous avons recensé essentiellement deux équipes travaillant sur ce sujet et nous donnerons une revue sommaire de leurs travaux.

Pour notre étude un montage expérimental a été mis en place. Il est destiné à l'étude en maquette froide de l'impact entre des particules et des gouttelettes. Dans un premier temps il a permis un certain nombre d'observations.

I REACTEURS A JETS

L'intérêt essentiel des réacteurs à jets est d'accélérer les processus de transferts (chaleur et matière) en augmentant les vitesses relatives entre les phases. Lorsque plusieurs phases sont en jeu il est aussi important d'obtenir un mélange homogène.

I.1 TRAVAUX DE TAMIR ET COLL.

A l'université Ben-Gurion en Israël, Tamir (1989, 1992 et 1994) a étudié un très grand nombre de réacteurs à impact de jets. L'ensemble des configurations explorées est donné en annexe III.1. Leurs applications sont nombreuses et variées :

- séchage (solutions, suspensions, poudres);
- combustion (gaz, gouttelettes, particules);
- dissolution de solides;
- adsorption et désorption de gaz dans les liquides;
- extraction liquide-liquide;
- granulation;
- production de pigments solides;
- réduction de taille et classification des particules;
- enrichissement du phosphate;
- mélange...

En ce qui concerne le mélange, différents cas peuvent être envisagés :

- entre deux ou plusieurs liquides, miscibles ou immiscibles (émulsion);

- entre un gaz et un liquide (dispersion);
 - entre un liquide et un solide (suspension);
- mais aussi entre des gaz ou entre des solides.

Le cas le plus proche de ce que nous cherchons à étudier, en assimilant en première approche les gouttelettes à des sphères rigides, est le mélangeage des solides. Le mécanisme de mélangeage mis en jeu dans ce cas des réacteurs à jets est la pénétration des particules issues d'un jet dans le jet opposé.

Tamir (1994) propose deux types de modélisations basées soit sur les chaînes de Markov soit des équations de diffusion (hypothèse d'un système isotrope). Une étude expérimentale du mélange de deux jets de solides de nature différente a été réalisée et exploitée à l'aide du second type de modélisation. Les débits de solides sont d'environ $0,01 \text{ kg s}^{-1}$ (36 kg h^{-1}) et les vitesses de gaz varient entre 10 et 15 m s^{-1} . Les deux jets sont en impact horizontal et la distance entre les orifices des conduites est variable. Le mélange récupéré à l'issue de la première expérience est divisé en deux parts égales qui servent alors d'alimentation pour une nouvelle expérience. Cette procédure est répétée plusieurs fois. Cette étude a ainsi montré qu'il est nécessaire d'effectuer plusieurs passages du mélange de solides dans le réacteur pour obtenir un mélange homogène mais aussi qu'il existe un optimum de la distance entre les deux arrivées de solides pour obtenir l'homogénéité du mélange en un nombre réduit de passages. En effet si la distance est trop grande les particules ne pénètrent pas dans le jet opposé et si elle est trop faible les collisions entre particules de nature différente sont très nombreuses et empêchent aussi le mélangeage. De plus l'augmentation de la concentration en solides n'est pas favorable au mélange car il y a alors accumulation de solides dans la zone d'impact, empêchant les solides de pénétrer dans le jet opposé. En revanche l'augmentation de la vitesse du gaz a l'effet inverse et améliore la pénétration des particules dans le jet opposé et par conséquent accroît l'homogénéité du mélange.

D'autres types de configurations ont aussi été étudiés pour le mélange des solides. Elles ont été testées en tant que réacteur semi-fermé ou réacteur ouvert, mais les temps nécessaires sont toujours supérieurs à la seconde, ce qui est incompatible avec le procédé de craquage catalytique. De plus ce type d'étude ne prend pas en compte l'existence possible d'un autre jet impactant ces deux jets, par exemple perpendiculairement.

I.2 TRAVAUX DE BERGOUGNOU ET COLL.

Les travaux de Bergougnou à l'université de Western Ontario au Canada ont, pour une part, été consacrés à l'étude d'un réacteur à plusieurs jets de solides. Le but de ce réacteur est de mettre en oeuvre des pyrolyses ultra-rapides ou "ultrapyrolyses" de biomasse, d'huiles

lourdes ou de bitumes (Vogiatzis 1988 et 1989).

Un schéma de principe de l'un des réacteurs étudié (Berg et coll. 1989, Sonnet et coll. 1988, Sonnet 1993) est donné en annexe III.2. Il comporte huit jets périphériques, inclinés de 60° par rapport à la verticale, pour l'injection du solide caloporteur (thermofor) et un jet central pour l'injection de la charge solide (biomasse par exemple), le jet résultant s'écoulant dans un tube de 0,045 m de diamètre. Le but de ce type de réacteur est d'obtenir un mélange rapide du thermofor chaud avec la charge à traiter plus froide et ainsi de provoquer un choc thermique de la charge. Dans le but d'analyser l'homogénéité du mélange des deux types de solides, des caractérisations en maquette froide ont été réalisées. Nous allons détailler ces résultats car cette configuration géométrique de jets périphériques impactant sur un jet central est celle qui semble la plus proche de notre système expérimental. Deux types de mesures ont pu être effectuées sur ce réacteur : des mesures concernant la distribution radiale des flux et des mesures sur la composition du mélange des solides. Ces mesures sont réalisées à 0,26 m du niveau d'injection de la biomasse. Les conditions expérimentales, notamment utilisées par Sonnet (1993), sont en annexe III.3.

1.2.1 Distribution radiale des flux

Une partie importante des travaux (Sonnet 1993) concerne l'étude de la distribution radiale des vitesses de gaz, pour les cas où la charge en solides est suffisamment faible, ainsi que l'étude de la distribution radiale des flux de solides. L'étude s'est déroulée en plusieurs étapes en alimentant ou non les jets en solides. Les figures présentant l'évolution radiale des profils sont en annexe III.4.

- *Le jet central est gazeux et les jets périphériques sont gazeux.*

L'observation du profil de vitesse donne une vitesse maximale sur l'axe central (annexe III.4, figure A.III.4.1). Après impact les huit jets périphériques et le jet central se comportent comme un jet unique dont la vitesse maximale est située sur l'axe de ce jet.

- *Le jet central est biphase et les jets périphériques sont gazeux.*

Quelques observations visuelles ont permis de remarquer que le jet résultant, après impact, a la structure stable d'un jet biphase en expansion. Le profil de vitesse de gaz montre un effet stabilisateur de la charge de biomasse qui préserve la structure du jet initial et donc une vitesse plus faible au centre (annexe III.4, figure A.III.4.2). Les mesures de flux massiques (annexe III.4, figure A.III.4.3) révèlent un excès de particules au centre : la structure du jet central biphase se conserve sur une longue distance.

- *Le jet central est gazeux et les jets périphériques sont biphasiques.*

La trop grande quantité de solides rend les mesures de vitesse de gaz impossibles. La distribution radiale des flux massiques est plus homogène que dans le cas précédent (annexe III.4, figure A.III.4.4): la structure des jets périphériques est détruite et il y a formation d'une nouvelle structure de jet.

- *Le jet central et les jets périphériques sont biphasiques.*

Un noyau très dense, de diamètre inférieur à celui obtenu dans le deuxième cas, se forme au point de convergence des neuf jets. La structure de cet écoulement est instable et peut se présenter soit sous la forme d'un jet circulaire développé dispersant rapidement les particules dans toute la section transversale du réacteur soit sous la forme d'un écoulement filiforme dont la cohérence peut persister sur une distance importante mais sujet à des changements rapides de direction. Toutefois une augmentation du débit central apporte une certaine stabilisation.

Les mesures de flux massiques montrent de très fortes variations selon les conditions opératoires (annexe III.4, figure A.III.4.5). Cependant un resserrement du jet est observé en augmentant la vitesse du jet central ou en diminuant la vitesse des jets périphériques. De plus les profils globaux des flux massiques de solides sont toujours compris entre les profils obtenus lorsque chaque espèce de solide injectée séparément.

Sonnet (1993) conclut en notant la prépondérance du mélange convectif sur les effets de cisaillement turbulents. Ainsi, il explique le mécanisme de distribution radiale des particules par les collisions entre particules et par les transferts d'énergie cinétique. En effet avec un faible débit central de solides, le nombre de collisions avec les particules des jets périphériques est grand et les trajectoires s'écartent des trajectoires initiales. En revanche avec un débit central élevé et des vitesses périphériques faibles, les effets de rebonds des particules des jets périphériques sur les particules du jet central sont moindres et ces dernières restent canalisées au centre. La répartition radiale des flux est alors plus hétérogène et les solides restent très concentrés au centre du réacteur.

1.2.2 Composition des mélanges

Le complément des mesures de flux précédentes est d'analyser la répartition des deux types de solides dans le réacteur.

Ainsi l'étude du profil radial du mélange montre un faible excès de biomasse (issue du jet central) au centre (inférieur à 10%), et ce, quelles que soient les conditions opératoires.

L'étude des variations locales instantanées révèle une variabilité importante des compositions selon les conditions d'injection. Une stabilisation de la concentration locale peut être obtenue en augmentant le débit de biomasse ou en diminuant la vitesse du thermofoir.

L'homogénéité maximale du mélange des deux espèces de solides s'obtient non par un mécanisme de redistribution des particules sur l'ensemble de la surface radiale d'écoulement, mais par un recouvrement au centre du réacteur du jet de biomasse par les jets de thermofoir.

Il y a donc antagonisme entre bon mélange et répartition radiale homogène car un mélange homogène entre les deux phases est obtenu lorsque les particules sont rassemblées dans la région de l'axe central du réacteur. Ceci est probablement défavorable dans notre cas car une trop forte concentration de gouttelettes de charge et de particules de catalyseur risque d'entraîner des températures locales très élevées ainsi qu'une formation de coke importante.

L'existence de ces hétérogénéités locales sera donc à prendre en compte lors de l'analyse des expériences d'impact de gouttelettes sur les particules.

I.3 AUTRES TRAVAUX

Il existe aussi une littérature concernant l'évaluation de la qualité du mélange des solides ainsi que celle de la vitesse du mélangeage. Dans sa revue bibliographique, Fan (1970) a notamment recensé plus de 30 critères de degré de mélange. Toutefois ceci concerne des équipements destinés spécifiquement au mélange de particules et non des procédés dans lesquels le mélange des phases est une étape initiale indispensable à la réaction.

II MONTAGE EXPERIMENTAL

Le réacteur est conçu pour mettre en contact un jet central de solides et deux jets périphériques de gouttelettes de liquide. Les solides choisis pour cette étude sont le catalyseur de craquage catalytique industriel. La phase liquide est simulée par de l'eau, à la fois pour la facilité de son emploi mais aussi parce qu'elle sera un fluide réactif dans la mise en oeuvre de la réaction test (partie B). De plus il faut remarquer que l'eau utilisée à température ambiante a une viscosité similaire à celle la charge pétrolière dans les conditions opératoires du réacteur pilote chaud.

II.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le montage est présenté sur la figure III.1. Cette représentation concerne le principe de fonctionnement avec l'ensemble des éléments. Des schémas cotés et comportant le détail des brides d'assemblage du réacteur et de l'alimentation des solides sont donnés en annexe III.5. Le réacteur est constitué d'un cylindre en Plexiglas de 10^{-2} m de diamètre.

Au-dessus de ce cylindre est fixée une réserve de solides amovible. L'étanchéité est assurée par une bride et un joint torique. Une vanne quart de tour située sur la partie supérieure (V1) permet le remplissage en solides, elle est ensuite fermée pendant toute la durée de la manipulation. Pour contrôler le débit de solides, le ciel de la réserve est alimenté en azote qui s'évacue en partie par la vanne de perte de charge (V2). Ainsi une surpression est créée, ce qui permet de réguler le débit de solides en agissant soit sur le débit d'azote soit sur la vanne. La vanne quart de tour en bas de la réserve (V3) contrôle l'alimentation ou non du réacteur en solides. Dans une première partie de l'étude, les particules s'écoulent alors sous forme d'un rideau dense de 2x23 mm mais cette géométrie est aisément modifiable.

L'alimentation du réacteur en gouttelettes de liquide est assurée par deux buses d'injection diamétralement opposées. Il faut de plus noter que le système d'alimentation des buses est parfaitement symétrique, et notamment toutes les longueurs de tubes d'alimentation sont strictement identiques. Les buses sont fixées sur le cylindre par un système de rotules orientables similaires à celles utilisées au chapitre précédent (annexe II.3). Ces buses sont alimentées par un mélange eau-azote sous pression ($0,6 \cdot 10^5 < P < 2 \cdot 10^5$ Pa). L'eau est stockée dans un réservoir métallique du type de ceux utilisés pour le système de freinage des poids lourds. Une ligne d'équilibrage permet de maintenir ce réservoir à la pression du gaz d'alimentation des buses. Le débit de gaz est mesuré et régulé par un débitmètre massique de type Alphagaz RDM 280. Le débit de liquide dépend du degré d'ouverture de la vanne en bas du réservoir (V5).

Une dérivation pour l'alimentation des buses a aussi été mise en place car le temps de mise en régime (stabilisation des pressions dans les buses) est grand devant la durée d'une expérience qui est d'environ 1 à 2 minutes. En utilisant sur cette dérivation des buses identiques à celles qui alimentent le réacteur, nous n'observons pas de variation de pression lors du basculement des flux biphasiques sur les buses du réacteur (vannes trois voies V6 et V7). Le réacteur atteint ainsi son régime permanent quasi-instantanément car le débit de solides est aussi en régime stable très rapidement.

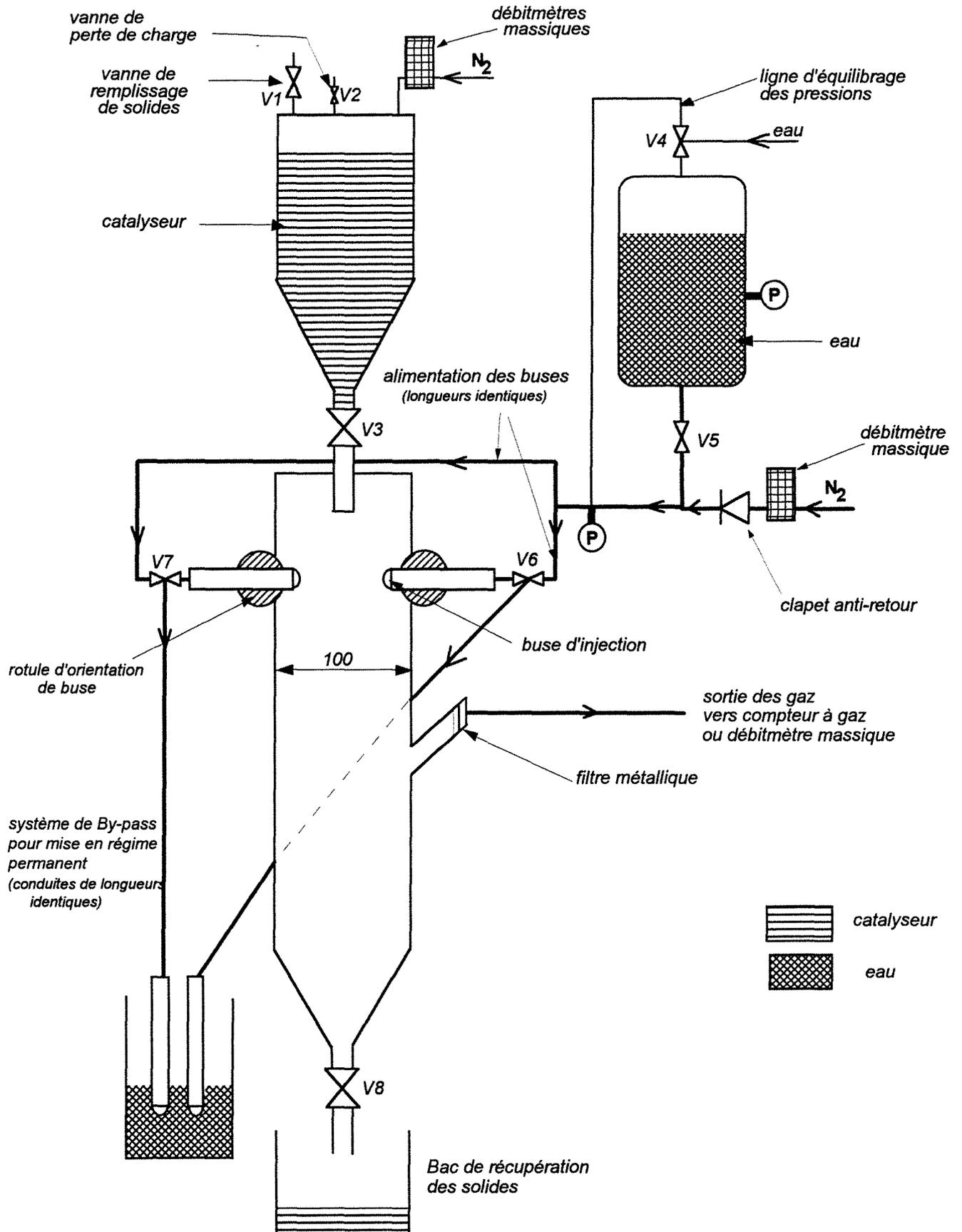


Figure III.1 Montage expérimental pour l'étude des contacts entre gouttelettes et particules

Les gaz injectés dans le réacteur sont évacués par une sortie périphérique reliée à un débitmètre massique non régulateur et de très faible perte de charge, de marque Aalborg et de type GFM17. Ce débitmètre est étalonné sur l'azote et permet de mesurer des débits jusqu'à $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1}$ (15 NI min^{-1}) (annexe III.6). Une fine grille métallique est disposée sur cette ligne d'évacuation des gaz pour éviter que des particules n'entrent dans le système de mesure du débitmètre et ne l'endommagent.

Une vanne quart de tour placée en bas de réacteur (V8) permet la rétention (totale ou partielle) ou l'évacuation des solides.

II.2 ALIMENTATION EN SOLIDES

L'écoulement des particules est conçu comme étant l'écoulement d'un solide à travers un orifice. Jones et Leung (1985) proposent des corrélations pour calculer les débits de solides en fonction de la surface de l'orifice, du coefficient de décharge de l'orifice, de la densité du lit et de la perte de charge. Nous citerons trois des corrélations proposées par ces auteurs et nous verrons leur éventuelle application pour le calcul des conditions de fonctionnement de l'alimentation en solides dans le cas de notre maquette.

Nous pouvons citer pour le flux d'un lit fluidisé (flux de solides auquel est ajouté un gaz d'aération pour améliorer le transport) à travers un orifice la corrélation de Jones et Davidson (1965) :

$$\dot{m}_s = C_D A_0 (2\rho_s (1 - \varepsilon_{mf}) \Delta P_0)^{1/2} \quad \text{[III.1]}$$

Ou encore celle de Judd et Dixon (1976) :

$$\dot{m}_s = C_D A_0 \left[\frac{A^2}{A^2 - A_0^2} \right] (2\rho_s \Delta P_0)^{1/2} \quad \text{[III.2]}$$

Leung et Jones (1978) suggèrent l'ajout d'un terme dans l'équation [III.1] pour tenir compte du débit de solides existant en l'absence de perte de charge entre l'alimentation en solides et le réacteur, c'est-à-dire le débit de solides s'écoulant par simple gravité. Toutefois ils ajoutent que pour de fines particules, comme c'est le cas pour le catalyseur de craquage catalytique, ce terme est faible et peut être ignoré :

$$\dot{m}_s = A_0 \rho_s (1 - \varepsilon_{mf}) \left(\frac{g D_0}{\tan \delta} \right)^{1/2} + C_D A_0 (2\rho_s (1 - \varepsilon_{mf}) \Delta P_0)^{1/2} \quad \text{[III.3]}$$

Pour un solide non fluidisé, c'est-à-dire pour lequel aucun gaz d'aération n'est ajouté pour améliorer le transport, les corrélations sont de la forme suivante :

$$\dot{m}_s = \dot{m}_s^* \pm C_D \left(\frac{\pi D_0^2}{4} \right) [2\rho_s (1 - \varepsilon) |\Delta P_0|]^{1/2} \quad \text{[III.4]}$$

Où \dot{m}_s^* représente le flux résiduel lorsque la perte de charge est nulle. Cette valeur peut notamment être calculée en utilisant le premier terme de l'équation [III.3].

Nous pouvons remarquer que l'ensemble des corrélations donne une variation du débit de solides en fonction de la racine carrée de la perte de charge.

Ainsi en prenant une fente de $23 \cdot 10^{-3} \times 2 \cdot 10^{-3}$ m (diamètre hydraulique de $3,6 \cdot 10^{-3}$ m), un coefficient de décharge à l'orifice de 0,6 et un taux de vide de lit fixe (0,37) nous avons l'expression du débit de catalyseur suivante, calculée par l'équation [III.4] :

$$\dot{m}_s = \dot{m}_s^* + 2,43 \cdot 10^{-4} \sqrt{\Delta P_0} \quad \text{kg s}^{-1} \quad \text{[III.5]}$$

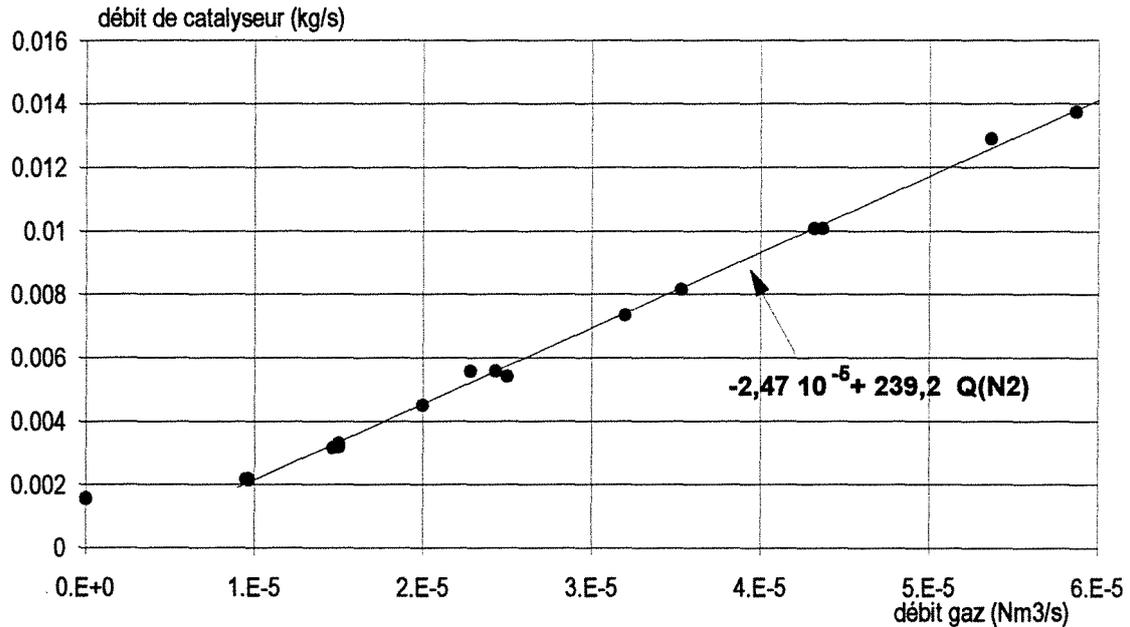
A partir de cette expression nous pouvons calculer la variation du débit de solides pour une variation de pression de 1000 Pa ainsi que la variation de pression nécessaire pour faire varier le débit de solides de $2,78 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ (1 kg h^{-1}), sachant que les débits de solides que l'on cherche à obtenir sont de l'ordre de $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$ (50 kg h^{-1}).

$$\begin{aligned} \Delta P = 1000 \text{ Pa} & \quad \Leftrightarrow \quad \Delta \dot{m}_s = 7,68 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1} (27,6 \text{ kg h}^{-1}) \\ \Delta \dot{m}_s = 2,78 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1} (1 \text{ kg h}^{-1}) & \quad \Leftrightarrow \quad \Delta P = 1,3 \text{ Pa} \end{aligned}$$

Ces calculs sont approximatifs mais néanmoins nous pouvons constater que le débit de solide est sensible à de très faibles variations de pression. A l'échelle du laboratoire une faible variation de pression peut donc engendrer une variation relative du débit importante. Ainsi nous avons préféré réguler le débit du solide à l'aide d'une vanne de précision dont le degré d'ouverture est fixe et en faisant varier le débit de gaz alimentant le ciel de la réserve. Par cette méthode le débit de catalyseur est alors étalonné en fonction du débit de gaz et non en fonction de la perte de charge. Il faut noter que ce type d'étalonnage nécessite alors de maintenir le réacteur dans lequel s'écoule le solide à pression constante et identique d'une expérience à l'autre.

En annexe III.7 deux courbes d'étalonnage de débit de solides pour deux fentes de sortie différentes sont présentées. Les reproductibilités et précisions des mesures sont satisfaisantes. De plus cette méthode présente l'avantage de pouvoir déterminer par avance le débit de solides souhaité en réglant le débit de gaz adéquat. Aucune mesure de perte de charge n'est à faire et à régler au cours de l'écoulement des solides, ce qui est fort commode lorsque le temps total d'expérience est court.

La figure III.2 donne la courbe d'étalonnage du débit de solides pour une fente de $23 \cdot 10^{-3} \times 2 \cdot 10^{-3}$ m. La mesure du débit de gaz est ici réalisée et régulée par un débitmètre massique de type Alphagaz RDM 280. De plus nous n'avons pas constaté de variation de débit au cours de l'écoulement.



*Figure III.2 Etalonnage du système d'alimentation de solides en fonction du débit de gaz pour une fente rectangulaire de 2*23 mm*

Des tentatives de mesures de perte de charge ont été réalisées à l'aide d'un manomètre à eau. Toutefois les mesures n'ont pas pu être exploitées car la stabilité était très difficile à obtenir au cours de l'écoulement. Nous n'avons donc pas pu vérifier les corrélations données précédemment.

II.3 ALIMENTATION EN LIQUIDE

L'alimentation en liquide se fait au moyen d'un mélange azote-eau pulvérisé sous forme de gouttelettes par l'intermédiaire de buses spécifiques qui donnent au jet une forme et un angle déterminés (par exemple jet plat ou jet conique). Nous avons généralement utilisé des buses d'injection à jet conique de diamètre d'orifice $0,5 \cdot 10^{-3}$ m. Cependant pour certains essais des buses de même type mais de plus faible débit (diamètre d'orifice plus faible) ou des buses à jet plat ont été utilisées.

L'eau est stockée dans une réserve et mise en équilibre de pression avec l'alimentation de gaz pour les buses. Nous pouvons alors fixer le débit de gaz dans les buses par le débitmètre massique RDM 280 et le degré d'ouverture de la vanne V5 en sortie de réserve ce qui détermine ainsi le débit d'eau. Les débits sont étalonnés en fonction de la pression. En effet nous avons pu remarquer que la pression en amont des buses augmente lorsque le débit augmente et que le débit en sortie de buses est alors linéairement lié à cette pression. En annexe III.8 nous avons représenté l'étalonnage du débit en fonction de la pression pour un fluide seul (gaz ou eau).

Pour les jets biphasiques nous avons alors choisi de mesurer la pression en amont de chaque buse. La figure III.3 présente l'étalonnage en débit d'eau pour une buse à jet conique en fonction de la pression mesurée en amont et ce pour différents débits de gaz. Nous remarquons que, à pression donnée, plus le débit de gaz est élevé plus le débit d'eau est faible.

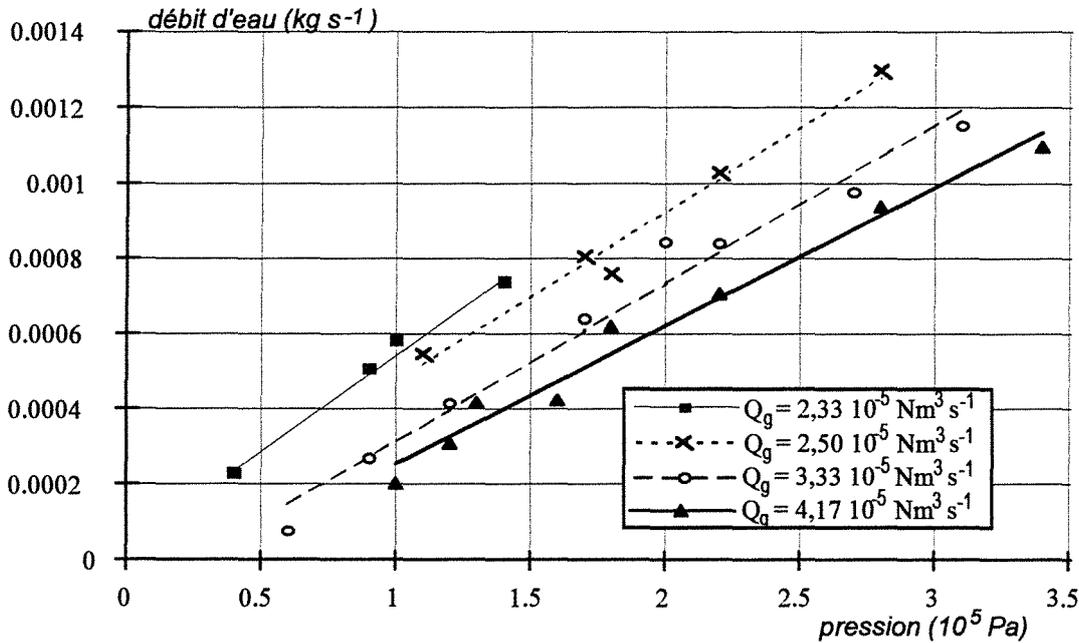


Figure III.3 étalonnage du débit d'eau en fonction de la pression pour une buse à jet conique

Il faut noter que pour certaines conditions opératoires des pulsations apparaissent, l'eau s'écoulant alors sous forme de bouchons, ce qui empêchera par la suite de se placer dans des conditions de débits d'eau importants car alors le régime d'écoulement de l'eau en sortie des buses est pulsé et il est impossible d'obtenir un régime permanent pour l'impact de l'eau sur les particules de solides. Une réduction de ce phénomène a pu être obtenue en introduisant des billes de verre de faible diamètre ($0,5 \cdot 10^{-3}$ m) en amont de la buse.

La figure III.4 représentant la force du jet de gouttelettes (produit du débit massique d'eau par la vitesse du gaz calculée en sortie de buse) en fonction de la pression montre que tous les points peuvent être rassemblés sur une droite, quel que soit le débit de gaz. La pression est donc le paramètre de fonctionnement de ces buses. Elle se répartit sur le débit et sur la vitesse : à une grande vitesse correspond un petit débit d'eau tandis qu'à une petite vitesse correspond un grand débit d'eau. De plus, dimensionnellement, la pente de la droite représentant la force en fonction de la pression est une surface et nous retrouvons en effet l'ordre de grandeur de la surface de l'orifice de la buse. La surface de l'orifice vaut $1,96 \cdot 10^{-7}$ m² tandis que la pente de la droite de la figure III.4 vaut $6,38 \cdot 10^{-7}$ m², soit trois fois la surface de l'orifice. Pour analyser ce phénomène de façon plus systématique, des mesures devraient être effectuées sur d'autres types de buses.

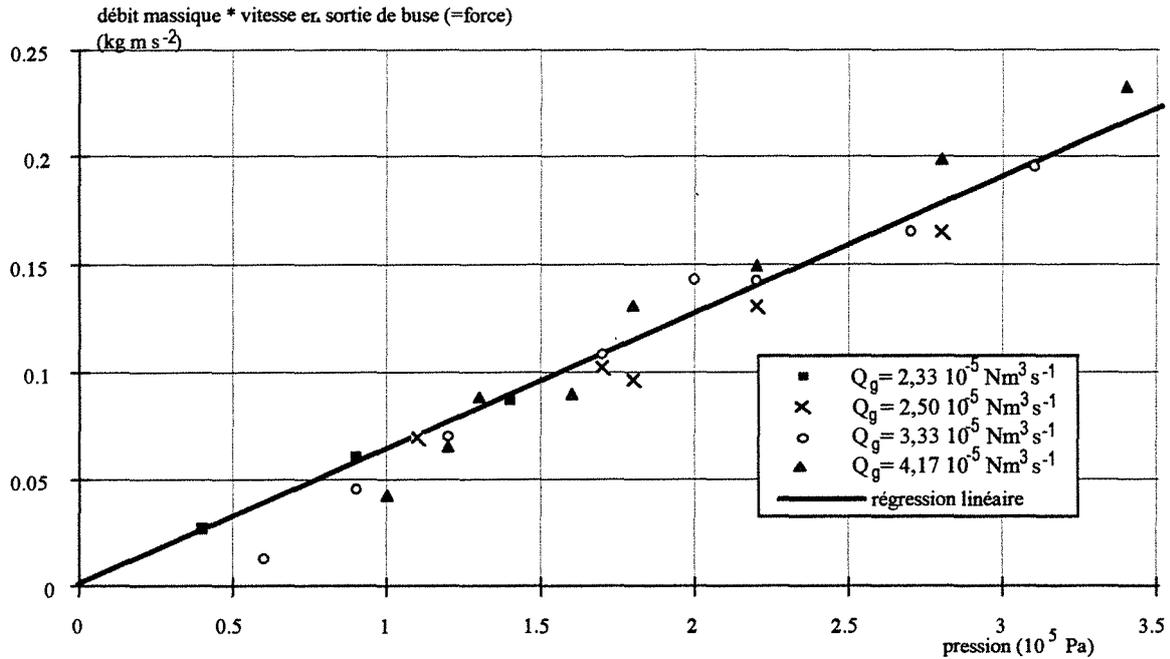


Figure III.4 Force du jet de gouttelettes en fonction de la pression en amont de la buse

Nous disposons donc d'un montage expérimental alimenté par deux phases dispersées différentes. Après quelques considérations sur le mécanisme d'impact des deux types de jets, nous allons pouvoir y effectuer des observations.

III PHENOMENES A L'IMPACT DES JETS

Dans le cas de la réaction de craquage catalytique les phénomènes pouvant se dérouler lors de l'impact des gouttelettes de charge pétrolière avec le catalyseur chaud sont les suivants :

- *évaporation* des gouttelettes de charge dans le gaz environnant, avec une vitesse proportionnelle à la surface;
- *collisions* des particules de catalyseur entre elles, ce qui n'engendre statistiquement aucun effet;
collisions des gouttelettes entre elles pour former des gouttelettes de plus grande taille;
collisions des particules sur les gouttelettes avec des phénomènes de caléfaction et d'enrobage du catalyseur par la charge (transfert de chaleur);
- *brisure* des gouttelettes en de plus petites, ce qui est favorable à la vaporisation;
- *réaction* de la charge vaporisée sur le catalyseur;
- effet des *parois*.

Dans cette énumération de phénomènes nous nous intéresserons plus particulièrement

aux collisions entre les phases dispersées auxquelles nous allons tenter d'accéder par l'étude en maquette froide. Toutefois dans ce type d'étude il reste aussi le problème des parois desquelles il est impossible de s'affranchir.

S'agissant d'un réacteur à plusieurs jets nous allons tout d'abord analyser le phénomène du point de vue des énergies mises en jeu lors de l'impact des jets.

III.1 PUISSANCE D'UN JET DE LIQUIDE

Pour calculer la puissance d'un jet de gouttelettes en sortie d'une buse, dans le cas où les phases gazeuse et liquide sont mélangées dans la buse, en amont de l'orifice de faible diamètre, et entrent dans le réacteur par cet orifice, Tamir (1994) propose l'équation suivante :

$$W_{l+g} = (Q_l + Q_g) \left(\frac{1}{2} \rho_{l+g} a_c^2 \right) \quad \text{[III.6]}$$

Où a_c représente la vitesse du son du mélange gaz-liquide en sortie de buse

La masse volumique du mélange est calculée par :

$$\rho_{l+g} = \frac{\rho_l Q_l}{Q_l + Q_g} \quad \text{[III.7]}$$

D'où en utilisant cette expression dans l'équation [III.6] :

$$W_{l+g} = \frac{1}{2} \dot{m}_l a_c^2 \quad \text{[III.8]}$$

La puissance du jet biphasique ne dépend donc que du débit massique de liquide et de la vitesse en sortie de buse qui correspond à la vitesse du son dans un mélange. Elle est calculée par :

$$\frac{1}{a_c^2} = \frac{\gamma}{a_g^2} \left[1 + (1-\gamma) \left(\frac{\rho_l}{\rho_g} - 1 \right) \right] + \frac{1-\gamma}{a_l^2} \left[1 + \gamma \left(\frac{\rho_g}{\rho_l} - 1 \right) \right] \quad \text{[III.9]}$$

Où a_g est la vitesse du son dans l'azote et vaut 330 m s^{-1}

et a_l la vitesse du son dans l'eau et vaut 1500 m s^{-1} .

Pour vérifier et justifier l'utilisation de la vitesse du son du mélange dans le calcul de la puissance nous avons comparé cette vitesse du son calculée pour le mélange à la vitesse calculée à partir des mesures expérimentales (annexe III.9, figure A.III.9.1). La vitesse calculée est le rapport du débit volumique de gaz dans les conditions de pression et de température du réacteur (10^5 Pa et 293 K) et de la surface de l'orifice, sans tenir compte de la fraction de liquide qui ne représente, au plus, que 5% du volume. Nous pouvons constater que la vitesse du son est inférieure à la vitesse calculée, ce qui laisse supposer que les hypothèses faites pour calculer la vitesse du gaz en sortie de buse sont erronées : la pression et la température ne sont

probablement pas identiques à celles du milieu ambiant. Il convient alors de recalculer la force du jet en fonction de cette vitesse critique (annexe III.9, figure A.III.9.2). Nous remarquons que, la vitesse étant plus faible dans ce cas (environ inférieure d'un facteur 2), la valeur des forces mises en jeu a diminué et par conséquent la pente de la droite représentant cette force en fonction de la pression est plus faible et comparable à la surface de l'orifice ($2,06 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$).

Le calcul de la puissance du jet biphasique issu d'une buse est effectué par l'équation [III.8]. Le résultat est représenté sur la figure III.5 en fonction de la pression pour différents débits d'alimentation en azote.

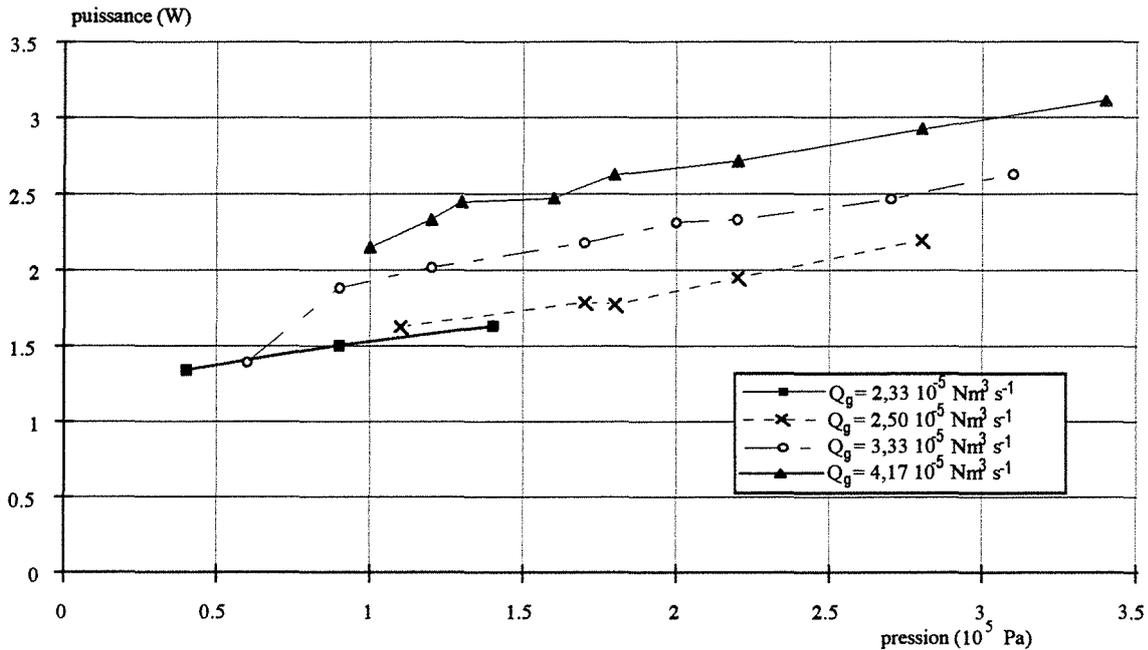


Figure III.5 Puissance du jet biphasique azote/eau en fonction de la pression

Selon les débits et les pressions utilisés la puissance varie entre 1,5 et 3 W. La puissance augmente avec la pression mesurée en amont de la buse. Ceci correspond à l'augmentation du débit d'eau et donc à la fraction massique de gouttelettes dans le jet. L'augmentation du débit d'azote engendre aussi une augmentation de la puissance due à l'augmentation de l'effet de la vitesse. Toutefois ce calcul de puissance est effectué à l'orifice de la buse ce qui ne correspond pas exactement à la puissance des jets au moment de l'impact des jets issus des buses avec le rideau de solides car la distance entre l'orifice et le rideau est d'environ $2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$. Cependant pour effectuer ce calcul il faudrait connaître la loi d'incorporation du gaz dans le jet et surtout la vitesse des gouttelettes au moment de l'impact dont nous ne disposons pas.

III.2 PUISSANCE D'UN JET DE SOLIDE

Pour évaluer la puissance du jet de solides en sortie de fente nous utilisons une relation similaire à celle donnée pour la phase liquide par l'expression [III.8] :

$$W_s = \frac{1}{2} \dot{m}_s u_s^2 \quad \text{[III.10]}$$

En faisant l'hypothèse que le gaz et les particules ont la même vitesse en sortie de fente nous pouvons calculer la vitesse moyenne des particules. Elle correspond au débit volumique total (gaz+solides) divisé par la surface de la fente. Quels que soient les débits les vitesses sont faibles et varient de 0,09 à 0,8 m s⁻¹ et du même ordre de grandeur que la vitesse terminale de chute libre d'une particule de 80 10⁻⁶ m qui vaut 0,27 m s⁻¹. Les résultats des calculs de puissance sont présentés sur la figure III.6 en fonction du débit de solides. Elle augmente non linéairement en fonction du débit de solides.

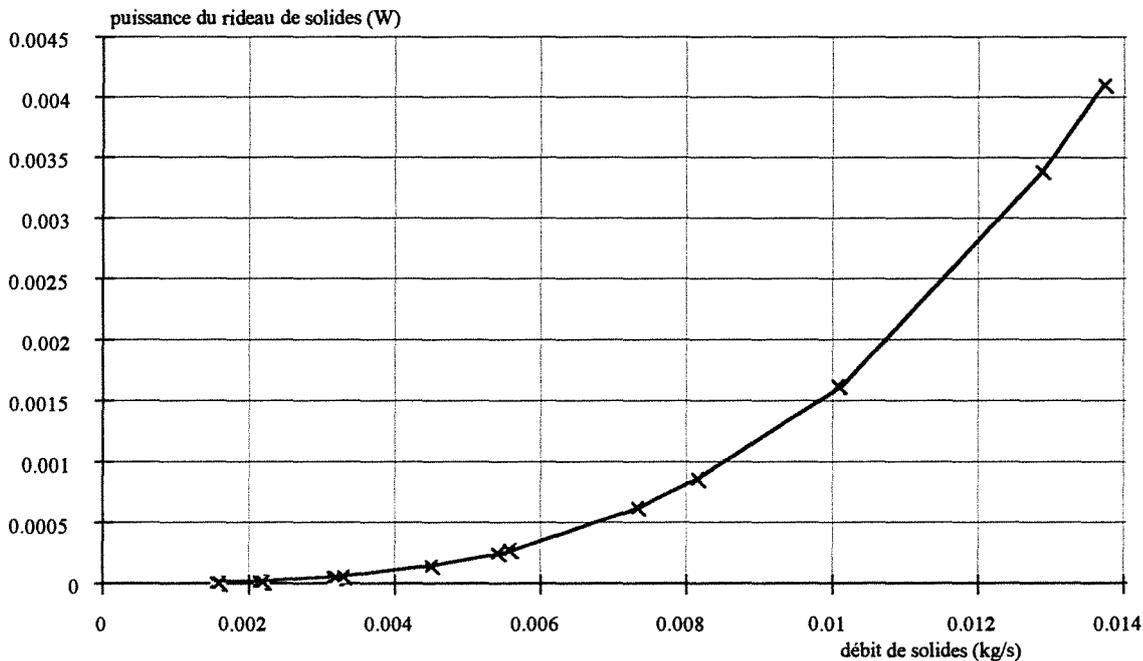


Figure III.6 Puissance du rideau de solides en fonction du débit de solides

Nous pouvons voir par ces différents calculs que la puissance des jets de liquide est très supérieure à la puissance du jet de catalyseur. Il existe un facteur 1000 entre les deux valeurs de puissance, le réacteur étant de plus alimentés par deux buses identiques. Les conclusions sont identiques mais dans une moindre proportion si l'on effectue ces calculs sur les forces. Ces calculs sont conformes aux observations expérimentales qui montrent une destruction systématique de la structure du rideau de solides et ce quels que soient les débits de chaque type de jet. Cette observation est aussi valable en l'absence de gouttelettes de liquide. En effet une buse alimentée par un débit d'azote de 2,5 10⁻⁵ m³ s⁻¹ (1,5 NI min⁻¹) donne un jet d'une

puissance d'environ 0,2 W, ce qui reste encore 100 fois supérieur à la puissance de rideau de solides.

IV JETS DE LIQUIDE SUR UN OBSTACLE

Avant de mettre en oeuvre les trois phases gaz-solide-liquide dans le réacteur, nous avons voulu simuler en statique le rideau de catalyseur. L'étude précédente nous a montré que le rideau de catalyseur est détruit par les jets issus des buses mais nous il a paru intéressant d'évaluer l'effet de la présence d'un obstacle entre les buses sur l'interception des gouttelettes d'eau. Nous avons notamment étudié l'effet de la porosité du lit sur la capture de gouttelettes. Cette étude a aussi permis d'utiliser différents types de buses (jets ronds ou jets plats).

Pour effectuer ces mesures nous avons ôté le cône situé en bas du réacteur et bouché la sortie des gaz périphérique. Nous avons alors placé entre les jets des obstacles plans de différentes porosités. Nous avons ensuite mesuré la quantité d'eau s'écoulant à la paroi (fraction périphérique) et sur l'obstacle (fraction centrale) en recueillant l'eau dans des récipients de diamètre différents en bas du réacteur et en pesant la quantité d'eau contenue dans chacun. Il a de plus été vérifié que la quasi-totalité de l'eau introduite dans le réacteur est récupérée en sortie. Toutefois il faut noter que ces expériences ont été réalisées avec des jets d'eau monophasique car nous ne disposions pas encore du système d'alimentation diphasique.

L'ensemble des résultats obtenus par cette étude est donné en annexe III.10 et nous n'en donnerons ici que les principales conclusions.

Quel que soit le type de buse l'effet de la porosité des grilles est notable et plus la maille de la grille est large plus la fraction de liquide s'écoulant sur l'obstacle est faible. La grille de grande porosité a en effet une surface efficace pour la capture des gouttelettes plus petites. Par contre aucune influence nette de la distance entre l'orifice de la buse et l'obstacle n'a été mise en évidence. De même la surface de l'obstacle ne semble avoir aucune influence sur l'impact des jets, du moins lorsque cette surface est suffisamment importante pour intercepter l'ensemble du jet.

Nous avons aussi pu remarquer l'importance de la symétrie du système sur l'interception des gouttelettes. En effet en alimentant le réacteur par une seule ou par deux buses nous avons constaté que la quantité d'eau interceptée par l'obstacle est plus faible lorsque le réacteur est alimenté par une seule buse, excepté dans le cas des plaques où les deux jets sont indépendants. Ceci peut s'expliquer par l'effet d'interception par le jet opposé qui ne joue alors plus et donc la fraction d'eau interceptée par l'obstacle diminue.

Par ces quelques expériences nous avons pu tester plusieurs buses, mettre en évidence l'influence de la porosité d'un obstacle ainsi que celle de la distance de la buse à l'obstacle. Il est

néanmoins difficile de comparer directement ces mesures à l'interception des jets d'eau par le rideau de catalyseur car les obstacles sont demeurés ici fixes et leurs porosités valant respectivement 0 puis 42 et 51% restent inférieures à celle du rideau (63%). De plus il s'agit d'une porosité bidimensionnelle quand celle du rideau de catalyseur est tridimensionnelle, le catalyseur ayant en outre la faculté d'adsorber l'eau, ce qui induit une capture presque totale de l'eau par le solide. Nous retiendrons cependant l'importance de la symétrie des jets.

V IMPACT DES JETS

Pour appréhender les phénomènes ayant lieu lors de l'impact entre les gouttelettes de liquide et les particules de catalyseur nous mettons en oeuvre dans sa globalité le montage décrit au §II.1 (figure III.1). Nous commençons par donner un aperçu de l'ensemble de nos observations.

L'alimentation en solides se fait sous la forme d'un rideau de catalyseur avec un débit d'environ $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$ (50 kg h^{-1}). Ce rideau a une forme rectangulaire. Il est stable et régulier jusqu'au lieu d'impact.

L'alimentation en eau se fait sous la forme d'un jet biphasique avec, par buse d'injection, un débit d'eau d'environ $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ (2 l h^{-1}) et un débit de gaz d'environ $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (90 NI h^{-1}).

Ces conditions opératoires de référence sont issues des paramètres de fonctionnement du réacteur pilote. En effet le débit de gaz dans les buses correspond aux $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (150 NI h^{-1}) utilisés sur la maquette industrielle après correction de la variation de la viscosité par l'intermédiaire du nombre de Reynolds qui vaut environ 3500 à l'orifice de la buse. Les pressions alors obtenues en amont de la buse pour notre réacteur sont de l'ordre de 0,5 à 3 bars et sont très inférieures aux 15 bars mesurés sur les buses du pilote qui sont alimentées en charge pétrolière. Le nombre de Reynolds calculé sur la vitesse du gaz est ainsi conservé. Toutefois dans le cadre de l'étude de l'impact des gouttelettes sur des particules de solides il serait peut-être souhaitable de se placer en maquette froide dans des conditions de puissance équivalentes à celle du pilote.

V.1 OBSERVATIONS VISUELLES

En observant l'impact des gouttelettes d'eau sur les particules de catalyseur nous avons pu remarquer les comportements suivants:

- Le rideau de catalyseur se détruit dès l'impact avec les jets de gouttelettes, conformément aux calculs de puissance précédents. Ceci a déjà été constaté au chapitre II pour l'impact de jets de gaz seul sur un rideau de catalyseur.

- Par observation visuelle il semble rester très peu de gouttelettes d'eau libres après l'impact. Ceci est confirmé par des bilans de matière sur le réacteur qui montrent que toute l'eau injectée dans le réacteur se retrouve piégée par le catalyseur. Les bilans s'effectuent par pesée d'un échantillon prélevé en sortie de réacteur et par mesure de taux d'humidité. Ces bilans seront détaillés quantitativement au paragraphe suivant et leur validité sera discutée.

- Il y a formation d'agrégats de particules de catalyseur, d'apparence humide. Le catalyseur étant poreux il peut s'agir de particules rendues adhérentes après adsorption d'eau qui auraient ensuite tendance à s'agglomérer ou d'eau interstitielle qui permet la formation de ces structures. Nous retiendrons la seconde hypothèse car des expériences utilisant des billes de verre ont conduit aux mêmes observations. De plus dans les deux cas nous avons tenté d'isoler ces agrégats par prélèvement manuel en surface des solides recueillis et d'en mesurer le taux d'humidité. Tout d'abord évalué en fraction massique il a été converti en fraction volumique pour tenir compte de la différence des masses volumiques entre le verre et le catalyseur. Nous obtenons un taux d'humidité volumique pour les deux expériences d'environ 28%, supérieur au taux d'humidité global de l'ensemble des solides recueillis. Il faut noter que ces mesures d'un intérêt qualitatif ont été réalisées avec une alimentation en liquide monophasique, c'est-à-dire avant la mise en place de l'alimentation biphasique des buses. Sur la figure III.7 nous avons tenté de représenter le mécanisme de formation de ces agrégats dans le cas du catalyseur. Les agrégats sont formés par de l'eau, interstitielle tout d'abord et qui pénètre ensuite dans les grains de catalyseur poreux. La structure de ces agrégats est conservée mais ils sont fragiles et sont détruits facilement.

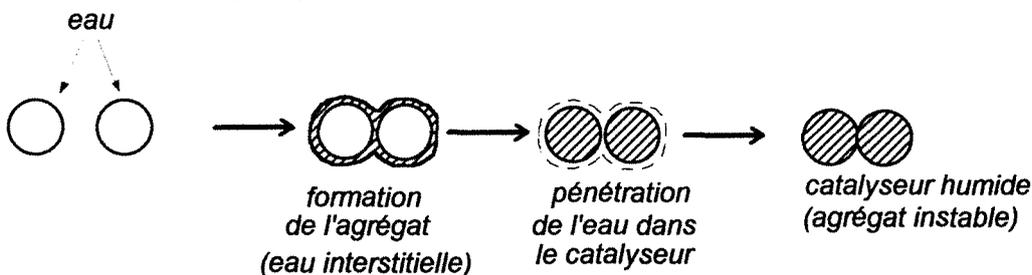


Figure III.7 Mécanisme probable de formation des agrégats de catalyseur

- Du catalyseur atteint la sortie du réacteur sans changer, apparemment, d'aspect. Il semble rester sec et ne s'agglomère pas.

- Nous observons aussi des dépôts sur les parois du réacteur. Ces dépôts se font à des lieux spécifiques du réacteur représentés schématiquement sur la figure III.8. Ces dépôts semblent

constitués d'agrégats de catalyseur très humides.

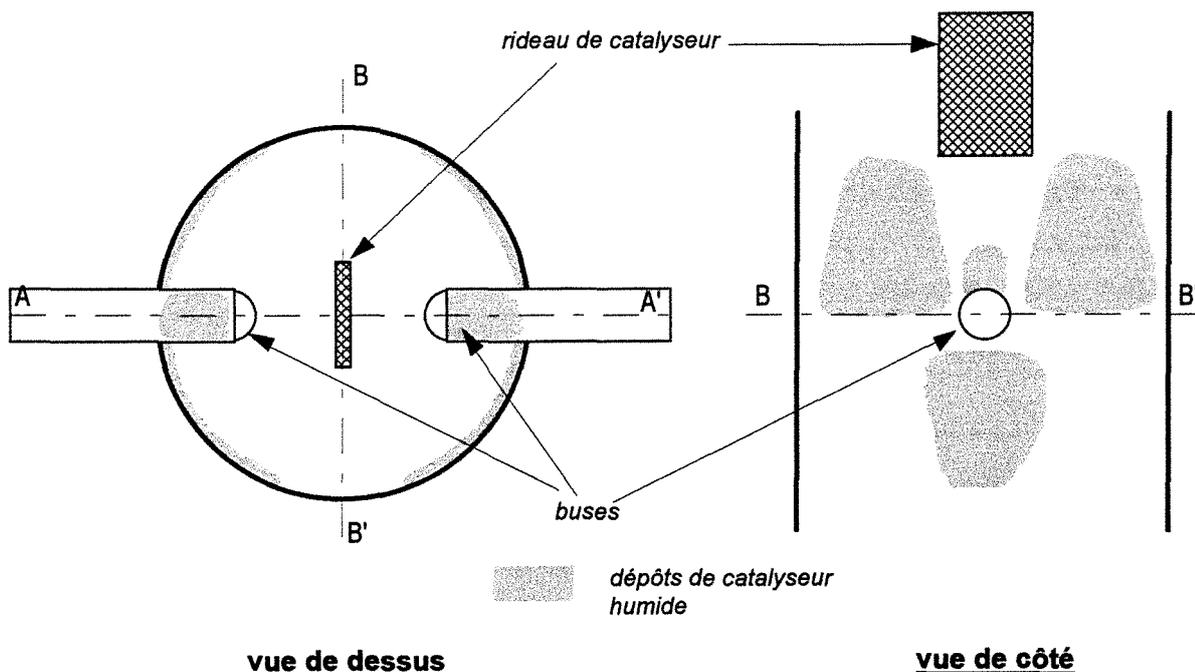


Figure III.8 lieux des dépôts de catalyseur humide sur les parois du réacteur

V.2 REACTEUR "SANS PAROIS"

D'autres expériences avec pour but une visualisation des phénomènes ont été menées en dehors du réacteur. Nous nous sommes affranchis du problème des parois en n'utilisant que l'alimentation de solides et les buses amovibles. En effet l'utilisation de rotules permet aussi d'ôter celles-ci de leur support et donc d'utiliser les buses à l'air libre. Dans ce cas les buses sont alimentées par le mélange diphasique azote-eau. Des échantillons de catalyseur sont prélevés en utilisant des cristallisoirs de petite taille ($4 \cdot 10^{-2}$ m de diamètre) qui sont placés à des endroits spécifiques par rapport au lieu d'impact des jets, notamment sur un axe parallèle à l'axe d'alignement des buses (axe AA' de la figure III.8) ou sur l'axe perpendiculaire à celui-ci (axe BB').

Nous avons alors pu observer à nouveau les agrégats de particules. Nous avons noté que sous le niveau des buses et dans l'axe d'alignement de celles-ci (axe AA') il n'existait que des agrégats de catalyseur humides, ce qui correspond à l'une des zones de dépôts de particules aux parois. Tandis que dans l'axe perpendiculaire (axe BB') ainsi que 2 ou 3 cm sous le lieu d'impact (intersection de AA' et BB') les échantillons prélevés sont constitués d'un mélange de catalyseur apparemment sec et d'agrégats. Ces agrégats ont une structure instable car il suffit d'une faible agitation pour les détruire.

La variation du débit de catalyseur semble montrer qu'il se forme plus d'agrégats lorsque ce débit diminue et que le débit de liquide reste constant.

Le remplacement des buses à jet conique par des buses à jet plat ne change pas la dissymétrie du système selon l'axe parallèle AA' et l'axe perpendiculaire BB'. La présence d'agrégats humides reste majoritaire dans l'axe des buses. Ceci permet de penser que le mécanisme des dépôts aux parois n'est pas dû à un premier dépôt de gouttelettes d'eau libres qui servirait ensuite de piège pour les particules mais plutôt d'une accumulation d'agrégats humides.

De plus nous pouvons constater dans ces expériences "sans parois" que les lieux de dépôts au sol de l'ensemble de particules couvrent une surface importante, d'une largeur supérieure à 0,3 m. Pour les expériences en réacteur il semble donc impossible d'éviter les dépôts aux parois et il conviendra de les quantifier.

En conclusion nous pouvons donc remarquer que l'ensemble du solide injecté ne semble pas avoir la même probabilité de subir un impact avec les gouttelettes d'eau. Il est alors envisageable qu'une fraction du débit de solides passe dans le réacteur sans subir d'impact.

VI MESURE DE TAUX D'HUMIDITE

De façon à quantifier les observations précédentes nous avons effectué des mesures d'humidité du solide après impact avec les jets de gouttelettes d'eau. Des fractions des différents types de structures observées lors des expériences et décrites précédemment ont été récoltées. Leur taux d'humidité massique a été mesuré par pesée d'échantillons avant et après passage dans une étuve à 105°C pour évaporer l'eau. Le taux d'humidité du catalyseur initial a aussi été analysé, il convient de retrancher ce taux aux autres valeurs pour comparer les expériences entre elles. Les valeurs d'humidité présentées dans les tableaux III.1 à III.3 tiennent compte de cette correction. Toutefois nous avons aussi indiqué le taux d'humidité initial car sa valeur peut être importante et influencer la précision des résultats.

VI.1 MESURE D'HUMIDITE EN SORTIE DE REACTEUR

Des expériences ont été conduites en réacteur. Le cône situé en bas du réacteur a été ôté et un cristalliseur de 0,2 m de diamètre a été placé en sortie de façon à recueillir les solides

et à laisser s'évacuer le gaz. Pour obtenir le taux d'humidité des agrégats, des échantillons de solides sont ensuite prélevés manuellement à la surface de l'ensemble des solides recueillis (les agrégats ne sont pas détruits) ou aux parois du réacteur. Leur taux d'humidité est analysé. Les solides sont ensuite mélangés et un prélèvement est effectué pour une mesure de l'humidité moyenne. Ces mesures ont pour objet de différencier les différents types de structures et de vérifier que l'ensemble des gouttelettes d'eau se retrouve soit sur les parois soit dans le catalyseur récupéré en sortie.

Les résultats présentés dans le tableau III.1 ont été réalisés avec un débit de catalyseur de $1,42 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$ (51 kg h^{-1}), un débit d'eau variant de $5 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ à $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($1,8$ à $2,4 \text{ l h}^{-1}$), un débit de gaz de pulvérisation de $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (90 l h^{-1}) et une distance buse-rideau variable.

débit d'eau (/buse) (kg s^{-1})	distance buse-rideau (10^{-2} m)	taux d'humidité massique				
		agrégats	catalyseur apparem- ment sec	catalyseur humide aux parois	humidité globale (mesurée)	calcul par bilan de matière
$6,78 \cdot 10^{-4}$	5	0,129	0,067		0,095	0,087
$5,55 \cdot 10^{-4}$	3,5	0,071			0,065	0,072
$5 \cdot 10^{-4}$	2	0,087		0,219	0,049	0,066
$6,67 \cdot 10^{-4}$	2,5			0,240	0,067	0,086
$9,44 \cdot 10^{-4}$	3			0,297		

Tableau III.1 Mesures de taux d'humidité (masse d'eau par masse de catalyseur humide)

Les débits n'ayant pas été maintenus constants il est difficile de dégager des conclusions très nettes quant à l'influence de la distance buse-rideau, notamment sur le taux d'humidité des agrégats. Ce taux est supérieur au taux d'humidité global de l'ensemble des solides mais reste inférieur au taux maximal d'absorption d'eau par le catalyseur qui est de 42% (annexe III.11), (c'est-à-dire qu'une masse de 0,1 kg de catalyseur saturé en eau contient 0,042 kg d'eau et 0,058 kg de catalyseur, ce qui correspond à une adsorption de 0,070 kg d'eau pour une masse de 0,1 kg de catalyseur initialement sec). La valeur élevée obtenue pour le catalyseur récupéré sur les parois du réacteur a été confirmée par plusieurs expériences. Ces dépôts sont constitués d'agrégats de catalyseur humides. Leur taux d'humidité est néanmoins inférieur au taux maximal. Ces masses aux parois ont été récupérées et pesées lors de deux expériences différentes. Elles ont été évaluées à 0,050 et 0,067 kg, ce qui représente une faible fraction de la masse totale de catalyseur injectée dans le réacteur (environ 5%) mais qui compte tenu de son humidité représente environ 15% de l'eau injectée (fonctionnement à un débit d'eau total de $1,39 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ (5 l h^{-1}) pendant une minute).

Nous pouvons ainsi remarquer que les agrégats ont un taux d'humidité supérieur au taux d'humidité global mais inférieur au taux d'humidité des particules récupérées aux parois. Le catalyseur "apparemment sec" voit aussi son taux d'humidité augmenter au cours de l'impact. Cependant à partir de ces seules mesures nous n'avons pas pu calculer la fraction de solides présente dans chaque catégorie. Ceci vient probablement du manque de précision sur les mesures d'humidité mais aussi du prélèvement des agrégats et de la prise en compte des masses aux parois.

Les mesures d'humidité globale, après mélange des agrégats et du catalyseur "apparemment sec" sont comparables au taux d'humidité calculé à partir des débits massiques. Ainsi, globalement, l'ensemble de l'eau injectée dans le réacteur se retrouve dans les bilans d'eau adsorbée par le catalyseur. Néanmoins cela ne constitue pas la preuve que toutes les gouttelettes d'eau ont impacté des particules de catalyseur bien que visuellement cela semble le cas. Elles ont en effet pu traverser tout le réacteur individuellement et venir s'adsorber uniquement en sortie du réacteur dans le récipient recueillant les solides. Toutefois cela indique que les gouttelettes ne sont pas évacuées avec le gaz s'échappant du réacteur.

VI.2 INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES

Pour savoir si la taille des particules a une importance dans l'efficacité d'impact avec les gouttelettes d'eau nous avons effectué une expérience avec les conditions opératoires suivantes : $1,42 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$ (51 kg h^{-1}) de débit de solides, $6,67 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,4 \text{ l h}^{-1}$) de débit d'eau par buse, 0,018 d'humidité initiale du catalyseur. La masse globale de catalyseur (agrégats, catalyseur apparemment sec) récupérée en sortie de réacteur a été homogénéisée (humidité : 0,067) puis tamisée. Dans le tableau III.2, nous donnons pour chaque classe granulométrique l'humidité moyenne (2 échantillons par mesure).

classe granulométrique	humidité
$\emptyset > 125 \mu\text{m}$	0,0756
$100 < \emptyset < 125 \mu\text{m}$	0,0696
$80 < \emptyset < 100 \mu\text{m}$	0,0685
$63 < \emptyset < 80 \mu\text{m}$	0,0681
$45 < \emptyset < 63 \mu\text{m}$	0,0671
$\emptyset < 45 \mu\text{m}$	0,0638

Tableau III.2 Humidité du catalyseur selon la classe granulométrique (masse d'eau par masse de catalyseur humide)

La baisse observée dans le taux d'humidité est négligeable et ne doit pas être prise en compte car l'ordre des échantillons constitue l'ordre chronologique des pesées, l'eau s'évaporant lentement du catalyseur même à température ambiante. En effet la vitesse d'évaporation a été évaluée à $7 \cdot 10^{-4}$ g/min, les échantillons pèsent de 8 à 10 g ce qui représente une masse d'eau de 0,6 à 0,9 g. Nous retrouvons l'ordre de grandeur de nos erreurs expérimentales. Ces conclusions sont validées par des observations à la loupe binoculaire qui montrent que toutes les tailles de grains sont présentes dans les agrégats. Aucune taille de grains spécifiques n'est mise en jeu dans le processus d'impact. Deux particules de diamètres différents ont donc la même probabilité d'impact avec une gouttelette d'eau, ce qui permettra dans les modélisations de considérer une seule taille de particules de catalyseur et de s'affranchir de la distribution granulométrique.

VI.3 MESURES DANS LE REACTEUR "SANS PAROIS"

Des mesures de taux d'humidité ont aussi été réalisées pour les expériences à l'air libre, sans parois de réacteur. Les lieux de prélèvement sont ceux décrits précédemment au §V.2 c'est-à-dire :

- sous la buse, dans l'axe des jets de liquide à environ $5 \cdot 10^{-2}$ m du lieu d'impact (agrégats humides de catalyseur),
- dans l'axe perpendiculaire aux jets (axe BB') à environ $5 \cdot 10^{-2}$ m du lieu d'impact (mélange de catalyseur apparemment sec et d'agrégats)
- 2 à $3 \cdot 10^{-2}$ m sous le lieu d'impact (mélange de catalyseur apparemment sec et d'agrégats).

Les résultats sont présentés dans le tableau III.3. Le débit de catalyseur est $1,42 \cdot 10^{-2}$ kg s⁻¹ (51 kg h⁻¹), le débit d'eau n'a pas toujours été relevé ou mesuré notamment lorsque les buses à jet conique ont été remplacées par des buses à jet plat.

Type de jet Débit par buse	catalyseur humide (// axe)	mélange (⊥axe)	mélange sous lieu d'impact
jet conique	0,246	0,090	0,055
jet conique 3,1 kg h ⁻¹	0,251	0,070	0,041
jet plat (non étalonnée)	0,314	0,038	0,035

Tableau III.3 Humidité des échantillons selon le lieu de prélèvement (masse d'eau par masse de catalyseur humide)

Nous pouvons remarquer que les humidités mesurées sont très variables selon le lieu de récupération. Nous constatons notamment que nous retrouvons une fraction très humide sous l'axe des buses et dont les taux d'humidité correspondent à ceux des dépôts observés sur les parois du réacteur. Ces mesures sont en accord avec les mesures du tableau III.1 et confirment l'hypothèse que l'ensemble des particules ne subit pas un impact homogène de gouttelettes d'eau. De plus dans ces expériences nous n'avons pas observé de dépôts de gouttelettes d'eau sur les cristallisoirs utilisés pour les prélèvements, ni sur la surface où se déposent les solides. Ceci tendrait alors à montrer qu'après impact l'ensemble des gouttelettes d'eau a impacté les solides et qu'il ne reste pas de gouttelettes libres.

VI.4 CONCLUSIONS

Nous avons pu constater que l'impact des jets de gouttelettes sur le rideau de catalyseur ne se fait pas de façon homogène. Il y a non-homogénéité locale par formation d'agrégats et non homogénéité à l'échelle du réacteur car ces agglomérats très humides se forment préférentiellement sous l'axe des buses, une fraction des ces agglomérats se déposant aux parois. Des mesures de taux d'humidité sur les fractions récupérées ont montré cette hétérogénéité. Nous avons de plus montré que le diamètre de particules n'intervenait pas dans la formation des agrégats, par contre ne connaissant pas précisément le diamètre des gouttelettes nous n'avons pas cherché à en étudier l'influence.

Pour quantifier ces hétérogénéités nous suggérons l'utilisation d'une réaction test entre la phase solide et la phase liquide qui garderait ainsi l'histoire de l'impact entre les particules et les gouttelettes. Dans la seconde partie de ce chapitre nous détaillerons la mise au point de cette réaction qui sera ensuite utilisée sur le montage expérimental décrit au paragraphe II de cette partie A.

PARTIE B REACTION TEST

La caractérisation des contacts entre deux phases dispersées n'est pas facile à réaliser. Aussi avons nous envisagé de mettre en évidence l'impact et de le quantifier par l'intermédiaire d'une réaction chimique entre un solide et un liquide. Ce principe est déjà utilisé pour la caractérisation du micromélange en phase liquide où une réaction chimique entre deux liquides permet de rendre compte de l'état de micromélange dans le réacteur. La réaction utilisée dans notre cas doit répondre aux critères suivants :

- La cinétique de la réaction doit être très rapide car nous voulons essentiellement rendre compte de l'impact initial.
- La réaction ne doit se faire qu'entre le solide et le liquide, les réactions secondaires doivent être évitées ou se faire avec une cinétique plus lente de façon à n'obtenir que l'information due au contact direct.
- Le produit de la réaction doit être un constituant facilement détectable.
- De plus, pour n'être que le traçage du contact entre les deux phases dispersées, cette réaction doit se faire à température ambiante sans effets de transfert de chaleur qui pourraient être limitatifs dans la cinétique de réaction.

La réaction choisie, qui semble répondre à l'ensemble des critères précédents, est la réaction bien connue des utilisateurs de lampe à acétylène entre le carbure de calcium et l'eau pour produire de l'acétylène. Cette réaction entre un solide et un liquide a de plus l'avantage de produire un gaz. Elle reproduit ainsi l'expansion volumique qui existe dans la mise en contact du catalyseur chaud et de la charge pétrolière suivie d'une vaporisation de la charge.

I MISE AU POINT DE LA REACTION TEST

Nous avons vu dans les expériences de mesure de taux d'humidité que le contact avec les gouttelettes d'eau n'est pas homogène pour l'ensemble des particules. Tous les grains de catalyseur ne semblent pas participer à l'impact. Nous avons alors supposé que si le carbure de calcium est utilisé comme traceur du catalyseur, tous les grains de carbure ne seraient pas soumis à un contact avec une ou plusieurs gouttelettes d'eau. La totalité des particules de carbure entrant dans le réacteur ne participe donc pas à la réaction. Dans ce cas, la quantité d'acétylène produite, est un indicateur de l'efficacité de l'impact entre gouttelettes et particules.

Dans un premier temps nous allons caractériser la réaction et les réactifs utilisés, plus particulièrement le carbure de calcium. Nous étudierons aussi la méthode de détection de l'acétylène produit.

I.1 DONNEES STOECHIOMETRIQUES ET THERMODYNAMIQUES

Le principe de la réaction du carbure de calcium et de l'eau est très connu, il constitue l'un des procédés de fabrication de l'acétylène. Néanmoins il existe peu de publications au sujet de la cinétique de la réaction.

I.1.1 Propriétés du carbure calcium

Lorsqu'il est chimiquement pur, le carbure de calcium est incolore mais cela nécessite des techniques de préparation très spécifiques. Dans les procédés courants de production le carbure contient environ 75% de carbure (CaC_2), 15% d'oxyde de calcium (CaO) et 10% d'autres impuretés (C libre, $\text{Ca}(\text{CN})_2$, SiO_2 , Al_2O_3). Il est fabriqué à partir de chaux et de carbone dans des fours électriques à 2000-2200°C (Cameron, 1992).

La masse molaire du carbure de calcium est de $64,1 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$.

Sa masse volumique à 15°C est de 2340 kg m^{-3} .

Le carbure de calcium sert industriellement à la production d'acétylène utilisé pour les soudures (Ullmann's, 1985).

I.1.2 Réaction du carbure de calcium et de l'eau

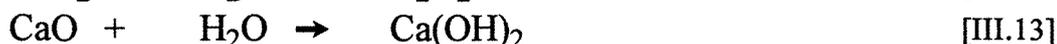
L'ensemble des auteurs (Villemont, 1952; Büchner et coll., 1989; Roberts et coll., 1968; Knack et coll., 1991; Rinck, 1958; Lindblom et coll., 1992) s'accordent sur la stoechiométrie suivante pour la réaction de décomposition du carbure de calcium par l'eau :



Lindblom et coll. (1992) utilise notamment cette réaction pour déterminer la quantité d'eau produite lors d'expériences de pyrolyse et dans les expériences qu'ils ont menées en thermobalance ils comparent le flux molaire d'eau à deux fois le flux molaire d'acétylène.

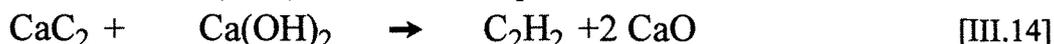
La réaction est fortement exothermique et l'enthalpie de réaction est évaluée selon les auteurs entre $-129 \cdot 10^3$ et $-150 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$.

La stoechiométrie donnée par l'équation [III.11] peut être discutée. En effet il est possible que cette réaction se produise en deux étapes avec tout d'abord formation de chaux qui est ensuite hydratée pour former la chaux éteinte :



Selon Villelume (1952) la réaction suit ce processus pour l'attaque à la vapeur d'eau mais l'hydratation est inévitable au-dessous de 500°C. En effet si l'on effectue la réaction sur le plateau d'une balance de précision avec une masse de 1,9107 g de carbure (soit $2,981 \cdot 10^{-2}$ mol si l'on considère ce carbure pur), nous pouvons noter que l'addition d'eau en défaut ($1,192 \cdot 10^{-2}$ mol) conduit à un dégagement d'acétylène tandis que la masse restant sur le plateau de la balance est égale à 2,0093 g. Dans le cas d'une réaction selon l'équation stoechiométrique [III.11] la masse restante de solides après réaction devrait être de 1,97 g, c'est-à-dire une masse supérieure à la masse initiale, tandis que dans le cas d'une réaction selon l'équation stoechiométrique [III.12] la masse finale de solide devrait être de 1,862 g et donc inférieure à la masse initiale. Même en défaut d'eau la réaction se fait l'équation stoechiométrique [III.11].

Selon Cameron (1992), un déficit d'eau peut conduire à la réaction suivante :



Cette réaction est lente à température ambiante mais peut devenir non négligeable lorsque des températures de 110-120°C sont atteintes.

Dans le cas de nos expériences qui utilisent de l'eau liquide à température ambiante et des solides non chauffés nous pouvons donc en conclure qu'une seule réaction se produit entre l'eau et le carbure de calcium dont la stoechiométrie est donnée par l'équation [III.11].

I.1.3 Stoechiométrie de la réaction du carbure de calcium et de l'eau

En considérant la stoechiométrie donnée par l'équation [III.11] il est possible de calculer la quantité d'acétylène produite en fonction de la quantité de réactifs utilisés. Le tableau III.4 donne ainsi, outre les masses molaires de chaque composé, les masses de réactifs nécessaires pour faire réagir respectivement 10^{-3} kg d'eau ou 10^{-3} kg de carbure pur et les quantités de produits alors engendrées.

composé	CaC ₂	H ₂ O	C ₂ H ₂	Ca(OH) ₂
masse molaire (g mol ⁻¹)	64,1	18	26	74,1
réaction avec 10 ⁻³ kg d'eau	1,78 g	1 g	0,72 g (0,67 l à 300K)	2,06 g
réaction avec 10 ⁻³ kg de carbure	1 g	0,56 g	0,41 g (0,38 l à 300K)	1,15 g

Tableau III.4 Calcul des masses de réactifs et de produits selon la stoechiométrie de la réaction [III.11]

Nous pouvons constater que la production volumique d'acétylène est importante. En effet 10^{-3} kg de carbure pur réagissant totalement produit $0,38 \cdot 10^{-3}$ m³ d'acétylène à 300K. Le carbure peut donc être utilisé uniquement en tant que traceur du catalyseur et ne peut pas remplacer totalement ce dernier. La quantité d'acétylène produite serait alors trop importante et nécessiterait la mise en place d'une torche pour brûler l'ensemble du gaz s'échappant du réacteur. De plus si l'on cherche à se placer dans des rapports de débits massiques entre le solide et l'eau (équivalent du rapport C/O) compris entre 5 et 15, et que l'on alimente le réacteur en eau et carbure uniquement, l'eau sera toujours en défaut stoechiométrique. Il serait alors impossible d'accéder à la fraction des solides ayant été impactée. La seule information donnée par la réaction serait la vérification que toutes les gouttelettes ont subi un impact et que la quantité d'acétylène détectée en sortie correspond selon la stoechiométrie à la quantité d'eau injectée.

L'utilisation d'une faible quantité de carbure de calcium conduit à une moindre production d'acétylène qui peut être évacué par l'aspiration d'une hotte. Les grains de carbure de calcium sont alors considérés comme traceur de l'ensemble des particules de catalyseur et constituent une représentation statistique de l'ensemble des solides. Les gouttelettes d'eau impactent alors indifféremment catalyseur ou carbure et la fraction de carbure ayant réagi est considérée comme représentative de la fraction totale de solides ayant subi un impact.

I.2 CINÉTIQUES DE RÉACTION

Nous avons vu que le carbure de calcium réagit avec l'eau selon l'équation stoechiométrique [III.11]. Toutefois cette réaction peut se produire que l'eau soit sous liquide ou sous forme de vapeur saturante. La réaction est cependant beaucoup plus rapide avec l'eau liquide qu'avec l'eau vapeur. En effet dans son étude sur l'attaque des carbures métalliques par la vapeur d'eau, Villelume (1952) remarque que "sans faire de calcul sur la cinétique de la réaction, il est logique d'admettre que [...] la décomposition du carbure métallique est d'autant plus longue que le nombre de molécules d'eau qui viennent à son contact est réduit. Or, dans des conditions identiques de température et de pression, un même volume d'eau contient beaucoup plus de molécules à l'état liquide qu'à l'état de vapeur". De même, Lindblom et coll. (1992) ont constaté que la formation d'acétylène avec l'eau vapeur est favorisée par les faibles températures. Ils supposent alors que la première étape de la réaction est la condensation de la vapeur à la surface du solide.

Dans le cas de nos expériences nous allons chercher à mettre en évidence l'impact direct de gouttelettes d'eau sur des particules de carbure de calcium. Cependant une fraction de ces gouttelettes d'eau est adsorbée par le catalyseur. Le carbure de calcium étant hygroscopique, cette eau adsorbée est susceptible de se désorber pour réagir avec le carbure de calcium

environnant. Cette production supplémentaire d'acétylène peut alors constituer une source de perturbation de la mesure de la quantité d'acétylène produite par impact direct. Nous allons donc tenter d'évaluer les cinétiques des deux types de réaction de manière à pouvoir en tenir compte dans un modèle d'impact.

I.2.1 Cinétique de la réaction du carbure de calcium et de l'eau liquide

Le problème essentiel posé industriellement par la réaction entre le carbure de calcium et l'eau n'est pas la cinétique de la réaction mais son exothermicité et donc l'évacuation des calories du réacteur de production d'acétylène. Les publications et les données cinétiques sont donc rares, particulièrement pour la réaction avec l'eau liquide.

Néanmoins nous disposons d'une publication en russe (Strizevskij, 1951) concernant l'étude du processus de réaction du carbure de calcium avec l'eau. Les conditions expérimentales ne sont pas identiques à celles que nous souhaitons mettre en oeuvre car il s'agit d'une étude sur des grains de diamètre supérieur à $2 \cdot 10^{-3}$ m plongés dans de l'eau. Néanmoins il nous a paru intéressant de l'étudier et d'en dégager des hypothèses sur le régime de consommation de grains.

La publication fournit le temps de consommation total des particules en fonction de la granulométrie et de la température initiale de l'eau (figure III.9).

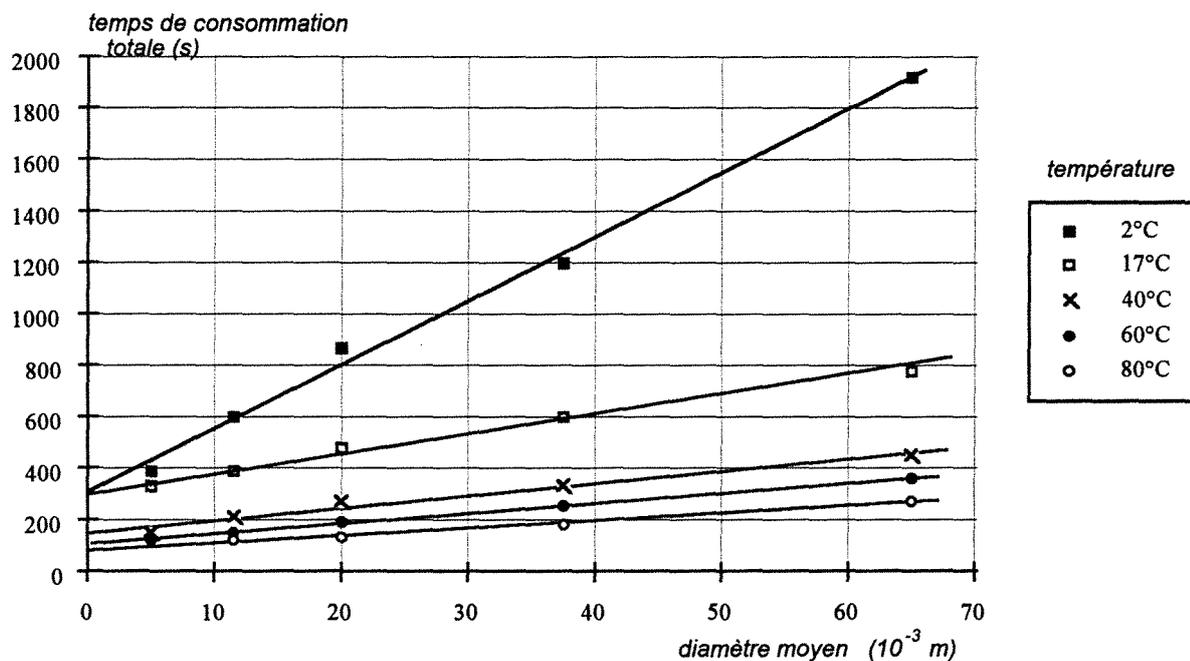


Figure III.9 Temps de consommation total d'un grain de CaC_2 en fonction de la température initiale de l'eau et du diamètre moyen des grains d'après Strizevskij (1951)

Nous constatons que les temps de consommation totale des grains (t_0) peuvent être représentés en fonction du diamètre moyen par des fonctions linéaires ne passant pas par l'origine :

$$t_0 = a + b d_{p0} \quad [\text{III.15}]$$

Cette linéarité par rapport au diamètre initial de la particule nous laisse supposer que la consommation du grain selon le modèle à coeur rétrécissant se fait en régime chimique.

Nous avons envisagé l'hypothèse du coeur rétrécissant suite à quelques essais très simples qui ont montré que plongé dans de l'eau le diamètre du grain diminue au cours de la réaction, la chaux produite se dispersant au fur et à mesure dans l'eau qui prend alors une couleur blanchâtre et trouble. De même le dépôt d'une gouttelette d'eau sur le grain conduit à la formation d'une couche de chaux qu'il est aisé d'ôter pour retrouver un grain intact de diamètre plus petit.

Nous pouvons tenter d'expliquer l'ordonnée non nulle à l'origine par un temps nécessaire à la montée en température du grain ou par des problèmes d'évacuation de la chaleur produite au cours de la réaction qui est exothermique. En effet la valeur de l'ordonnée à l'origine diminue lorsque la température initiale de l'eau augmente. L'ordonnée à l'origine pose le problème de l'extrapolation du temps de consommation aux faibles diamètres. En effet même à 80°C l'extrapolation à diamètre nul donne un temps de consommation totale de 80 secondes! Or nos observations ont montré qu'il est impossible de chronométrer un temps total de consommation de grain de carbure de calcium dans l'eau pour les faibles diamètres ($<200 \cdot 10^{-6}$ m) utilisés dans notre cas. Dès que ceux-ci sont en contact avec de l'eau liquide ils réagissent. Nous observons alors un fort dégagement d'acétylène qui s'arrête immédiatement. Le mécanisme ne connaît peut-être pas les mêmes limitations à faible diamètre de grain sachant de plus que l'utilisation de grains de faible diamètre augmente de façon importante la surface de solides en contact avec l'eau liquide. Nous ferons l'hypothèse pour l'étude que la réaction entre une goutte d'eau liquide et une particule de carbure de calcium est instantanée et nous allons tenter d'évaluer une valeur de la constante cinétique à partir des courbes précédentes.

La pente des droites peut être liée à la température car dans l'hypothèse de la consommation de grains selon le modèle à coeur rétrécissant en régime chimique, nous avons l'expression générale suivante pour le temps de consommation totale du grain (Villiermaux, 1985) :

$$t_0 = \frac{\rho_s (d_{p0} / 2)}{v M_s k_i C_l}, \quad [\text{III.16}]$$

avec $k_i = k_i^0 \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right), \quad [\text{III.17}]$

k_i est une constante de vitesse de la réaction, supposée d'ordre 1 par rapport à l'eau et

rapportée à l'unité d'aire interfaciale. Elle est la seule variable dépendant de la température.

Nous avons alors, en supposant $a=0$:

$$b = \frac{\rho_s}{2 \nu M_s k_i^0 \exp\left(-\frac{E_{ai}}{\mathcal{R}T}\right) C_l} = \frac{B}{\exp\left(-\frac{E_{ai}}{\mathcal{R}T}\right)} \quad \text{[III.18]}$$

Et nous pouvons représenter $\ln b$ en fonction de $1/T$ (annexe III.12). Seuls quatre points sont alignés (le point non concerné est celui correspondant à la température de 2°C). De la pente de la droite nous pouvons alors déduire la valeur d'une énergie d'activation $E_{ai}=12,3 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$. Cette valeur correspond à l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation évaluée à $7,4 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ à partir de la constatation donnée par Rinck (1958) : "la vitesse de réaction du carbure avec l'eau augmente lorsque la température s'élève, à raison de 1% par degré de 5 à 50°C".

A l'aide de l'équation [III.18] et de la valeur de l'énergie d'activation obtenue nous pouvons alors évaluer la constante k_i^0 . A 290 K la valeur de b est de 7405 s m^{-1} ce qui donne une valeur de k_i^0 de $1,37 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$, soit $k_i = 9,46 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ à 290 K.

En régime chimique la vitesse de réaction a alors pour expression :

$$r_c = \frac{4\pi \left(\frac{d_p}{2}\right)^2 k_i C_l}{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{d_{p,0}}{2}\right)^3} \quad \text{[III.19]}$$

D'où pour $d_p = d_{p,0} = 80 \cdot 10^{-6} \text{ m}$, $r_c = 1,97 \cdot 10^5 \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Pour les particules de faibles diamètres la vitesse de réaction est donc grande et nous ferons l'hypothèse que cette réaction entre l'eau liquide et le carbure de calcium est instantanée.

1.2.2 Cinétique de la réaction du carbure de calcium et de l'eau adsorbée

Nous avons pu constater qu'une réaction a lieu lorsque des particules de catalyseur humides sont mélangées à des particules de carbure de calcium. Cette réaction est due à l'eau adsorbée par le catalyseur qui se désorbe lentement pour réagir avec le carbure de calcium .

Des expériences ont été réalisées en réacteur fermé pour accéder à la cinétique de cette réaction. Nous avons fait varier l'humidité initiale du catalyseur ainsi que la quantité de carbure de calcium, pour une masse initiale de catalyseur toujours égale. L'ensemble des résultats expérimentaux est présenté en annexe III.13.

Ces mesures ont alors montré que le taux de conversion du carbure atteint une limite maximale X_{\max} qui peut être différente de 1. De plus cette limite dépend à la fois de la quantité

d'eau initialement présente dans le catalyseur et de la quantité initiale de carbure de calcium mais ne correspond pas nécessairement à un épuisement du catalyseur en eau. Nous avons donc cherché à corréliser l'ensemble des points expérimentaux de façon à prévoir cette limite maximale de conversion en fonction uniquement des conditions initiales. Nous avons ainsi défini la concentration en eau adsorbée C_{ads} comme étant le nombre de moles d'eau adsorbée par gramme de catalyseur sec. Le taux d'humidité initial du catalyseur nous permet de déterminer la concentration initiale en eau adsorbée, $C_{ads,0}$ et le taux de conversion maximal permet de calculer la concentration d'eau à l'équilibre $C_{ads,eq}$. Nous avons aussi défini la concentration en carbure pur $[CaC_2]$ comme le nombre de moles de carbure de calcium disponibles par unité de masse de catalyseur sec. Ces concentrations s'expriment alors en nombre de moles de réactifs par unité de masse de catalyseur sec.

Le taux de conversion maximal théorique se calcule par l'expression suivante dépendant de la concentration d'eau initiale, de la concentration d'eau calculée à l'équilibre par les formules [III.20] à [III.23] et la concentration initiale de carbure de calcium, le facteur 2 provenant de la stoechiométrie de la réaction :

$$X_{max,théorique} = \frac{C_{ads,0} - C_{ads,eq}}{2[CaC_2]_0} \quad [III.20]$$

La concentration d'eau adsorbée peut être déterminée par la corrélation suivante issue de l'exploitation des mesures expérimentales présentées en annexe III.13 :

$$C_{ads,eq,corr} = 0,985 C_{ads,0} - 2 [CaC_2]_0 + 8,26 \cdot 10^{-2} \quad [III.21]$$

Toutefois, dans certaines conditions expérimentales, la valeur de concentration d'eau à l'équilibre, donnée par la corrélation peut prendre des valeurs négatives. Nous avons alors déterminé plusieurs domaines qui permettent de déterminer, quelles que soient les conditions expérimentales, la valeur de $C_{ads,eq}$ et donc de calculer la valeur de X_{max} .

- $C_{ads,eq,corr} > 1 \text{ mol kg}^{-1}$ $C_{ads,eq} = 0,985 C_{ads,0} - 2 [CaC_2]_0 + 8,26 \cdot 10^{-2}$ [III.22]
- $0 < C_{ads,eq,corr} < 1 \text{ mol kg}^{-1}$ $C_{ads,eq} = 0,6 + 0,4 (0,985 C_{ads,0} - 2 [CaC_2]_0 + 8,26 \cdot 10^{-2})$ [III.23]
- $C_{ads,eq,corr} < 0$ $C_{ads,eq} = 0,6$ [III.24]

La figure III.10 compare le taux de conversion maximal théorique calculé par les relations précédentes au taux de conversion maximal expérimental du carbure. Nous pouvons alors constater qu'il est possible de prédire à 5% près le taux de conversion maximum en fonction des conditions expérimentales initiales.

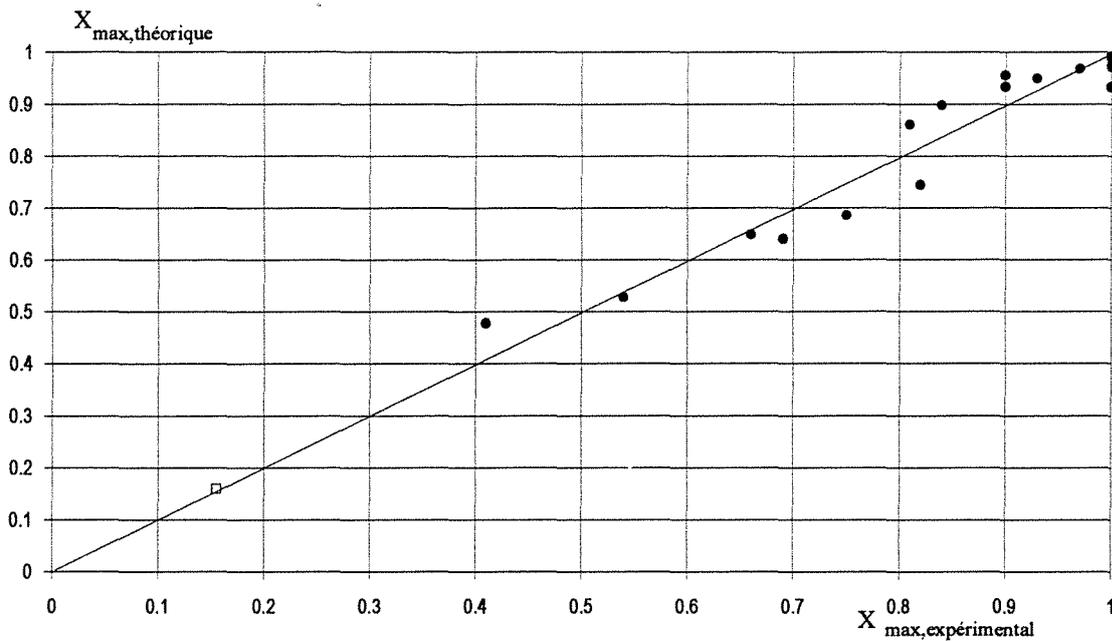


Figure III.10 Comparaison des taux de conversion expérimentaux et théoriques

Les expériences en réacteur fermé nous ont aussi permis de déterminer une loi cinétique simple rendant compte de la vitesse de réaction du carbure de calcium avec l'eau adsorbée par le catalyseur. Nous disposons donc d'une loi cinétique du premier ordre par rapport au carbure de calcium et à l'eau adsorbée initiale. R représente la vitesse de disparition du carbure de calcium ou de production d'acétylène par unité de masse de catalyseur sec.

$$R = k \left([\text{CaC}_2] - [\text{CaC}_2]_0(1 - X_{\text{max}}) \right) \text{ mol kg}^{-1}\text{s}^{-1} \quad \text{[III.25]}$$

ou encore

$$R = k [\text{CaC}_2]_0 X_{\text{max}} \exp(-k t) \text{ mol kg}^{-1}\text{s}^{-1} \quad \text{[III.26]}$$

$$\text{avec } k = k' C_{\text{ads},0} \quad \text{[III.27]}$$

$$\text{et } k' = 0,0157 \text{ kg mol}^{-1}\text{s}^{-1} \quad \text{[III.28]}$$

Cette cinétique rend compte de la réaction possible entre le carbure de calcium n'ayant pas réagi par impact et l'eau adsorbée par le catalyseur. Ceci peut constituer dans les expériences en réacteur ouvert une source supplémentaire de formation d'acétylène qu'il conviendra d'analyser. Cette cinétique pourra être intégrée dans un modèle, notamment pour l'examen de la dynamique des expériences car la production d'acétylène par ce type de réaction est plus lente que la production due à un impact direct entre une gouttelette d'eau et un grain de carbure de calcium qui est considérée comme instantanée.

I.3 CARACTERISTIQUES DU CARBURE DE CALCIUM UTILISE

Le carbure est destiné à servir de traceur aux particules de catalyseur, il convient donc de vérifier que la granulométrie des particules de carbure est compatible avec celle des particules de catalyseur.

Le carbure est disponible sous la forme de grains de granulométrie comprise entre 4 et $15 \cdot 10^{-3}$ m (Prolabo). Pour le rendre utilisable à notre application il est broyé (broyeur IKA M20) et tamisé selon les classes de tamis suivantes : 45-71 10^{-6} m, 71-90 10^{-6} m, 90-112 10^{-6} m, 112-149 10^{-6} m, 149-200 10^{-6} m et $>200 \cdot 10^{-6}$ m. En réalité la poudre obtenue est cohésive et le tamisage pour les particules de diamètre inférieur à $200 \cdot 10^{-6}$ m s'avère inefficace. En effet des mesures de distributions granulométriques effectuées au granulomètre laser Malvern en utilisant l'acétone comme solvant ont montré (annexe III.14) que pour chaque classe de tamisage on retrouve une large portion de particules de diamètre inférieur. Ceci se produit pour toutes les classes inférieures à $200 \cdot 10^{-6}$ m, au-delà de laquelle la granulométrie devient plus homogène. Il est donc impossible de travailler avec des lots de particules de carbure de diamètre moyen $80 \cdot 10^{-6}$ m ayant un écart-type aussi faible que pour les lots de particules de catalyseur. Il est donc inutile de tamiser en différentes classes les particules de carbure de calcium dont le diamètre est inférieur à $200 \cdot 10^{-6}$ m.

Nous pouvons donc constater qu'il n'est pas possible de représenter les particules de catalyseur par des grains de carbure de mêmes dimensions. Des observations photographiques nous montrent cependant que les grains de très faibles diamètres "s'accrochent" aux particules de catalyseur tandis que les particules de plus grands diamètres gardent leur individualité. Dans la suite des expériences nous utiliserons donc des lots de particules de carbure de calcium tamisées en deçà de $200 \cdot 10^{-6}$ m. La grande dispersion des diamètres n'a pas d'influence sur la mesure globale de l'impact tant que les particules de carbure de catalyseur sont bien homogénéisées. Par contre cette dispersion peut être gênante si l'on cherche à interpréter les mesures par des taux de collisions nécessitant de dénombrer les populations de chaque catégorie de particules.

I.4 DETECTION DE L'ACÉTYLENE

Le principe de la réaction test est basé sur la production d'un gaz qu'il est ensuite possible de détecter. Deux méthodes de détection sont alors envisageables.

La première consiste à effectuer un prélèvement de gaz qui est ensuite analysé, par exemple par FID, pour connaître la composition en acétylène. Toutefois cette méthode

présente l'inconvénient de nécessiter un échantillonnage d'une fraction de débit de gaz et il est difficile de vérifier que cet étalonnage est représentatif de l'ensemble de la production d'acétylène. Il s'agit d'une méthode de mesure locale qu'il serait délicat d'extrapoler à la production globale d'acétylène. De plus si la réaction n'est pas parfaitement instantanée, le lieu de production d'acétylène n'est pas le reflet du lieu d'impact et la signification réelle des mesures locales peut être mise en doute.

Le seconde méthode consiste à mesurer la totalité du débit d'acétylène produit et son évolution en fonction du temps. En effet les débits d'azote injectés dans le réacteur sont mesurés et régulés par des débitmètres massiques RDM 280. Ces débits sont donc parfaitement connus. Il suffit alors de mesurer le débit total en sortie pour accéder à la production d'acétylène. Nous avons dans ce but utilisé un débitmètre massique de type Aalborg (annexe III.6), non régulateur, qui présente ainsi l'avantage de ne pas créer de perte de charge dans le réacteur. De plus ce type de débitmètre permet une mesure et un enregistrement des débits en continu. Contrairement à des mesures par compteur à gaz qui nécessitent un temps de mesure de plusieurs secondes nous avons ainsi accès aux fluctuations instantanées de débits.

Le problème posé est la mesure du débit d'un mélange de gaz, connaissant le débit de l'un des composés.

Le débitmètre Aalborg est alors étalonné par des mélanges de débits connus d'acétylène et d'azote. L'ensemble des mesures effectuées est présenté en annexe III.15. Nous pouvons remarquer que, quelles soient les fractions respectives des deux débits de gaz, il est possible d'accéder au débit d'acétylène par la mesure donnée par le débitmètre Aalborg. Il suffit pour cela de retrancher le débit connu d'azote (multiplié par un coefficient correcteur de 1,073 car les indications données par les deux débitmètres ne correspondent pas parfaitement) à la mesure du débitmètre Aalborg et d'appliquer un coefficient correcteur de 0,61. Cette mesure ne correspond pas à la valeur du débit d'acétylène dans les conditions normales de pression et de température (273 K et 10^5 Pa) mais dans les conditions atmosphériques. En effet nous verrons par la suite que toutes les mesures relatives à l'acétylène sont effectuées dans les conditions ambiantes et nous n'avons pas jugé utile d'effectuer la correction de température et de pression de façon systématique. Nous avons donc la relation suivante :

$$Q_{C_2H_2} = 0,61(Q_{Aalborg} - 1,073Q_{N_2(RDM)}) \quad [III.29]$$

II VALIDATION DE LA METHODE

La réaction entre le carbure de calcium et l'eau semble réunir les conditions nécessaires pour faire la mesure du contact entre des solides et des gouttelettes. En effet la réaction entre

le carbure et l'eau liquide est supposée instantanée tandis que la réaction secondaire entre le carbure et l'eau adsorbée par le catalyseur se fait avec une cinétique plus lente. De plus une méthode de détection de la quantité totale d'acétylène produite a aussi été envisagée et testée sur des valeurs de débits connues. Toutefois, avant de réaliser et d'exploiter des expériences avec réaction de production d'acétylène dans le réacteur de mise en contact des phases, nous sommes assurés que le dispositif expérimental permet effectivement les mesures de débits. Ainsi nous avons testé l'étanchéité du système et nous avons vérifié dans quelle mesure l'écoulement de solides ou de liquide pouvait affecter les mesures de débits de gaz en sortie du réacteur.

II.1 ETANCHEITE DU SYSTEME

Des mesures de débits de sortie d'azote ont été effectuées par le débitmètre Aalborg. Le réacteur est alimenté en gaz par l'intermédiaire des buses. Les vannes d'entrée du solide V3 et de sortie V8 sont fermées. Le débit injecté par les buses est régulé par un débitmètre massique. Ces mesures de débits sont réalisées directement sur le montage. Des filtres sont ajoutés dans la conduite de gaz allant vers le débitmètre Aalborg. Un premier filtre constitué d'une fine toile métallique est placé sur l'orifice de sortie des gaz. Un deuxième filtre en coton hydrophile est placé à l'entrée du débitmètre. Ils sont destinés à empêcher les solides de pénétrer dans le système de mesure lors des expériences et ainsi de le détériorer.

Les mesures de débit sont alors comparées à celles obtenues en connectant directement le débitmètre RDM 280 au débitmètre Aalborg et déjà présentées en annexe III.14. L'ensemble des mesures de débits obtenues avec les filtres sont en accord avec les mesures directes et s'alignent donc selon une même droite de pente 1,073 (annexe III.16). Nous pouvons conclure que l'ajout de filtres ne perturbe pas les mesures de débits. Cependant après chaque expérience en présence de solides il est nécessaire de nettoyer le filtre métallique et de changer le filtre de coton.

II.2 MESURE DE DEBITS EN PRESENCE D'ECOULEMENT DE PHASES DISPERSEES

Le dispositif expérimental est étanche et permet la mesure d'un débit total de gaz écoulé dans le réacteur. Toutefois ces mesures ont été réalisées en écoulement de gaz seul et il convient de vérifier que la présence d'un écoulement de phases dispersées ne perturbe pas la mesure du débit de gaz en sortie par le débitmètre Aalborg.

Différents types d'expériences ont été menés en alimentant le réacteur en azote par l'intermédiaire des buses et en catalyseur par la réserve. L'évacuation des solides peut être continue ou ponctuelle. L'évacuation continue des solides est réalisable en maintenant la vanne V8 légèrement ouverte de façon à laisser les solides s'écouler mais tout en maintenant une certaine quantité de solides en fond de réacteur pour empêcher l'échappement du gaz par cet orifice. L'évacuation ponctuelle est réalisée en ouvrant complètement la vanne V8 pendant des temps très courts. Les enregistrements de variation de débit de gaz en sortie sont présentés en annexe III.17.

Pour compléter les mesures précédentes nous allons donc étudier l'influence de l'eau en alimentant les buses par un mélange azote-eau et en alimentant toujours le réacteur en catalyseur. Les courbes de mesure de débits de gaz en sortie sont présentées en annexe III.18.

Les expériences présentées en annexe III.19 ont été réalisées de façon à montrer l'éventuelle influence de la présence de carbure de calcium dans l'écoulement de solides lorsqu'il n'y a pas d'eau injectée par les buses. Le carbure peut alors réagir avec l'humidité atmosphérique et produire de l'acétylène.

La figure III.11 représente les débits de gaz mesurés en sortie du réacteur en fonction du débit d'azote injecté dans le réacteur par les buses ou avec le catalyseur. Nous constatons que la mesure du débit en sortie par le débitmètre Aalborg surestime en général le débit injecté. L'écart maximal est de 10% et est obtenu pour un écoulement de catalyseur auquel est mélangé du carbure de calcium, qui a alors peut-être tendance à réagir avec la vapeur d'eau atmosphérique.

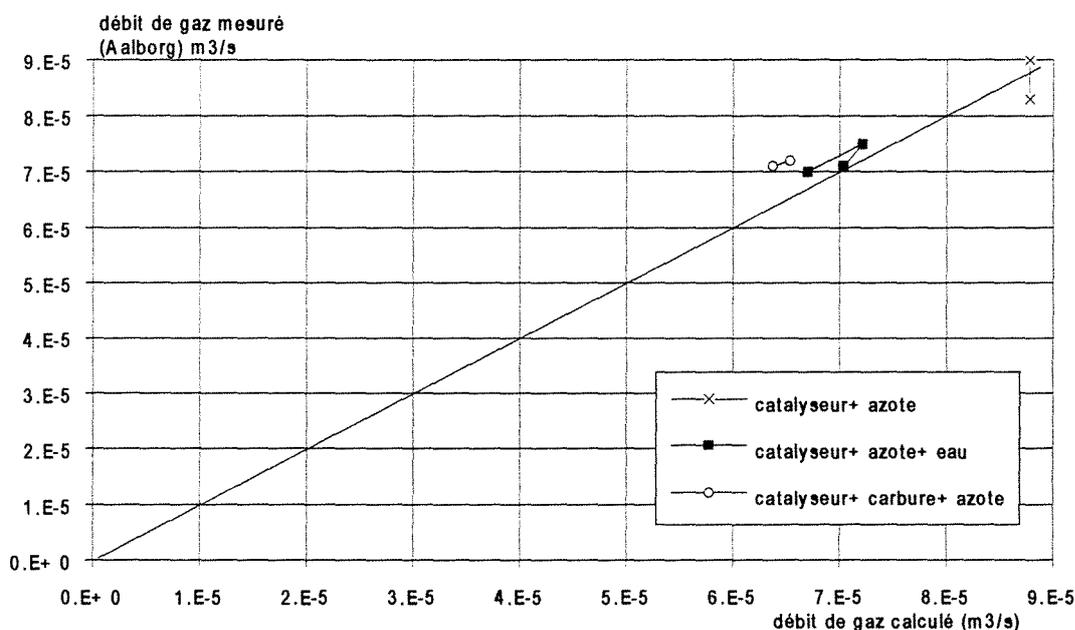


Figure III.11 Comparaison des débits injectés et des débits mesurés

D'après l'ensemble des mesures précédentes nous pouvons alors conclure que si un débit de gaz supérieur d'au moins 20% au débit d'azote injecté est mesuré en sortie de réacteur, il s'agit du gaz produit par la réaction entre la phase solide et la phase liquide, c'est-à-dire de l'acétylène.

II.3 TEMPS DE MISE A L'EQUILIBRE DU SYSTEME DE MESURE

Un autre problème posé par la détection d'un mélange de gaz par un débitmètre massique unique est le temps de mise à l'équilibre du système. En effet la réponse de l'appareil diffère selon que le gaz détecté est l'azote ou l'acétylène. Donc si la composition du gaz mesuré en sortie n'est pas identique à la composition dans l'ensemble du réacteur, une erreur peut être commise sur l'évaluation des débits.

Nous avons donc effectué des mesures de débit de gaz en sortie de réacteur en alimentant chacune des deux buses avec un gaz différent : une buse est alimentée en azote pur tandis que l'autre est alimentée en acétylène pur. Nous avons alors alimenté successivement le réacteur en azote pur puis en mélange azote-acétylène et enfin en acétylène pur. A chaque modification d'alimentation nous avons attendu que la mesure du débit en sortie se stabilise (annexe III.20).

Le temps nécessaire à cette stabilisation est d'environ 200 s. Or si l'on considère approximativement le réacteur comme un cylindre de 0,1 m de diamètre et de 0,9 m de hauteur, soit un volume de $7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, alimenté par un débit de gaz de $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, le temps de passage calculé est de 140 s. Le temps d'attente nécessaire pour obtenir une mesure en sortie représentative du débit d'entrée est alors au moins égal au temps de passage du gaz dans le réacteur.

De plus nous pouvons dire que la mesure du débit d'un mélange d'azote et d'acétylène dépend de la richesse initiale du milieu en acétylène. Si le milieu est initialement riche en acétylène et que le débit de gaz à mesurer en contient une fraction plus faible, nous avons tendance à surévaluer la valeur réelle du débit tant que le gaz n'a pas été renouvelé dans le réacteur. En effet la fraction d'acétylène présente dans le réacteur est alors supérieure à la fraction d'acétylène donnée par le rapport des débits entrants. Dans le cas contraire, si le milieu est initialement pauvre en acétylène, le débit du mélange de gaz mesuré en sortie est sous-évalué.

Toutefois si ce type d'expériences d'alimentations successives du réacteur en azote, en acétylène ou en mélange de gaz est réalisé sans attendre l'équilibre, nous pouvons remarquer que, après 10 à 20 s, le débit de gaz est évalué à moins de 5% près (annexe III.21). Nous pouvons aussi noter que l'ouverture ou la fermeture d'une vanne se traduit par un pic de débit sur l'enregistrement Sefram.

Pour l'exploitation des mesures de débits d'acétylène produits par réaction entre l'eau et le carbure de calcium nous n'accorderons donc aucune importance aux pics de débits observés lors de l'ouverture ou de la fermeture des vannes qui ne sont dus qu'à la mise en régime du débitmètre massique et non à un phénomène initial particulier. De plus dans le cas de la mise en oeuvre de la réaction le débitmètre n'est initialement parcouru par aucun débit gaz, tout se passe comme si l'on alimentait simultanément le réacteur en azote et en acétylène ce qui d'après la première mesure de l'annexe III.21 conduit à une mise en équilibre rapide du système de mesure. La mesure du débit de gaz en sortie sera donc considérée comme étant en régime permanent.

II.4 ADSORPTION DE L'ACETYLENE SUR LE CATALYSEUR

L'acétylène produit au cours de la réaction est un hydrocarbure léger qui peut avoir tendance à s'adsorber sur le catalyseur et ainsi fausser la mesure du débit d'acétylène réellement produit.

II.4.1 Écoulement d'acétylène et de catalyseur

Cette adsorption est vérifiée en alimentant le réacteur en acétylène pur à un débit constant et en faisant varier le débit de catalyseur. Nous constatons alors que l'augmentation de débit de catalyseur entraîne une diminution du débit de gaz mesuré en sortie. Les mesures expérimentales sont données en annexe III.22. Nous remarquons alors une relation linéaire entre la quantité d'acétylène adsorbée et le débit de catalyseur. Ceci signifie qu'une quantité constante d'acétylène est adsorbée par unité de masse de catalyseur, soit environ $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$.

De plus, la modification du débit d'acétylène à débit de catalyseur constant ne modifie pas la quantité d'acétylène adsorbée, ce qui confirme la conclusion d'une quantité d'acétylène adsorbante par unité de masse de catalyseur constante.

II.4.2 Écoulement d'un mélange azote-acétylène et de catalyseur

Les expériences précédentes ont montré qu'en présence d'un écoulement d'acétylène pur et de catalyseur une fraction du débit d'acétylène est adsorbée par le catalyseur. Toutefois lors des expériences de mise en contact le gaz circulant dans le réacteur est un mélange d'azote et d'acétylène. Nous allons donc tester l'influence de la présence d'azote sur l'adsorption de l'acétylène.

Plusieurs séries d'essais qualitatifs ont montré que la présence d'azote semble diminuer fortement le problème d'adsorption de l'acétylène par le catalyseur. En effet pour un écoulement d'un mélange azote-acétylène dans le réacteur, nous constatons que l'ajout du catalyseur ne modifie le débit de gaz en sortie que dans une faible proportion ($1,7 \cdot 10^{-6}$ à $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$). Toutefois il faut aussi remarquer que l'augmentation de débit due à l'azote entrant avec le catalyseur n'est pas notée. De même si le débit d'azote est modifié tandis que les débits d'acétylène et de solides restent constants, la variation de débit de gaz enregistrée en sortie est identique à la variation du débit d'azote à l'entrée. Il n'y a pas d'effet de dilution par l'azote. Cependant un effet aurait pu être noté si le débit d'azote avait été diminué de façon à se rapprocher de l'écoulement en acétylène pur. Ceci n'a pas été réalisé car dans les conditions expérimentales de mesure de l'efficacité d'impact des particules et des gouttelettes, un débit minimum d'azote est nécessaire pour assurer la pulvérisation de l'eau.

Des essais quantitatifs ont aussi été réalisés. Ils sont présentés en annexe III.23. Nous constatons alors que la mesure du débit de gaz en sortie correspond à la quantité des gaz (azote et acétylène) injectés par les buses. Toutefois dans ce cas la quantité de gaz entrant dans le réacteur avec les solides n'est pas prise en compte. En effet si l'on considère ce débit de gaz supplémentaire la quantité de gaz mesurée en sortie du réacteur est inférieure à la quantité injectée. Il existe une adsorption partielle de l'acétylène sur le catalyseur.

Lors du dépouillement des mesures de contact il conviendra de prendre cette constatation en compte. Cette adsorption est malheureusement difficile à quantifier et dépend de la fraction d'acétylène présente dans le mélange de gaz. De plus nous avons déjà vu que les gouttelettes alimentant le réacteur lors des expériences d'impact liquide-solide ont aussi tendance à s'adsorber sur le catalyseur. Il existera alors une compétition entre les deux types d'adsorption, qui aura probablement pour effet de diminuer le phénomène d'adsorption de l'acétylène par diminution du volume des pores disponibles. Néanmoins ce problème subsistera et sera une source d'imprécision dans nos mesures. Cependant nous avons constaté dans l'annexe III.23 que le fait de ne pas prendre en compte le débit d'azote entrant avec le catalyseur dans le calcul du débit total de gaz fait coïncider la mesure en sortie avec les débits de gaz injecté. Nous considérerons donc que le débit de gaz mesuré en sortie de réacteur est uniquement constitué du débit d'azote servant à la pulvérisation de l'eau et du débit d'acétylène dû à la réaction entre le carbure de calcium et l'eau. Le débit d'azote entrant avec le catalyseur n'intervient alors pas dans le bilan des flux de gaz. Cette procédure, nécessaire au dépouillement des mesures expérimentales, est approximative et pour une plus grande précision il conviendrait d'établir des lois d'adsorption de l'acétylène sur le catalyseur ou d'utiliser d'autres types de particules non adsorbantes mais ayant les mêmes qualités de coulabilité que le catalyseur.

III PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Les mesures effectuées précédemment ont montré la possibilité d'étudier les contacts entre deux phases dispersées par l'intermédiaire d'une réaction test. Cette réaction met en jeu l'eau et le carbure de calcium pour produire de l'acétylène. La méthode de détection choisie consiste à mesurer de manière instantanée le débit d'acétylène produit. Nous allons décrire le protocole expérimental utilisé pour les mesures d'efficacité d'impact entre les particules et les gouttelettes.

III.1 DEROULEMENT D'UNE EXPERIENCE

Le montage expérimental utilisé est le montage présenté sur la figure III.1.

III.1.1 Préparation de l'expérience

- *Préparation du mélange des solides* : Une masse connue ($\approx 40 \cdot 10^{-3}$ kg) de carbure de calcium broyé ($d_p < 200 \cdot 10^{-6}$ m) est placée dans un flacon hermétiquement fermé de 2 litres. Le catalyseur (≈ 1 kg) préalablement séché à l'étuve (105°C) est ajouté progressivement. Le mélange est agité énergiquement dans le flacon fermé de façon à obtenir une bonne homogénéité.
- *Remplissage de la réserve* : Le mélange des solides est placé dans la réserve. Un échantillon est prélevé, pour en mesurer la quantité de carbure présente, en laissant s'écouler un peu de solide par ouverture de la vanne V3. La réserve est alors pesée avant d'être mise en place sur le montage. Elle est ensuite alimentée à son sommet en azote dont le débit est relevé.
- *Mise en régime des buses* : L'alimentation biphasique des buses est mise en régime par l'intermédiaire des buses de by-pass. Elles sont alimentées en azote puis la vanne V5 située en bas du réservoir d'eau est ouverte. Le degré d'ouverture de cette vanne est d'autant plus important que le débit d'eau que l'on cherche à atteindre est plus grand. Cette mise en régime est assez longue mais ce système permet d'atteindre ensuite très rapidement le régime quasi-stationnaire dans le réacteur. Le débit d'azote ainsi que la pression dans les buses sont alors relevés ce qui permet de calculer le débit d'eau.
- *Vérification du débitmètre Aalborg* : Les filtres placés sur la sortie des gaz sont nettoyés pour le filtre métallique et changés pour le filtre de coton.
- *Mise en route de l'enregistreur Sefram* et éventuellement de l'acquisition de données.

III.1.2 Pendant l'expérience

- *Ouverture de l'alimentation de solides* et déclenchement du chronomètre.
- *Alimentation du réacteur en eau pulvérisée* par basculement du by-pass. Les vannes trois voies V6 et V7 sont basculées vers les buses du réacteur.
- *Enregistrement en continu du débit* instantané total de gaz (azote + acétylène produit) mesuré par le débitmètre Aalborg et enregistré sur Sefram ou par acquisition de données sur carte RTI 815 et PC 486.
- *Evacuation des solides* : La vanne de sortie peut être maintenue légèrement ouverte de façon à permettre l'évacuation en continu des solides. Une certaine quantité de solides y est néanmoins conservée pour empêcher le gaz de sortir par cette ouverture et l'obliger à passer dans le débitmètre. Cette vanne peut aussi être totalement fermée et ouverte seulement de temps à autre pour vidanger le fond du réacteur des solides accumulés. C'est généralement cette méthode qui est employée.
- *Fin de l'expérience* : L'expérience prend fin lorsque la réserve de solides est presque vide. Elle n'est pas poursuivie jusqu'à la vidange totale de la réserve de façon à pouvoir effectuer des prélèvements des solides restants.
- *Rebasculement de l'alimentation gaz-liquide* sur les buses de by-pass.
- *Fermeture de l'alimentation de solides*.
- *Arrêt du chronomètre*.
- *Arrêt des enregistrements*.

III.1.3 Après l'expérience

- *Vidange du reste des solides* accumulés au fond du réacteur.
- *Pesée* des solides récupérés en fond de réacteur.
- *Démontage de la réserve* des solides.
- *Pesée* de la réserve.
- *Récupération des agglomérats humides* déposés sur les parois qui sont aussi pesés. Des échantillons sont alors prélevés pour mesurer leur taux d'humidité.
- *Prélèvements de deux échantillons* de mélange de carbure de calcium et de catalyseur sont prélevés en laissant s'écouler les solides restants dans la réserve (ouverture de la vanne V3). Sur ces échantillons ainsi que sur celui prélevé avant l'expérience sera mesurée la quantité

exacte de carbure de calcium pur présente dans le mélange par l'intermédiaire de la quantité d'acétylène productible.

III.2 POTENTIEL D'ACETYLENE

Cette notion de potentiel d'acétylène sera dans la suite de l'exploitation des expériences la référence par rapport à laquelle seront calculés les rendements de réaction.

III.2.1 Définition

Le potentiel d'acétylène est la quantité d'acétylène maximale productible par unité de masse du mélange sec catalyseur-carbure de calcium.

Son unité de mesure devrait être en système international en m^3 d'acétylène par kg de mélange de solides. Toutefois, la mesure du potentiel sera donnée en l kg^{-1} , pour des raisons pratiques de compatibilité et donc de comparaison avec les autres mesures car les débitmètres massiques utilisés fournissent tous des débits en Nl min^{-1} .

III.2.2 Méthode de mesure

Cette mesure s'effectue dans un flacon-laveur initialement sec dans lequel on introduit tout d'abord le mélange de solides. Le flacon est ensuite hermétiquement fermé. L'eau est introduite à l'aide d'une seringue et l'acétylène formé est mesuré par déplacement d'un volume de liquide (eau) dans une éprouvette (figure III.12).

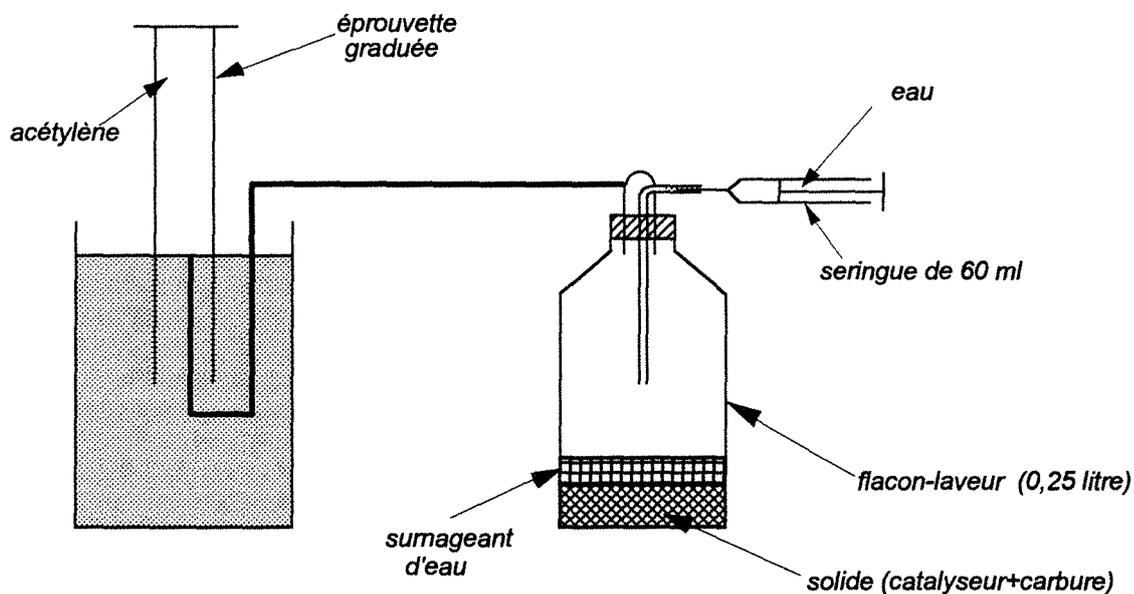


Figure III.12 Système de mesure du potentiel d'acétylène

Toutefois en voulant vérifier que le volume mesuré par cette méthode est uniquement de l'acétylène, nous avons constaté qu'une injection d'eau en l'absence de solides dans un flacon initialement sec conduisait à un déplacement de volume de gaz supérieur au volume d'eau injectée. Ce volume supplémentaire a pu être relié à la tension de vapeur saturante de l'eau et des mesures utilisant des composées de tension de vapeur très différentes ont confirmé cette hypothèse (annexe III.24).

Nous pouvons alors constater que la perturbation sur les volumes lus est bien due à la vaporisation du liquide. Il conviendra d'en tenir compte lors des mesures de potentiel par des mesures "à blanc", sans solides car le flacon servant à la mesure est au préalable séché à l'air comprimé du réseau dont la teneur en eau est variable. La valeur du volume réel d'acétylène est donc obtenue en retranchant à la valeur du volume lu dans l'éprouvette le volume d'eau injecté et le volume de vapeur d'eau dû à la tension de vapeur.

La mesure du potentiel d'acétylène est faite, pour chaque expérience, sur plusieurs échantillons (un prélevé avant la réaction et deux prélevés après la réaction). Ceci permet de limiter les erreurs de mesure mais aussi d'éliminer les expériences dans lesquelles existerait une trop grande différence de potentiel entre les différents échantillons, ce qui signifierait une hétérogénéité dans la répartition du carbure de calcium parmi les particules de catalyseur. Ces mesures sont à réaliser pour chaque expérience car il peut exister une dégradation du carbure de calcium au cours du temps par exposition à l'air humide. Le potentiel en acétylène du carbure n'est donc pas toujours identique et il ne suffit pas d'en connaître la masse pour déterminer a-priori le potentiel du mélange. Nous tenons ainsi compte des impuretés contenues dans le carbure brut utilisé ainsi que d'une éventuelle dégradation due à une exposition à de l'eau sous forme de vapeur.

IV RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats expérimentaux consistent en des enregistrements de débit de gaz total en sortie de réacteur en fonction du temps. Pour chacune de ces mesures on adjoint les conditions opératoires utilisées (débits de solide et de liquide, position des buses et forme du rideau de solide) ainsi que la mesure des potentiels décrite précédemment.

IV.1 ALLURE DES COURBES EXPERIMENTALES

L'évolution du débit total de gaz en sortie enregistrée sur Sefram comporte plusieurs points caractéristiques. La figure III.13 montre l'évolution du débit de gaz en sortie (azote +

acétylène) en fonction du temps. Elle a été obtenue avec un débit total d'eau de $6,39 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,3 \text{ l h}^{-1}$) pour un débit total d'azote dans les deux buses de $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ (3 Nl min^{-1}). Le débit de solides est d'environ $6,94 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ (25 kg h^{-1}) avec un potentiel de $8,63 \text{ l kg}^{-1}$ soit un débit d'acétylène productible de $6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ($3,6 \text{ l min}^{-1}$). Cette expérience a été réalisée en vidangeant de façon ponctuelle les solides tombés au fond du réacteur

Le premier pic correspond à l'ouverture de la réserve de solides tandis que le deuxième correspond au début de l'alimentation du réacteur en gouttelettes d'eau. Le débit de gaz mesuré en sortie augmente ensuite progressivement pour atteindre ou non un palier de régime quasi-stationnaire. Nous observons que la conversion du carbure de calcium n'est pas totale car le débit d'acétylène moyen calculé pour le régime quasi-stationnaire par la relation [III.29] vaut alors $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, soit 49% du débit total d'acétylène théoriquement productible. L'augmentation progressive est due à la réaction plus lente qui se poursuit en fond de réacteur entre le carbure de calcium restant et le catalyseur imprégné d'eau.

Les chutes brutales suivies de remontées rapides du débit coïncident avec les ouvertures de la vanne d'évacuation des solides. Après la fermeture des alimentations en eau et en solides on note une décroissance plus lente du débit, caractéristique du seul dégagement d'acétylène en fond de réacteur.

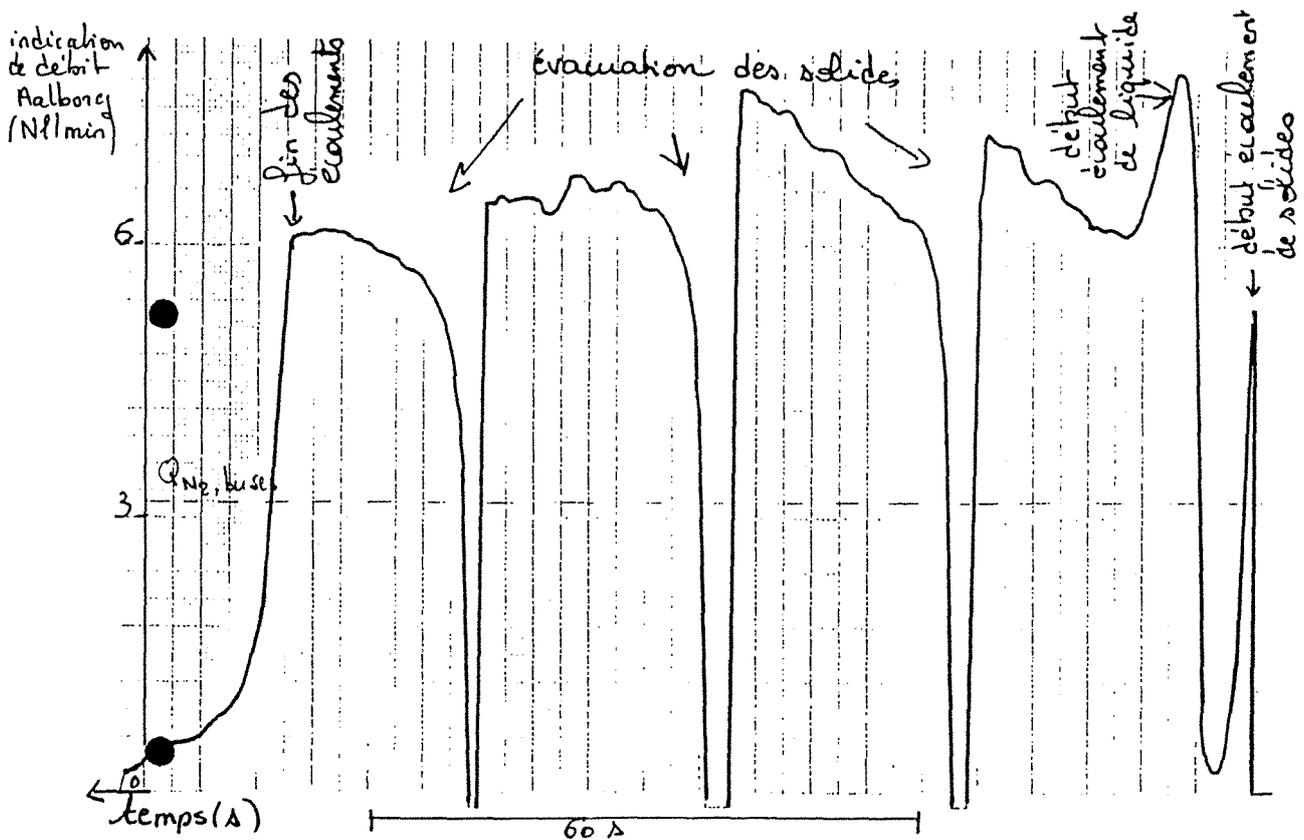


Figure III.13 Expérience-type utilisant la réaction test. Variation du débit total de gaz au cours du temps

IV.2 EXPLOITATION DES COURBES EXPERIMENTALES

Deux types d'exploitations complémentaires des ces courbes peuvent alors s'envisager: soit l'analyse du régime quasi-stationnaire soit celle du régime transitoire par un modèle tenant compte de la dynamique du système.

Nous présentons par la suite un modèle tenant compte des différents paramètres opératoires du système, basé sur les observations qualitatives précédentes. La mise en équation sera présentée au paragraphe VI et permettra la définition et le calcul de l'efficacité d'impact.

Ce modèle décompose le fonctionnement du réacteur en deux parties (figure III.14). La première représente l'impact entre la phase solide et la phase liquide. Elle peut, d'après les études de DTS, se modéliser par un réacteur parfaitement agité pour la phase gazeuse, mais n'a pas d'après les mesures de températures de réalité physique. Toutefois dans l'hypothèse d'une réaction instantanée entre le liquide et le solide, l'hydrodynamique n'intervient pas car dans ce cas la notion de distribution de temps de séjour n'a aucune influence sur le rendement de la réaction. Nous conserverons néanmoins la notion de réacteur parfaitement agité pour indiquer que les solides et les gouttelettes se mélangent et ont donc la possibilité de s'impacter mutuellement.

La deuxième zone concerne l'accumulation des solides en fond de réacteur. Cette accumulation se fait progressivement, sans mélange, car aucun gaz ne fluidise les particules. Cette partie se comporte comme un réacteur semi-fermé qui peut aussi être représenté par une succession de réacteurs fermés. La réaction entre le carbure restant en fond de réacteur et l'eau adsorbée par le catalyseur, plus lente que la réaction avec l'eau en phase liquide, peut alors se poursuivre pour contribuer à la quantité totale d'acétylène produite. Les courbes d'évolution du débit d'acétylène sont caractéristiques des cinétiques de réaction. La montée brutale correspond à la production d'acétylène par la réaction quasi-instantanée du carbure avec les gouttelettes d'eau. La montée plus lente correspond à la réaction en fond de réacteur du carbure avec l'eau qui se désorbe du catalyseur.

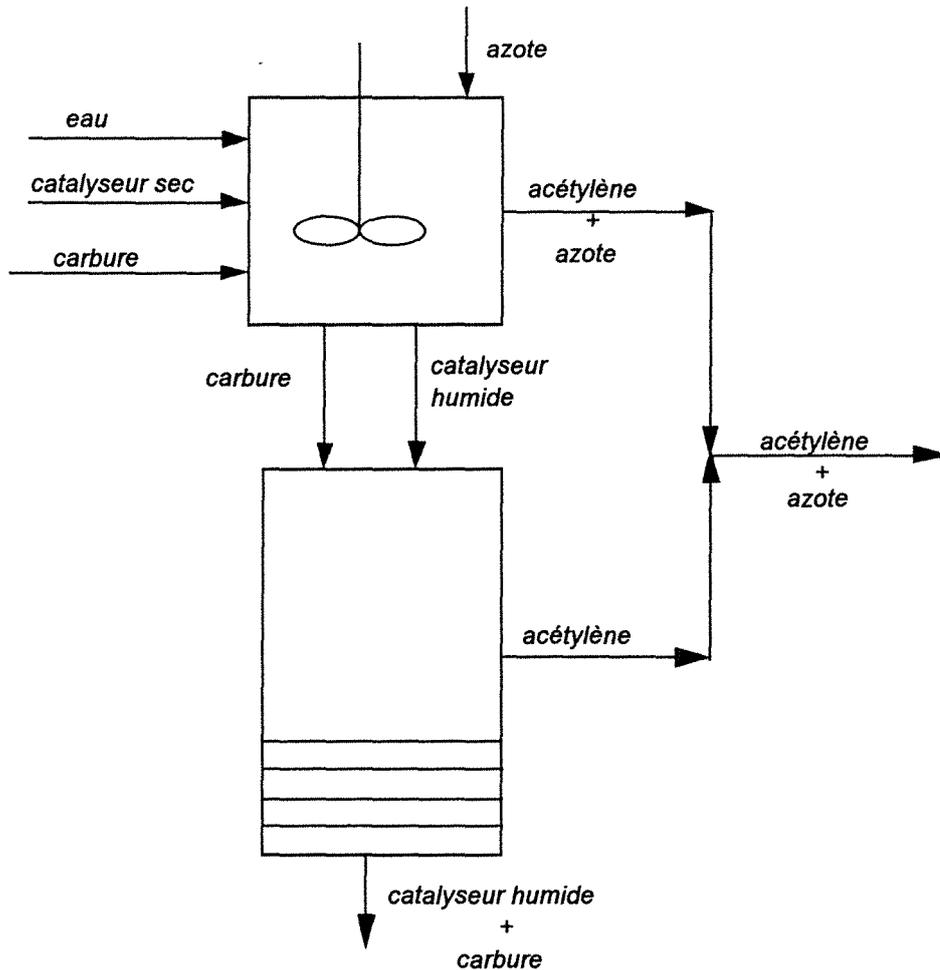


Figure III.14 schéma d'un modèle pour le contact particules-gouttelettes

V EXPERIENCES EN REACTEUR OUVERT

La réaction entre les gouttelettes d'eau et les particules de carbure de calcium a été mise en oeuvre dans le réacteur de la figure III.1. Plusieurs configurations géométriques ont été étudiées pour différents débits de solide et de liquide.

V.1 EXPERIENCES

Les configurations géométriques étudiées sont :

- rideau de solides 2 x 23 mm, orienté perpendiculairement à l'axe des buses, et buses d'injection horizontales (position (a), figure III.15).
- rideau de solides 2 x 23 mm, orienté perpendiculairement à l'axe des buses et buses orientées vers le bas (environ 30°).
- rideau de solides 2 x 23 mm, orienté parallèlement à l'axe des buses et buses orientées vers le

bas (environ 30°) (position (b), figure III.15).

- jet cylindrique de solides de 6 mm de diamètre et buses orientées vers le bas (environ 30°).

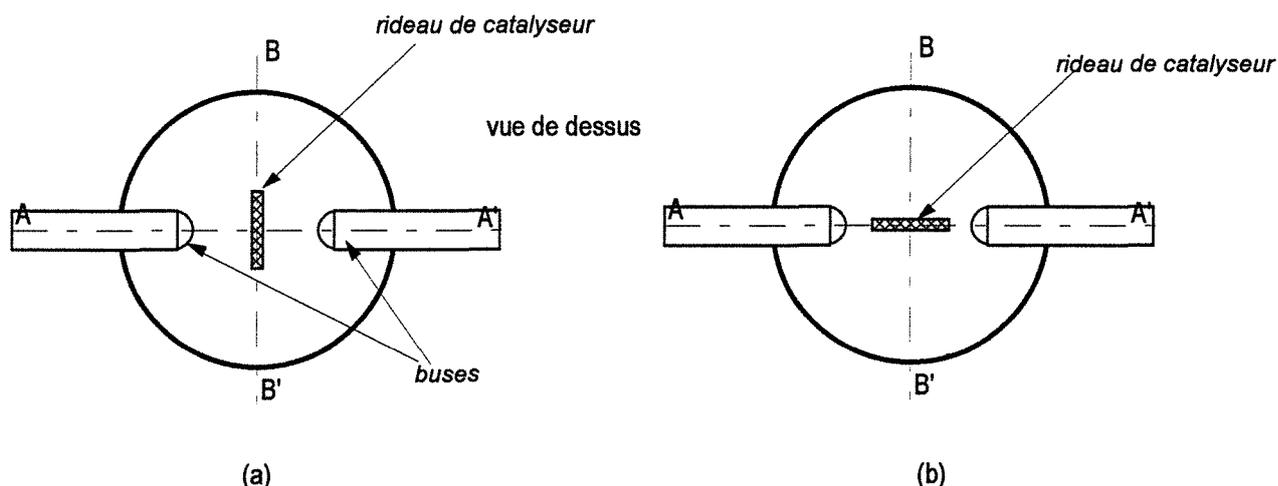


Figure III.15 Positions du rideau de solides par rapport aux buses

Dans le cas des buses horizontales nous avons travaillé en évacuant le solide de façon continue. Malheureusement il est difficile d'effectuer cette évacuation de solides à un débit parfaitement constant. Cela engendre alors des variations sur le débit de gaz mesuré en sortie et des imprécisions sur la mesure.

Par conséquent dans les cas suivants, tous réalisés avec des buses orientées vers le bas, nous avons procédé à des évacuations ponctuelles de solides. Cela nous a permis d'accéder lors de la fermeture de la vanne de sortie à la dynamique du système ainsi qu'à des valeurs relativement stables de paliers.

V.2 EXPLOITATION GLOBALE DES EXPERIENCES

Dans un premier temps nous avons exploité les résultats obtenus en régime quasi-stationnaire pour calculer le débit d'acétylène produit. Ce débit est ensuite rapporté au débit total d'acétylène productible calculé par le potentiel en acétylène du mélange et le débit total de solides. Ce rapport de deux débits donne alors accès à ce que l'on a appelé rendement en acétylène :

$$\text{rendement en acétylène} = \frac{\text{débit total d'acétylène mesuré en sortie}}{\text{débit d'acétylène productible}}$$

La valeur de ce rendement global, qui n'est jamais égal à 1, contient l'information de l'efficacité d'impact entre les particules et les gouttelettes mais dépend aussi de la réaction entre le catalyseur humide et les particules de carbure, comme nous le verrons plus loin.

Les figures III.16 à III.19 présentent ces rendements en acétylène pour les quatre configurations décrites précédemment. Ils sont donnés en fonction du rapport du débit massique de solides sur le débit massique de liquide qui est l'équivalent du rapport C/O dans les paramètres de fonctionnement du craqueur catalytique. Nous pouvons remarquer que les domaines d'erreur sont assez larges pour certaines expériences. Cela peut être notamment dû à des variations de débit de solides pendant la durée d'une expérience. Toutefois nous constatons globalement que le rendement en acétylène augmente quand le rapport solide/liquide diminue.

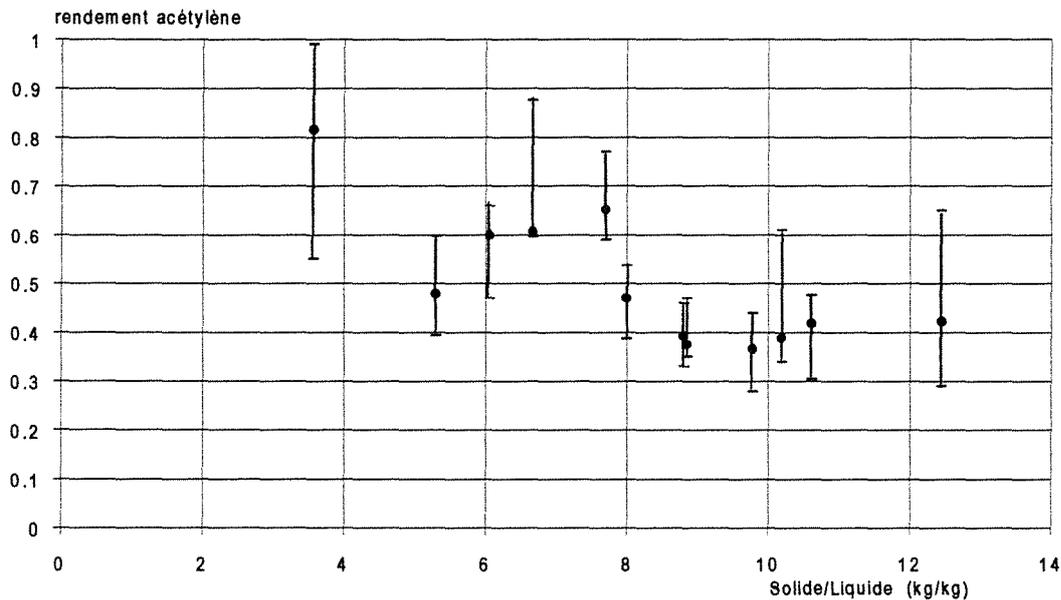


Figure III.16 Rendement en acétylène pour des jets de liquide horizontaux et un rideau de catalyseur perpendiculaire à l'axe des buses

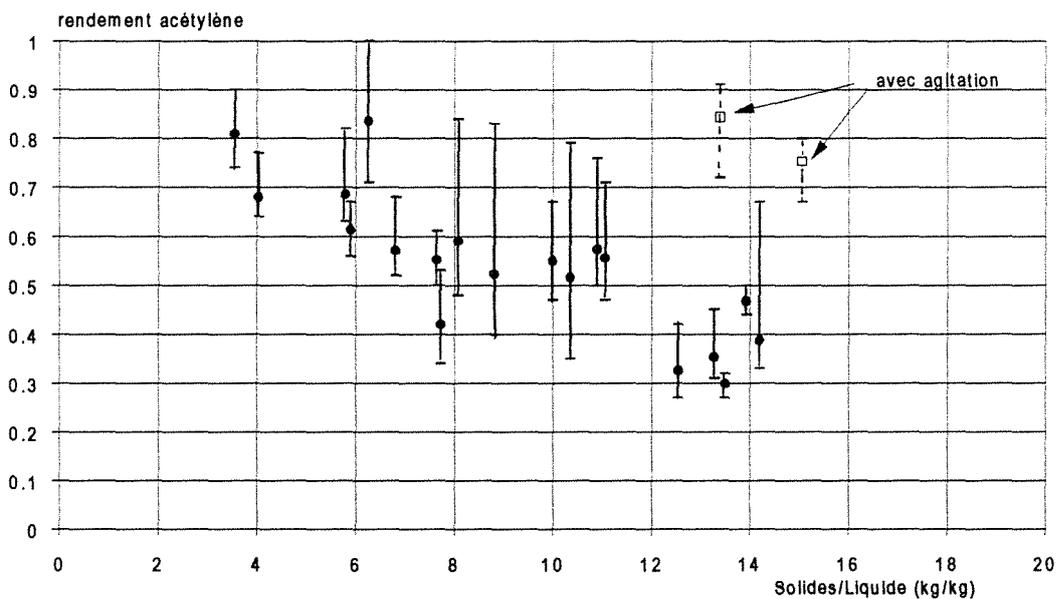


Figure III.17 Rendement en acétylène pour des jets de liquide vers le bas et un rideau de catalyseur perpendiculaire à l'axe des buses

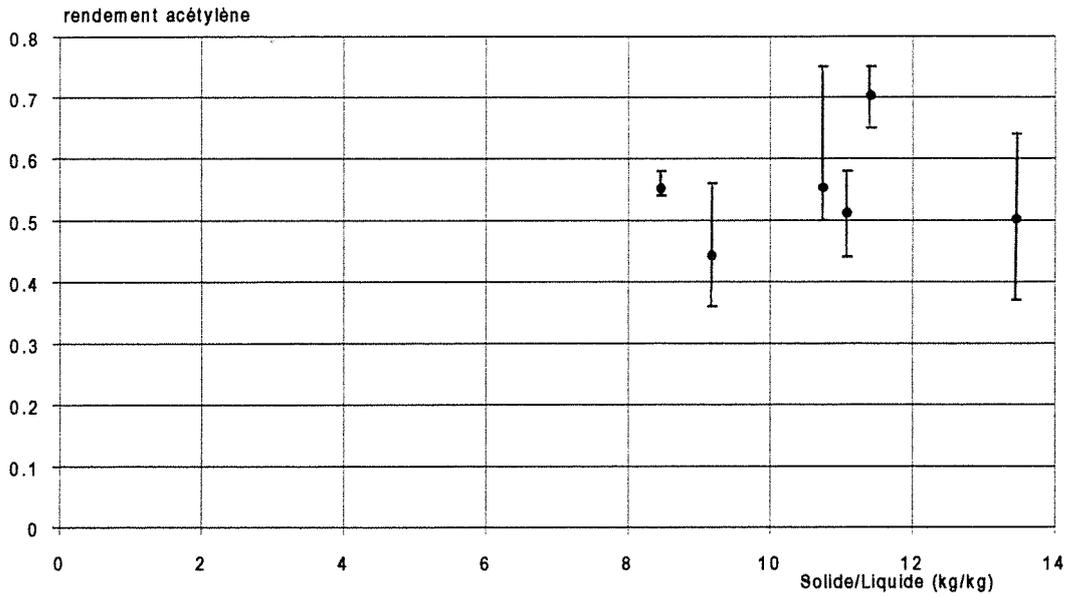


Figure III.18 Rendement en acétylène pour des jets de liquide vers le bas et un rideau de catalyseur parallèle à l'axe des buses

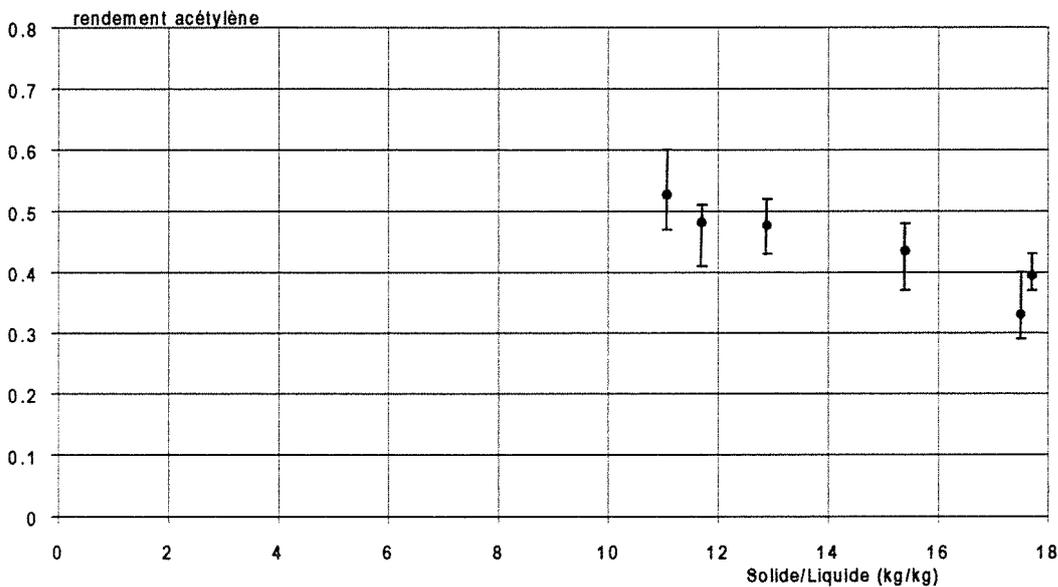


Figure III.19 Rendement en acétylène pour des jets de liquide vers le bas et un rideau de catalyseur cylindrique

Nous obtenons donc une première tendance par ce type de représentation. La figure III.20 reprend l'ensemble des résultats pour les quatre configurations géométriques étudiées. Nous ne constatons aucune influence des paramètres géométriques (forme du rideau de solides, orientation des buses) sur l'évolution du rendement en fonction du rapport des débits massiques des solides et de liquide.

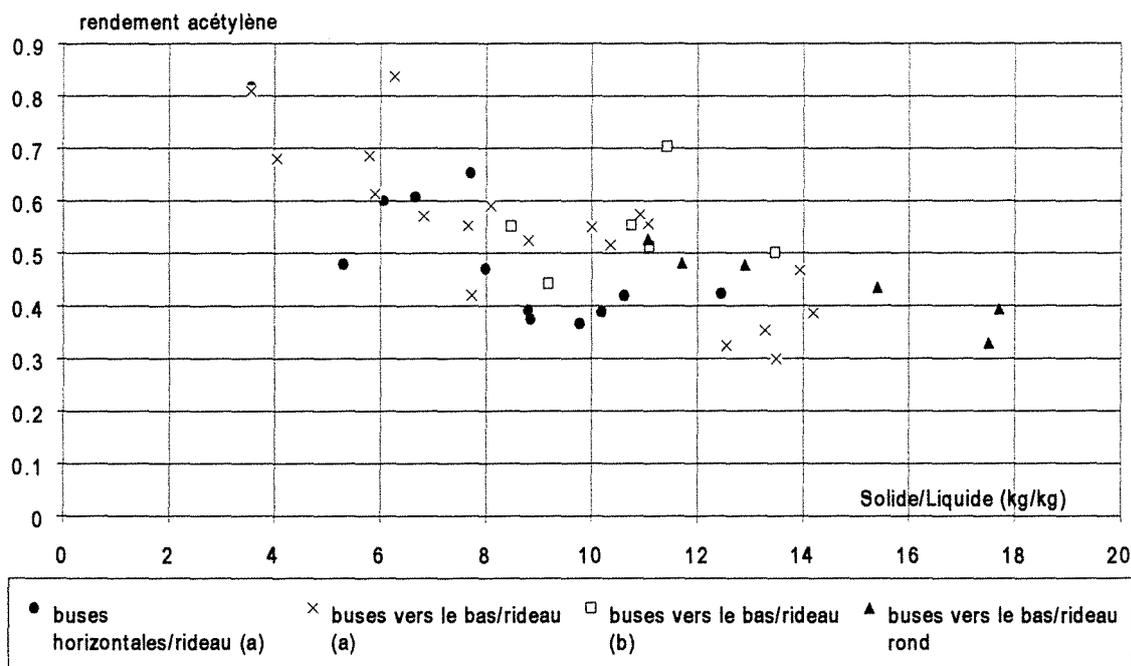


Figure III.20 Rendement en acétylène pour l'ensemble des configurations étudiées

Nous constatons donc que le rendement en acétylène n'est pas égal à 1. Toutefois il se pose la question de savoir si cette tendance est due à un effet de stoechiométrie et donc de quantité d'eau disponible pour réagir avec le carbure de calcium ou si cela est le reflet d'un contact non-idéal entre les phases dispersées.

De plus, nous savons par les études précédentes que la mesure du débit total de gaz en sortie peut être biaisée par l'acétylène produit en fond de réacteur. En effet le temps d'une expérience en réacteur ouvert (60 à 200 s) est comparable au temps caractéristique de la réaction entre du catalyseur humide et du carbure de calcium étudiée en réacteur fermé. Il y a alors deux sources de production d'acétylène qui interviennent dans le calcul du rendement global :

- la réaction due à l'impact direct entre les gouttelettes et les particules
- la réaction entre les grains de catalyseur humides et les grains de carbure n'ayant pas subi d'impact ou ayant subi un impact mais n'ayant pas été totalement consommé.

La première hypothèse pour expliquer un rendement global en acétylène différent de 1 peut être l'atteinte d'un équilibre d'eau adsorbée par le catalyseur humide déposé au fond du réacteur, comme nous l'avons vu dans l'étude de la réaction en réacteur fermé, et donc d'un taux de conversion maximal du carbure X_{max} . Les particules de carbure n'ayant pas subi d'impact ou n'ayant pas été totalement consommées se déposent au fond du réacteur et réagissent avec le catalyseur humide jusqu'à ce que la concentration d'équilibre définie par

l'équation [III.21] soit atteinte et que la réaction s'arrête. Toutefois d'après les débits d'eau et de solides utilisés nous nous situons dans des conditions expérimentales où le taux de conversion maximal X_{\max} pour la réaction entre le catalyseur humide et le carbure est proche de 1. L'effet de palier du régime quasi-stationnaire différent d'un taux de conversion du carbure de 1 n'est donc pas à attribuer à ce phénomène.

Le seconde hypothèse qui semble donc la plus réaliste consiste à penser qu'une fraction de solides entrant dans le réacteur ne subit aucun contact avec la phase liquide. Cette fraction de solides se dépose ensuite au fond du réacteur mais ne se mélange pas aux autres particules de solides humides. Les particules de carbure de calcium contenues dans cette fraction de solides n'ayant pas subi de contact ne peuvent alors réagir pour produire de l'acétylène. Cette fraction de particules ne subissant pas d'impact avec les gouttelettes d'eau correspond probablement à la fraction de débit de catalyseur entrant dans le réacteur dont les mesures de taux d'humidité ont montré qu'il ne varie presque pas. Tout se passe comme si une fraction du débit de solides entrant dans le réacteur ne participe pas au contact avec les jets de gouttelettes d'eau et se retrouve donc de manière ségréguée en fond de réacteur. Les grains de catalyseur de cette fraction de solides ne sont donc pas humides et ne peuvent alors céder de l'eau au carbure de calcium se trouvant parmi cette fraction de solides. Il ne peut pas avoir production d'acétylène pour les particules de carbure de calcium contenues dans cette fraction de solides ne subissant pas d'impact.

Deux observations peuvent confirmer cette seconde hypothèse. Dans un premier temps nous avons pu observer en réacteur fermé que pour que la réaction ait lieu entre le catalyseur humide et le carbure de calcium il fallait que le mélange entre les deux solides soit intime. En effet si le carbure est déposé à la surface du catalyseur humide le dégagement d'acétylène est très faible. La production d'acétylène ne devient notable que lorsque le flacon est agité et que les deux solides sont mélangés. Il y a nécessité d'un contact proche entre le carbure et la particule de catalyseur humide pour que la réaction se produise.

Dans un second temps nous avons effectué des expériences en réacteur ouvert mais en agitant dans la mesure du possible les solides en fond de réacteur. Cette agitation est réalisée de manière externe grâce un aimant de grande taille et une pièce métallique placée en fond de réacteur. Ce type d'agitation n'est pas de la meilleure efficacité car il est difficile d'agiter un lit dense de particules mais ne nécessite pas d'intervention supplémentaire sur le réacteur pour mettre en place un système d'agitation mécanique étanche. Si l'on agite les solides à la fin de la réaction nous avons pu constater qu'un faible débit de gaz est maintenu en sortie mais il n'est pas régulier et se présente sous forme de petits pics successifs, provenant probablement du mélange de paquets de solides secs et humides. Si l'on agite les solides au cours de l'expérience

nous avons pu constater que le rendement final en acétylène n'atteint pas 1 mais reste très supérieur au rendement obtenu sans agitation dans des conditions similaires. Ces expériences ont été effectuées sur la configuration à jets vers le bas et à rideau perpendiculaire aux buses (figure III.17). En effet pour un rapport de débit de solides sur le débit de liquide de 13,4 nous avons obtenu un rendement en acétylène de 0,84 (et avec les erreurs expérimentales comprises entre 0,72 et 0,91). Dans une autre expérience avec un rapport de débits de 15 nous avons obtenu un rendement de 0,75 (compris entre 0,67 et 0,80). Ces deux valeurs sont alors très supérieures à celles obtenues sans agitation et qui sont de l'ordre de 0,40.

De façon à quantifier la fraction de solides ne subissant pas d'impact nous allons donc développer un modèle, prenant en compte les deux types de réaction de production d'acétylène et la fraction de solides ne subissant pas d'impact.

V.3 MODELE GLOBAL

Le modèle a été brièvement présenté au paragraphe IV.2. Toutefois nous venons de voir qu'une fraction du débit de solides ne participe pas au contact avec les gouttelettes de liquide. Nous allons donc reprendre le modèle en différenciant cette fraction de débit pour le contact et en considérant qu'une fraction $(1-\alpha)$ du débit de solides ne participe ni à l'impact ni à la réaction en fond de réacteur. Cela revient à supposer que cette fraction de solides est totalement ségrégée et n'est pas en contact avec l'eau. La première zone est représentée par un réacteur parfaitement agité dans lequel il y a contact entre les phases. La seconde zone est caractérisée par un réacteur semi-fermé dans lequel les solides viennent s'accumuler sans se mélanger et où se produit la réaction entre le catalyseur humide et le carbure de calcium. Nous allons écrire les équations qui correspondent à chaque partie du réacteur.

La figure III.21 présente ce modèle avec la nomenclature utilisée dans les équations de bilans suivantes.

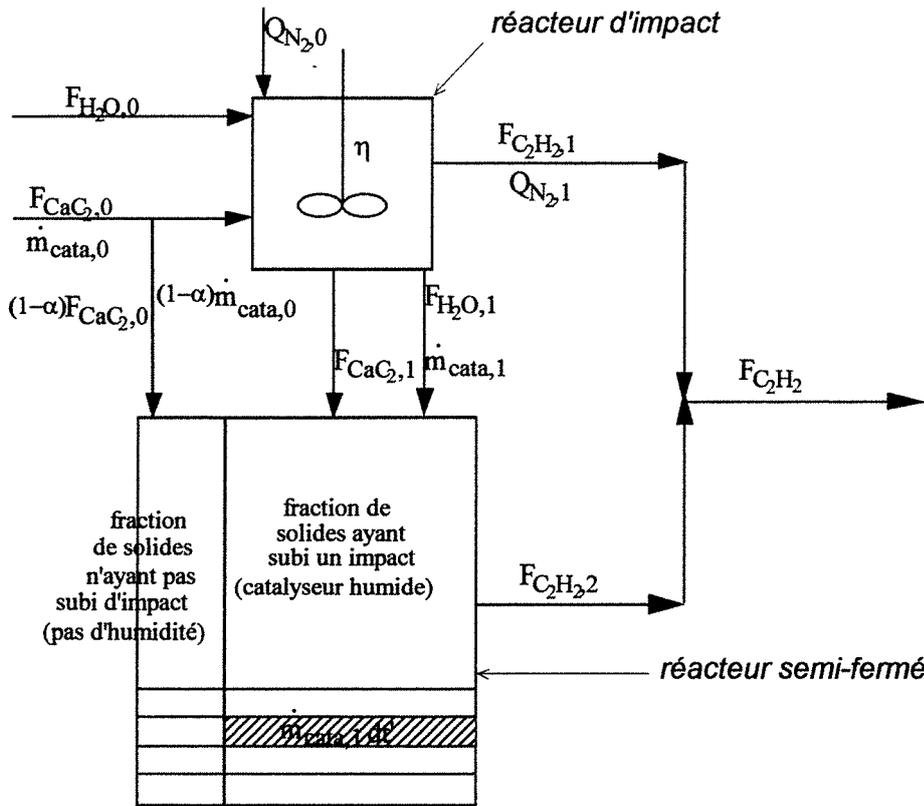


Figure III.21 modélisation des processus de contact

V.3.1 Bilan sur le réacteur de contact

Pour l'écriture des équations de bilans sur la zone d'impact entre les particules et l'eau nous effectuons les hypothèses suivantes :

- le réacteur est parfaitement agité dans le sens des probabilités de contact, c'est-à-dire que les probabilités de contact sont identiques pour chaque entité présente dans le réacteur;
- il n'y a pas d'accumulation de solides;
- la réaction entre l'eau sous forme liquide et le carbure de calcium est instantanée;
- la réaction entre l'eau sous forme de vapeur et le carbure est négligée;
- toutes les gouttelettes d'eau impactent des particules de solides (catalyseur ou carbure de calcium).

Le taux de conversion du carbure η dans le réacteur de contact est défini par rapport au débit molaire de carbure de calcium entrant dans le réacteur:

$$\eta = \frac{F_{C_2H_2,1}}{\alpha F_{CaC_2,0}} = \frac{\alpha F_{CaC_2,0} - F_{CaC_2,1}}{\alpha F_{CaC_2,0}} = 1 - \frac{F_{CaC_2,1}}{\alpha F_{CaC_2,0}} \quad [III.30]$$

Ce paramètre n'est pas une efficacité d'impact car celle-ci doit prendre en compte la stoechiométrie de la réaction mais aussi la différence de taille existant entre les gouttelettes et les particules de carbure. En effet cette différence de diamètre moyen peut avoir pour

conséquence, si la goutte d'eau est plus petite que la particule de carbure, qu'un impact ne conduit pas à la disparition de la totalité de la particule de carbure mais seulement à une fraction de cette particule. Une efficacité de contact égale à 1 peut alors mener à un taux de conversion du carbure différent de 1. Cependant ce paramètre unique η permet d'écrire les flux des différents composés en sortie du réacteur parfaitement agité :

$$F_{C_2H_2,1} = \eta \alpha F_{C_2H_2,0} \quad [III.31]$$

$$F_{CaC_2,1} = (1 - \eta) \alpha F_{CaC_2,0} \quad [III.32]$$

$$F_{H_2O,1} = F_{H_2O,0} - 2 \eta \alpha F_{CaC_2,0} \quad [III.33]$$

$$Q_{N_2,1} = Q_{N_2,0} \quad [III.34]$$

$$\dot{m}_{cata,1} = \alpha \dot{m}_{cata,0} \quad [III.35]$$

V.3.2 Bilan sur le deuxième réacteur (semi-fermé)

Ce réacteur est un réacteur semi-fermé pour le solide tombant en fond de cuve. Il peut être décomposé en deux zones :

① Une zone non réactive constituée par le carbure et le catalyseur qui ne provient pas de la zone d'impact. Cette fraction $(1-\alpha)$ de solides ne contenant aucune quantité d'eau, il ne peut y avoir de formation d'acétylène.

② Une zone réactive constituée par le solide (carbure et catalyseur) qui provient de la zone d'impact. Dans cette zone du réacteur se produit la réaction entre les particules de catalyseur humides et les grains carbure de calcium n'ayant pas encore réagi soit parce qu'ils ont subi un impact avec des gouttelettes d'eau de diamètre trop faible pour une consommation totale du grain, soit parce qu'il n'a pas subi d'impact direct mais que les grains de catalyseur qui se trouvent à proximité ont subi un impact et sont humides. La cinétique de cette réaction n'étant pas instantanée, le débit se dégageant de cette zone évolue en fonction du temps. Nous faisons alors les hypothèses suivantes :

- il s'agit d'un réacteur semi-fermé pour le solide et semi-ouvert pour le gaz, chaque tranche de solides déposée au fond évolue séparément. Cela revient en fait à une accumulation de réacteurs agités ne démarrant pas au même instant;
- il y a accumulation de solides;
- la réaction entre l'eau adsorbée par le catalyseur et le carbure de calcium est lente;
- les constantes de temps d'évacuation du gaz (passage du gaz dans les solides accumulés) ainsi que la dynamique du volume gazeux ne sont pas prises en compte.

Pour écrire le bilan nous considérons qu'il n'y a pas d'évacuation des solides. Ceux-ci s'accumulent au fond du réacteur et continuent à réagir. De plus pour le calcul de la cinétique nous faisons l'hypothèse que la fraction de débit de catalyseur passée par le réacteur parfaitement agité est uniformément imprégnée par l'eau n'ayant pas encore été consommée par réaction.

L'écriture du bilan passe donc par le découpage du réacteur en tranches élémentaires. Nous avons alors deux références de temps différentes. La première est le temps t dont l'origine $t=0$ correspond au début de l'expérience. La deuxième référence est t' dont l'origine correspond pour chaque tranche à son dépôt dans le réacteur. Chaque tranche contient une masse $dm = \dot{m}_{cata,1} dt'$ de catalyseur correspondant à la quantité de solides qui s'écoule pendant le temps dt' :

Chaque masse dm se comporte comme un réacteur fermé dans lequel les concentrations en eau et en carbure peuvent être définies de la façon suivante :

$$C_{ads,0} = \frac{F_{H_2O,1}}{\dot{m}_{cata,1}} = \frac{F_{H_2O,0} - 2 \eta \alpha F_{CaC_2,0}}{\alpha \dot{m}_{cata,0}} \quad [III.36]$$

$$[CaC_2]_0 = \frac{F_{CaC_2,1}}{\dot{m}_{cata,1}} = \frac{(1 - \eta) F_{CaC_2,0}}{\dot{m}_{cata,0}} \quad [III.37]$$

Le bilan dans chaque tranche du réacteur semi-ouvert pour le gaz et contenant une masse dm de catalyseur s'écrit alors :

$$R dm = dF_{C_2H_2,2} \quad [III.38]$$

où R représente la vitesse de réaction par unité de masse de catalyseur sec et $dF_{C_2H_2,2}$ la fraction de débit d'acétylène produit par la tranche dm .

On a alors d'après [III.26] $R = k [CaC_2]_0 X_{max} e^{-k(t-t')}$

avec $k = k' C_{ads,0}$

et $k' = 0,0157 \text{ kg mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

L'équation de bilan pour une tranche de solides déposée à t' pendant un temps dt' s'écrit alors :

$$dF_{C_2H_2,2} = k F_{CaC_2,1} X_{max} e^{-k(t-t')} dt' \quad [III.39]$$

Cette expression donne l'évolution du flux molaire d'acétylène produit en fonction du temps t ($t > t'$) pour la quantité élémentaire de solides déposée au fond du réacteur entre $t=t'$ et $t=t'+dt'$.

Il est alors possible, en sommant ces quantités élémentaires de débits d'acétylène, d'obtenir une expression générale du débit d'acétylène produit au fond du réacteur. Deux cas sont toutefois à considérer selon que le solide s'accumule ou non au fond du réacteur. Soit t_1 le temps total d'écoulement des solides.

- si $t < t_1$, fonctionnement en continu (le solide s'accumule dans le réacteur semi-fermé) :

$$\begin{aligned} F_{C_2H_2,2} &= \int_0^t F_{CaC_2,1} X_{\max} e^{-k' C_{ads,0} (t-t')} dt' \\ &= F_{CaC_2,1} X_{\max} \left[1 - e^{-k' C_{ads,0} (t)} \right] \end{aligned} \quad [III.40]$$

- si $t > t_1$, fonctionnement discontinu (le débit de solides étant coupé, il n'y a plus accumulation mais la réaction se poursuit) :

$$\begin{aligned} F_{C_2H_2,2} &= \int_0^{t_1} F_{CaC_2,1} X_{\max} e^{-k' C_{ads,0} (t-t')} dt' \\ &= F_{CaC_2,1} X_{\max} \left[e^{-k' C_{ads,0} (t-t_1)} - e^{-k' C_{ads,0} (t)} \right] \end{aligned} \quad [III.41]$$

Le rendement global en acétylène se calcule alors à tout instant t par :

$$\text{rendement en acétylène} = \frac{F_{C_2H_2,1} + F_{C_2H_2,2}}{F_{CaC_2,0}}$$

[III.42]

Nous pouvons remarquer qu'il s'agit d'un modèle à deux paramètres : la fraction de débit de solides ne participant pas au contact $(1-\alpha)$ et le taux de conversion du carbure η par contact avec les gouttelettes d'eau. Les données nécessaires au calcul proviennent des conditions opératoires ou de la cinétique de réaction entre le catalyseur humide et le carbure de calcium.

V.4 INFLUENCE DES PARAMETRES DU MODELE

Nous allons étudier sur un exemple l'influence des paramètres α et η sur les résultats du modèle.

Nous utilisons une expérience réalisée avec un jet cylindrique de solides et des buses orientées vers le bas.

Les valeurs initiales des débits sont les suivantes :

$$F_{CaC_2,0} = 0,00349 \text{ mol s}^{-1}$$

$$F_{H_2O,0} = 0,033 \text{ mol s}^{-1}$$

$$\dot{m}_{cata,0} = 9,15 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$$

$$Q_{N_2,0} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3\text{s}^{-1} \text{ (3 NI min}^{-1}\text{)}$$

L'injection de l'eau a été effectuée à $t=4$ secondes, $t=0$ correspondant au début de l'enregistrement. Au cours de l'expérience une vidange des solides a été effectuée à $t=41$ s et a duré environ 2 secondes. Cette vidange doit être considérée dans la simulation : à $t=43$ s le réacteur semi-fermé est vide. L'accumulation des solides débute à nouveau. Puis le débit de solides est coupé à $t=95$ s. Nous avons alors un enregistrement de l'évolution du débit de gaz en sortie de réacteur en fonction du temps.

Le gaz de sortie étant un mélange d'acétylène produit et d'azote injecté, on obtient le débit d'acétylène par soustraction du débit d'azote. Le débit d'azote entrant avec le catalyseur n'est pas pris en compte. En effet nous avons pu constater au paragraphe II.4.2 que le fait de ne pas comptabiliser ce débit d'azote dans le débit total de gaz permet de compenser approximativement la fraction d'acétylène adsorbée par le catalyseur, l'erreur ainsi commise est inférieure à la variation du débit de gaz en régime quasi-stationnaire au cours d'une même expérience. Nous avons alors une indication de débit d'acétylène par le débitmètre Aalborg qui, multipliée par le facteur 0,61 donnent l'évolution du débit d'acétylène produit. En considérant que ce volume est estimé à température ambiante et à pression atmosphérique il est possible de le convertir en débit molaire par la loi des gaz parfaits. Finalement en divisant ce débit molaire d'acétylène par le débit molaire de carbure de calcium entrant dans le réacteur nous obtenons l'évolution du rendement global de la réaction en fonction du temps (figure III.22) qui sera alors aisément comparable au rendement en acétylène calculé par l'intermédiaire du modèle précédent.

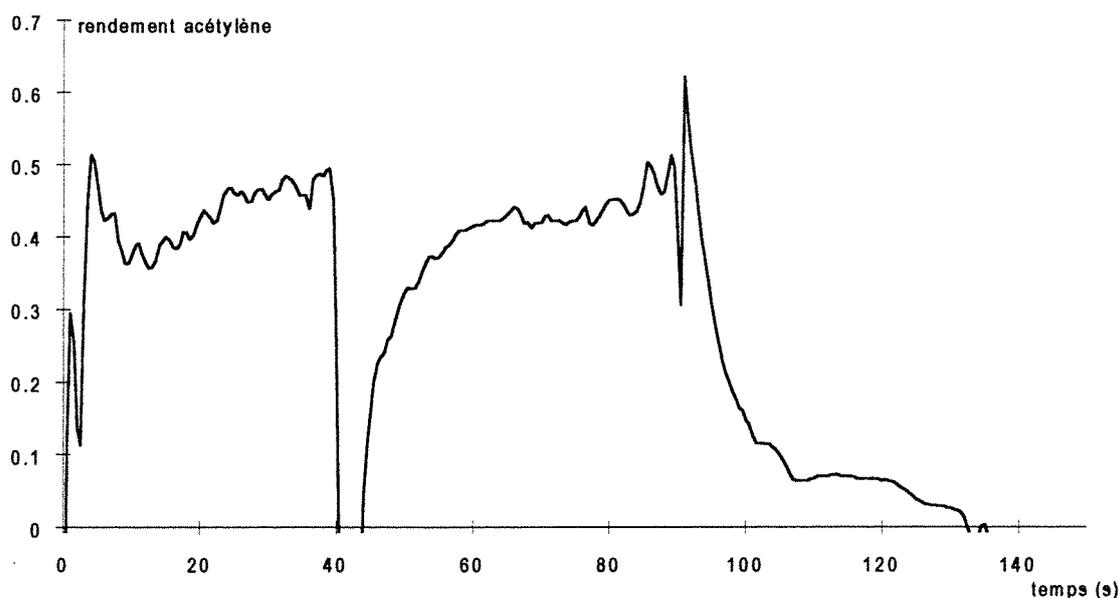


Figure III.22 Courbe expérimentale de l'évolution du rendement en acétylène en fonction du temps

V.4.1 Influence de la fraction de débit $(1-\alpha)$ ne participant pas à l'impact

De façon à tester l'influence des paramètres sur le modèle nous avons fait varier α entre 0,2 et 1 en fixant arbitrairement $\eta = 0,3$ (figure III.23). Nous remarquons que plus α est faible, c'est-à-dire que la quantité de solides entrant dans le réacteur parfaitement agité est faible, plus la valeur du palier est basse, ce palier étant atteint rapidement. Quand la valeur de α devient plus importante, le temps de mesure n'est pas suffisant pour atteindre le palier. Ces constatations s'expliquent aisément.

En effet le temps d'atteinte du palier correspond au temps au bout duquel le réacteur est en régime quasi-stationnaire, c'est-à-dire que la fin de la réaction dans une tranche élémentaire des solides en fond de réacteur est compensée par le début de la réaction dans une nouvelle tranche élémentaire. Le temps nécessaire pour atteindre ce palier de rendement constant dépend de la cinétique de la réaction entre le catalyseur humide et le carbure de calcium restant. Si la fraction de débit de solides α entrant dans le réacteur parfaitement agité diminue, le débit d'eau restant constant, la concentration d'eau adsorbée $C_{ads,0}$ par le catalyseur est alors plus élevée. Il s'ensuit que la constante cinétique apparente de la réaction ($k' C_{ads,0}$) augmente et que le régime quasi-stationnaire est atteint plus rapidement.

Pour le rendement en acétylène nous avons pu constater que la valeur du palier en régime quasi-stationnaire correspond à la valeur de α . En effet dans la majorité des cas les valeurs des débits d'eau et de catalyseur sont telles que la valeur de X_{max} est proche de 1. Donc si le carbure entrant avec la fraction de débit α n'a pas réagi par impact direct, il se trouve en fond de réacteur entouré de particules de catalyseur humide et peut réagir dans sa totalité si le temps d'expérience est suffisant. La valeur du rendement global en acétylène sur le palier du régime quasi-stationnaire est donc égale à la valeur de α , c'est-à-dire à la fraction de solides entrant dans le réacteur parfaitement agité. La détermination du paramètre α a donc déjà été effectuée lors du calcul des rendements en acétylène présentés sur les figures III.16 à III.19.

Par ces modélisations où seul varie le paramètre α nous constatons que, étant donnée l'imprécision des mesures due notamment à l'adsorption de l'acétylène et à des valeurs de débits en régime quasi-stationnaire pas toujours identiques pour une même expérience, la mise en place d'une optimisation des paramètres par programmation informatique ne semble pas pouvoir apporter une grande précision dans la détermination de ces paramètres. Dans cette étude nous nous contenterons donc de déterminer α et η par ajustement des courbes "à l'oeil".

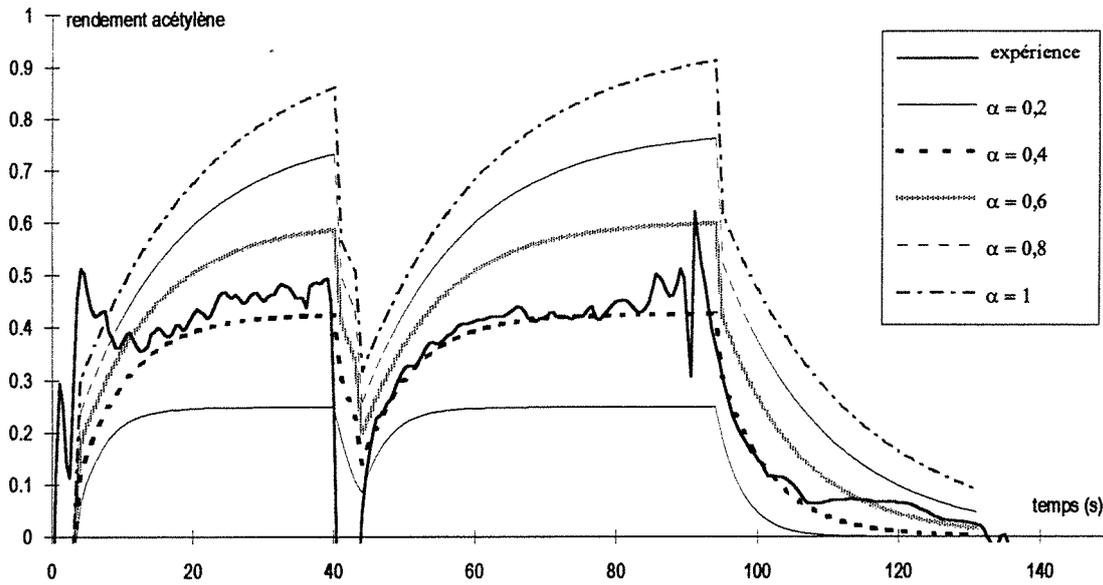


Figure III.23 Influence de la variation du paramètre α sur rendement en acétylène

V.4.2 Influence du taux de conversion η du carbure dans le réacteur d'impact

Pour évaluer l'influence de ce paramètre nous avons fait varier η entre 0,1 et 0,9 en gardant $\alpha = 0,4$ (figure III.24).

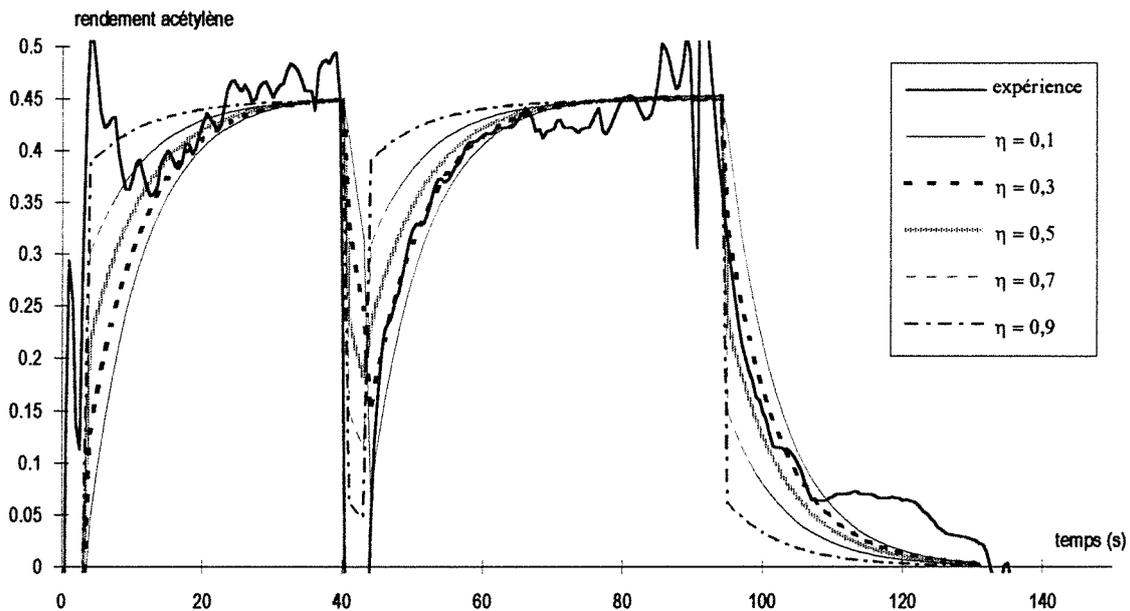


Figure III.24 Influence de la variation du paramètre η sur le rendement en acétylène

Nous remarquons que plus η est élevé plus la valeur du palier est atteinte rapidement. En revanche la valeur du palier n'est pas modifiée par la variation de η . En effet nous avons vu que la valeur du palier est fixée par α . Le paramètre η est donc uniquement une caractéristique

de la dynamique du système : si le rendement de la réaction d'impact est grand une quantité importante d'acétylène est produite instantanément dès l'entrée des solides dans le réacteur parfaitement agité et une faible quantité reste à produire en fond de réacteur. Dans le cas d'un rendement d'impact faible, la quasi-totalité de l'acétylène est produite en fond de réacteur et la durée d'atteinte de l'équilibre est augmentée.

Ce modèle permet donc d'évaluer la fraction de débit de solides participant au contact avec les gouttelettes de liquide. Le taux de conversion du carbure η dans le réacteur d'impact entre la fraction α de débit de solides et les gouttelettes de liquide est plus difficile à prédire car elle s'ajuste dans notre modèle sur la dynamique des courbes. Or dans cette exploitation de la dynamique nous n'avons pas tenu compte des temps de réponse des capteurs ni de la dynamique de l'enceinte gazeuse qui modifierait probablement ces valeurs. Néanmoins la tendance donnée par le modèle est cohérente avec les courbes expérimentales.

V.5 EVALUATION DU TAUX DE CONVERSION η

La valeur de η peut être obtenue de deux façons différentes :

- par ajustement entre l'évolution transitoire expérimentale et calculée du rendement en acétylène;
- par analyse de la valeur quasi-stationnaire du rendement en acétylène.

Ces deux méthodes qui doivent aboutir à la même valeur de η ne font pas appel aux mêmes hypothèses. En particulier la méthode exposée ci après (§ V.5.2) montre toute la difficulté de l'évaluation de η compte-tenu de notre mauvaise connaissance de la distribution granulométrique des particules utilisées et surtout de la grande dispersion de cette distribution granulométrique. Nous en exposerons toutefois la démarche.

V.5.1 Estimation de η par ajustement manuel

Nous avons ainsi pu exploiter un certain nombre de courbes expérimentales dont les variations de débits ont été enregistrées par acquisition de données ou sur Sefram. Les résultats sont présentés en annexe III.26. Les courbes expérimentales correspondant aux valeurs de α présentées sur la figure III.16 pour le rideau de solides rectangulaire et les buses horizontales n'ont pu être utilisées pour cette détermination de η car elles n'ont pas été réalisées en dynamique mais avec vidange en continu des solides.

Les valeurs de α utilisées correspondent aux valeurs du rendement calculé et présentées sur les figure III.17 à III.19. Les valeurs de η sont évaluées manuellement. Nous pouvons

constater sur les figures III.25 à III.27 qu'aucune variation notable de ce taux de conversion η lorsque le rapport des débits massiques de catalyseur et d'eau augmente. Les valeurs obtenues sont très dispersées quelles que soient les configurations étudiées. Toutefois la méthode d'évaluation de η n'est pas très précise et il est difficile de tirer des conclusions générales.

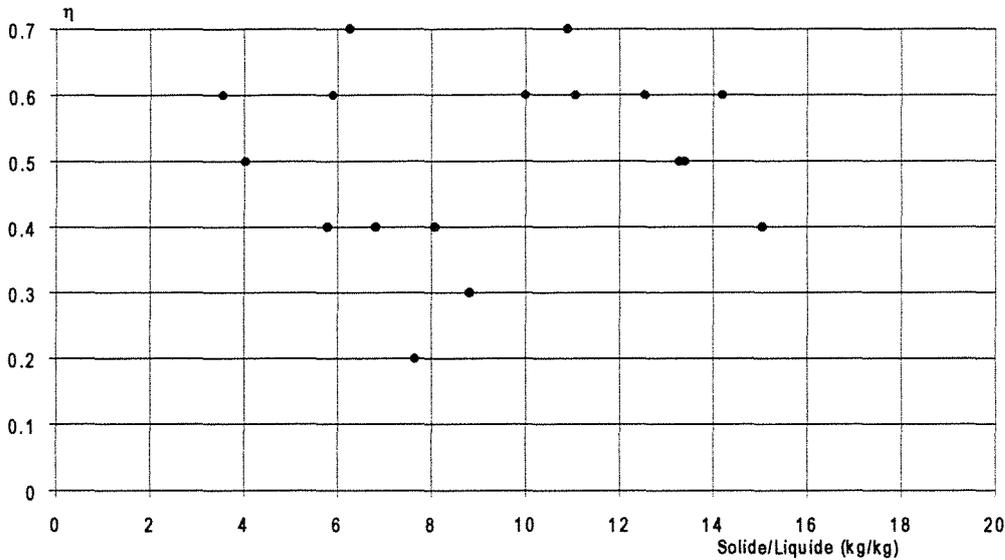


Figure III.25 Taux de conversion du carbure de calcium η pour des jets de liquide vers le bas et un rideau de catalyseur perpendiculaire à l'axe des buses

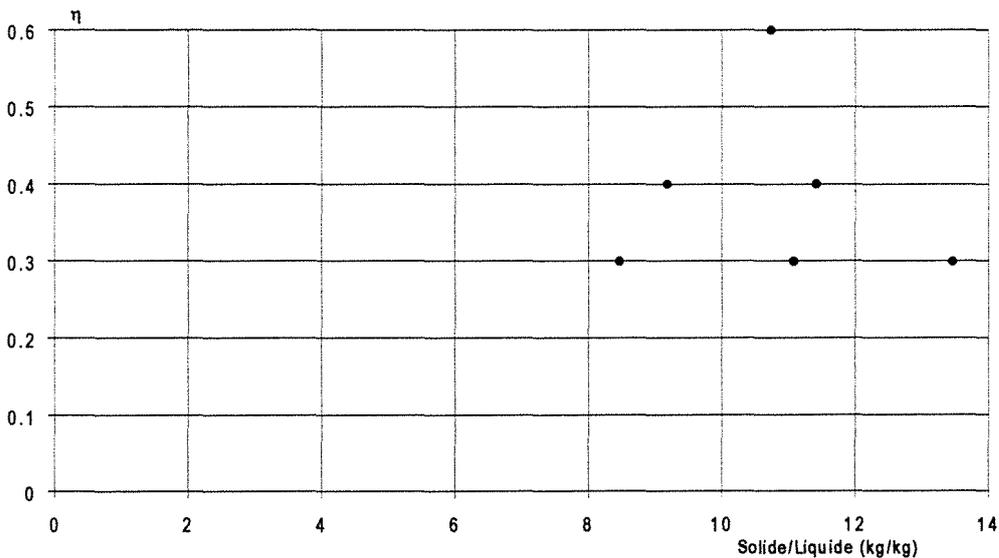


Figure III.26 Taux de conversion du carbure de calcium η pour des jets de liquide vers le bas et un rideau de catalyseur parallèle à l'axe des buses

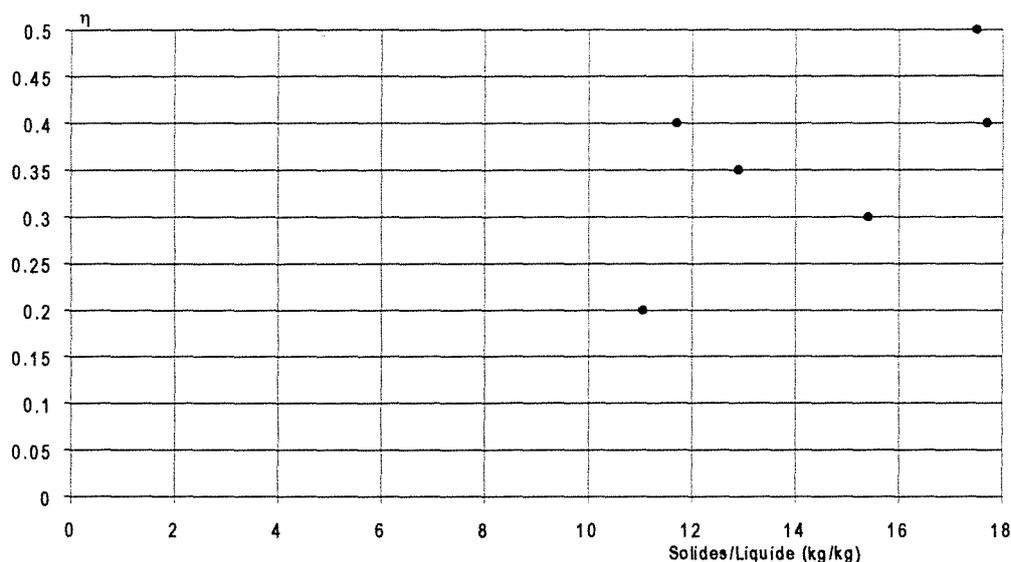


Figure III.27 Taux de conversion du carbure de calcium η pour des jets de liquide vers le bas et un rideau cylindrique de catalyseur

Il peut aussi être intéressant de calculer le produit $\alpha\eta$ qui représente la fraction de débit de carbure réagissant effectivement au contact direct avec les gouttelettes. Les figures représentant cette évolution en fonction du rapport des débits massiques sont présentées en annexe III.27. Aucune tendance de variation du produit $\alpha\eta$ n'apparaît.

Ce type d'évaluation par ajustement manuel n'est donc pas très précis et ne permet pas de prévoir la valeur du paramètre η . Nous allons donc envisager une autre méthode pour accéder à ce paramètre, basée sur l'hydrodynamique supposée du réacteur, les probabilités d'impact et la stoechiométrie de la réaction.

V.5.2 Détermination de η à partir des résultats en quasi-stationnaire

La détermination de η décrite précédemment est peu précise et intervient dans la modélisation comme un paramètre global sans tenir compte des probabilités d'impact ou de la stoechiométrie de la réaction. Nous nous proposons alors de calculer une valeur de η en fonction de ces paramètres.

L'hypothèse d'un réacteur parfaitement agité pour le réacteur dans lequel entrent la fraction α du débit de solides et la totalité du débit d'eau permet de dire que les probabilités de choc sont identiques pour toutes les particules. La quantité d'eau réagissant avec le carbure pour produire de l'acétylène se détermine donc par le prorata du nombre de particules de carbure présentes par rapport au nombre de particules de catalyseur.

Pour cela nous devons donc déterminer les débits en nombre des deux catégories de particules. La fraction, en nombre, de particules de carbure correspond alors à la fraction des

gouttelettes d'eau réagissant pour produire de l'acétylène. Le calcul de la quantité d'acétylène produite par impact direct se fait alors à partir de la quantité d'eau ayant réagi. La stoechiométrie de la réaction ainsi que la taille des particules sont alors prises en compte.

Le débit en nombre de particules de catalyseur entrant dans le réacteur parfaitement agité est donné par :

$$\dot{N}_{\text{catalyseur}} = \alpha \left(\frac{\dot{m}_{\text{catalyseur},0}}{\rho_{\text{catalyseur}} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_{p,\text{catalyseur}}}{2} \right)^3} \right)$$

[III.43]

Le débit en nombre de particules de carbure entrant dans le réacteur parfaitement agité, compte tenu des impuretés présentes dans le carbure de calcium, est donné par :

$$\dot{N}_{\text{CaC}_2} = \alpha \left(\frac{\frac{\dot{m}_{\text{CaC}_2,0}}{\text{pureté}}}{\rho_{\text{CaC}_2} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_{p,\text{CaC}_2}}{2} \right)^3} \right)$$

[III.44]

Le débit d'acétylène produit dans le réacteur se calcule alors par :

$$F_{\text{CaC}_2,1} = \frac{\dot{N}_{\text{CaC}_2}}{\dot{N}_{\text{CaC}_2} + \dot{N}_{\text{catalyseur}}} \frac{F_{\text{H}_2\text{O},0}}{2} \quad \text{[III.45]}$$

$$\text{Avec } F_{\text{CaC}_2,1} = \alpha \eta F_{\text{CaC}_2,0} \text{ et } F_{\text{CaC}_2,0} = \frac{\dot{m}_{\text{CaC}_2,0}}{M_{\text{CaC}_2}} \quad \text{[III.46]}$$

Finalement en combinant les équations [III.43] à [III.46] nous obtenons une expression du produit $\alpha\eta$ ne dépendant que des conditions opératoires et des caractéristiques des réactifs par le rapport des diamètres des particules de carbure et de catalyseur :

$$\alpha \eta = \frac{F_{\text{H}_2\text{O},0}}{2} \frac{1}{F_{\text{CaC}_2,0} + \frac{\dot{m}_{\text{catalyseur}} \text{ pureté}}{M_{\text{CaC}_2}} \left(\frac{\rho_{\text{CaC}_2}}{\rho_{\text{catalyseur}}} \right) \left(\frac{d_{p,\text{CaC}_2}}{d_{p,\text{catalyseur}}} \right)^3} \quad \text{[III.47]}$$

En utilisant les valeurs de débits de l'expérience présentée au paragraphe V.4 et une pureté du carbure de calcium de 0,75 nous obtenons pour :

$$\bullet \frac{d_{p,\text{CaC}_2}}{d_{p,\text{catalyseur}}} = 1 \quad \alpha\eta = 0,082 \quad \text{soit pour } \alpha = 0,4 \quad \eta = 0,2$$

$$\bullet \frac{d_{p, \text{CaC}_2}}{d_{p, \text{catalyseur}}} = 1,2 \quad \alpha\eta = 0,048 \quad \text{soit pour } \alpha = 0,4 \quad \eta = 0,12$$

$$\bullet \frac{d_{p, \text{CaC}_2}}{d_{p, \text{catalyseur}}} = 0,8 \quad \alpha\eta = 0,158 \quad \text{soit pour } \alpha = 0,4 \quad \eta = 0,40$$

Nous remarquons que le rapport des diamètres des deux solides est très influent sur la détermination de η . Les ordres de grandeurs obtenus sont compatibles avec la valeur de 0,3 obtenues par la méthode précédente.

En annexe III.28 nous avons représenté l'ensemble des valeurs de η obtenues par l'équation [III.47] pour les différentes conditions expérimentales explorées et en utilisant la valeur de α déterminée par la valeur du débit d'acétylène en régime quasi-stationnaire. L'influence du rapport des diamètres de particules sur la détermination de η apparaît nettement. Nous pouvons remarquer de plus que, lorsque ce rapport de diamètre est inférieur ou égal à 1, la valeur de η diminue lorsque le rapport des débits massiques de solides et de liquide augmente. En revanche nous ne constatons pas de variation de η lorsque le rapport des diamètres des particules de carbure et de catalyseur est supérieur à 1. Ces calculs simples ne permettent pas de conclure quant à la variation de η en fonction des conditions opératoires. Ils montrent cependant l'intérêt de considérer la distribution granulométrique respective des particules si une analyse plus fine était menée.

Nous avons aussi comparé les valeurs de η obtenues par le modèle global avec celles calculées par l'équation [III.47]. Les figures présentées en annexe III.28 montrent que les ordres de grandeurs obtenus par les deux méthodes sont comparables mais la concordance n'est pas excellente. Une explication à ce phénomène est l'imprécision de la détermination de η dans le modèle global qui est ajusté sur la dynamique des courbes expérimentales.

V.5.3 Conclusion

Le paramètre η est un taux de conversion du carbure dans la zone d'impact. Il fait donc intervenir la stoechiométrie de la réaction mise en oeuvre et les probabilités d'impact. A conditions hydrodynamiques variables on peut donc comparer les valeurs relatives de $\alpha\eta$ mais on ne peut pas tirer de valeur absolue sur l'efficacité d'impact entre les deux phases liquide et solide, qui seule est caractéristique de l'hydrodynamique complexe du réacteur. Cette approche est celle utilisée pour l'analyse des processus de micromélange basée sur l'emploi d'un système réactionnel test (Villiermaux, 1991, Fournier, 1994).

Aussi pour pouvoir déduire des valeurs expérimentales de η l'efficacité de collision entre les particules de solides et les gouttelettes de liquide, il est nécessaire de développer un modèle descriptif des processus. Ce modèle dont le principe est décrit ci-après relie la valeur

de η calculée à une fréquence de collision entre les deux phases. Par comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées de η , il serait alors possible de remonter à une estimation de cette fréquence.

V.6 MODELE DE COLLISIONS

Ce type de modélisation s'inspire des modèles de coalescence-dispersion (Devillon, 1972) qui considère le choc des gouttes, leur coalescence avec uniformisation des concentrations puis redispersion des gouttes. Le cas est ici plus simple car le phénomène de dispersion n'existe pas, le réactif étudié (eau) disparaissant par réaction ou adsorption.

La modélisation du contact peut être effectuée par des calculs de probabilité de contact entre les phases tenant compte de la répartition en nombre des différentes espèces, de la fréquence de collision F_{coll} ainsi que de la distribution des temps de séjour du solide dans la zone d'impact. Il s'agit alors de suivre l'évolution, par une méthode de Monte-Carlo, d'une population représentative de particules au cours de leur âge en tenant compte de l'ensemble des paramètres précédents. Toutefois dans le cas considéré un certain nombre d'hypothèses conduisent à l'écriture d'un modèle simplifié.

V.6.1 Hypothèses utilisées pour l'écriture du modèle

Le réacteur est considéré parfaitement agité pour les phases dispersées et continues. Le réacteur n'est donc pas à décomposer en différentes zones dans lesquelles les probabilités d'impact seraient différentes.

Les deux phases auxquelles nous nous intéressons (carbure de calcium et eau) sont distinctes. Lorsqu'un impact se produit il y a réaction et la gouttelette d'eau disparaît. Il n'y a donc pas de phases intermédiaires correspondant aux concentrations intermédiaires de mélange définies dans les études de micromélange.

Les granulométries des phases dispersées sont considérées comme homogènes. Il n'est donc pas nécessaire de suivre l'évolution de chaque classe de particules.

Ces trois hypothèses simplificatrices permettent donc de calculer le nombre de collisions uniquement à partir des probabilités globales, sans nécessité de procéder à des tirages aléatoires de chaque classe de particules pour déterminer l'évolution de l'ensemble du système.

V.6.2 Présentation des paramètres

Nous considérons la population de chaque constituant et nous envisageons les interactions possibles entre les différentes catégories. Le constituant auquel nous nous

intéressons est l'eau car d'après les études expérimentales précédentes elle disparaît totalement soit par adsorption, soit par réaction. C'est aussi à partir de l'eau consommée par réaction que nous pourrions calculer le débit d'acétylène produit et ainsi effectuer la comparaison avec le paramètre η défini précédemment.

Pour chaque débit massique des j constituants (catalyseur, carbure et eau) on peut estimer les débits en nombre \dot{N}_j . La somme de ces trois débits donne le débit total en nombre \dot{N}_t . L'estimation précise de ces débits repose sur la connaissance de la répartition en nombre de la taille des particules et des gouttes. Dans notre cas les distributions sont incertaines, notamment pour le liquide et le carbure. Nous ferons donc l'hypothèse d'une taille caractéristique moyenne. L'influence de la valeur du diamètre des gouttes d'eau sera en particulier examinée dans la suite de ce travail.

L'étude statistique des processus de collisions/réaction pour être représentative de la population totale doit reposer sur le suivi d'un échantillon de la population assez important de n_t individus (par exemple $n_t = 10\ 000$). L'échantillon de 10 000 individus est donc constitué de n_j particules du constituant j :

$$n_j = \frac{\dot{N}_j}{\dot{N}_t} n_t \quad \text{[III.48]}$$

On a alors pour chaque espèce j la probabilité de présence suivante dans l'échantillon de n_t individus :

$$p(j) = \frac{n_j}{n_t} \quad \text{[III.49]}$$

A partir de ces probabilités de présence de chaque espèce de particules nous pouvons alors déterminer, avec l'hypothèse d'une répartition homogène des particules dans le réacteur, la probabilité que chaque type de collision entre deux particules de même nature ou de nature différente, survienne.

On appelle événement A la collision d'une gouttelette d'eau avec une particule de carbure de calcium. La probabilité que cet événement survienne est :

$$\text{prob}(A) = 2 p(\text{eau}) p(\text{carbure}) \quad \text{[III.50]}$$

On appelle événement B la collision d'une gouttelette d'eau sur une particule de catalyseur. La probabilité que cet événement survienne est :

$$\text{prob}(B) = 2 p(\text{eau}) p(\text{catalyseur}) \quad \text{[III.51]}$$

Les autres événements (collisions carbure-carbure, carbure-catalyseur, etc...) sont présentés dans le tableau III.5 mais ne sont pas examinés dans le modèle car ils ne conduisent pas à la disparition de gouttelettes d'eau. Pour l'événement A nous faisons cependant l'hypothèse que compte tenu du rapport stoechiométrique de la réaction (tableau III.4) une particule de carbure de $80 \cdot 10^{-6}$ m de diamètre ne disparaît pas suite à une collision avec une

goutte de $30 \cdot 10^{-6}$ m de diamètre.

type de collision	probabilité que survienne la collision
A : eau + carbure	$\text{prob}(A) = 2 p(\text{eau}) p(\text{carbure})$
B : eau + catalyseur	$\text{prob}(B) = 2 p(\text{eau}) p(\text{catalyseur})$
C : carbure + catalyseur	$\text{prob}(C) = 2 p(\text{carbure}) p(\text{catalyseur})$
D : eau + eau	$\text{prob}(D) = p(\text{eau})^2$
E : carbure + carbure	$\text{prob}(E) = p(\text{carbure})^2$
F : catalyseur + catalyseur	$\text{prob}(F) = p(\text{catalyseur})^2$
	$\sum_k \text{prob}(k) = 1$

Tableau III.5 Probabilité que survienne chaque type de collision

La DTS des particules dans le réacteur est assimilée à celle d'un réacteur parfaitement agité. Les particules sont donc considérées comme étant bien réparties dans le réacteur et le nombre de particules reste constant. La probabilité de collision est donc constante au cours du temps car le réacteur est alimenté en continu. Par contre si l'on suit l'évolution des n_t particules au cours de leur âge, le nombre de ces particules diminue dans le réacteur soit, dans le cas de l'eau, parce qu'elles réagissent soit parce qu'elles sortent du réacteur par effet de la DTS. Le calcul des collisions pour les n_t particules est donc poursuivi jusqu'à ce que l'un des réactifs (eau) entrés dans le réacteur à $t=0$ ait totalement disparu.

F_{coll} est défini comme étant la fréquence de collision, c'est-à-dire le nombre de collisions par unité de temps pour chaque particule présente dans le réacteur.

Pour l'échantillon représentatif de la population de particules n_t , le nombre de collisions entre tout type de particules ou de gouttes pendant la durée Δt est alors donné par:

$$n_{\text{coll}} = \frac{F_{\text{coll}} n_t \Delta t}{2} \quad \text{[III.52]}$$

Parmi ce nombre total de collisions pour la population n_t nous pouvons distinguer le nombre (entier) de collisions donnant lieu à l'événement A et donc à production d'acétylène pendant la durée Δt :

$$n(A) = \text{Ent}[n_{\text{coll}} \text{ prob}(A)] \quad \text{[III.53]}$$

Entre les instants t et $t+\Delta t$ nous avons donc un nombre $n(A)$ de collisions de type A qui s'ajoute aux collisions déjà survenues entre $t=0$ et t . Lorsque toutes les gouttelettes d'eau ont disparu nous avons alors un nombre total de collisions de type A $n(A)_{\text{tot}}$.

Avec les données précédentes il est possible de calculer le taux de conversion du carbure pour le comparer aux valeurs obtenues à partir du modèle global. En effet nous

disposons du nombre d'événements de type A. En supposant que la taille d'une gouttelette d'eau est connue (par exemple $30 \cdot 10^{-6}$ m) il est possible de calculer la quantité d'acétylène libérée par ces collisions entre n_t particules représentatives. Soit $n_{C_2H_2}$ le nombre de moles d'acétylène produit lors des collisions subies par les n_t particules représentatives :

$$n_{C_2H_2} = \frac{1}{2} n(A)_{tot} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d_{p,eau}}{2} \right)^3 \frac{\rho_{eau}}{M_{eau}} \quad [III.54]$$

Par simple règle de trois nous pouvons alors déduire la quantité totale d'acétylène produite par l'ensemble des particules:

$$F_{C_2H_2,modèle} = \frac{n_{C_2H_2} \dot{N}_t}{n_t} \quad [III.55]$$

Cette valeur de débit d'acétylène rapportée à la valeur du débit d'acétylène qui aurait été produit si la totalité du carbure entré dans le réacteur parfaitement agité avait réagi donne le paramètre η défini dans le modèle global. On a alors :

$$\eta = \frac{F_{C_2H_2,modèle}}{\alpha F_{CaC_2,0}} \quad [III.56]$$

V.6.3 Influence des paramètres

Pour effectuer les premiers calculs nous reprenons l'exemple utilisé pour l'étude du modèle global (§VI.4).

Le type de modélisation utilisé repose sur une représentation statistique du comportement des particules. Il faut donc déterminer le nombre minimum de particules à prendre en compte pour que les résultats du calcul ne dépendent pas du nombre de particules choisi. En effet les événements considérés (de type A ou B) qui surviennent pendant une durée Δt sont des événements discrets et donc donnés par un nombre entier. Dans la procédure de calcul (relation [III.53]), $n(A)$ est calculé comme la partie entière de $n_{collprob}(A)$. Si on choisit une valeur trop faible pour n_t , l'erreur relative due à l'erreur d'arrondi peut devenir très importante et fausser considérablement les résultats. La figure III.28 représente la valeur du taux de conversion du carbure en fonction du nombre de particules n_t choisi. Nous pouvons constater qu'à partir de 100 000 particules la valeur du taux de conversion ne dépend plus du nombre de particules initial.

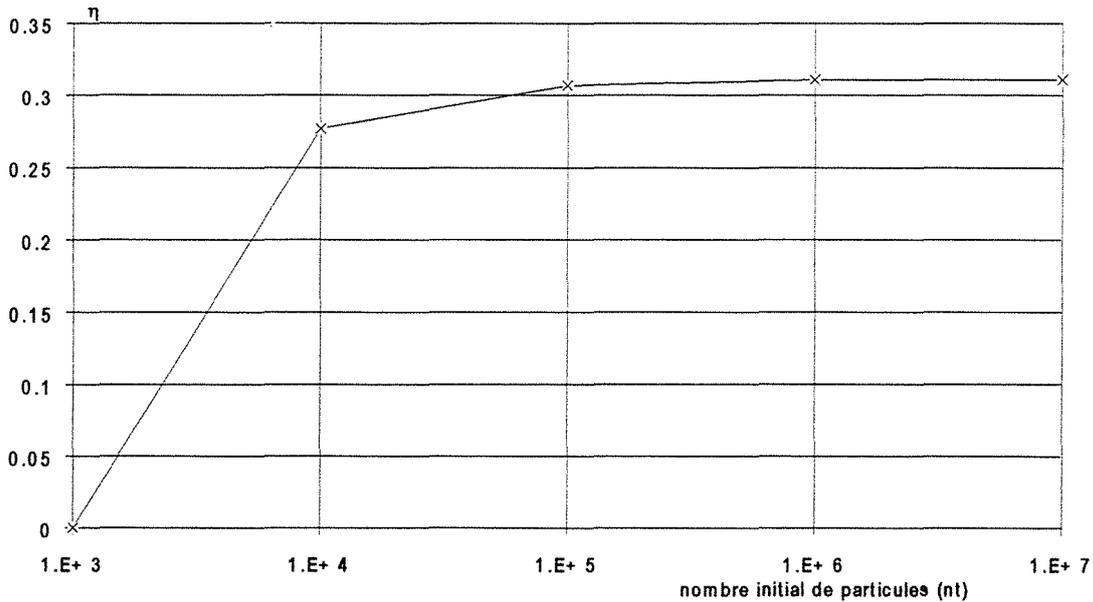


Figure III.28 Variation du taux de conversion du carbure η en fonction du nombre initial de particules représentatives

La figure III.29 présente l'influence du diamètre des gouttelettes d'eau. Nous pouvons constater qu'en dessous de $50 \cdot 10^{-6}$ m l'influence de cette taille de gouttelettes n'est pas négligeable. Or dans le cas des buses d'injection la distribution granulométrique des tailles de gouttelettes est très dispersée ($d_{10} = 9 \cdot 10^{-6}$ m et $d_{90} = 90 \cdot 10^{-6}$ m), la moyenne (d_{50}) étant de $30 \cdot 10^{-6}$ m. Un modèle précis devrait donc prendre en compte cette distribution de tailles de gouttes.

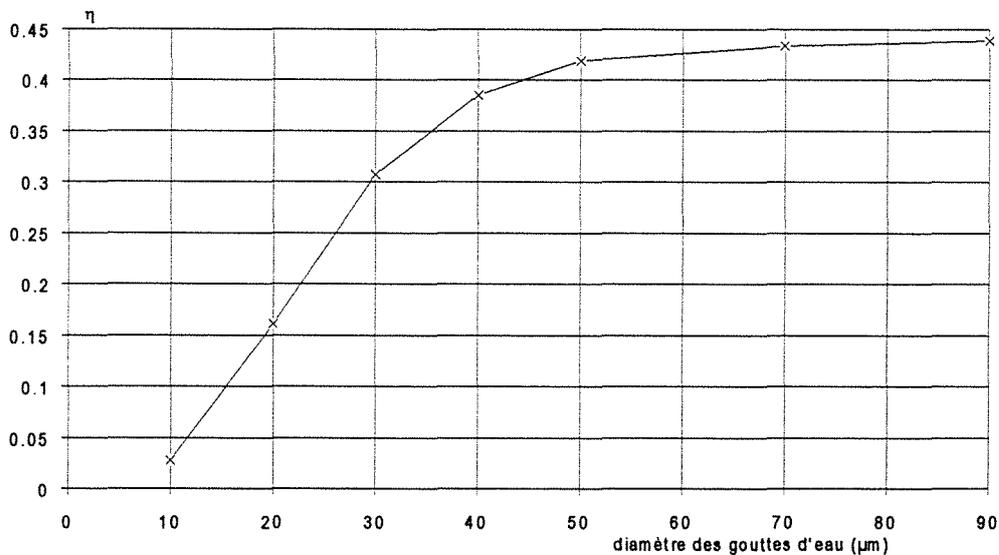


Figure III.29 Variation du taux de conversion η en fonction de la taille des gouttelettes d'eau

La figure III.30 présente l'influence de la fréquence de collision. Nous pouvons remarquer que le taux de conversion du carbure η augmente lorsque la fréquence de collision

augmente et, pour un nombre élevé de la fréquence de collision, η devient constant.

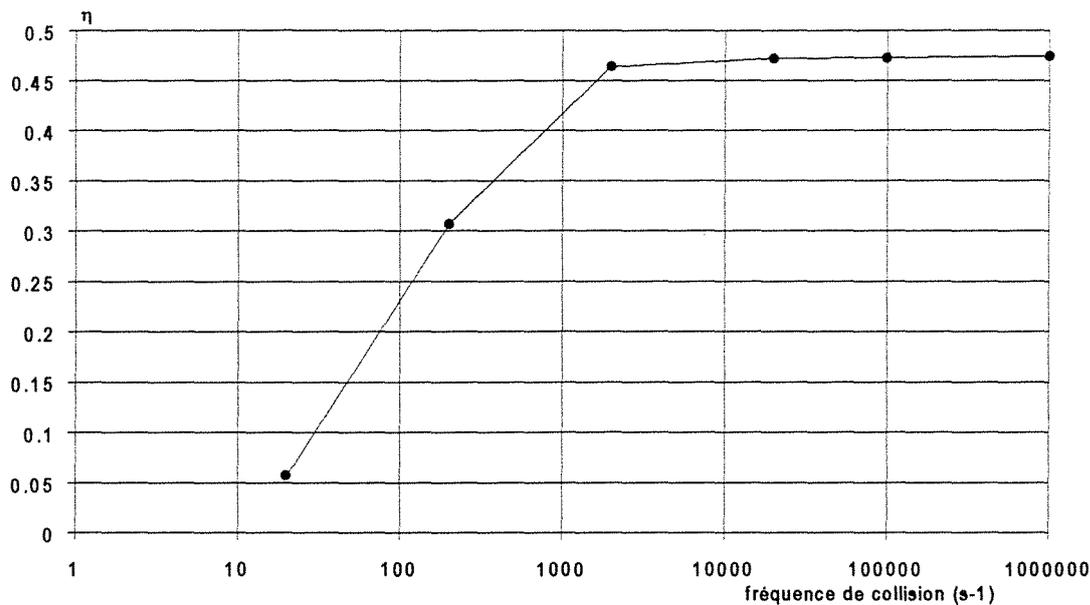


Figure III.30 Variation du taux de conversion η en fonction de la fréquence de collision

Nous pouvons constater qu'avec le diamètre de gouttelettes d'eau, la fréquence de collision représente un paramètre sensible du modèle. Toutefois, dans le cadre d'un modèle plus précis, les distributions granulométriques des différentes populations de particules devraient être mesurées et prises en compte. La fréquence de collision deviendrait le seul paramètre variable du modèle. La comparaison entre le modèle et l'expérience permettrait d'ajuster effectivement la valeur de cette fréquence qui serait alors caractéristique de l'efficacité du contact.

D'après les valeurs approximatives de η obtenues par le modèle global ou l'équation [III.47] nous pouvons penser que la fréquence de collision est supérieure à 100, c'est-à-dire que chaque particule subit au moins un choc toutes les 0,01 s. Cette valeur est compatible avec la valeur du temps d'interaction obtenue par Kruis et coll. (1995) en utilisant des résultats de calculs de turbulence. Les valeurs du temps d'interaction sont alors comprises entre 0,003 et 0,02 s. Ces valeurs sont à comparer à la durée estimée de vaporisation des gouttelettes et qui est de l'ordre de 0,03 (Martin, 1990). Chaque gouttelette est donc susceptible de subir un ou plusieurs chocs avec des particules de solides avant sa totale vaporisation.

V.6.4 Utilisation du modèle de collisions

En utilisant le modèle de collisions avec un diamètre de $30 \cdot 10^{-6}$ m et un nombre représentatif de 10^5 particules nous avons calculé le taux de conversion du carbure η à partir des conditions opératoires et en fixant la fréquence à 200 collisions par seconde, ce qui est une valeur assez faible. Les figures III.31 à III.33 comparent les valeurs de η obtenues par ce

modèle aux valeurs qui ont été obtenues précédemment par le modèle global pour les différentes alimentations de solides et les jets issus des buses orientés vers le bas. Nous pouvons constater que les ordres de grandeur sont respectés mais que l'accord entre les deux modèles n'est pas parfait.

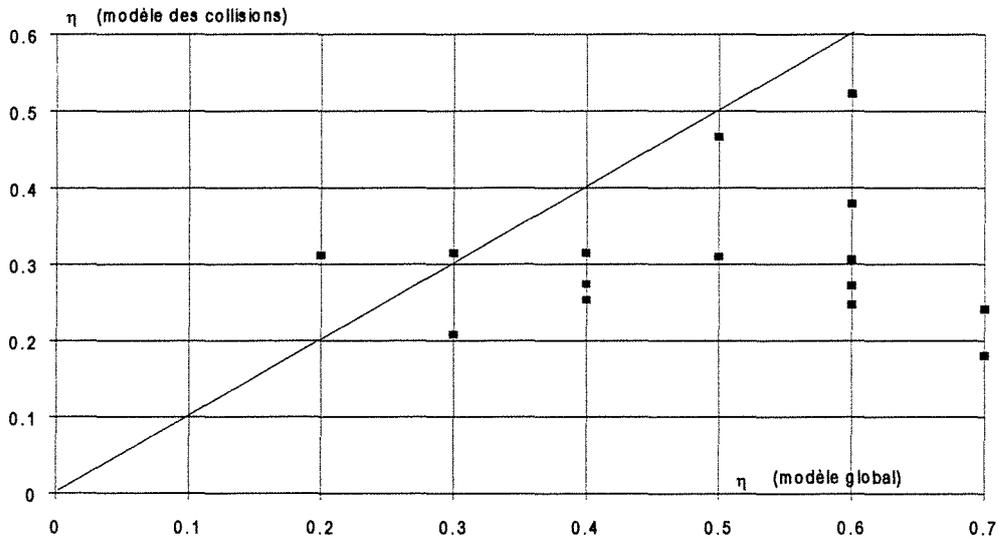


Figure III.31 Comparaison du taux de conversion η obtenu par le modèle global et par le modèle des collisions (fréquence de collision = 200 s^{-1}). Rideau de solides perpendiculaire à l'axe des buses

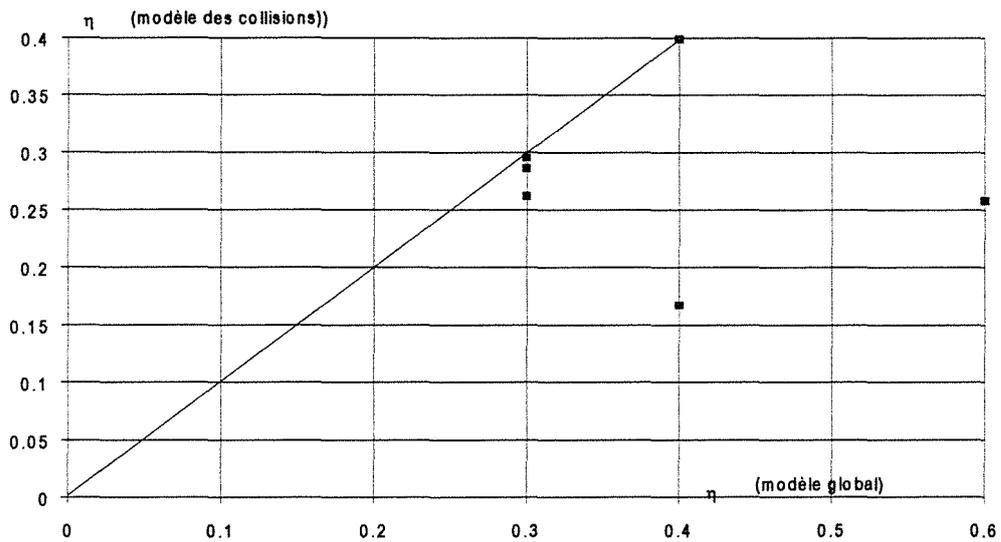


Figure III.32 Comparaison du taux de conversion η obtenu par le modèle global et par le modèle des collisions (fréquence de collision = 200 s^{-1}). Rideau de solides parallèle à l'axe des buses

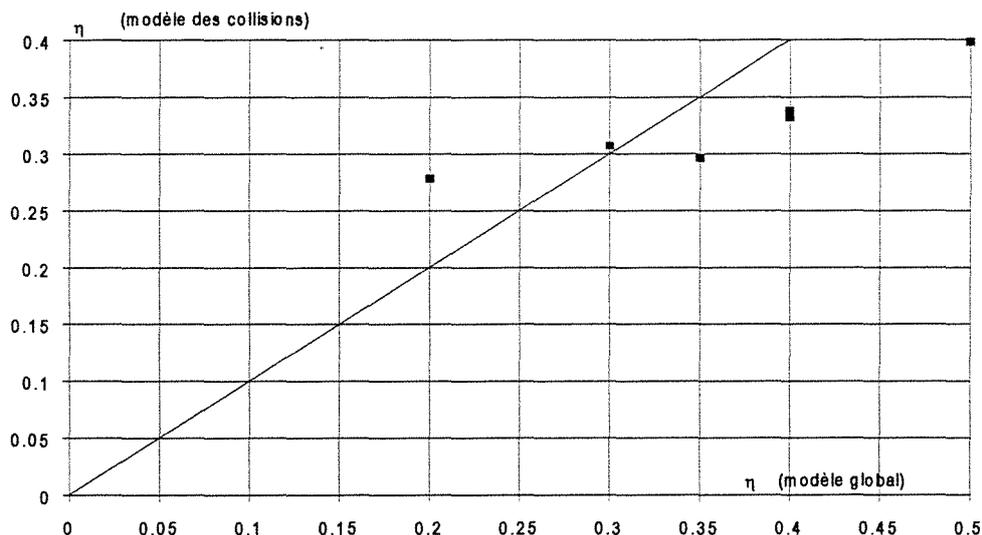


Figure III.33 Comparaison du taux de conversion η obtenu par le modèle global et par le modèle des collisions (fréquence de collision = 200 s^{-1}). Alimentation en solides cylindrique

De même nous avons présenté en annexe III.29 les valeurs de η obtenues par le modèle de collision en fonction de celles obtenues par l'équation [III.47]. Les ordres de grandeurs sont comparables.

Les résultats obtenus par le modèle de collisions sont donc cohérents avec ceux donnés par les méthodes précédentes. Toutefois pour ajuster précisément la fréquence de collision et par conséquent avoir accès à l'efficacité d'impact il serait nécessaire d'obtenir des résultats expérimentaux plus précis et plus stables. Le modèle pourrait alors se compliquer en considérant plusieurs zones dans lesquelles les probabilités d'impact seraient différentes. La prise en compte et donc la mesure de la distribution granulométrique des phases paraît être aussi un paramètre important dans ce type de modélisation.

VI CONCLUSION

Le but de ce chapitre a été la mise en oeuvre du contact entre deux phases dispersées: le catalyseur de craquage catalytique et des gouttelettes d'eau représentant la charge pétrolière. Un montage simple a été mis au point. Il permet de réaliser des observations mais aussi certaines mesures.

Les observations et les mesures de taux d'humidité ont montré l'existence d'hétérogénéités : la répartition des gouttelettes d'eau sur les particules de catalyseur n'est pas

homogène. Par contre il ne subsiste pas d'eau libre, toutes les gouttelettes subissent un impact. Cette observation constitue un point important du procédé car cela signifie que les gouttelettes ne s'écoulent pas indépendamment du solide et que dans le cas du craquage catalytique l'ensemble de la charge pétrolière sera susceptible d'échanger de la chaleur avec le catalyseur pour se vaporiser. Toutefois l'existence d'hétérogénéités, et notamment le fait qu'une fraction du débit de solides rencontre peu de gouttelettes est délicat à interpréter.

En effet si l'on considère que le mécanisme de vaporisation des gouttelettes est un transfert de chaleur des particules vers le gaz puis du gaz vers les gouttelettes, l'existence de cette fraction de solides ne rencontrant pas de gouttelettes ne doit pas avoir d'influence sur l'évaporation des gouttes de charge. De plus la fraction de catalyseur n'entrant pas en contact avec la charge est alors peu cokée et reste pleinement active pour la réaction avec la phase gazeuse.

En revanche si l'on considère que le contact intime entre les particules et les gouttelettes accélère la vaporisation notamment, lorsque les gouttelettes sont très proches des particules, par un phénomène de caléfaction, cette fraction de débit de solides ne participant pas à l'impact est défavorable. Le nombre de particules disponibles par gouttelette pour l'échange de chaleur est plus faible et l'échange de chaleur n'est pas homogène. Il peut y avoir alors apparition locale de points froids qui sont défavorables à la conversion et à la sélectivité de la réaction.

Les observations précédentes étant qualitatives nous avons cherché à les quantifier par l'intermédiaire d'une réaction test entre le liquide et le solide que nous avons mis au point. Des particules de carbure de calcium sont alors mélangées au catalyseur en faible proportion (environ 4% en poids). Le carbure est traceur du solide et peut réagir avec l'eau pour former l'acétylène. La détection choisie est la mesure du débit global instantané du gaz en sortie de réacteur. Par une exploitation simple de ces mesures de débits d'acétylène produit nous avons pu constater qu'une fraction α du débit de solides, comprise entre 0,3 et 0,8 selon les conditions opératoires, ne semble pas être en contact avec l'eau, confirmant les observations précédentes. Nous avons ainsi pu constater que la fraction de solides ne participant pas au contact augmente lorsque le rapport des débits massiques de catalyseur et d'eau augmente. Ceci n'est pas surprenant car la quantité de solides disponible pour une quantité d'eau égale augmente et il n'y a qu'une fraction de cette quantité de solides disponible qui participe au contact.

Les différentes géométries étudiées, notamment en variant la forme du rideau de solide, n'ont pas permis de constater une variation de la fraction de solides participant au contact pour un rapport des débits massiques de solides et de liquide donné. Nous avons en effet choisi de représenter les résultats en fonction du rapport de ces débits massiques qui est analogue au

rapport C/O habituellement utilisé pour caractériser les conditions de fonctionnement d'un réacteur de craquage catalytique. Cependant pour déterminer la variation du paramètre α en fonction des conditions opératoires et dans le but de pouvoir extrapoler ces valeurs à tous types d'échelle de réacteur il pourrait être intéressant de mener une analyse sur les énergies ou les puissances mises en jeu au moment de l'impact. Cette analyse est cependant délicate à mener car les vitesses des phases dispersées sont mal connues et il est peu probable que les particules ou les gouttelettes soient traceur de leur gaz vecteur et subissent donc les mêmes variations de vitesse dans le réacteur.

Les modèles utilisés ont aussi permis de différencier deux sources de production d'acétylène : l'acétylène produit par impact direct et l'acétylène produit par réaction secondaire entre le catalyseur humide et le carbure restant. Nous avons ainsi tenté d'accéder à des efficacités d'impact dans l'hypothèse d'une répartition homogène des gouttelettes d'eau sur la fraction de débit de solides participant à l'impact. Ces efficacités d'impact permettent notamment le calcul d'une fréquence de collision des particules qui représente le nombre de chocs subis par chaque particule et par unité de temps. Cette fréquence de collision permet alors de déterminer le nombre de contacts subis par une gouttelette avant qu'elle ne soit totalement vaporisée. Toutefois le manque de précision sur les mesures de débits n'ont pas permis de faire aboutir les calculs de façon satisfaisante. Les modèles utilisés dans le cadre de ce travail sont descriptifs et non prédictifs.

Pour aller plus loin dans l'analyse des phénomènes et ainsi de pouvoir prévoir par les modèles la fraction de solides ne participant au contact et l'efficacité de l'impact, une mise en équation complexe tenant compte de l'hydrodynamique des phases dispersées, de leurs distributions granulométriques et des probabilités de contact serait nécessaire. De plus pour confronter le résultat de la modélisation et celui de l'expérience le montage expérimental devrait être amélioré et automatisé de façon à diminuer l'imprécision des mesures.

CONCLUSIONS-PERSPECTIVES

Ce travail divisé en trois parties distinctes nous a permis d'aborder certains aspects du comportement complexe des réacteurs multiphasiques à entrées multiples et à courts temps de séjour. Plusieurs montages expérimentaux ont été utilisés selon l'objectif et le type de mesures que l'on souhaitait réaliser. Tous ces réacteurs ont en commun trois jets en impact dont au moins l'un est issu d'une buse de pulvérisation. On dispose toujours d'un jet central et de deux jets périphériques. Les études ont été effectuées tout d'abord uniquement en phase gazeuse, puis en phase gazeuse avec alimentation du réacteur en solides et enfin nous avons mis en oeuvre les deux phases dispersées, particules et gouttelettes.

L'étude de l'hydrodynamique globale de la phase continue a été réalisée dans des géométries de réacteur différentes et comportant une ou deux buses de pulvérisation. Des mesures de DTS en phase liquide par une analogie de Reynolds ou en phase gazeuse ont été effectuées. Pour les mesures de DTS en phase liquide une nouvelle technique de mesure a été mise au point. Elle utilise des cellules photoélectriques et permet la détection in-situ d'un traceur coloré. Ce type de méthode basée sur l'obscurcissement d'un faisceau lumineux est susceptible d'être adapté pour des mesures de DTS d'autres phases comme le solide ou le gaz. Les mesures de DTS en phase gazeuse n'ont pu être réalisées par cette technique faute de couples de cellules dont les longueurs d'onde soient compatibles avec les gaz que l'on a cherché à mettre en oeuvre. Les mesures de DTS de la phase gazeuse ont alors été réalisées par une technique plus classique (FID) qui présente toutefois l'inconvénient de nécessiter un échantillonnage du flux gazeux pour effectuer la mesure. Ce prélèvement qu'il est difficile de réaliser à un débit rigoureusement constant est alors une source d'incertitude qui s'ajoute à celle due au transport de l'échantillon dans les capillaires ainsi qu'à la dispersion du signal d'entrée. Nous atteignons alors les limites d'utilisation d'une telle méthode pour la mesure de DTS en phase gazeuse lorsque les temps de passage sont de l'ordre de 0,1 s.

Les mesures de DTS ont cependant montré que le comportement global des réacteurs a toujours une part importante de réacteur agité auquel s'ajoutent éventuellement des zones piston ou des courts-circuits. Nous avons alors pu constater une diminution des courts-circuits lorsque les jets périphériques sont orientés vers le haut et ne s'impactent pas près de la sortie du réacteur. Nous n'avons pas remarqué d'influence de la phase solide sur le comportement de la phase gazeuse. Toutefois il aurait été intéressant de compléter ces mesures par une étude du comportement de la phase solide, surtout dans le cas du Mixor2 car les particules s'écoulent alors en lit dense et l'hydrodynamique de la phase solide est alors sûrement différente de celle de la phase continue. Il faut néanmoins noter qu'ensuite se poserait le problème complexe du couplage entre les deux modèles d'écoulement lorsque ceux-ci sont différents.

Ces mesures de DTS sur des réacteurs à entrées multiples nous ont aussi amenés à constater que les critères habituels pour le diagnostic du mauvais fonctionnement d'un réacteur ne s'appliquent pas. De plus ces mesures ne permettent d'aborder le mélange des flux car nous avons vu que deux modèles considérant, pour l'un que les flux sont parfaitement mélangés, et pour l'autre que les flux sont ségrégués, fournissent une réponse identique en sortie. Les mesures effectuées donnent alors accès à une hydrodynamique globale représentant le réacteur.

Dans la seconde partie de l'étude par des mesures de transfert de chaleur nous avons mis en évidence qu'il n'existe pas de zones d'impact privilégiées pour le transfert de chaleur dans un réacteur comportant deux buses latérales en impact et un rideau central de solides. Ces constatations sont en accord avec les mesures de DTS précédentes qui ont conclu à un comportement hydrodynamique proche de celui d'un réacteur parfaitement agité. Des mesures de températures de solides dans le rideau avant sa destruction par les jets gazeux ont montré qu'une quantité importante de chaleur est perdue par le solide et donc gagnée par le gaz. Dans le cas d'une vaporisation de gouttelette le mécanisme favorisé serait alors le transfert de chaleur entre le solide et le gaz puis entre le gaz et la phase liquide.

La mesure globale des variations de température de la phase solide et de la phase gazeuse est perturbée par l'échange aux parois. Nous avons néanmoins effectué quelques estimations de la surface de solides participant à l'impact. Quelles que soient les hypothèses, notamment sur le comportement des particules (sphère unique ou lit fluidisé), nous avons obtenu des valeurs de cette surface inférieures à la surface de solides supposée présente dans le réacteur. Dans cette étude il aurait aussi été intéressant de pouvoir effectuer des mesures de DTS ou du moins de taux de rétention du solide dans le réacteur. Cependant ce type de mesures de transfert de chaleur entre un gaz et un solide est délicat à mettre en oeuvre, notamment il est difficile dans ce type d'écoulement de différencier la température du gaz et celle du solide. L'échange aux parois perturbe aussi l'analyse des résultats. Les mesures de transfert de chaleur ne semblent pas une source d'informations fiables et précises.

La dernière partie de ce travail qui est la plus innovante mais aussi la plus complexe, a permis l'étude du contact entre deux phases dispersées. Dans un premier temps nous avons mis en évidence l'existence d'hétérogénéités. Des observations visuelles et des mesures de taux d'humidité ont montré que toutes les gouttelettes subissent un impact avec une particule mais elles ne se répartissent pas de façon homogène sur les particules de catalyseur. Une nouvelle réaction test permettant de déterminer la fraction de solides ayant été impactée par les gouttelettes de liquide a été mise au point. Elle utilise la réaction instantanée de l'eau sur le carbure de calcium pour produire l'acétylène. Cette réaction test a confirmé les hétérogénéités d'impact. En simplifiant le problème nous pouvons donc conclure à l'existence de deux catégories de particules : celles qui participent à l'impact (fraction α) et celles qui ne participent

pas. Le manque de connaissance sur le comportement hydrodynamique de la phase solide n'a pas permis de déterminer l'origine exacte de cette fraction de solides ne participant pas au contact. Les quelques configurations étudiées n'ont pas révélé d'influence notable de paramètres géométriques comme la forme du rideau de solides ou l'orientation des buses sur la valeur de α pour des conditions de débits de solide et de liquide données.

Outre le paramètre α qui est déjà une bonne indication de la qualité du mélange entre les gouttelettes et les particules, nous avons envisagé des modèles et notamment un modèle de collisions, pour déterminer la fréquence des collisions entre les particules et les gouttelettes. La version simplifiée qui a été présentée a néanmoins permis de montrer que la fréquence de ces collisions est suffisamment élevée pour que, dans le cas du craquage catalytique, chaque gouttelette subisse un ou plusieurs impacts avant son évaporation totale.

L'origine de la fraction de débit de solides ne participant pas à l'impact n'est pas connue. On peut toutefois penser que seule une fraction du débit de solide pénètre dans les jets de gouttelettes, les autres particules s'écoulant autour de ces jets. Cette fraction α serait alors une conséquence de la grande vitesse des jets de gouttelettes et du gaz de pulvérisation en sortie de buse, qui empêche certaines particules de pénétrer dans les jets. Il conviendrait d'analyser les vitesses, les énergies ou les puissances mises en jeu dans le réacteur et de tenter d'y relier la variation de α . Cette analyse permettrait par la suite d'envisager des lois d'extrapolation.

Les perspectives de ce type de caractérisation par réaction test semblent toutefois intéressantes. Comme d'autres types de réactions test (Lédé et coll., 1993, Villermaux, 1991) cette réaction a l'avantage d'utiliser des réactifs modèles dont la cinétique de réaction est connue, ce qui permet une étude aisée en laboratoire et permet par l'intermédiaire de modèles simples de retrouver les valeurs caractéristiques recherchées (collisions, chauffage d'une particule ou temps de micromélange).

Le montage utilisé dans cette étude est fort simple et peut être amélioré notamment en automatisant certaines fonctions, en insérant des capteurs de pression pour obtenir une plus grande précision sur les débits d'eau ou de solides, en mesurant la quantité d'acétylène adsorbée par le catalyseur. Une grande attention est aussi à porter à la symétrie du système expérimental. L'utilisation des vis micrométriques permettrait de mieux ajuster les positions respectives des buses et de l'alimentation en solides et d'étudier par la suite l'influence de dissymétries géométriques volontairement créées. L'influence d'autres paramètres est aussi à étudier comme la géométrie du réacteur, celle du fond du réacteur où se déposent les solides et où a lieu la réaction secondaire, la géométrie de la sortie des gaz ou l'influence de la quantité de carbure.

Des études complémentaires peuvent aussi être envisagées pour différencier les solides subissant ou ne subissant pas d'impact et ainsi localiser les différentes zones du réacteur dans lesquelles se produisent ou non ces impacts, par exemple par des visualisations car les temps de

passage sont ici trop courts pour envisager des mesures de DTS de solide précises avec les méthodes actuellement disponibles. En effet la localisation des ces zones pourrait être une aide précieuse pour l'amélioration du contact car on ne connaît pas les causes exactes des hétérogénéités dans les contacts (hydrodynamique de la phase liquide, de la phase solide ...) Et cette connaissance permettrait de concevoir plus aisément des géométries visant à diminuer ces phénomènes.

Une meilleure connaissance du comportement des phases dispersées permettrait d'aborder une modélisation plus fine en considérant différentes zones ayant chacune leurs propres caractéristiques d'écoulement, de temps de séjour, des probabilités de contact différentes. Cette modélisation devrait aussi prendre en compte les distributions granulométriques des phases dispersées. Un tel modèle pourrait devenir prédictif et par conséquent prévoir les hétérogénéités. Il serait alors nécessaire de compliquer le modèle des collisions décrit précédemment pour prendre en compte les caractéristiques de chaque zone du réacteur et de chaque classe de particules.

Cette étude ne prend pas en compte tous les phénomènes pouvant intervenir dans le réacteur de craquage catalytique. En revanche nous avons isolé l'un des ces phénomènes complexe qui est l'impact entre les gouttelettes de charge et les particules de catalyseur et montré qu'une fraction de solides ne participe pas à l'impact. Toutefois les paramètres agissant sur la qualité de l'impact n'ont pas été identifiés. Une poursuite de cette étude semble donc pouvoir apporter des informations supplémentaires qu'il faudrait ensuite confronter aux contraintes de fonctionnement du réacteur pour en optimiser le rendement et la sélectivité. L'intérêt de ce type d'étude est grand pour les procédés de craquage catalytique mais il concerne en réalité tous les procédés où deux phases dispersées doivent réagir ensemble.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Air Liquide**, "L'encyclopédie des gaz", Elsevier, Amsterdam, 1976
- Aubert E.**, "Hydrodynamique de réacteur fluidisé à co-courant descendant de gaz et de solide", Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1993
- Avidan A., Edwards M., Owen H.**, "Innovative improvements highlight FCC's past and future", *Oil & Gas J.*, January 8, 33-58, 1990
- Baines W.D., James D.F.**, "Evaporation of a droplet on a surface", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 411-416, 1994
- Basu P.**, "Heat transfer in high temperature fast fluidized beds", *Chem. Eng. Sci.*, 45, 3123-3136, 1990
- Basu P., Nag P.K.**, "An investigation into heat transfer in circulating fluidized beds", *Int. J. Heat Mass Transfer*, 30, 2399-2409, 1987
- Berg D.A., Briens C.L., Bergougnou M.A.**, "Reactor development for the ultrapyrolysis process", *Can. J. Chem. Eng.*, 67, 96-101, 1989
- Brodkey R.S., Hershey H.C.**, "Transport phenomena. A unified approach", Mc Graw Hill, 2nd printing, Singapore, 1989
- Buchanan J.S.**, "Analysis of heating and vaporization of feed droplets in fluidized catalytic cracking risers", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 3104-3111, 1994
- Büchner, Schliebs, Winter, Büchel**, "Industrial Inorganic Chemistry", VCH, Allemagne, 242-243, 1992
- Cameron W.L.**, "Calcium carbide", *Encyclopedia of Chemical Technology*, Kirk-Othmer, 4th edition, 4, 878-891, 1992
- Danckwerts P.V.**, "Continuous flow systems. Distribution of residence times", *Chem. Eng. Sci.*, 2, 1-18, 1953
- Devillon J.C.**, "Influence des phénomènes de coalescence redispersion sur l'avancement d'une réaction chimique dans la phase dispersée d'une suspension liquide-liquide", Thèse, Université Nancy 1, 1972
- Do H.D., Bell P.R.F.**, "The importance of vaporization kinetics in the pyrolysis of solid fuels", *Chem. Eng. Sci.*, 46, 2895-294, 1991
- Dry R.J., White C.C.**, "Gas-solid contact in a circulating fluidized bed: the effect of particle size", *Powder Technol.*, 70, 277-284, 1992
- Elghobashi S.**, "Particle-laden turbulent flows : direct simulation and closure models", *Applied Scientific Research*, 48, 301-314, 1991

- Faeth G.M.**, "Evaporation and combustion of sprays", *Prog. Energy Combust. Sci.*, 9, 1-76, 1983
- Fan L.T., Chen S.J., Watson C.A.**, "Solids mixing", *Ind. Eng. Chem.*, 62, 53-69, 1970
- Fournier M.C.**, "Caractérisation de l'efficacité de micromélange par une nouvelle réaction chimique test", Thèse INPL, Nancy, 1994
- Gauthier T.**, "Etude de la séparation gaz-solides dans un cyclone à co-courant", Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1991
- Genetti W.E.**, "Heat transfer in gas-solid fluidized beds", *Encyclopedia of Fluid Mechanics*, Cheremisinoff (Ed), Gulf Publishing Company, Houston, 4, 947-537, 1986
- Graham R., Bergougnou M.A., Overend R.P.**, "Fast pyrolysis of biomass", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 6, 95-135, 1984
- Gunn D.J.**, "Transfer of heat and mass to particles in fixed and fluidised beds", *Int. J. Heat Mass Transfer*, 21, 467-476, 1978
- Hala E., Wichterle I., Polak J., Boublik T.**, "Vapour liquid equilibrium at normal pressures", Pergamon Press, Oxford, 1968
- Holman J.P.**, "Heat transfer", 2nd edition, Mc Graw Hill, New York, 1963
- Johnson T.E., Nicuum P.K., Raterman M.F., Schipper P.H.**, "FCC for the 1990's : new hardware developments", *AIChE Symposium Series*, n°291, 88, 88-95, 1992
- Jones D.R., Davidson J.F.**, *Rheol. Acta*, 4, 180-186, 1965
- Jones P.J., Leung L.S.**, "Downflow of solids through pipes and valves", *Fluidization*, 2nd edition, Davidson J.F., Clift R. and Harrison D. (Eds), Academic Press, London, 293-329, 1985
- Judd M.R., Dixon P.D.**, "The flow of fine dense solids down a vertical standpipes", *AIChE Annual Conference*, Chicago, December, 1976
- King D.**, "Engineering of catalytic crackers", *Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products*, Univ. of Western Ontario, London, Ontario, Canada, August 25-September 4 1991
- Knack, Kubaschewski, Hesselmann**, "Thermochemical properties of inorganic substances", tome I, 2nd edition, Springer-Verlag, Berlin, 1991
- Kothari A.K.**, M.S. Thesis, Illinois, Institute of Technology, Chicago, 1967
- Kruis F.E., Tréguer V., Lédé J.**, "Analysis of particle-particle interactions in fluidized catalytic cracking units : effects of collisions, agglomeration and vaporization" (soumis), 1995

Kunii D., Levenspiel O., "Fluidization engineering", 2nd edition, Butterworth-Heinemann, Boston, USA, 1991

Law C.K., "Recent advances in droplet vaporization and combustion", Prog. Energy Combust. Sci., 8, 171-201, 1982

Leclerc J.P., Detrez C., Antoine B., Schweich D., "DTS : un logiciel d'aide à l'élaboration de modèles d'écoulement dans les réacteurs", Revue de l'Institut Français du Pétrole, 50, n°5, 1995

Lecrenay E., "Etude de DTS dans des mélangeurs gaz-solide à court temps de séjour", DEA ENSIC-INPL-Nancy, 1994

Lecrenay E., "Etude de DTS dans un mélangeur", Microthèse ENSIC-INPL-Nancy, 1994

Lédé J., Adam S., Marcant S., Villiermaux J. "A new method for studying reaction of solid particles sprayed by a gas jet onto a hot surface", Trans IChemE, 71, part A, March, 1993

Lédé J., Li H.Z., Soullignac F., Villiermaux J. "Le cyclone réacteur: partie III Mesure de l'efficacité des transferts de chaleur et matière entre les parois et un gaz circulant seul" Chem. Eng. J., 45, 9-24, 1990

Lédé J., Li H.Z., Villiermaux J. "Le cyclone réacteur: partie I Mesure directe de la distribution des temps de séjour de la phase gazeuse. Lois d'extrapolation", Chem. Eng. J., 42, 37-55, 1989

Lédé J., Villiermaux J., "Production of hydrogen by simple impingement of a turbulent jet of steam upon a high temperature zirconia surface", Int. J. Hydrogen Energy, 12, n°1, 3-11, 1987

Leung L.S., Jones P.J., Powder Technol., 20, 145-160, 1978

Levenspiel O., "Engineering flow and heat exchange", Plenum Press, New York, 1984

Lindblom M., Andersson L.A., Bjerle I., "Water determination in pyrolysis using calcium carbide", Chem. Eng. Technol., 15, 99-102, 1992

Martin M.P., "Contribution à l'étude des élevateurs de craquage catalytique. Effets liés à la perte de charge", Thèse INPL, Nancy, 1990

Midoux N., "Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique", Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, 1985

Pita J.A., Sundaresan S., "Gas-solid flow in vertical tubes", AIChE J., 37, 1009-1018, 1991

Progepi, "Logiciel DTS", ENSIC-LSGC, Nancy

Raghunathan K., Ghosh Dastidar A., Fan L. S., "A technique for the study of ultrafast gas-solid reactions for residence times less than 100 ms", Rev. Sci. Instrum., 63, 5469-5472, 1992

Raghunathan K., Ghosh Dastidar A., Fan L. S., "High temperature reactor for the study of ultrafast gas-solid reactions", *Rev. Sci. Instrum.*, 64, 1989-1993, 1992

Ranz W.E., *Chem. Eng. Proc.*, 48, 247, 1952

Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E., "The properties of gases and liquids", 4th edition, Mc Graw Hill, New York, 1987

Rinck E., "Nouveau traité de chimie minérale", Tome IV, Masson et Cie, Paris, 1958

Roberts J.D., Caserio M.C., Coria J.M., "Chimie organique moderne", Ediscience, Paris, 170-183, 1968

Sapre A.V., Schipper P.H., Petrocelli F.P., "Design methods for FCC feed atomization", *AIChE Symp. Ser.*, 88, n°291, 103-109, 1992

Sirignano W. A., "Fuel droplet vaporization and spray combustion theory", *Prog. Energy Combust. Sci.*, 9, 291-322, 1983

Soler B., "Etude de DTS dans un mélangeur gaz-solide à court temps de séjour", stage ERASMUS, LSGC, Nancy, 1995

Sommerfeld M., Kohnen G., Qiu H.H., "Spray evaporation in turbulent flow : numerical calculations and detailed experiments by phase-doppler anemometry", *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 48, 677-695, 1993

Sonnet D., "Développement d'un échangeur de chaleur solides/solides à jets de particules- Etude de l'hydrodynamique du système et du mélange de particules sur maquette froide", Thèse, Université Technologique de Compiègne, 1993

Sonnet D., Afara S., Briens C.L., Large J.F., Bergougnou M., "Micromixing of particles in an ultra-rapid fluidized (URF) reactor", *Circulating Fluidized Bed Technology II*, Basu P., Large J.F. (Eds), Pergamon Press, Oxford, 565-572, 1988

Strizevskij I.I., Zajtseva A.S., Sekecnik M.M., *Avtogennoe Delo*, 22, n°3, 12-15, 1951

Tamir A., "Impinging-stream contactors : fundamentals and applications", *Advances in transport processes VIII*, Mujumdar A.S., Mashelkar R. A. (Eds), Elsevier, Amsterdam, 105-195, 1992

Tamir A., "Impinging-stream reactors. Fundamentals and applications", *Transport Processes in Engineering*, vol 7, Elsevier, Amsterdam, 1994

Tamir A., "Processes and phenomena in impinging stream reactors", *Chem. Eng. Progress*, 85, 53-61, 1989

Tranchant J., "Manuel pratique de la chromatographie en phase gazeuse", Masson et Cie, Paris, 1968

Tréguer V., Mercadier J., Peres A., Lédé J., "Mesure de la distribution des temps de séjour de particules par une méthode optique. Application au réacteur cyclone", *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 9, n°41, 113-118, 1995

Treleaven C.R., Tobgy A.H., "Conversion in reactors having separate reactant feed stream. The state of maximum mixeness", *Chem. Eng. Sci.*, 26, 1259-1269, 1971

Turton R., Fitzgerald T.J., Levenspiel O., "An experimental method to determine the heat transfer coefficient between fine fluidized particles and air via changes in magnetic properties", *Int. J. Heat Mass Transfer*, 32, 289-296, 1989

Ullmann's, "Acetylene", *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed., VCH, vol A1, 97-145, 1985

Villelume J. (de), "Attaque des carbures métalliques par la vapeur d'eau et les vapeurs organiques" *Ann. de Chim.*, 7, 265-310, 1952

Villermaux J., "Génie de la réaction chimique", *Technique et documentation*, Lavoisier, Paris, 2° éd., 1985

Villermaux J., "Mixing effects on complex chemical reactions in a stirred reactor", *Reviews in Chem. Eng.*, 7, n°1, 51-108, 1991

Vogiatzis A.L., Afara S., Briens C.L., Bergougnou M.A., "Ultraprolysis of cold lake bitumen", *Circulating Fluidized Bed Technology II*, Basu P., Large J.F. (Eds), Pergamon Press, Oxford, 483-490, 1988

Vogiatzis A.L., Briens C.L., Bergougnou M.A., "Selected applications of ultra-rapid fluidized (URF) reactors : ultraprolysis of heavy oils and ultra-rapid catalytic cracking", *AIChE Symp. Ser.*, 85, 270, 69-76, 1989

Wagenaar B.M., Meijer R., Kuipers J.A., Van Swaaij W.P., "Novel method for non contact measurement of particles temperature", *AIChE J.*, 41, 773-782, 1995

Wang Z., Bai D., Jin Y., "Hydrodynamics of cocurrent downflow circulating fluidized bed (CDCFB)", *Powder Technol.*, 70, 271-275, 1992

Weinstein H., Feindt H., Chen L., Graff R., Pell M., Contractor R., Jordan S., "Riser gas feed nozzle configuration effects on the acceleration zone and distribution of solids", *Preprints of Fluidization VIII*, May 14-19 1995, Tours, France, 121-128

Wirth K.E., "Heat transfer in circulating fluidized beds", *Chem. Eng. Sci.*, 50, 2137-2151, 1995

Wrench R.E., Glasgow P.E., "FCC hardware options for the modern cat cracker", *AIChE Symposium Series*, 88, n°291, 1-8, 1992

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur LARGE Jean-François, Professeur, Université
Technologique de Compiègne,**

**Monsieur SCHWEICH Daniel, Directeur de Recherches CNRS,
C.P.E. Villeurbanne.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Mademoiselle TREGUER Véronique

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Recherche des conditions optimales de mise en contact de particules
solides et de gouttelettes dans un réacteur à jets. Application au
craquage catalytique".**

en vue de l'obtention du titre de :

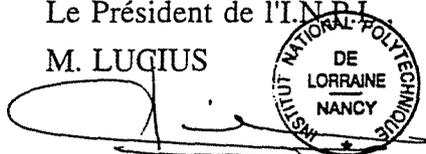
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

Spécialité : **"GENIE DES PROCÉDES"**

Fait à Vandoeuvre le, **4 Décembre 1995**

Le Président de l'I.N.P.I.

M. LUGIUS



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

[M] 1995 TREGUER, V.2

Institut National Polytechnique de Lorraine

THESE

présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEURde l'Institut National Polytechnique de Lorraine
Spécialité : Génie des Procédés

par

Véronique TREGUER

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

ANNEXES

Service Central de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

SOMMAIRE DES ANNEXES

ANNEXES DU CHAPITRE I

ANNEXE I.1	Calcul des moments d'une courbe de DTS.....	9
ANNEXE I.2	Schéma de principe du montage électronique pour la mesure de DTS en phase liquide.....	11
ANNEXE I.3	Buses d'injection.....	12
ANNEXE I.4	Programme d'acquisition de données.....	13
ANNEXE I.5	Linéarité du signal dans la mesure de DTS par méthode optique.....	19
ANNEXE I.6	Symétrie des mesures et des injections dans la mesure de DTS par méthode optique.....	21
ANNEXE I.7	Influence des conditions d'éclairage dans la mesure de DTS par méthode optique.....	22
ANNEXE I.8	Résultats expérimentaux pour les mesures de DTS en phase liquide (réacteur mixor1 à jets vers le haut).....	23
ANNEXE I.9	Etude des temps piston pour les mesures de DTS en phase liquide dans le réacteur (Mixor1 à jets vers le haut).....	27
ANNEXE I.10	Calcul du nombre de réacteurs agités en cascade (Mixor1 à jets vers le haut).....	30
ANNEXE I.11	Modélisation des courbes de DTS en phase liquide pour le réacteur Mixor1 à jets vers le haut.....	31
ANNEXE I.12	Résultats expérimentaux pour les mesures de DTS en phase liquide (réacteur Mixor1 à jets vers le bas).....	37
ANNEXE I.13	Etude des temps piston pour les mesures de DTS dans le réacteur Mixor1 à jets vers le bas.....	40
ANNEXE I.14	Calcul du nombre de réacteurs agités en cascade (Mixor 1 à jets vers le bas).....	41
ANNEXE I.15	Modélisation des courbes de DTS en phase liquide pour le réacteur Mixor1 à jets vers le bas.....	42
ANNEXE I.15bis	Sensibilité aux paramètres α et β dans la modélisation des courbes de DTS en phase liquide pour le réacteur Mixor1 à jets vers le bas.....	49
ANNEXE I.16	Variation des fractions de débits court-circuités.....	52
ANNEXE I.17	Injection de traceur gazeux par seringue.....	54
ANNEXE I.18	Etude du système de prélèvement pour des mesures de DTS en phase gazeuse.....	55

ANNEXE I.19	Reproductibilité des mesures de DTS en phase gazeuse.....	65
ANNEXE I.20	Influence du lieu de prélèvement en DTS gazeuse	66
ANNEXE I.21	Résultats expérimentaux pour les mesures de DTS en phase gazeuse (réacteur Mixor1 à jets vers le haut).....	67
ANNEXE I.22	Modélisation des courbes de DTS (réacteur Mixor1 à jets vers le haut, phase gazeuse)	69
ANNEXE I.23	Sensibilité du modèle à la fraction de débit court-circuitée β	82
ANNEXE I.24	Variation des fractions de débits court-circuités (Mixor1, jets vers le haut, phase gazeuse)	83
ANNEXE I.25	Modélisation du Mixor1 en phase gazeuse par une cascade de J réacteurs parfaitement agités.....	84
ANNEXE I.26	Courbes expérimentales de DTS pour le Mixor2 en phase gazeuse. Comparaison avec la modélisation.....	88
ANNEXE I.27	Résultats expérimentaux pour les mesures de DTS en phase gazeuse (réacteur Mixor2)	96
ANNEXE I.28	Modélisation des courbes de DTS pour le Mixor2. Optimisation des paramètres	98
ANNEXE I.29	Influence de la géométrie de l'orifice central (Mixor2, phase gazeuse)	101
ANNEXE I.30	Mesures de DTS en présence de particules.....	103
ANNEXE I.31	Influence de l'écoulement de particules (Mixor2).....	105
ANNEXE I.32	Optimisation des paramètres pour le modèle de DTS en présence de l'écoulement de particules (Mixor2)	107

ANNEXES DU CHAPITRE II

ANNEXE II.1	Propriétés du gaz et du solide	113
ANNEXE II.2	Calcul de la vitesse terminale de chute libre d'une particule.....	114
ANNEXE II.3	Schéma des rotules support des thermocouples	115
ANNEXE II.4	Variation de température de gaz entre l'entrée et la sortie.....	116
ANNEXE II.5	Mesures de températures de gaz dans la zone supposée d'impact.....	118
ANNEXE II.6	Mesures de températures de gaz dans le réacteur	119
ANNEXE II.7	Comparaison des mesures locales de température avec et sans écoulement de solides	120
ANNEXE II.8	Evolution des températures de solides et de gaz à l'entrée et à la sortie en fonction du temps	128

ANNEXE II.9	Calcul du profil des températures dans le jet de gaz.....	133
ANNEXE II.10	Mesure globales de température en écoulement gaz froid et solide chaud.....	134

ANNEXES DU CHAPITRE III

ANNEXE III.1	Configurations des réacteurs à impact de jets étudiées par Tamir.....	143
ANNEXE III.2	Réacteur d'ultrapYROLYSE de l'université de Western Ontario.....	144
ANNEXE III.3	Conditions d'étude en maquette froide du réacteur d'ultrapYROLYSE.....	145
ANNEXE III.4	Résultats expérimentaux de l'étude de Sonnet (1993).....	146
ANNEXE III.5	Schémas côtés du réacteur et de l'alimentation de solides.....	148
ANNEXE III.6	Caractéristiques du débitmètre massique Aalborg.....	149
ANNEXE III.7	Etalonnages du débit de solides.....	151
ANNEXE III.8	Etalonnages des débits d'eau et d'azote en sortie de buse.....	152
ANNEXE III.9	Etalonnage des buses pour une alimentation biphasique.....	153
ANNEXE III.10	Impact de jets d'eau sur des obstacles fixes.....	155
ANNEXE III.11	Absorption d'eau par le catalyseur.....	160
ANNEXE III.12	Cinétique de réaction du carbure de calcium avec l'eau.....	161
ANNEXE III.13	Cinétique de la réaction entre le catalyseur humide et le carbure de calcium.....	162
ANNEXE III.14	Distribution granulométrique du carbure de calcium broyé.....	175
ANNEXE III.15	Etalonnage du débitmètre Aalborg.....	177
ANNEXE III.16	Influence des filtres sur les mesures de débits.....	181
ANNEXE III.17	Mesure du débit de gaz en sortie en présence d'écoulements de gaz et de solides.....	182
ANNEXE III.18	Mesure du débit de gaz en sortie en présence d'écoulements de gaz- liquide et de solides.....	187
ANNEXE III.19	Mesure du débit de gaz en sortie en présence d'écoulements de gaz et de solides avec carbure.....	191
ANNEXE III.20	Mesure du débit d'un mélange de gaz en sortie du réacteur (attente de l'équilibre).....	194
ANNEXE III.21	Mesure du débit d'un mélange de gaz en sortie du réacteur (sans attendre l'équilibre).....	195
ANNEXE III.22	Adsorption de l'acétylène par le catalyseur (mesure avec écoulement d'acétylène uniquement).....	196
ANNEXE III.23	Adsorption de l'acétylène par le catalyseur (mesures avec écoulement azote-acétylène).....	197

ANNEXE III.24 Vaporisation de solvants	199
ANNEXE III.25 Expériences utilisant la réaction test.....	201
ANNEXE III.26 Courbes expérimentales et modélisée pour les expériences de contact	204
ANNEXE III.27 Evaluation des paramètres α et η du modèle global.....	233
ANNEXE III.28 Evaluation du paramètre η par l'équation [III.47].....	235
ANNEXE III.29 Comparaison des paramètres η évalués par l'équation [III.47] et par le modèle des collisions.....	238

ANNEXES DU CHAPITRE I

ANNEXE I.1**Calcul des moments d'une courbe de DTS**

Un signal expérimental est souvent une variation de concentration en fonction du temps : $C(t)$. Pour être exploité en tant que courbe de distribution de temps de séjour, il doit être tout d'abord normé. Cette normation se fait en calculant le moment d'ordre zéro de la fonction $C(t)$:

$$\mu_0 = \int_0^{\infty} C(t) dt \quad [\text{A.I.1.1}]$$

Dans le cas d'une injection d'entrée quelconque, les courbes normées d'entrée $x(t)$ et de sortie $y(t)$ qui sont seules utiles pour l'étude de la DTS du système sont calculées par :

$$x(t) = \frac{C_e(t)}{\mu_0} \quad \text{et} \quad y(t) = \frac{C_s(t)}{\mu_0} \quad [\text{A.I.1.2}]$$

On a alors :

$$\int_0^{\infty} x(t) dt = \int_0^{\infty} y(t) dt = 1 \quad [\text{A.I.1.3}]$$

Sur ces courbes il est aussi possible de calculer les moments d'ordre 1 et 2 :

$$\mu_{1,x} = \int_0^{\infty} t x(t) dt = \bar{t}_x \quad \text{et} \quad \mu_{1,y} = \int_0^{\infty} t y(t) dt = \bar{t}_y \quad [\text{A.I.1.4}]$$

$$\mu_{2,x} = \int_0^{\infty} t^2 x(t) dt \quad \text{et} \quad \mu_{2,y} = \int_0^{\infty} t^2 y(t) dt \quad [\text{A.I.1.5}]$$

Les variances des courbes d'entrée et de sortie sont données par :

$$\sigma_x^2 = \mu_{2,x} - \mu_{1,x}^2 \quad \text{et} \quad \sigma_y^2 = \mu_{2,y} - \mu_{1,y}^2 \quad [\text{A.I.1.6}]$$

Le temps de séjour moyen dans le réacteur et la variance de la DTS se calculent par :

$$\begin{cases} \bar{t}_s = \bar{t}_y - \bar{t}_x \\ \sigma^2 = \sigma_y^2 - \sigma_x^2 \end{cases} \quad [\text{A.I.1.7}]$$

Le calcul du temps de séjour moyen et la variance permettent ensuite le calcul d'un nombre de réacteurs parfaitement agité en cascade équivalents J par la formule suivante :

$$J = \frac{\bar{t}_s^2}{\sigma^2} \quad [\text{A.I.1.8}]$$

Si $x(t)$ est de forme quelconque, on obtient la réponse $y(t)$ en sommant les contributions de toutes les composantes $x(t)$ (Villermux, 1985) :

$$y(t_2) = \int_0^{t_2} x(t_1) E(t_2 - t_1) dt_1 \quad [\text{A.I.1.9}]$$

Cette opération est réalisée par l'utilisation de logiciel.

Remarque :

Les signaux sont en général obtenus par acquisition de données. Ils sont alors sous forme discrétisée et le calcul des moments se fait de la façon suivante (par exemple pour le signal

d'entrée) :

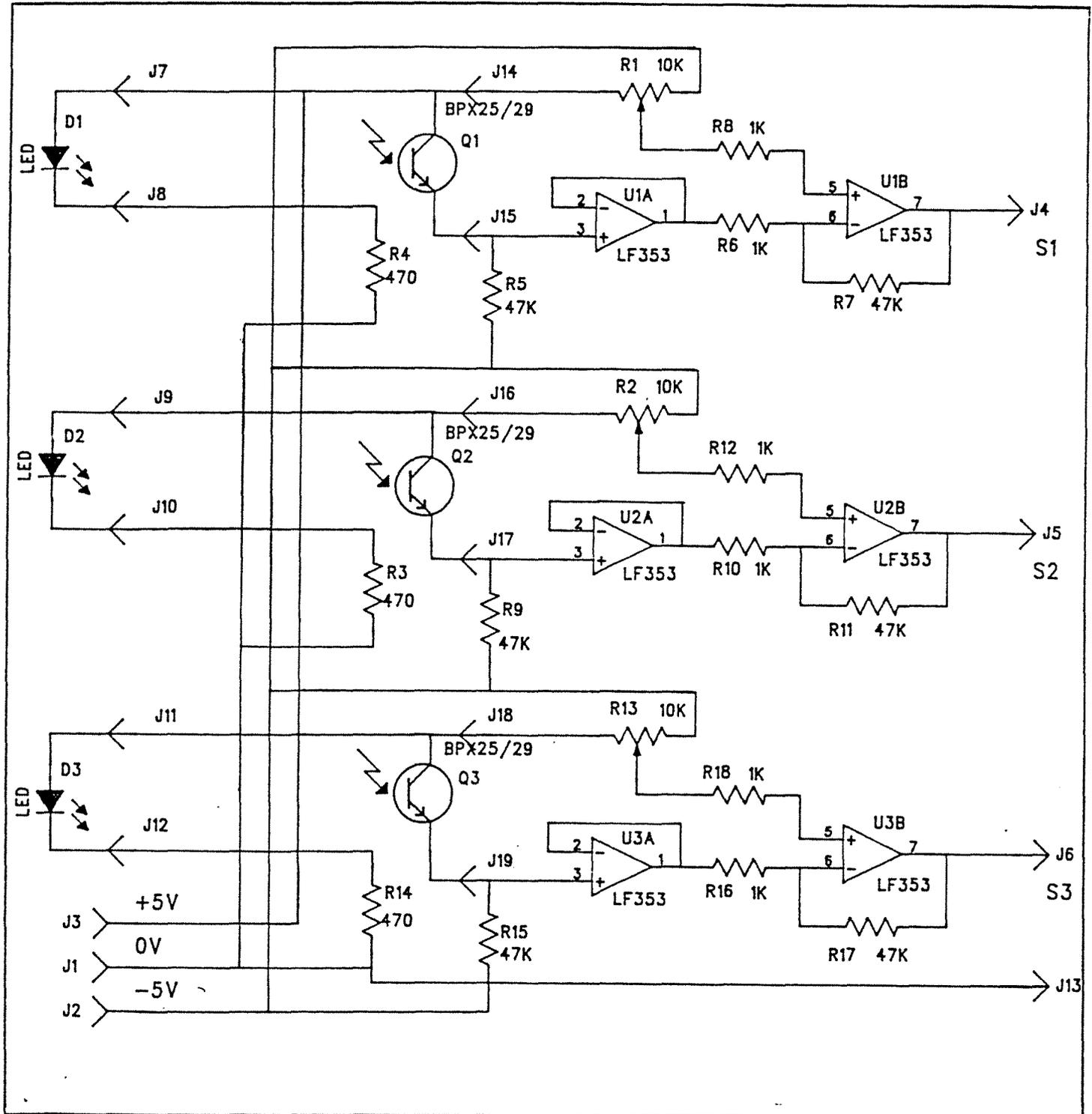
$$\mu_0 = \sum_{t=0}^{t=\infty} C(t) \Delta t \quad [\text{A.I.1.10}]$$

$$\mu_{1x} = \sum_{t=0}^{t=\infty} t x(t) \Delta t \quad [\text{A.I.1.11}]$$

$$\mu_{2x} = \sum_{t=0}^{t=\infty} t^2 x(t) \Delta t \quad [\text{A.I.1.12}]$$

ANNEXE I.2

Schéma de principe du montage électronique
pour la mesure de DTS en phase liquide



ANNEXE I.3

Buses d'injection

Pour des raisons de confidentialité les caractéristiques des buses d'injection utilisées ne sont pas présentées.

ANNEXE I.4**Programme d'acquisition de données**

```

1
CLS
f= 1
DIM v(2000, 2), vn(2000, 2), volt(2000, 2), temps(2000), som(2), moy(2), surf(2)
DIM mu1(2), mu2(2), mu1n(2), mu2n(2), mu1nb(2), mu2nb(2), surfn(2), surfnb(2)
LOCATE 10, 4: PRINT "-----"
LOCATE 11, 4: PRINT "|      Programme d'acquisition de donnees      |"
LOCATE 12, 4: PRINT "-----"

LOCATE 20, 12: PRINT "<Appuyez sur une touche pour l'acquisition>"
LOCATE 22, 4: PRINT "<L'acquisition commencera apres le contact d'injection>"
DO
LOOP WHILE INKEY$ = ""
bas = &H300
CLS
attend: in0% = INP(bas + 10) AND 1
IF in0% = 1 THEN GOTO attend

'debut de l'acquisition

debut = TIMER

'DO
'LOOP WHILE debut = TIMER
'debut = TIMER

'premiere partie de l'acquisition, avec ecart faible entre les points
FOR nb = 0 TO 1499
boucl1: temps = TIMER
'   IF temps < (debut + nb * .01) GOTO boucl1

   FOR i% = 0 TO 1
       OUT bas + 1, i%: REM ad multiplex
       OUT bas + 2, 0: REM start convertir
boucl2: IF (INP(bas) AND &H80) = &H80 GOTO boucl2
       v(nb, i%) = (INP(bas + 4) AND &HF) * 256 + INP(bas + 3)
   NEXT i%
'   temps(nb) = temps - debut
NEXT nb

fin1 = temps

'augmentation du pas de temps entre les points d'acquisition
FOR nb = 1500 TO 1999
boucl3: temps = TIMER
   IF temps < (fin1 + (nb - 1499) * .1) GOTO boucl3

```

```

FOR i% = 0 TO 1
    OUT bas + 1, i%: REM ad multiplex
    OUT bas + 2, 0: REM start converter
boucl4: IF (INP(bas) AND &H80) = &H80 GOTO boucl4
    v(nb, i%) = (INP(bas + 4) AND &HF) * 256 + INP(bas + 3)
NEXT i%
    temps(nb) = temps - debut
NEXT nb

```

```
fin2 = TIMER
```

'calcul des temps d'acquisition et des pas de temps utilises

```

TEMPStotal = (fin2 - debut)
tempoint1 = (fin1 - debut) / 1499
FOR nb = 0 TO 1499
    temps(nb) = nb * tempoint1
NEXT nb
tempoint2 = (fin2 - fin1) / 499

```

'options apres acquisition

```

10
CLS
LOCATE 10, 4: PRINT "- [V]isualiser l'acquisition"
LOCATE 11, 4: PRINT "- [E]nregistrer dans un fichier"
LOCATE 12, 4: PRINT "- [N]ouvelle acquisition"
LOCATE 13, 4: PRINT "- [Q]uitter"
LOCATE 16, 4: INPUT " Option: "; opt$

```

```
IF opt$ = "V" OR opt$ = "v" THEN GOTO 100
```

```
IF opt$ = "E" OR opt$ = "e" THEN GOTO 200
```

```
IF opt$ = "N" OR opt$ = "n" AND f <> 0 THEN
```

```

12
CLS
LOCATE 8, 4: PRINT " ATTENTION"
LOCATE 10, 4: PRINT "les données ne sont pas enregistrées"
LOCATE 12, 4: PRINT " [E]nregistrer"
LOCATE 13, 4: PRINT " [C]ontinuer"
LOCATE 15, 4: INPUT " Option :"; EC$
IF EC$ = "E" OR EC$ = "e" GOTO 200
IF EC$ = "C" OR EC$ = "c" GOTO 1
GOTO 12
END IF

```

```
IF opt$ = "N" OR opt$ = "n" AND f = 0 GOTO 1
```

```
IF opt$ = "Q" OR opt$ = "q" AND f <> 0 THEN
```

```

14
CLS

```

```

LOCATE 8, 4: PRINT " ATTENTION"
LOCATE 10, 4: PRINT "les données ne sont pas enregistrées"
LOCATE 12, 4: PRINT " [E]nregistrer"
LOCATE 13, 4: PRINT " [C]ontinuer"
LOCATE 15, 4: INPUT " Option :"; EC1$
IF EC1$ = "E" OR EC1$ = "e" GOTO 200
IF EC1$ = "C" OR EC1$ = "c" GOTO 300
GOTO 14
END IF

IF opt$ = "Q" OR opt$ = "q" AND f = 0 GOTO 300

GOTO 10

'visualisation de l'acquisition a l'ecran
100
CLS
PRINT ""
PRINT "-Temps acquisition 2000 points(secondes):", TEMPStotal
PRINT "-Temps1 acquisition/nombre points(secondes/point):", tempoint1
PRINT "-Temps2 acquisition/nombre points(secondes/point):", tempoint2
PRINT ""
PRINT ""
PRINT "<Appuyez sur une touche pour continuer>"
DO
LOOP WHILE INKEY$ = ""
CLS
PRINT "      -----"
PRINT "      | Reponse des cellules |"
PRINT "      | (volts) |"
PRINT "      |-----|"
k1 = 0
FOR m = 0 TO 1999
    k1 = k1 + 1
    PRINT "| ";
    PRINT USING "##.#####"; temps(m);
    PRINT " | ";
    FOR m1 = 0 TO 1
        volt(m, m1) = 10! * v(m, m1) / 4096!
        PRINT USING "#####.#####"; volt(m, m1);
        PRINT " | ";
    NEXT m1
    PRINT " "
    IF k1 / 10! = INT(k1 / 10!) THEN
        PRINT "-----"
    IF k1 = 2000 GOTO 10
15 PRINT ""
PRINT "[C]ontinuer la visualisation"
PRINT "[Q]uitter"
INPUT " option:"; CQ$
IF CQ$ = "C" OR CQ$ = "c" GOTO 20

```

```

    IF CQ$ = "Q" OR CQ$ = "q" GOTO 10
    CLS
    GOTO 15
20  CLS
    PRINT ""
    PRINT "-----"
    PRINT " |           Reponse des cellules           |"
    PRINT " |           (volts)                          |"
    PRINT " |-----|"
    PRINT " | temps | signal1 | signal2 |"
    PRINT " |-----|"
    END IF
NEXT m
PRINT "-----"
PRINT ""
PRINT "<Appuyez sur une touche pour continuer>"
DO
LOOP WHILE INKEY$ = ""
GOTO 10

'Ecriture des resultats dans un fichier
200
f=0
CLS
LOCATE 16, 8: INPUT "- Nom du fichier : ", n$
LOCATE 18, 8: INPUT "- Debit rotametre R2: ", Rh
LOCATE 20, 8: INPUT "- Debit rotametre R6: ", Rc

'Ouverture du fichier

OPEN n$ FOR OUTPUT AS #1

PRINT #1, "Debit rotametre R2: "; Rh; " Debit rotametre R6: "; Rc
PRINT #1, "temps d'observation= "; TEMPStotal;
PRINT #1, "dt1= "; tempoint1;
PRINT #1, "dt2= "; tempoint2

'Calcul de la valeur de la ligne de base
FOR m1 = 0 TO 1
    som(m1) = 0
    FOR j = 1900 TO 1999
        som(m1) = som(m1) + v(j, m1)
    NEXT j
    moy(m1) = som(m1) / 100
PRINT #1, "moyenne/ligne de base= "; moy(m1)

'Calcul des moments d'ordre 0, 1 et 2 sur les valeurs brutes
    surf(m1) = 0
    mul(m1) = 0

```

```

mu2(m1) = 0

FOR k = 1 TO 1999
  k1 = k - 1
  surf(m1) = surf(m1) + (v(k, m1) - moy(m1)) * (temps(k) - temps(k1))
  mu1(m1) = mu1(m1) + (v(k, m1) - moy(m1)) * (temps(k) - temps(k1)) * temps(k)
  mu2(m1) = mu2(m1) + (v(k, m1) - moy(m1)) * (temps(k) - temps(k1)) * temps(k) *
temps(k)
NEXT k
PRINT #1, "surface(ou æm1 "; m1; ")= "; surf(m1)
PRINT #1, "æ1(val. brutes "; m1; ")= "; mu1(m1)
PRINT #1, "æ2(val. brutes "; m1; ")= "; mu2(m1)
NEXT m1
PRINT #1, "1 "; "512"; tempoint1; tempoint2
PRINT #1, " "

```

'Calcul des moments d'ordre 0, 1 et 2 sur toutes les valeurs norm,es

```

surfn(m1) = 0
mu1n(m1) = 0
mu2n(m1) = 0

FOR k = 1 TO 1999
  k1 = k - 1
  surfn(m1) = surfn(m1) + (v(k, m1) - moy(m1)) / surf(m1) * (temps(k) - temps(k1))
  mu1n(m1) = mu1n(m1) + (v(k, m1) - moy(m1)) / surf(m1) * (temps(k) - temps(k1)) *
temps(k)
  mu2n(m1) = mu2n(m1) + (v(k, m1) - moy(m1)) / surf(m1) * (temps(k) - temps(k1)) *
temps(k) * temps(k)
NEXT k
PRINT #1, "æ0(val. normees "; m1; ")= "; surfn(m1)
PRINT #1, "æ1(val. normees "; m1; ")= "; mu1n(m1)
PRINT #1, "æ2(val. normees "; m1; ")= "; mu2n(m1)
PRINT #1, ""

```

'Calcul des moments d'ordre 0, 1 et 2 sur les 1700 premieres valeurs normees

```

surfnb(m1) = 0
mu1nb(m1) = 0
mu2nb(m1) = 0

FOR k = 1 TO 1700
  k1 = k - 1
  surfnb(m1) = surfnb(m1) + (v(k, m1) - moy(m1)) / surf(m1) * (temps(k) - temps(k1))
  mu1nb(m1) = mu1nb(m1) + (v(k, m1) - moy(m1)) / surf(m1) * (temps(k) - temps(k1)) *
temps(k)
  mu2nb(m1) = mu2nb(m1) + (v(k, m1) - moy(m1)) / surf(m1) * (temps(k) - temps(k1)) *
temps(k) * temps(k)
NEXT k
PRINT #1, "æ0(1700 val. normees "; m1; ")= "; surfnb(m1)
PRINT #1, "æ1(1700 val. normees "; m1; ")= "; mu1nb(m1)
PRINT #1, "æ2(1700 val. normees "; m1; ")= "; mu2nb(m1)
PRINT #1, ""

```

```
NEXT m1

FOR m = 0 TO 1999
    PRINT #1, USING "##.#####"; temps(m);
    PRINT #1, " ";
    FOR m1 = 0 TO 1
        'Calcul de la valeur normee
        '      vn(m, m1) = (v(m, m1) - moy(m1)) / surf(m1)
        'Ecriture des valeurs brutes et normees dans le fichier
        PRINT #1, USING "####.#"; v(m, m1);
        PRINT #1, " ";
        PRINT #1, USING "##.#####"; vn(m, m1);
        PRINT #1, " ";
    NEXT m1
    PRINT #1, " "

NEXT m

CLOSE #1
CLS
PRINT ""
PRINT "<Appuyez sur une touche pour continuer>"
DO
LOOP WHILE INKEY$ = ""
GOTO 10

300
END
```

ANNEXE I.5**Linéarité du signal dans la mesure de DTS par méthode optique**

Cette vérification s'effectue sur le montage de la figure I.1 mais en injectant le traceur de façon continue dans le réacteur. Nous vérifierons que le signal mesuré en sortie est proportionnel à la concentration du traceur dans la section de mesure.

Le réacteur est alimenté en eau à débit fixé. Le traceur (nigrosine) est injecté en continu à l'aide d'une pompe Masterflex. Au bout d'un certain temps la concentration en nigrosine est uniforme dans le réacteur. Le débit d'alimentation en traceur ainsi que la concentration étant connus, il est alors aisé de calculer la concentration du traceur en sortie du réacteur.

En effet si Q_{traceur} est le débit de traceur ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)

$C_{\text{traceur,e}}$ est la concentration du traceur dans le flux injecté par la pompe Masterflex (kg m^{-3})

Q_{eau} est le débit d'eau ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)

la concentration de traceur en sortie $C_{\text{traceur,s}}$ est donnée par :

$$C_{\text{traceur,s}} = C_{\text{traceur,e}} \frac{Q_{\text{traceur}}}{Q_{\text{traceur}} + Q_{\text{eau}}} \quad [\text{A.I.5.1}]$$

Il est ensuite facile de faire varier cette concentration de sortie en changeant le débit d'injection de traceur et en gardant la concentration du débit d'entrée de la nigrosine constante.

Le signal obtenu est lu sur un enregistreur de type Sefram. La hauteur du pic, proportionnelle à la tension de sortie du montage électronique, est ensuite reliée à la concentration en traceur dans le milieu (figure A.I.5.1)

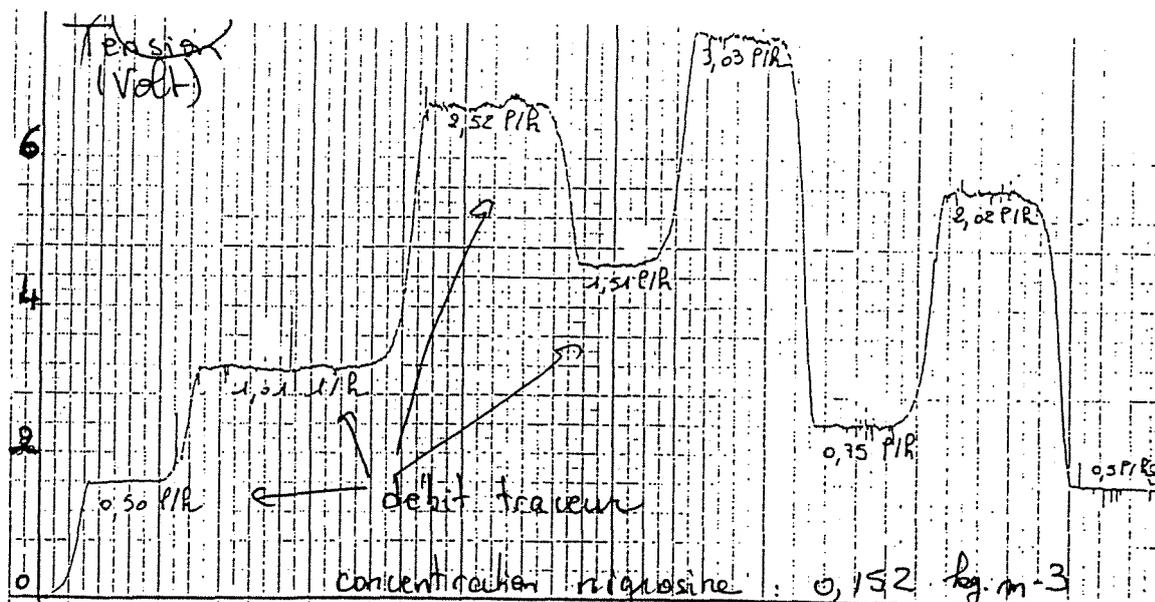


figure A.I.5.1 Exemple d'enregistrement SEFRAM pour l'étalonnage

Plusieurs séries d'expériences de cet étalonnage ont été effectuées en faisant varier les concentrations du débit de nigrosine injectée, les réglages du montage électronique (décalage du signal par le potentiomètre), les positions des cellules. Les deux types de cellules photoélectriques ont été testées : celle à champ étroit (cellule 1) et celle à champ plus large (cellule 2).

La figure A.I.5.2 nous montre que tous les points peuvent être rassemblés sur deux droites, une pour chaque type de cellule. Il été choisi par la suite de ne travailler qu'avec la cellule donnant la plus grande amplitude de réponse c'est-à-dire celle disposant du plus grand angle de réception.

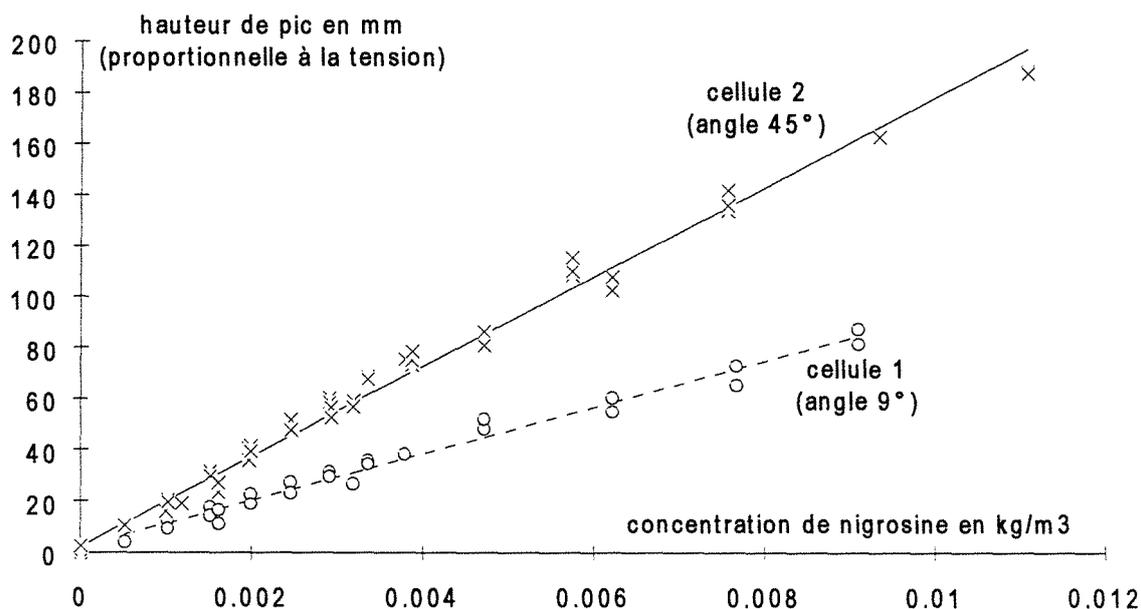


figure A.I.5.2 Validation de la méthode optique

ANNEXE I.6**Symétrie des mesures et des injections****dans la mesure de DTS par méthode optique**

Pour vérifier la validité des mesures effectuées par la méthode optique nous avons changé la position de cellules en sortie de réacteur (figure A.I.6.1). Chaque débit périphérique vaut $4,03 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ et le débit central est nul. Nous avons aussi vérifié que les deux entrées périphériques sont symétriques (figure A.I.6.2) et qu'il suffit donc d'effectuer une seule mesure.

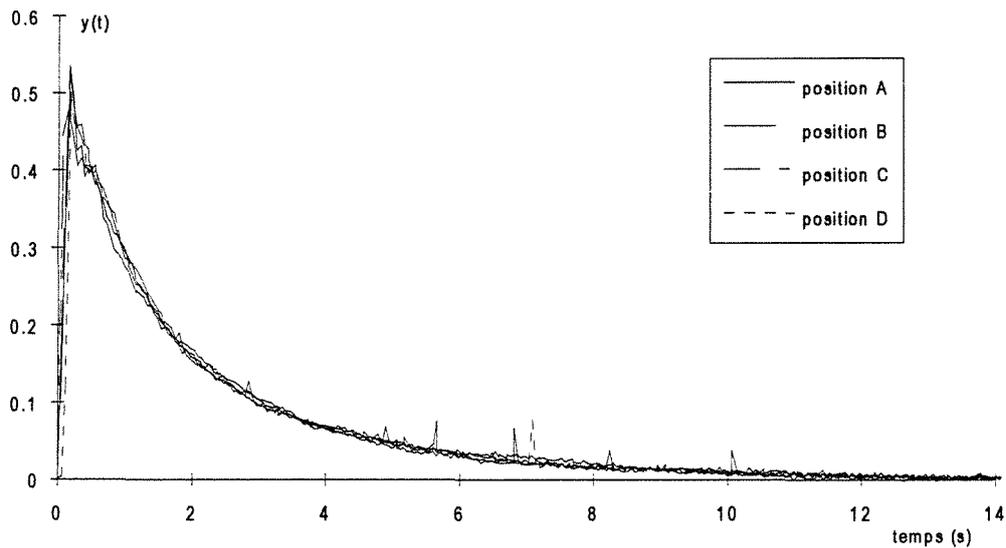


Figure A.I.6.1 Réponse de la cellule selon sa position

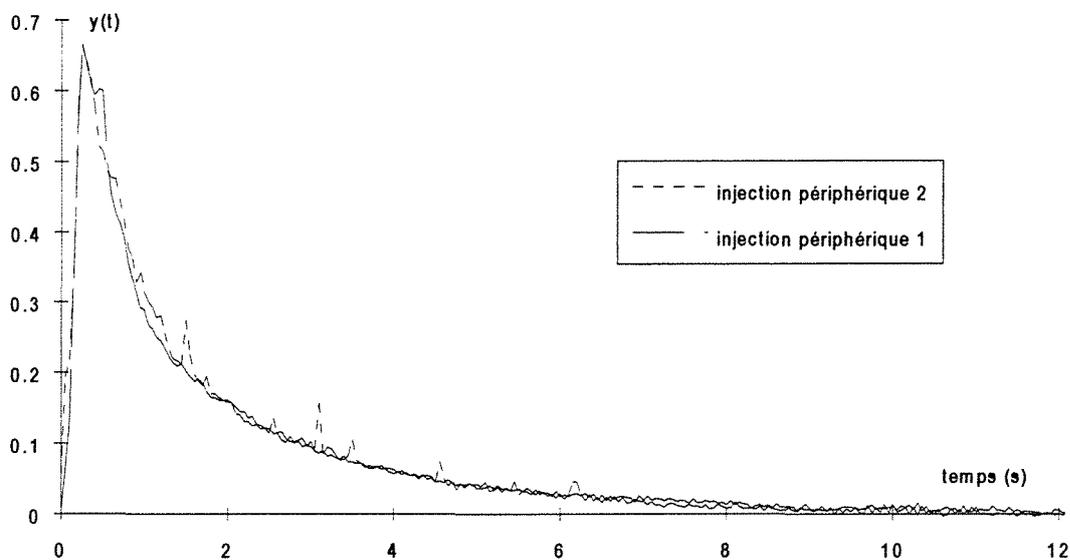


Figure A.I.6.2 Symétrie des points d'injection pour la détection optique.

ANNEXE I.7**influence des conditions d'éclairage****dans la mesure de DTS par méthode optique**

Nous avons pu constater que la méthode optique utilisée est sensible aux sources lumineuses extérieures et notamment à l'éclairage artificiel par néons (figure A.I.7). Toutefois l'origine de la fréquence du bruit sur le signal avec éclairage artificiel n'a pu être expliquée.

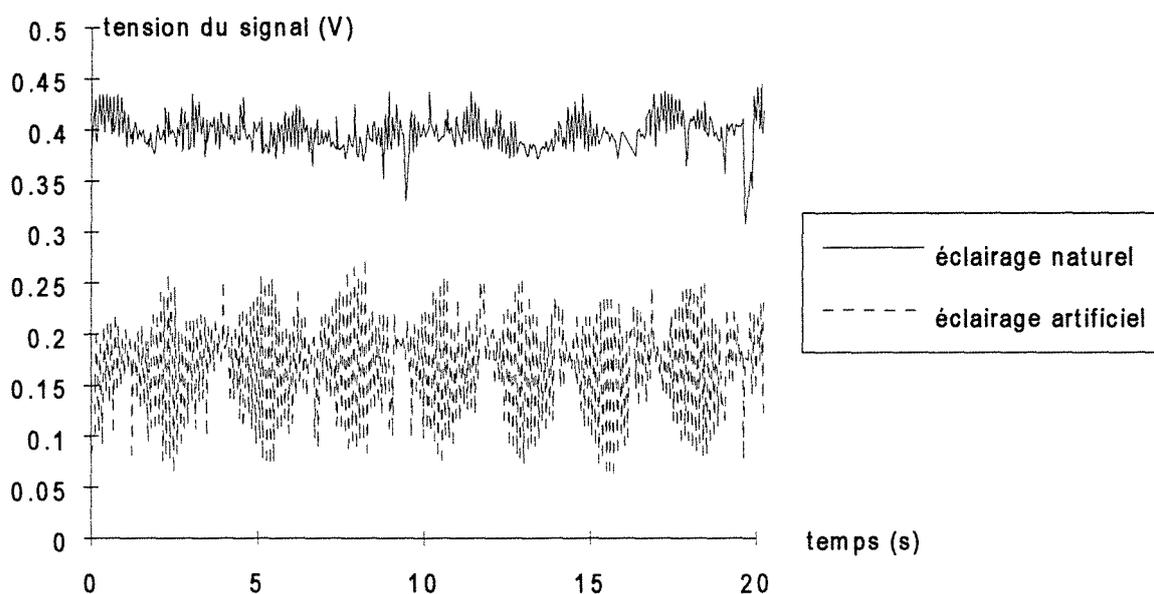


Figure A.I.7 Comparaison du bruit de fond avec et sans éclairage artificiel

ANNEXE I.8**Résultats expérimentaux pour les mesures de DTS en phase liquide****(réacteur mixor1 à jets vers le haut)**

Le tableau ci-dessous regroupe l'ensemble des résultats obtenus après exploitation des courbes de DTS. Cette exploitation consiste à normer chaque courbe expérimentale puis à calculer les moments d'ordre 1 et 2. Nous avons aussi relevé les temps de décalage piston du début de chaque courbe. Le nombre J de réacteurs parfaitement agités en cascade est calculé ainsi que le temps de passage global de l'ensemble des fluides dans le réacteur.

référence [date(n°)]	type injection	$Q_{nérinh}$ (l h ⁻¹)	Q_{centr} (l h ⁻¹)	$Q_{nérinh}$ (m ³ s ⁻¹)	Q_{centr} (m ³ s ⁻¹)	μ_{1v}	μ_{2v}	t_{piston} (s)	J	τ (s)
0411(5)	centrale	2,4	4,1	$6,667 \cdot 10^{-7}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	10,95	195	0,12	1,60	8,63
0411(6)	centrale	2,4	4,1	$6,667 \cdot 10^{-7}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	10,8	197	0,1	1,45	8,63
0411(7)	centrale	2,4	4,1	$6,667 \cdot 10^{-7}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	10,3	170	0,09	1,66	8,63
1509(5)	centrale	9	4,1	$2,500 \cdot 10^{-6}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	3,55	21,5	0,33	1,42	3,48
1509(6)	centrale	9	4,1	$2,500 \cdot 10^{-6}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	3,5	22	0,26	1,26	3,48
1509(7)	centrale	9	4,1	$2,500 \cdot 10^{-6}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	3,55	22,1	0,24	1,33	3,48
1509(8)	centrale	9	4,1	$2,500 \cdot 10^{-6}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	3,6	23		1,29	3,48
1509(13)	centrale	14,5	1,15	$4,028 \cdot 10^{-6}$	$3,194 \cdot 10^{-7}$	4,7	30	0,7	2,79	2,55
1509(14)	centrale	14,5	1,15	$4,028 \cdot 10^{-6}$	$3,194 \cdot 10^{-7}$	5,2	40	0,69	2,09	2,55
1509(15)	centrale	14,5	1,15	$4,028 \cdot 10^{-6}$	$3,194 \cdot 10^{-7}$	5,35	43	0,62	1,99	2,55
1509(16)	centrale	14,5	1,15	$4,028 \cdot 10^{-6}$	$3,194 \cdot 10^{-7}$	5,3	42	0,66	2,02	2,55
1009(22)	centrale	14,5	4,1	$4,028 \cdot 10^{-6}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	2,6	12,2	0,3	1,24	2,32
1009(23)	centrale	14,5	4,1	$4,028 \cdot 10^{-6}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	2,6	12,2	0,3	1,24	2,32
1009(24)	centrale	14,5	4,1	$4,028 \cdot 10^{-6}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	2,6	12,1	0,3	1,27	2,32
1509(1)	centrale	14,5	4,1	$4,028 \cdot 10^{-6}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	3,1	16	0,42	1,50	2,32
1509(2)	centrale	14,5	4,1	$4,028 \cdot 10^{-6}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	2,75	14	0,34	1,17	2,32

référence [date(n°)]	type injection	$Q_{nérinh}$ (l h ⁻¹)	Q_{centr} (l h ⁻¹)	$Q_{nérinh}$ (m ³ s ⁻¹)	Q_{centr} (m ³ s ⁻¹)	μ_{1v}	μ_{2v}	t_{niston} (s)	J	τ (s)
1509(3)	centrale	14,5	4,1	4,028 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	3,1	16	0,43	1,50	2,32
1509(4)	centrale	14,5	4,1	4,028 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,8	15	0,29	1,09	2,32
1509(17)	centrale	14,5	6,8	4,028 10 ⁻⁶	1,889 10 ⁻⁶	2,25	8,7	0,11	1,39	2,15
1509(18)	centrale	14,5	6,8	4,028 10 ⁻⁶	1,889 10 ⁻⁶	3,1	25	0,1	0,62	2,15
1509(19)	centrale	14,5	6,8	4,028 10 ⁻⁶	1,889 10 ⁻⁶	2,4	10,5	0,04	1,22	2,15
1509(20)	centrale	14,5	6,8	4,028 10 ⁻⁶	1,889 10 ⁻⁶	2,35	10	0,11	1,23	2,15
1509(10)	centrale	19,5	4,1	5,417 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,03	6	0,27	2,19	1,78
1509(11)	centrale	19,5	4,1	5,417 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,08	7,5	0,24	1,36	1,78
1509(12)	centrale	19,5	4,1	5,417 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,25	9	0,225	1,29	1,78
1509(9)	centrale	19,5	4,1	5,417 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2	5,65	0,27	2,42	1,78
2409(5)	centrale	29,2	4,1	8,111 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,1	14	0,14	0,46	1,23
2409(6)	centrale	29,2	4,1	8,111 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	1,95	6,1	0,24	1,66	1,23
2409(7)	centrale	29,2	4,1	8,111 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	1,85	5,7	0,17	1,50	1,23
2409(8)	centrale	29,2	4,1	8,111 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	1,82	6	0,215	1,23	1,23
0411(1)	périphér,	2,4	4,1	6,667 10 ⁻⁷	1,139 10 ⁻⁶	11,1	207	0,1	1,47	8,63
0411(2)	périphér,	2,4	4,1	6,667 10 ⁻⁷	1,139 10 ⁻⁶	10,3	172	0,15	1,61	8,63
0411(3)	périphér,	2,4	4,1	6,667 10 ⁻⁷	1,139 10 ⁻⁶	10,1	170	0,09	1,50	8,63
0411(4)	périphér,	2,4	4,1	6,667 10 ⁻⁷	1,139 10 ⁻⁶	9,5	144	0,12	1,68	8,63
3009(5)	périphér,	6,7	0	1,861 10 ⁻⁶	0	5,5	42	1,11	2,57	5,73
3009(6)	périphér,	6,7	0	1,861 10 ⁻⁶	0	5,6	46	0,44	2,14	5,73
1009(10)	périphér,	9	4,1	2,500 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	3,9	25	0,42	1,55	3,48
1009(11)	périphér,	9	4,1	2,500 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	4	26,5	0,42	1,52	3,48
1009(12)	périphér,	9	4,1	2,500 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	4,05	27	0,38	1,55	3,48
3009(1)	périphér,	14,5	0	4,028 10 ⁻⁶	0	2,75	11,5	0,5	1,92	2,65
3009(3)	périphér,	14,5	0	4,028 10 ⁻⁶	0	2,8	13	0,46	1,52	2,65
1009(16)	périphér,	14,5	1,15	4,028 10 ⁻⁶	3,194 10 ⁻⁷	2,55	10	0,52	1,86	2,55

référence [date(n°)]	type injection	$Q_{néarinh}$ (l h ⁻¹)	Q_{centr} (l h ⁻¹)	$Q_{néarinh}$ (m ³ s ⁻¹)	Q_{centr} (m ³ s ⁻¹)	μ_{1v}	μ_{2v}	t_{niston} (s)	J	τ (s)
1009(17)	périphér,	14,5	1,15	4,028 10 ⁻⁶	3,194 10 ⁻⁷	2,3	7,5	0,38	2,39	2,55
1009(19)	périphér,	14,5	6,8	4,028 10 ⁻⁶	1,889 10 ⁻⁶	2,65	14	0,11	1,01	2,15
1009(20)	périphér,	14,5	6,8	4,028 10 ⁻⁶	1,889 10 ⁻⁶	2,5	11	0,12	1,32	2,15
1009(21)	périphér,	14,5	6,8	4,028 10 ⁻⁶	1,889 10 ⁻⁶	2,7	14	0,15	1,09	2,15
0909(3)	périphér,	15,2	4,1	4,222 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,8	13,5	0,26	1,39	2,23
0909(4)	périphér,	15,2	4,1	4,222 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,8	13,5	0,3	1,39	2,23
0909(5)	périphér,	15,2	4,1	4,222 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,8	14	0,29	1,27	2,23
0909(6)	périphér,	15,2	4,1	4,222 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,6	12,5	0,29	1,18	2,23
0909(7)	périphér,	15,2	4,1	4,222 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	3	13	0,28	2,25	2,23
1009(13)	périphér,	19,5	4,1	5,417 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2	8,5	0,29	0,89	1,78
1009(14)	périphér,	19,5	4,1	5,417 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	1,8	6	0,26	1,17	1,78
1009(15)	périphér,	19,5	4,1	5,417 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	1,8	5	0,3	1,84	1,78
3009(7)	périphér,	21,6	0	6,000 10 ⁻⁶	0	1,9	5	0,31	2,60	1,78
3009(8)	périphér,	21,6	0	6,000 10 ⁻⁶	0	1,87	4,9	0,37	2,49	1,78
3009(9)	périphér,	21,6	0	6,000 10 ⁻⁶	0	1,8	5,5	0,35	1,43	1,78
0909(10)	périphér,	27,6	4,1	7,667 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	1,45	4		1,11	1,30
0909(11)	périphér,	27,6	4,1	7,667 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	1,5	4,2	0,2	1,15	1,30
0909(12)	périphér,	27,6	4,1	7,667 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	1,5	3,6	0,2	1,67	1,30
0909(8)	périphér,	27,8	4,1	7,722 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	1,4	3,5	0,145	1,27	1,29
0909(9)	périphér,	27,8	4,1	7,722 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	1,8	8	0,18	0,68	1,29
3009(10)	périphér,	29,2	0	8,111 10 ⁻⁶	0,000 10+0	1,32	2,5	0,22	2,30	1,32
3009(11)	périphér,	29,2	0	8,111 10 ⁻⁶	0	1,32	2,8	0,15	1,65	1,32
3009(12)	périphér,	29,2	0	8,111 10 ⁻⁶	0	1,35	2,7	0,17	2,08	1,32
2409(1)	périphér,	29,2	4,1	8,111 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,5	20	0,24	0,45	1,23
2409(2)	périphér,	29,2	4,1	8,111 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	1,37	2,9	0,245	1,83	1,23
2409(3)	périphér,	29,2	4,1	8,111 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	1,6	6	0,265	0,74	1,23
2409(4)	périphér,	29,2	4,1	8,111 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	1,3	2,5	0,24	2,09	1,23

Quelques expériences ont aussi été effectuées en supprimant l'espace annulaire autour de la buse centrale. Ceci est aisément réalisable en laissant de l'air dans ce volume. On peut remarquer au cours de l'expérience que la surface d'eau libre à la jonction avec l'espace annulaire est presque immobile. Il n'y a donc pas de perturbation dues à un éventuel mouvement de la surface. Le calcul du temps de passage global tient compte de cette perte de volume du réacteur

référence [date(n°)]	type injection	$Q_{n\acute{e}rinh}$ (l h ⁻¹)	Q_{centr} (l h ⁻¹)	$Q_{n\acute{e}rinh}$ (m ³ s ⁻¹)	Q_{centr} (m ³ s ⁻¹)	μ_{1v}	μ_{2v}	t_{histon} (s)	J	τ (s)
2910(7)	centrale	14,5	4,1	4,028 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,52	10	0,17	1,74	1,98
2910(8)	centrale	14,5	4,1	4,028 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,3	9,5	0,17	1,26	1,98
2910(9)	centrale	14,5	4,1	4,028 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,3	10	0,17	1,12	1,98
0311(14)	centrale	2,4	4,1	6,667 10 ⁻⁷	1,139 10 ⁻⁶	9,8	167	0,09	1,35	7,38
0311(16)	centrale	2,4	4,1	6,667 10 ⁻⁷	1,139 10 ⁻⁶	9,35	155	0,1	1,29	7,38
0311(17)	centrale	2,4	4,1	6,667 10 ⁻⁷	1,139 10 ⁻⁶	9,5	147	0,11	1,59	7,38
2910(2)	périphér.	14,5	4,1	4,028 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,2	10,5	0,19	0,86	1,98
2910(3)	périphér.	14,5	4,1	4,028 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,25	9,7	0,19	1,09	1,98
2910(4)	périphér.	14,5	4,1	4,028 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,5	10,5	0,13	1,47	1,98
2910(5)	périphér.	14,5	4,1	4,028 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,3	11,2	0,1	0,90	1,98
0311(10)	périphér.	2,4	4,1	6,667 10 ⁻⁷	1,139 10 ⁻⁶	9,7	156	0,12	1,52	7,38
0311(11)	périphér.	2,4	4,1	6,667 10 ⁻⁷	1,139 10 ⁻⁶	9,2	135	0,1	1,68	7,38
0311(12)	périphér.	2,4	4,1	6,667 10 ⁻⁷	1,139 10 ⁻⁶	8,8	132	0,12	1,42	7,38

ANNEXE I.9**Etude des temps piston pour les mesures de DTS en phase liquide****dans le réacteur mixer1 à jets vers le haut**

Les temps piston existant sur les courbes de DTS sont ici corrélés en fonction du volume du réacteur qu'ils représentent.

La figure A.I.9.1 présente les résultats des valeurs calculées pour les volumes piston dus à une injection centrale. Les valeurs ont été relevées sur chaque courbe expérimentale, avant l'opération de moyennation arithmétique sur trois courbes pour chaque condition de débit.

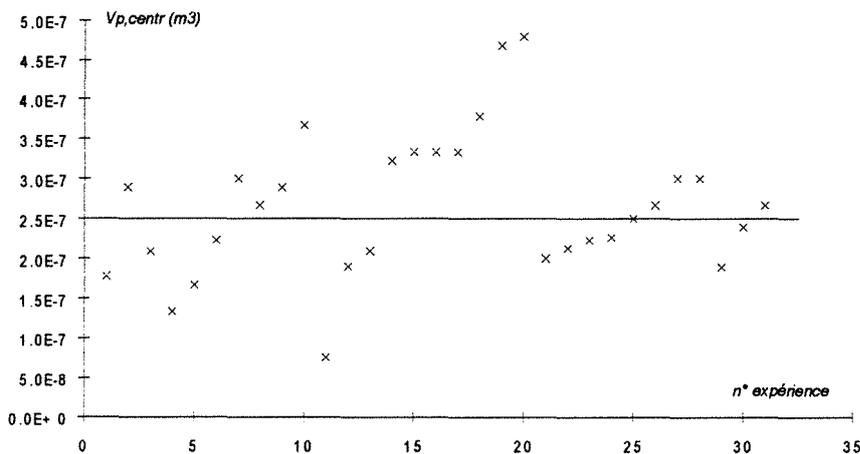


Figure A.I.9.1 Volumes du piston central pour les différentes conditions expérimentales

Nous pouvons constater que le volume piston central $V_{p,centr}$ est indépendant des débits périphérique $Q_{périph}$ et central Q_{centr} . De plus, le volume maximum obtenu est inférieur à 2,5% du volume total du réacteur ($V_{réacteur}=2,13 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$) quels que soient les types de variations de débit effectuées, ce volume sera donc considéré comme constant et égal à la moyenne arithmétique de l'ensemble des volumes calculés soit $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$.

Pour le piston de la zone périphérique nous pouvons constater que son volume augmente lorsque le débit périphérique $Q_{périph}$ augmente et diminue lorsque le débit central Q_{centr} augmente. Les figures A.I.9.2 et A.I.9.3 représentent ces variations.

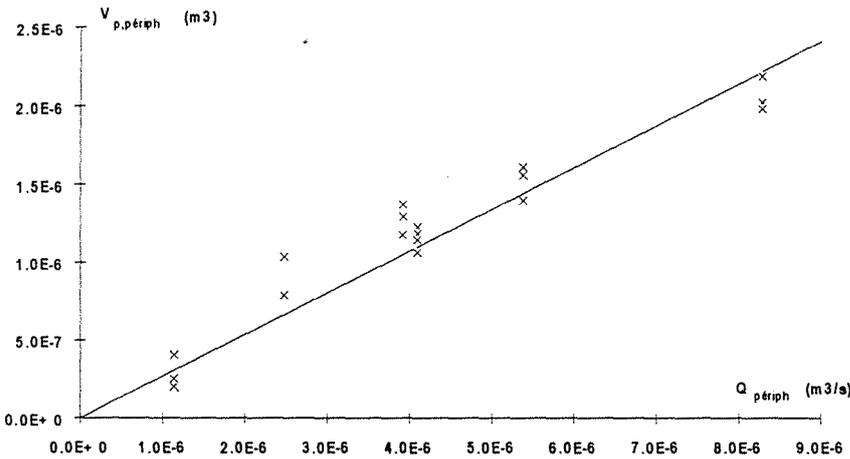


Figure A.I.9.2 Variation du volume de la zone piston périphérique en fonction du débit périphérique

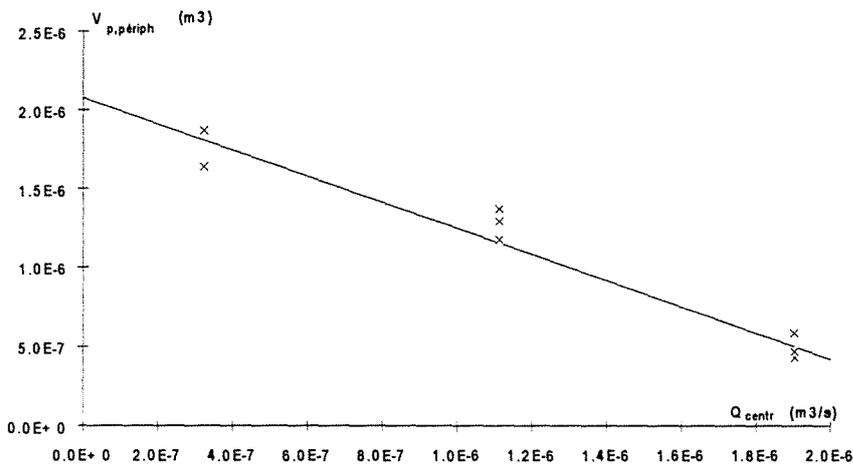


Figure A.I.9.3 Variation du volume de la zone piston périphérique en fonction du débit central

Le volume du piston périphérique $V_{p,périph}$ dépend donc des deux débits Q_{centr} et $Q_{périph}$ et nous allons rechercher une loi linéaire reliant ces trois paramètres.

De la figure A.I.9.2 on déduit $V_{p,périph} = 0,268 Q_{périph} \text{ m}^3$ [A.I.9.1]
à Q_{centr} constant ($= 1,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$)

De la figure A.I.9.3 on déduit $V_{p,périph} = 2,0781 \cdot 10^{-6} - 0,829 Q_{centr} \text{ m}^3$ [A.I.9.2]
à $Q_{périph}$ constant ($= 4,03 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$)

Nous aboutissons alors à partir des deux relations précédentes à la corrélation suivante :

$V_{p,périph} = 0,268 Q_{périph} - 0,829 Q_{centr} + 9,713 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$
[A.I.9.3]

La figure A.I.9.4 représente les volumes obtenus par la corrélation précédente en fonction des volumes expérimentaux obtenus à partir des temps piston lus sur les courbes de DTS et des débits. La corrélation donne une bonne adéquation entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales. Les points qui s'en éloignent le plus correspondent aux expériences effectuées à débit central nul et grand débit périphérique. Les volumes maxima obtenus représentent environ 12% du volume total du réacteur et ce pour chaque jet périphérique. Il convient donc de ne pas négliger cette zone lors de la modélisation.

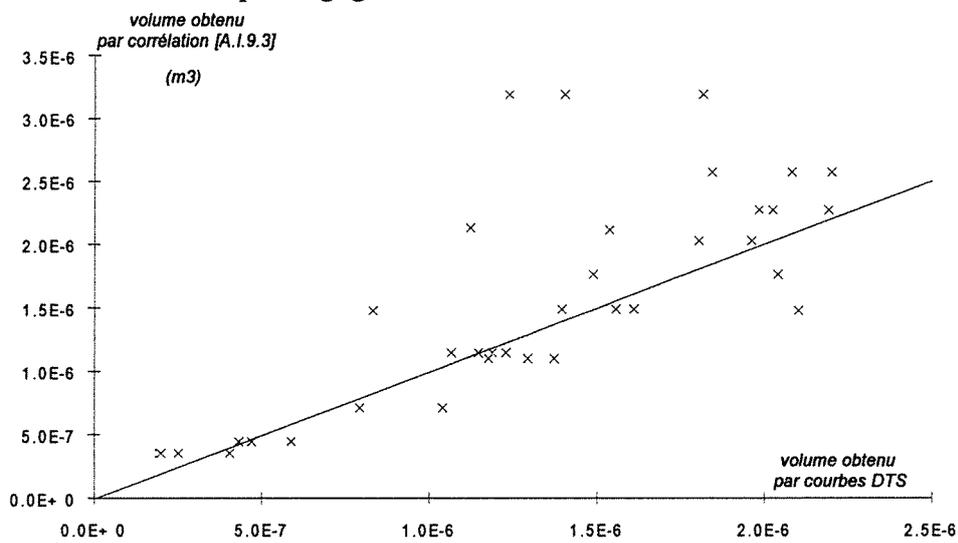


Figure A.I.9.4 Volumes du piston périphérique calculés par la corrélation en fonction des volumes obtenus par les courbes de DTS

ANNEXE I.10**Calcul du nombre de réacteurs agités en cascade****Mixor1 à jets vers le haut**

Les figures suivantes représentent le nombre J de réacteurs parfaitement agités en cascade calculés sur les courbes de DTS à partir des moments d'ordre 1 et 2. Ces calculs ont été effectués respectivement sur les courbes d'injection centrale et d'injection périphérique.

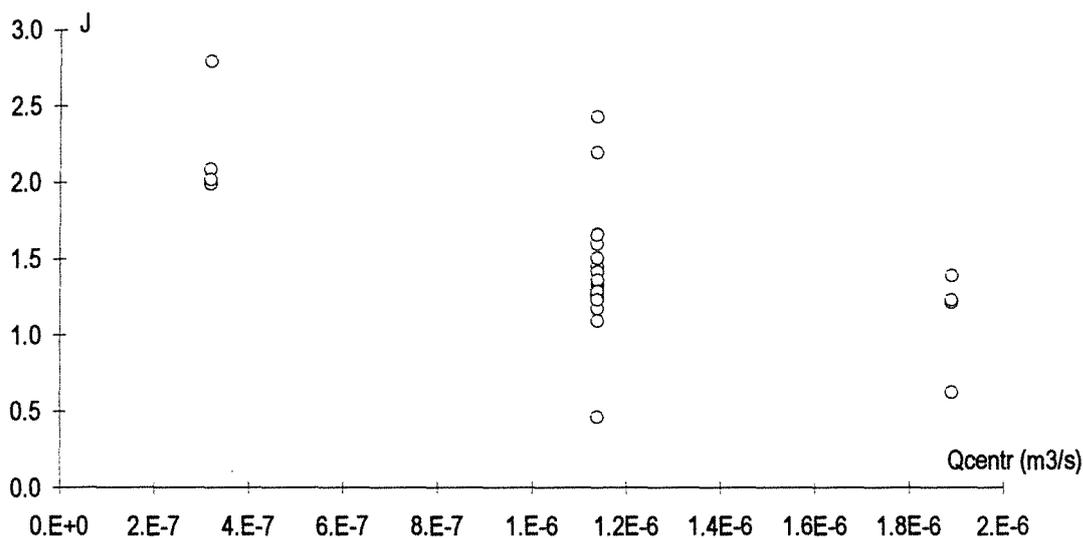


Figure A.I.10.1 Calcul du nombre J de réacteurs agités en cascade pour une injection centrale

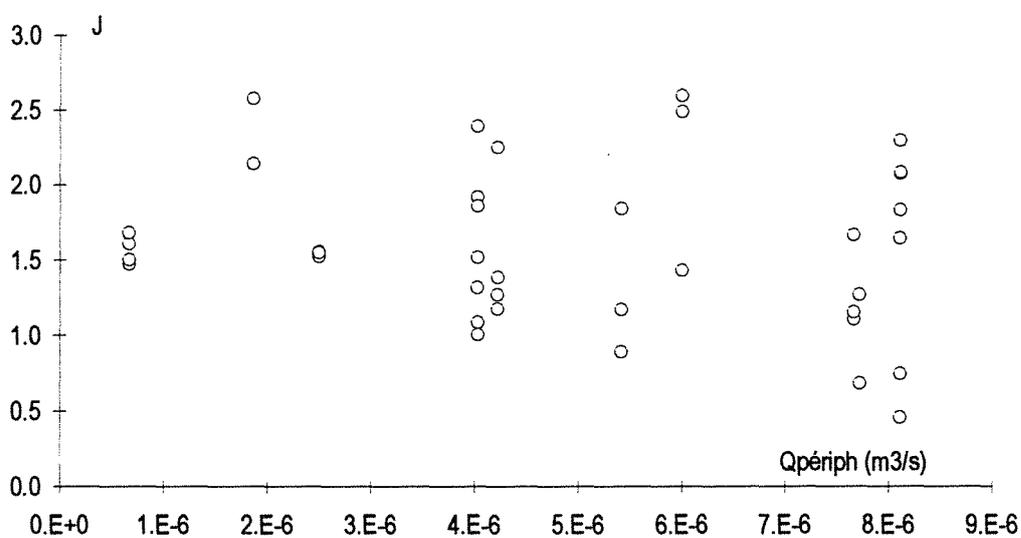


Figure A.I.10.2 Calcul du nombre J de réacteurs agités en cascade pour une injection périphérique

ANNEXE I.11**Modélisation des courbes de DTS en phase liquide****pour le réacteur Mixor1 à jets vers le haut**

Les figures A.I.11.1 à A.I.11.11 représentent les mesures de DTS en sortie de réacteur réalisées en phase liquide pour la configuration du Mixor1 à jets vers le haut. Sur chaque figure nous avons représenté les courbes expérimentales $y(t)$ dues respectivement à une injection périphérique ("inj. périph.") et à une injection centrale ("inj. centrale"). Nous y avons superposé les courbes issues de la modélisation par les réacteurs piston et un réacteur parfaitement agité (figure I.15). Ces courbes sont repérées dans la légende par "RPA périph." et "RPA centr."

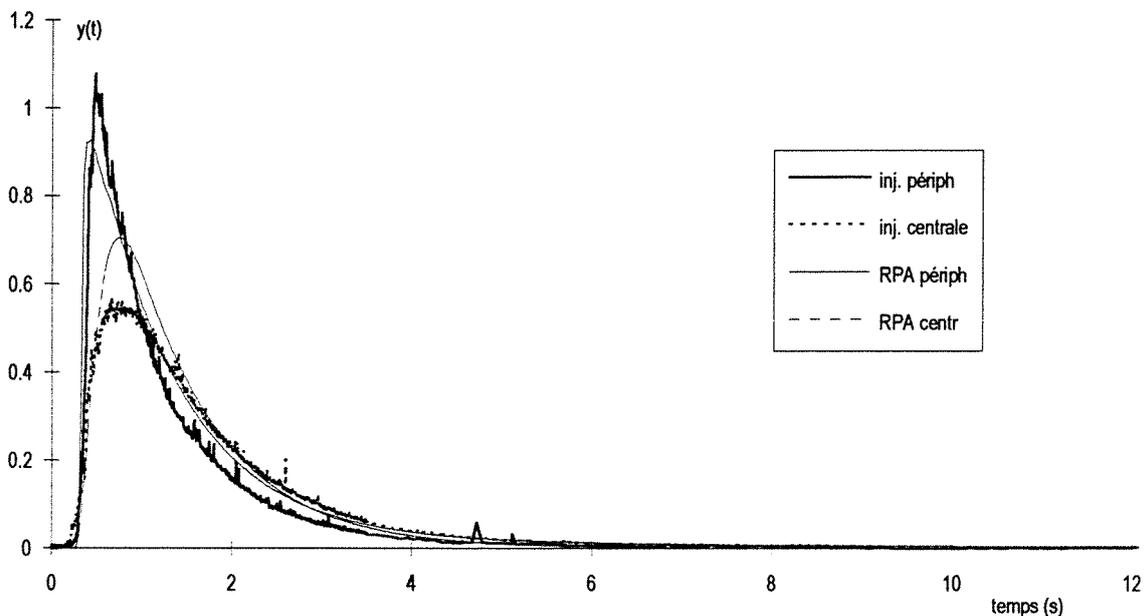


Figure A.I.11.1 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase liquide et à jets vers le haut.
 $Q_{\text{périph}} = 8,11 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 1,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

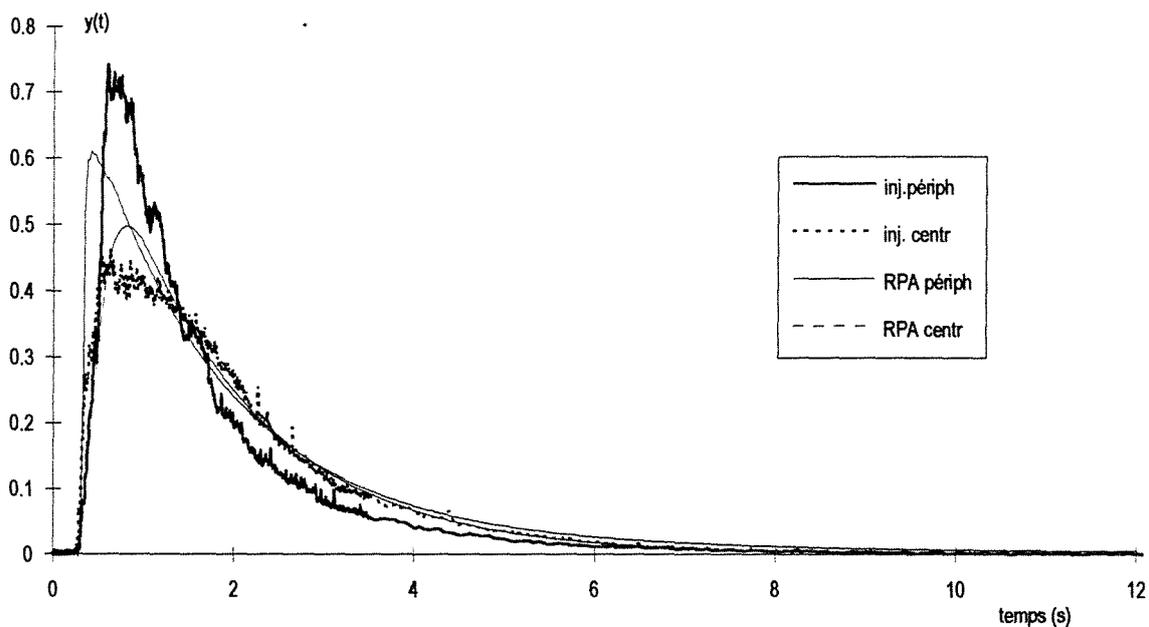


Figure A.I.11.2 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase liquide et à jets vers le haut.
 $Q_{\text{péroph}}=5,42 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=1,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$

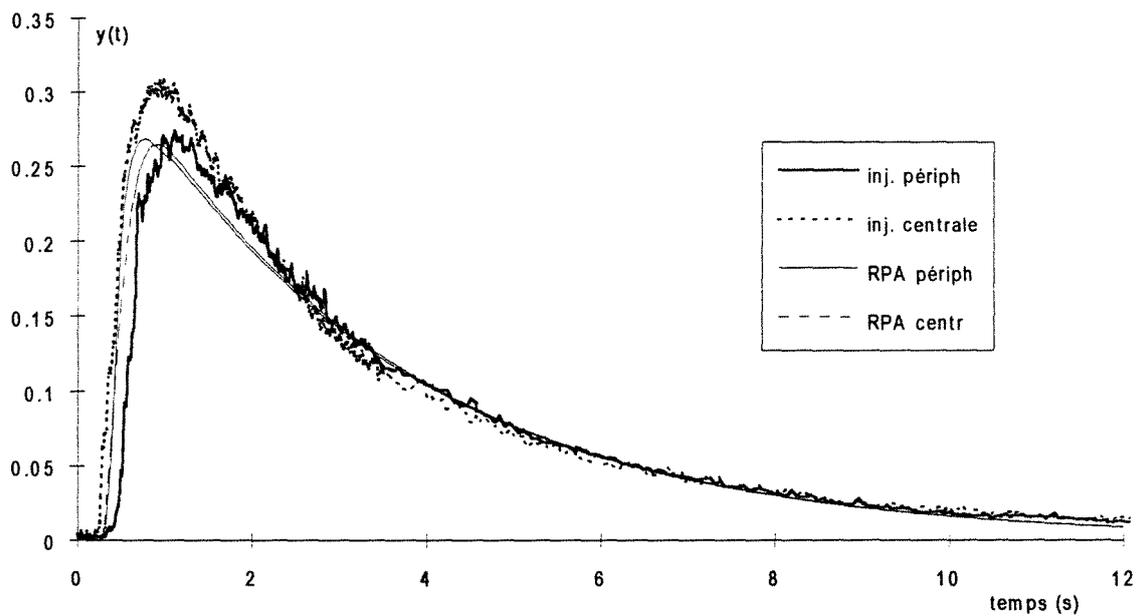


Figure A.I.11.3 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase liquide et à jets vers le haut.
 $Q_{\text{péroph}}=2,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=1,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$

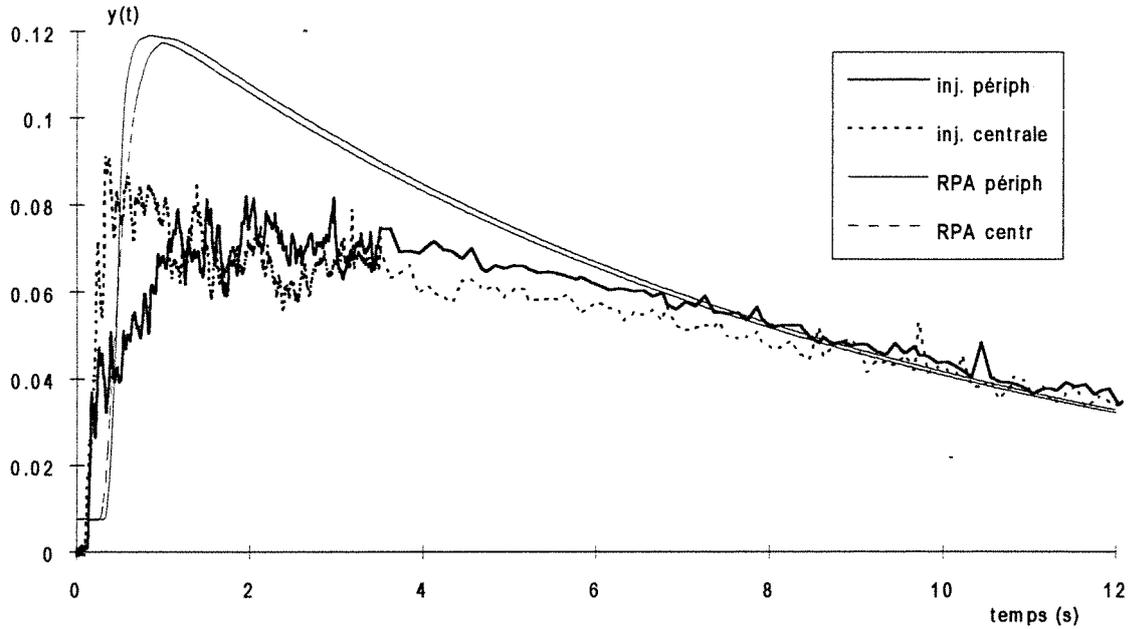


Figure A.I.11.4 Courbes de DTS pour le Mixer1 en phase liquide et à jets vers le haut.
 $Q_{\text{périph}} = 6,67 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 1,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

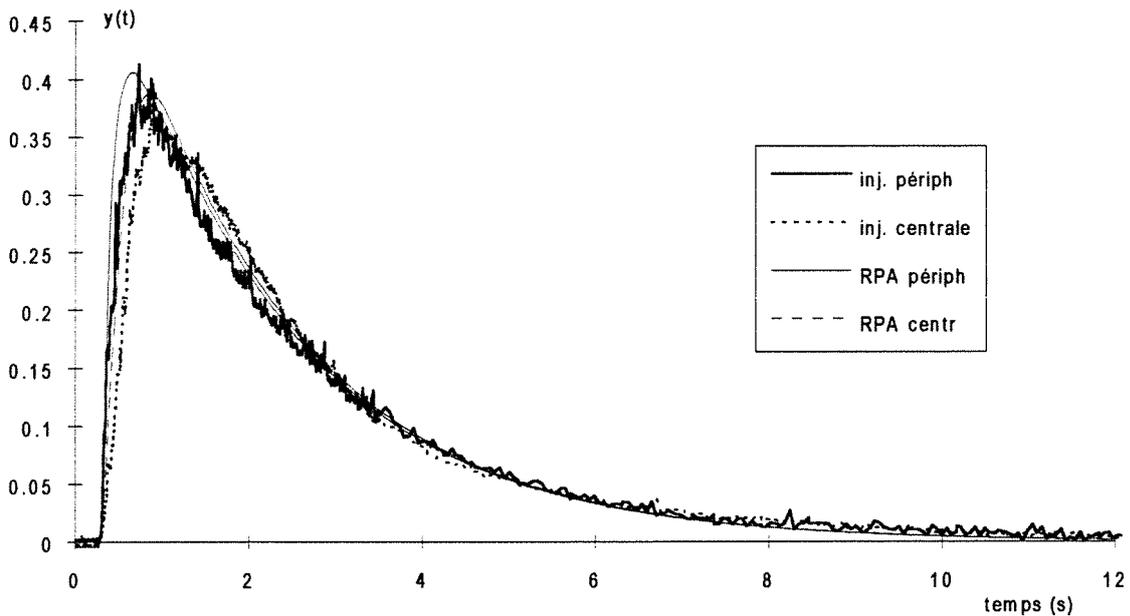


Figure A.I.11.5 Courbes de DTS pour le Mixer1 en phase liquide et à jets vers le haut.
 $Q_{\text{périph}} = 4,03 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 1,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

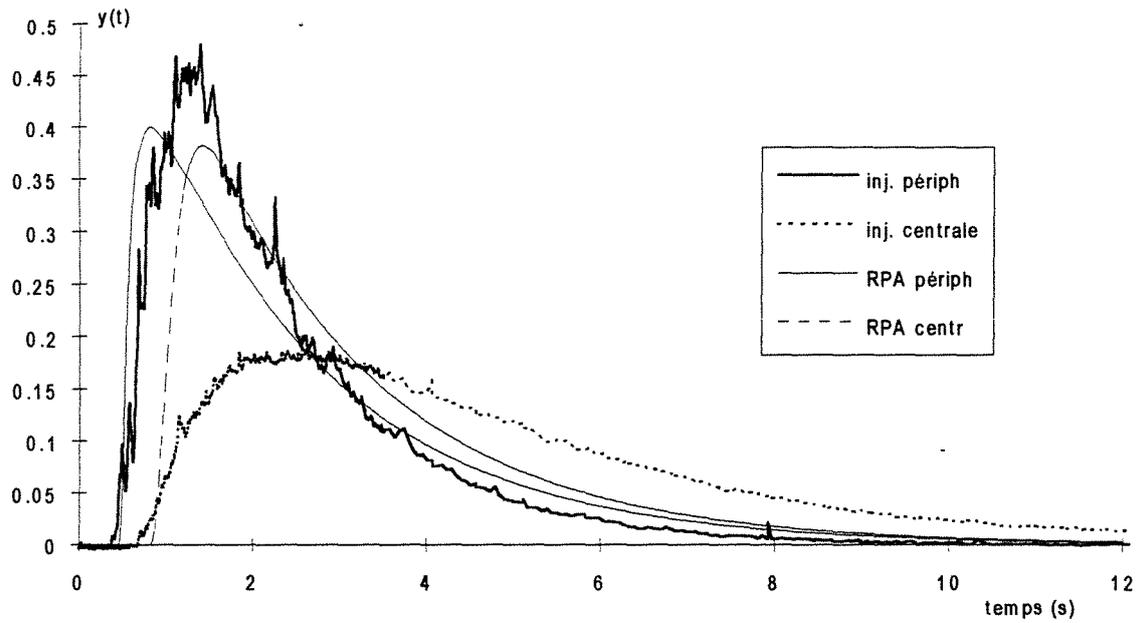


Figure A.I.11.6 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase liquide et à jets vers le haut.
 $Q_{p\acute{e}riph}=4,03 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{centr}=3,19 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$

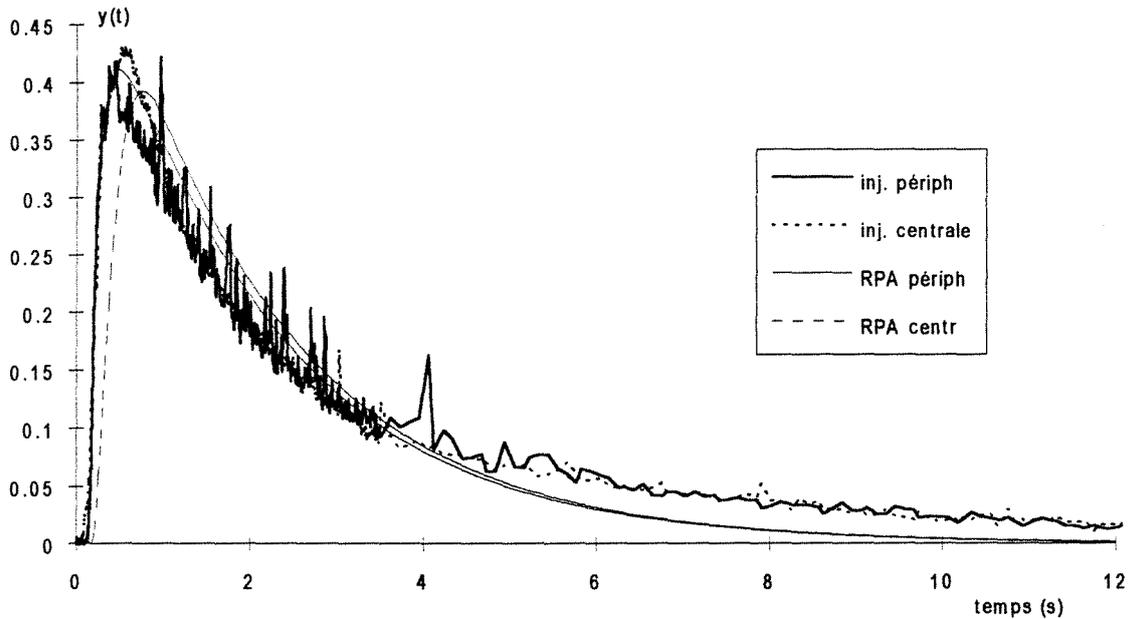


Figure A.I.11.7 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase liquide et à jets vers le haut.
 $Q_{p\acute{e}riph}=4,03 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{centr}=1,89 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$

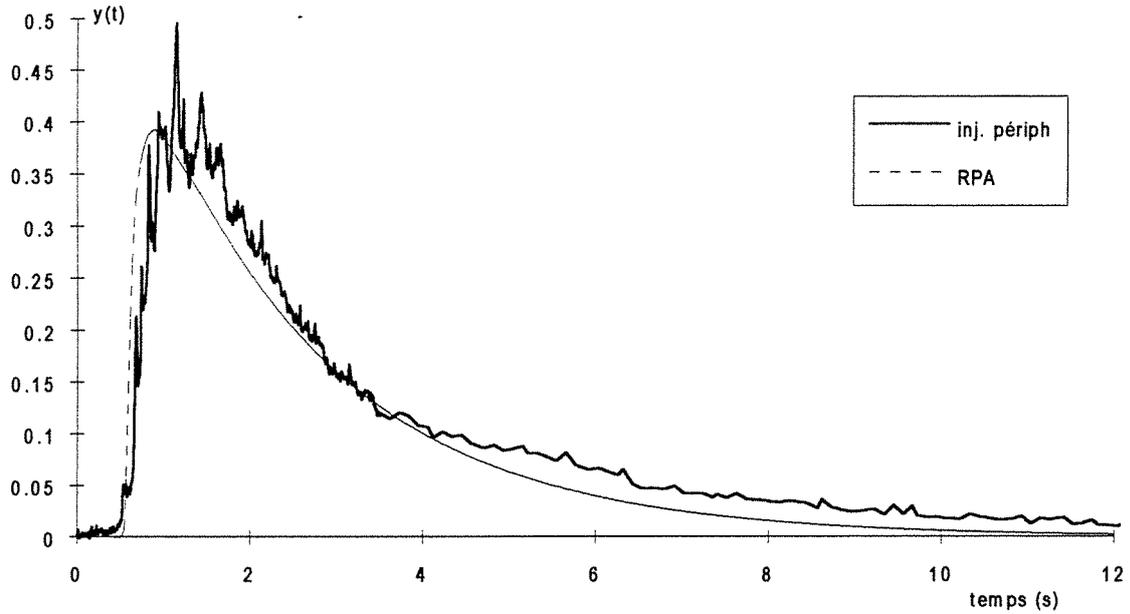


Figure A.I.11.8 Courbes de DTS pour le Mixor 1 en phase liquide et à jets vers le haut.
 $Q_{\text{périph}}=4,03 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=0$

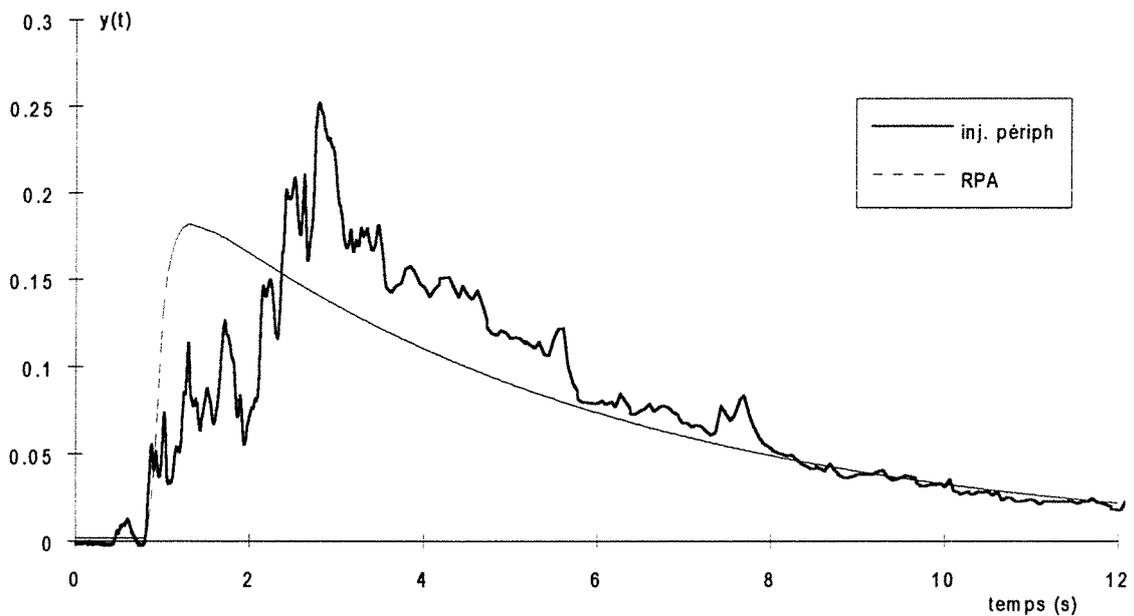


Figure A.I.11.9 Courbes de DTS pour le Mixor 1 en phase liquide et à jets vers le haut.
 $Q_{\text{périph}}=1,86 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=0$

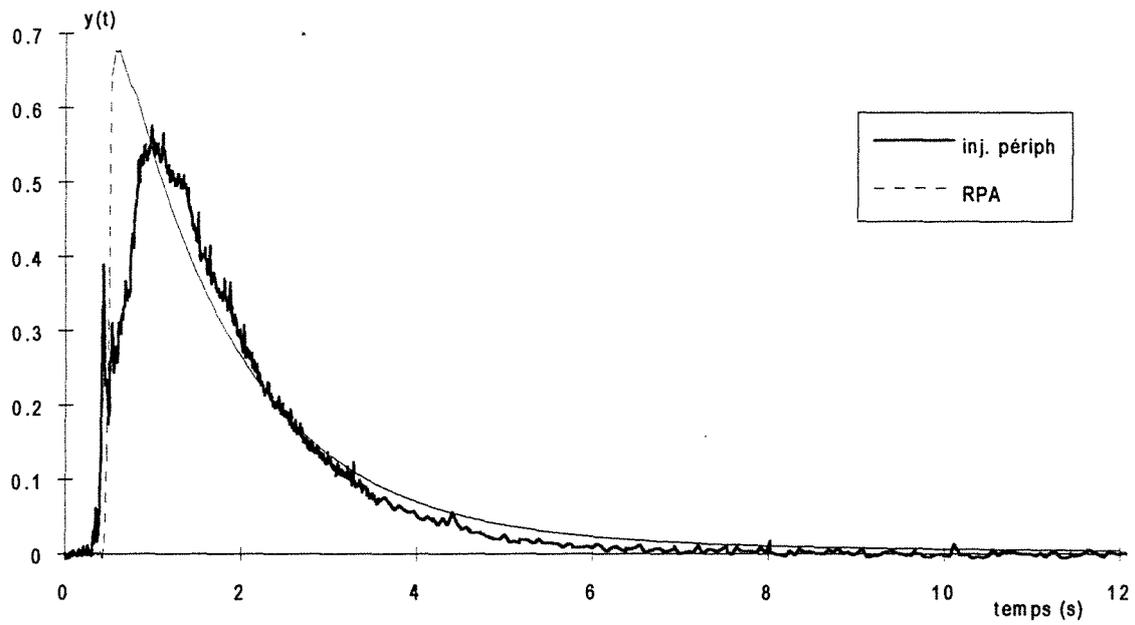


Figure A.I.11.10 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase liquide et à jets vers le haut.
 $Q_{p\acute{e}riph}=6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{centr}=0$

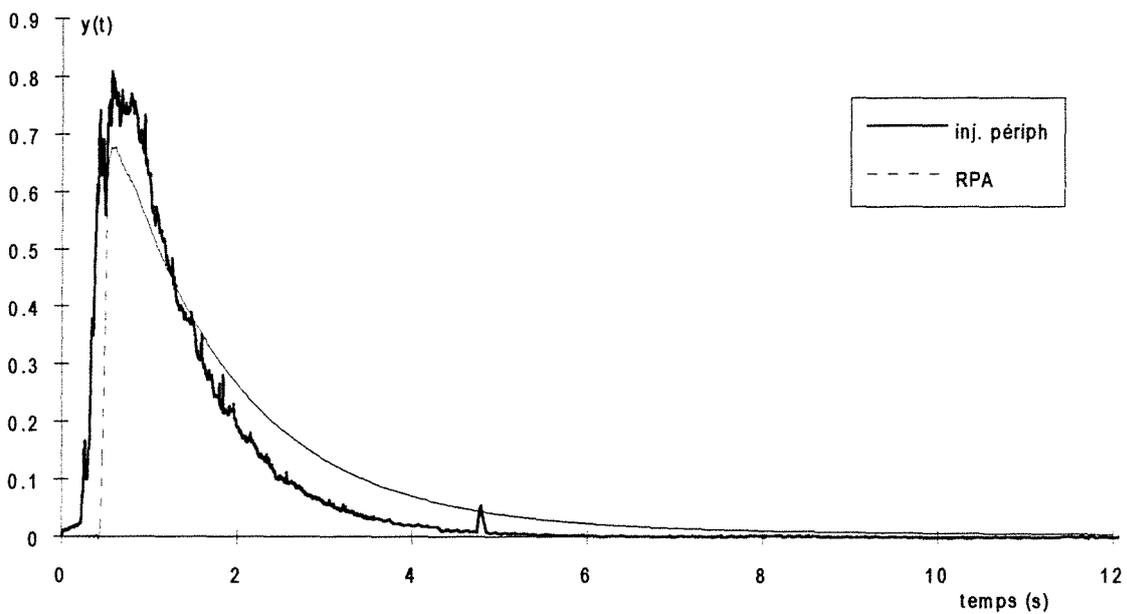


Figure A.I.11.11 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase liquide et à jets vers le haut.
 $Q_{p\acute{e}riph}=8,11 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{centr}=0$

ANNEXE I.12**Résultats expérimentaux pour les mesures de DTS en phase liquide****(réacteur Mixor1 à jets vers le bas)**

Le tableau ci-dessous regroupe l'ensemble des résultats obtenus après exploitation des courbes de DTS. Cette exploitation consiste en une normation des courbes puis en le calcul des moments d'ordre 1 et 2. Nous avons aussi relevé les temps de décalage piston du début de chaque courbe. Le nombre J de réacteurs parfaitement agités en cascade est calculé ainsi que le temps de passage dans le réacteur.

référence	type d'injection	$Q_{nérinh}$ (l h ⁻¹)	Q_{centr} (l h ⁻¹)	$Q_{nérinh}$ (m ³ s ⁻¹)	Q_{centr} (m ³ s ⁻¹)	μ_{1v}	μ_{2v}	t_{riston} (s)	J	τ (s)
0510(19)	centrale	6,7	4,1	1,861 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	4,32	31,9	0,35	1,41	4,39
0510(20)	centrale	6,7	4,1	1,861 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	4,4	34,8	0,25	1,25	4,39
0510(21)	centrale	6,7	4,1	1,861 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	4,5	36,9	0,22	1,22	4,39
0510(37)	centrale	14,5	1,15	4,028 10 ⁻⁶	3,194 10 ⁻⁷	5,8	54,8	0,27	1,59	2,55
0510(38)	centrale	14,5	1,15	4,028 10 ⁻⁶	3,194 10 ⁻⁷	6,2	59,7	0,25	1,81	2,55
0510(39)	centrale	14,5	1,15	4,028 10 ⁻⁶	3,194 10 ⁻⁷	6,15	58,1	0,33	1,87	2,55
0510(7)	centrale	14,5	4,1	4,028 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	3,8	31,5	0,176	0,85	2,32
0510(8)	centrale	14,5	4,1	4,028 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	3,7	27	0,22	1,03	2,32
0510(9)	centrale	14,5	4,1	4,028 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	3,5	25,9	0,176	0,90	2,32
0510(31)	centrale	14,5	6,8	4,028 10 ⁻⁶	1,889 10 ⁻⁶	2,6	12,8	0,09	1,12	2,15
0510(32)	centrale	14,5	6,8	4,028 10 ⁻⁶	1,889 10 ⁻⁶	2,4	11,5	0,043	1,00	2,15
0510(33)	centrale	14,5	6,8	4,028 10 ⁻⁶	1,889 10 ⁻⁶	2,55	12	0,1	1,18	2,15
0510(25)	centrale	21,6	4,1	6 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,15	8,4	0,126	1,22	1,62
0510(26)	centrale	21,6	4,1	6 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,55	13,8	0,12	0,89	1,62
0510(27)	centrale	21,6	4,1	6 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,55	13,7	0,119	0,90	1,62
0510(13)	centrale	29,2	4,1	8,111 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,6	11,5	0,22	1,43	1,23

référence	type d'injection	$Q_{\text{nérinh}}$ (l h ⁻¹)	Q_{centr} (l h ⁻¹)	$Q_{\text{nérinh}}$ (m ³ s ⁻¹)	Q_{centr} (m ³ s ⁻¹)	μ_{1v}	μ_{2v}	t_{riston} (s)	J	τ (s)
0510(14)	centrale	29,2	4,1	8,111 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,5	10,4	0,2	1,51	1,23
0510(15)	centrale	29,2	4,1	8,111 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,4	10,8	0,11	1,14	1,23
0510(16)	périphér	6,7	4,1	1,861 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	4,3	32,2	0,22	1,35	4,39
0510(17)	périphér	6,7	4,1	1,861 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	4,33	33,2	0,23	1,30	4,39
0510(18)	périphér	6,7	4,1	1,861 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	4,65	38	0,26	1,32	4,39
0510(34)	périphér	14,5	1,15	4,028 10 ⁻⁶	3,194 10 ⁻⁷	3,7	26,7	0,12	1,05	2,55
0510(35)	périphér	14,5	1,15	4,028 10 ⁻⁶	3,194 10 ⁻⁷	3,4	21,2	0,24	1,20	2,55
0510(36)	périphér	14,5	1,15	4,028 10 ⁻⁶	3,194 10 ⁻⁷	3,83	28,8	0,21	1,04	2,55
0510(4)	périphér	14,5	4,1	4,028 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,9	19,8	0,11	0,74	2,32
0510(5)	périphér	14,5	4,1	4,028 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	3	20,1	0,15	0,81	2,32
0510(6)	périphér	14,5	4,1	4,028 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,8	16	0,155	0,96	2,32
0510(28)	périphér	14,5	6,8	4,028 10 ⁻⁶	1,889 10 ⁻⁶	2,5	12,7	0,1	0,97	2,15
0510(29)	périphér	14,5	6,8	4,028 10 ⁻⁶	1,889 10 ⁻⁶	2,4	10,6	0,03	1,19	2,15
0510(30)	périphér	14,5	6,8	4,028 10 ⁻⁶	1,889 10 ⁻⁶	2,4	10,5	0,089	1,22	2,15
0510(22)	périphér	21,6	4,1	6 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,1	9,3	0,054	0,90	1,62
0510(24)	périphér	21,6	4,1	6 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	2,1	8,7	0,075	1,03	1,62
0510(10)	périphér	29,2	4,1	8,111 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	1,4	5,3	0,036	0,59	1,23
0510(11)	périphér	29,2	4,1	8,111 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	1,4	6,2	0,04	0,46	1,23
0510(12)	périphér	29,2	4,1	8,111 10 ⁻⁶	1,139 10 ⁻⁶	1,58	7,1	0,054	0,54	1,23

Quelques expériences ont aussi été effectuées en supprimant l'espace annulaire autour de la buse centrale. Ceci est aisément réalisable en laissant de l'air dans ce volume. On peut remarquer au cours de l'expérience que la surface d'eau libre à la jonction avec l'espace annulaire est presque immobile. Il n'y a donc pas de perturbation dues à un éventuel mouvement de la surface.

référence	type d'injection	$Q_{n\acute{e}rinh}$ (l h ⁻¹)	Q_{centr} (l h ⁻¹)	$Q_{n\acute{e}rinh}$ (m ³ s ⁻¹)	Q_{centr} (m ³ s ⁻¹)	μ_{1v}	μ_{2v}	t_{niston} (s)	J	τ (s)
0710(12)	centrale	2,4	4,1	$6,667 \cdot 10^{-7}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	7,6	105	0,35	1,22	7,38
0710(13)	centrale	2,4	4,1	$6,667 \cdot 10^{-7}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	7,4	100	0,213	1,21	7,38
0710(14)	centrale	2,4	4,1	$6,667 \cdot 10^{-7}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	7,3	95	0,16	1,28	7,38
0710(5)	centrale	14,5	4,1	$4,028 \cdot 10^{-6}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	2,1	7	0,17	1,70	1,98
0710(6)	centrale	14,5	4,1	$4,028 \cdot 10^{-6}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	2,4	9,5	0,17	1,54	1,98
0710(7)	centrale	14,5	4,1	$4,028 \cdot 10^{-6}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	2,5	11	0,16	1,32	1,98
0710(8)	centrale	14,5	4,1	$4,028 \cdot 10^{-6}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	2,8	12	0,15	1,88	1,98
0710(9)	périphér.	2,4	4,1	$6,667 \cdot 10^{-7}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	6,65	80	0,22	1,24	7,38
0710(10)	périphér.	2,4	4,1	$6,667 \cdot 10^{-7}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	6,8	82	0,35	1,29	7,38
0710(11)	périphér.	2,4	4,1	$6,667 \cdot 10^{-7}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	7	90	0,22	1,20	7,38
2710(1)	périphér.	14,5	4,1	$4,028 \cdot 10^{-6}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	2,35	9,5	0,12	1,39	1,98
2710(2)	périphér.	14,5	4,1	$4,028 \cdot 10^{-6}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	2,3	9,5	0,1	1,26	1,98
2710(3)	périphér.	14,5	4,1	$4,028 \cdot 10^{-6}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	2,8	15	0,18	1,09	1,98
2710(4)	périphér.	14,5	4,1	$4,028 \cdot 10^{-6}$	$1,139 \cdot 10^{-6}$	1,9	6,2	0,1	1,39	1,98

ANNEXE I.13**Etude des temps piston pour les mesures de DTS****dans le réacteur Mixor1 à jets vers le bas**

Les volumes piston présentés sur les figures A.I.13.1 et A.I.13.2 sont calculés à partir des temps pistons lus sur les courbes expérimentales de DTS pour une injection donnée et du débit. Nous constatons qu'ils représentent des volumes faibles par rapport au volume total du réacteur. Nous considérerons alors qu'ils sont constants et ne varient pas en fonction des débits.

Les valeurs des volumes piston sont les suivantes :

$$V_{p,périph} = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$$

$$V_{p,centr} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$$

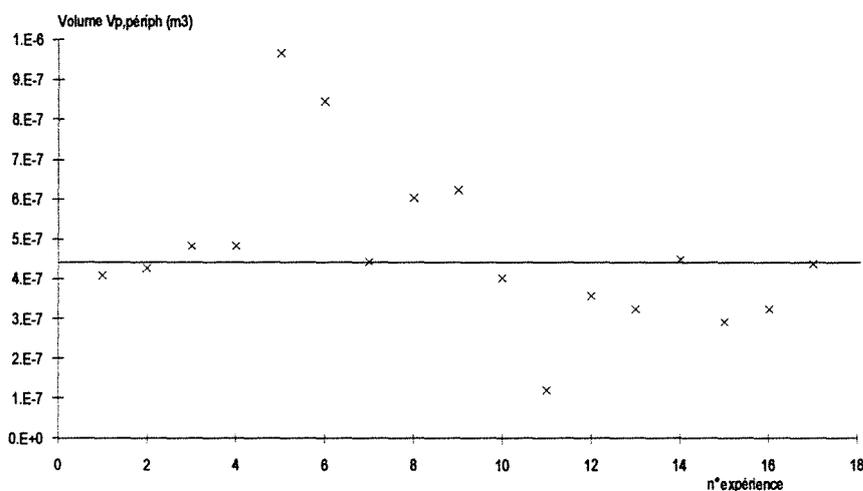


Figure A.I.13.1 Volume du piston périphérique pour les différentes conditions expérimentales

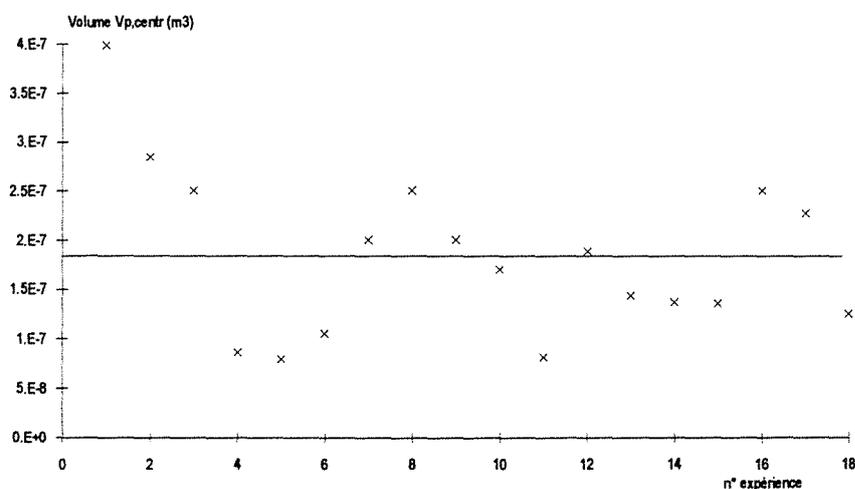


Figure A.I.13.2 Volume du piston central pour les différentes conditions expérimentales

ANNEXE I.14**Calcul du nombre de réacteurs agités en cascade****Mixor1 à jets vers le bas**

Les figures suivantes représentent le nombre J de réacteurs parfaitement agités en cascade calculés sur les courbes de DTS à partir des moments d'ordre 1 et 2. Ces calculs ont été effectués respectivement sur les courbes d'injection centrale et d'injection périphérique.

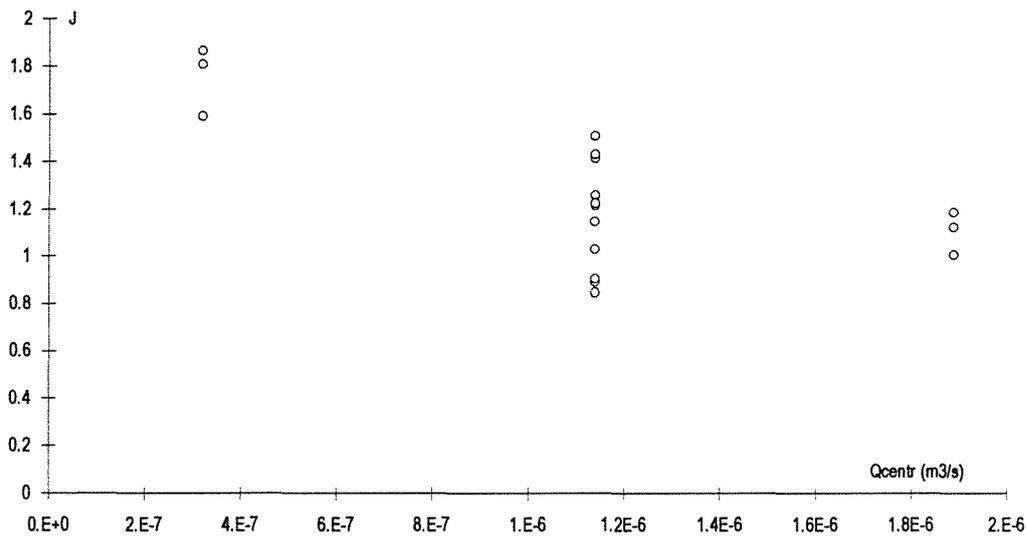


Figure A.I.14.1 Calcul du nombre J de réacteurs agités en cascade pour une injection centrale

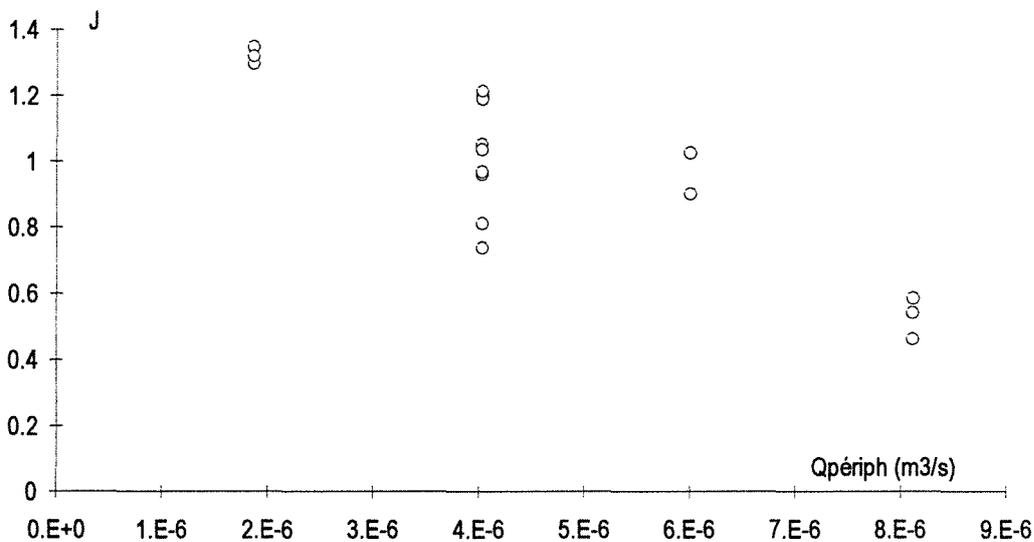


Figure A.I.14.2 Calcul du nombre J de réacteurs agités en cascade pour une injection périphérique

ANNEXE I.15

Modélisation des courbes de DTS en phase liquide

pour le réacteur Mixor1 à jets vers le bas

Les figures A.I.15.1 à A.I.15.12 représentent les mesures de DTS en sortie de réacteur réalisées en phase liquide pour la configuration du Mixor1 à jets vers le bas. Sur chaque figure nous avons représenté les courbes expérimentales $y(t)$ dues respectivement à une injection périphérique ("inj. périph.") ou à une injection centrale ("inj. centr"). Nous y avons superposé les courbes issues de la modélisation par les réacteurs piston et un réacteur parfaitement agité (figure I.15). Ces courbes sont repérées dans la légende par "modèle RPA". Puis ces courbes sont comparées au "modèle complet" de la figure I.24 et comprenant des courts-circuits partiels.

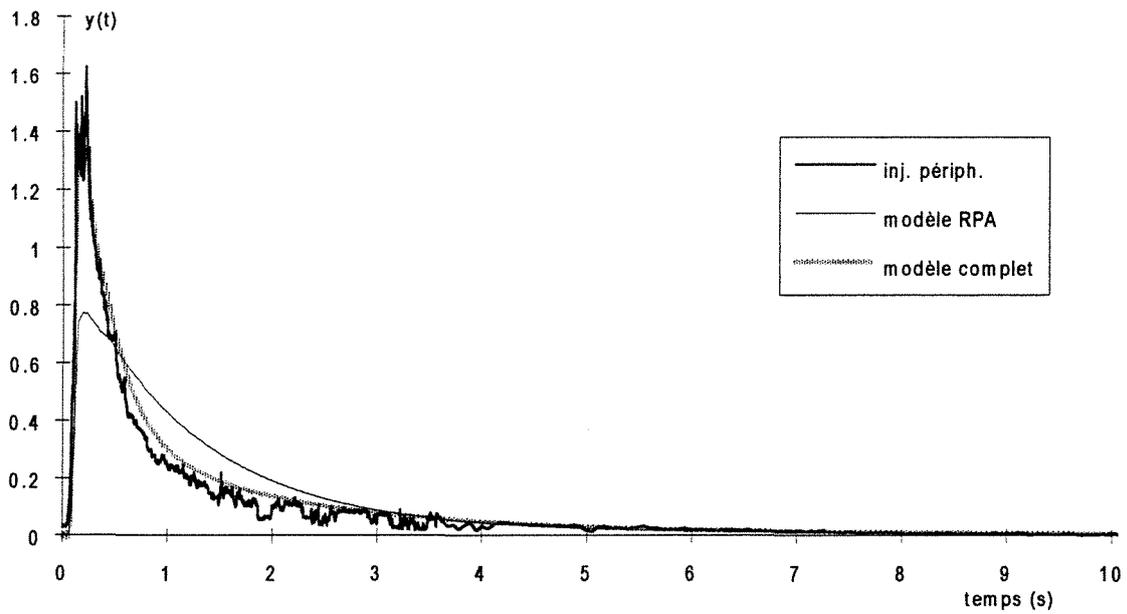


Figure A.I.15.1 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase liquide et à jets vers le bas. Injection périphérique. $Q_{\text{péroph}}=8,11 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=1,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\alpha = 0,5$ et $\beta = 0,1$

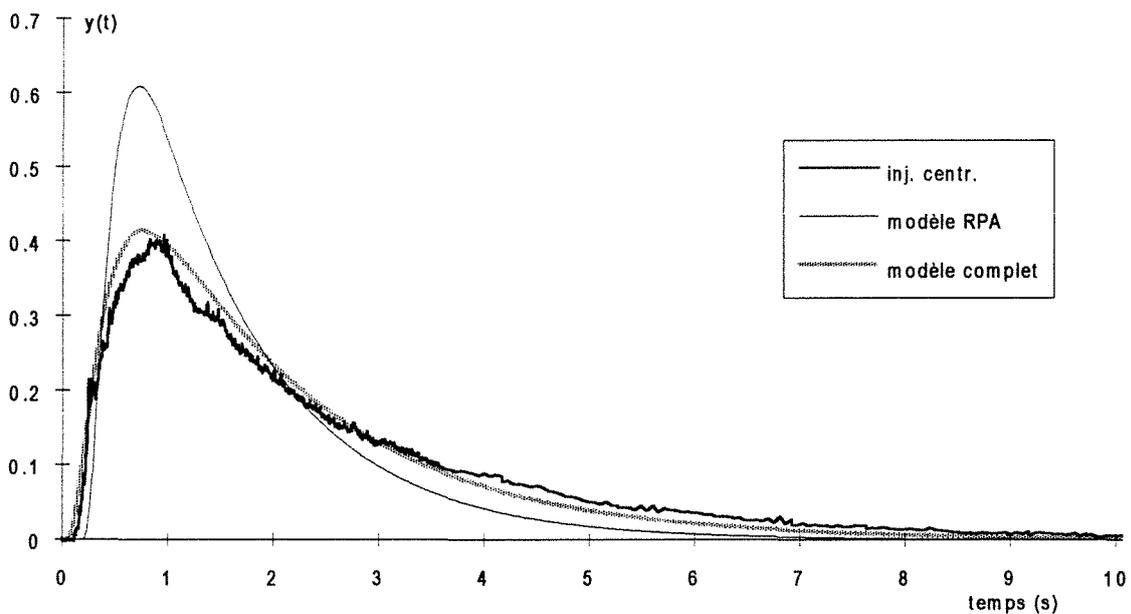


Figure A.I.15.2 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase liquide et à jets vers le bas. Injection centrale. $Q_{\text{péroph}}=8,11 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=1,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\alpha = 0,5$ et $\beta = 0,1$

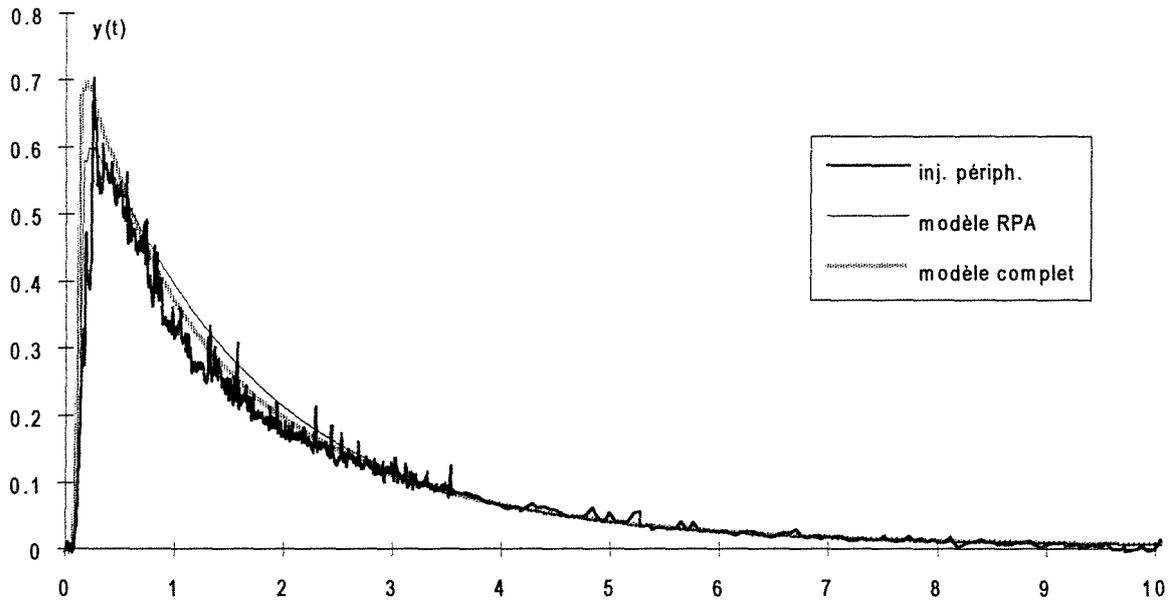


Figure A.I.15.3 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase liquide et à jets vers le bas. Injection périphérique. $Q_{périp} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{centr} = 1,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\alpha = 0,3$ et $\beta = 0,3$

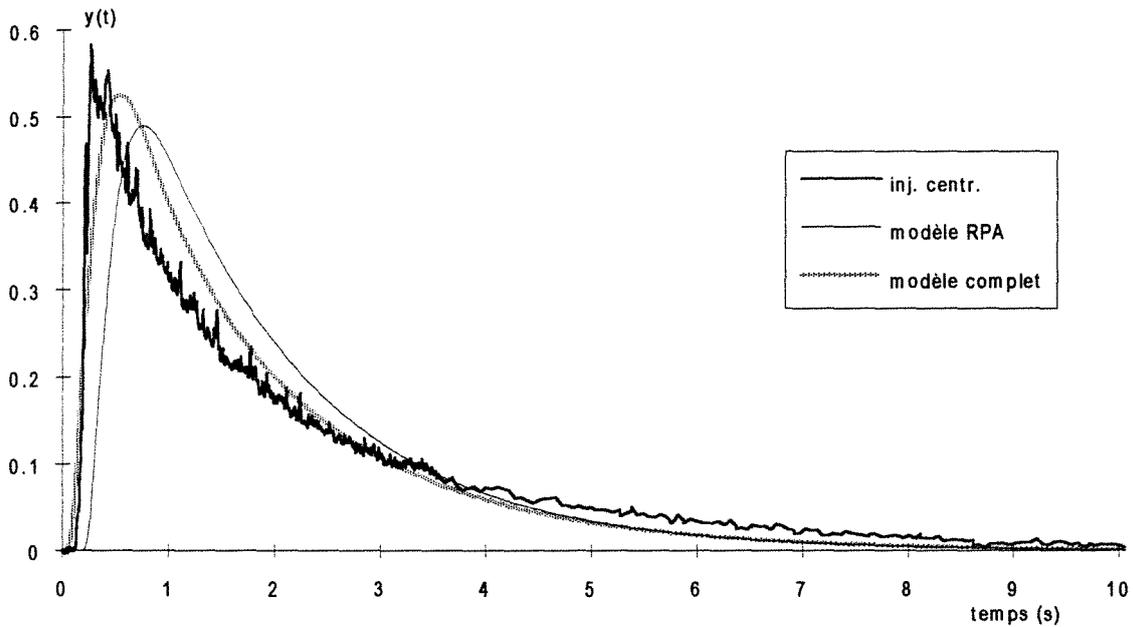


Figure A.I.15.4 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase liquide et à jets vers le bas. Injection centrale. $Q_{périp} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{centr} = 1,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\alpha = 0,3$ et $\beta = 0,3$

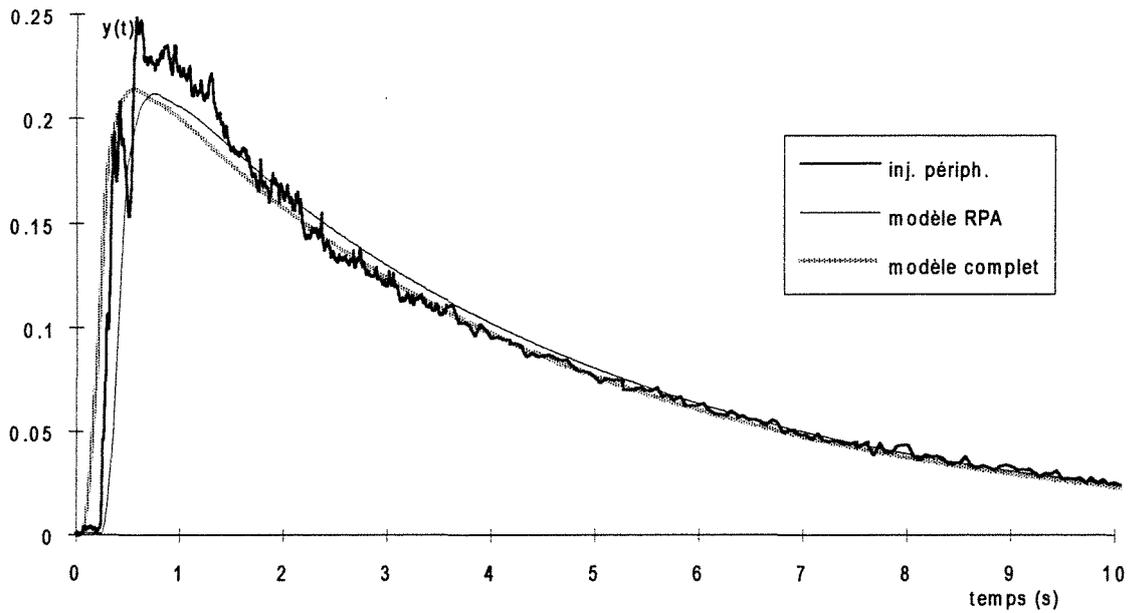


Figure A.I.15.5 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase liquide et à jets vers le bas.
Injection périphérique. $Q_{\text{périph}}=1,86 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=1,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\alpha = 0,25$ et $\beta = 0,25$

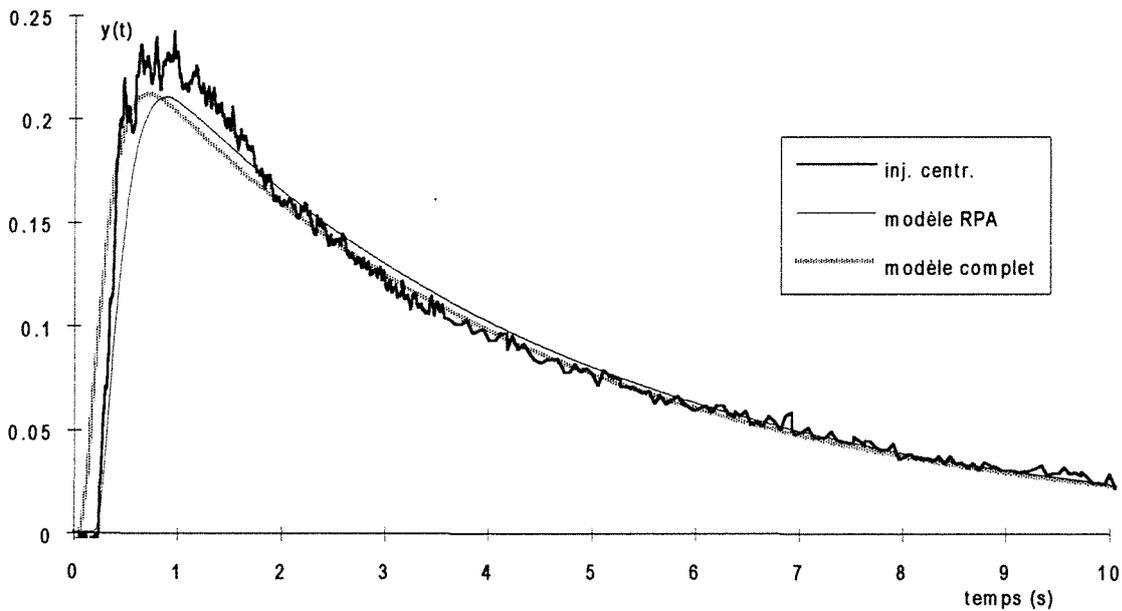


Figure A.I.15.6 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase liquide et à jets vers le bas.
Injection centrale. $Q_{\text{périph}}=1,86 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=1,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\alpha = 0,25$ et $\beta = 0,25$

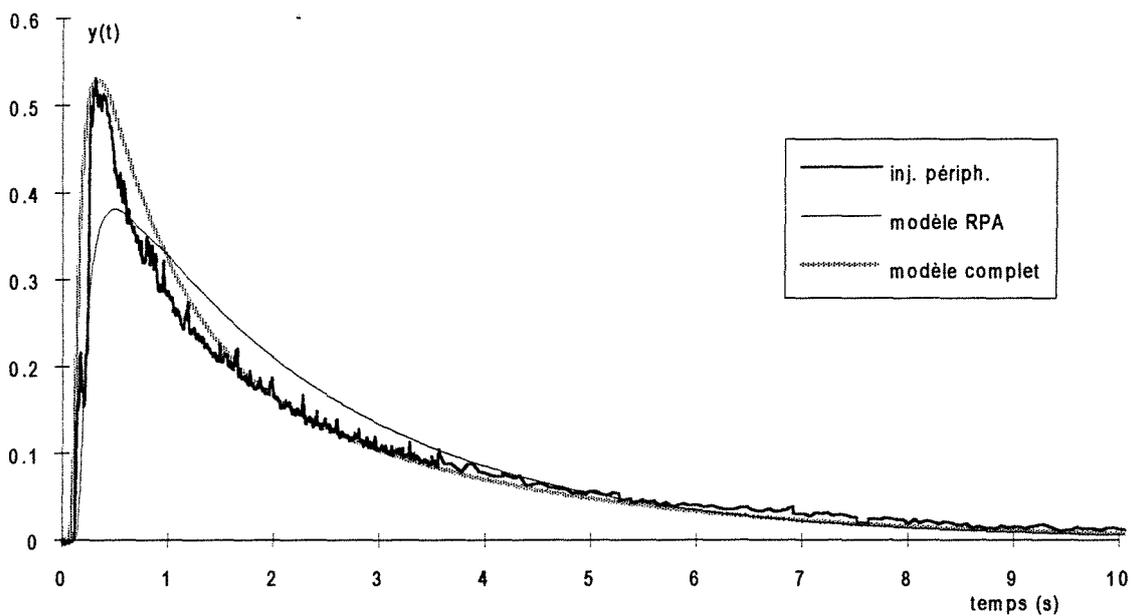


Figure A.I.15.7 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase liquide et à jets vers le bas. Injection périphérique. $Q_{périph}=4,03 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{centr}=1,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\alpha = 0,4$ et $\beta = 0,2$

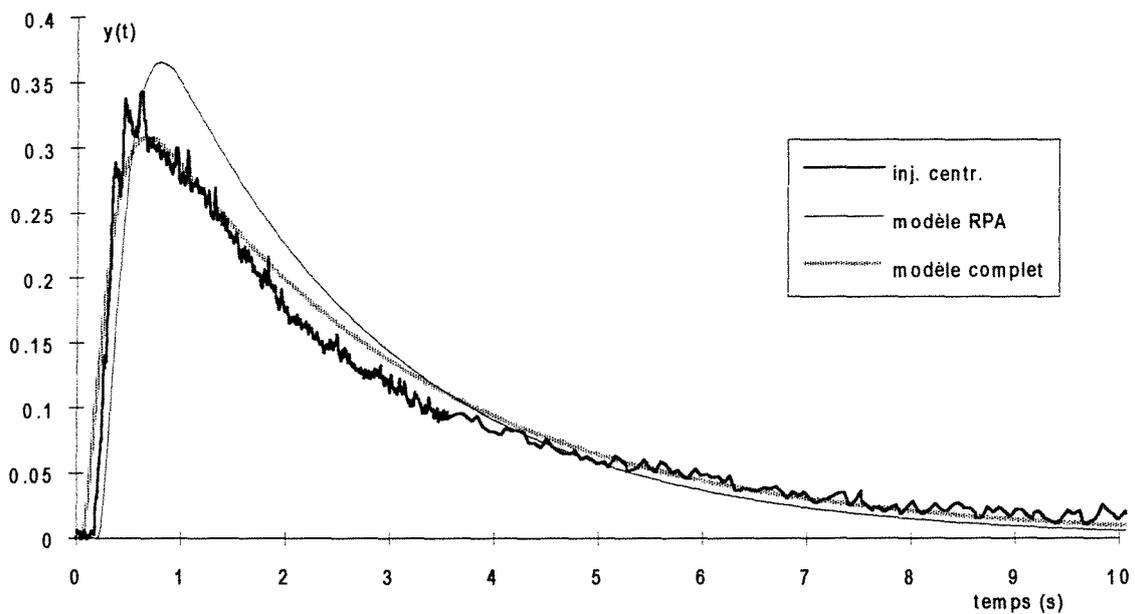


Figure A.I.15.8 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase liquide et à jets vers le bas. Injection centrale. $Q_{périph}=4,03 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{centr}=1,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\alpha = 0,4$ et $\beta = 0,2$

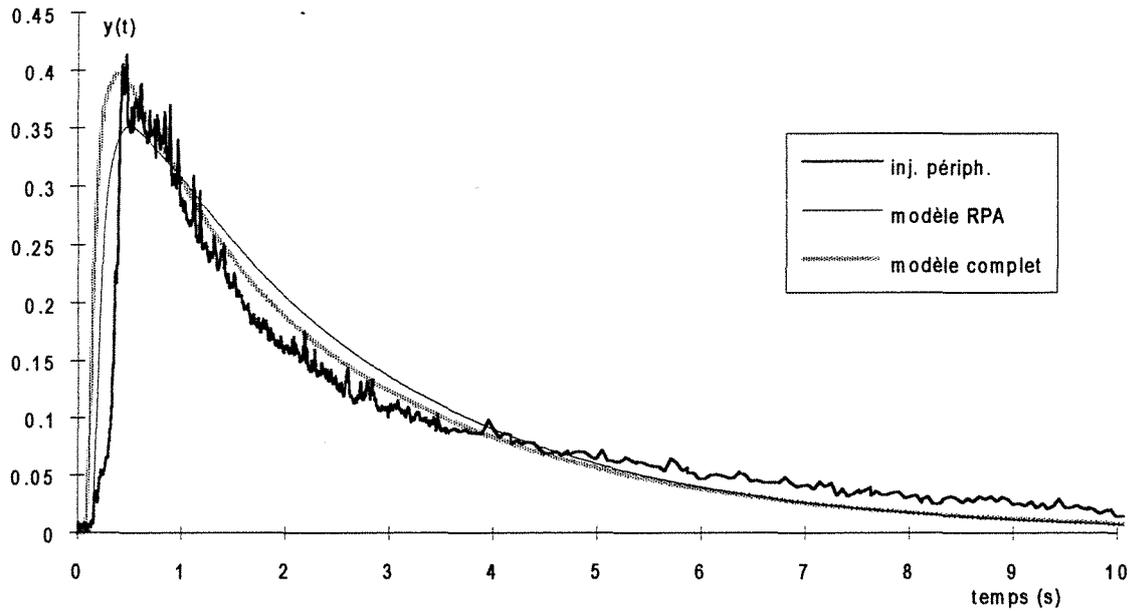


Figure A.I.15.9 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase liquide et à jets vers le bas.
Injection périphérique. $Q_{\text{périph}}=4,03 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=3,19 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\alpha = 0,3$ et $\beta = 0$

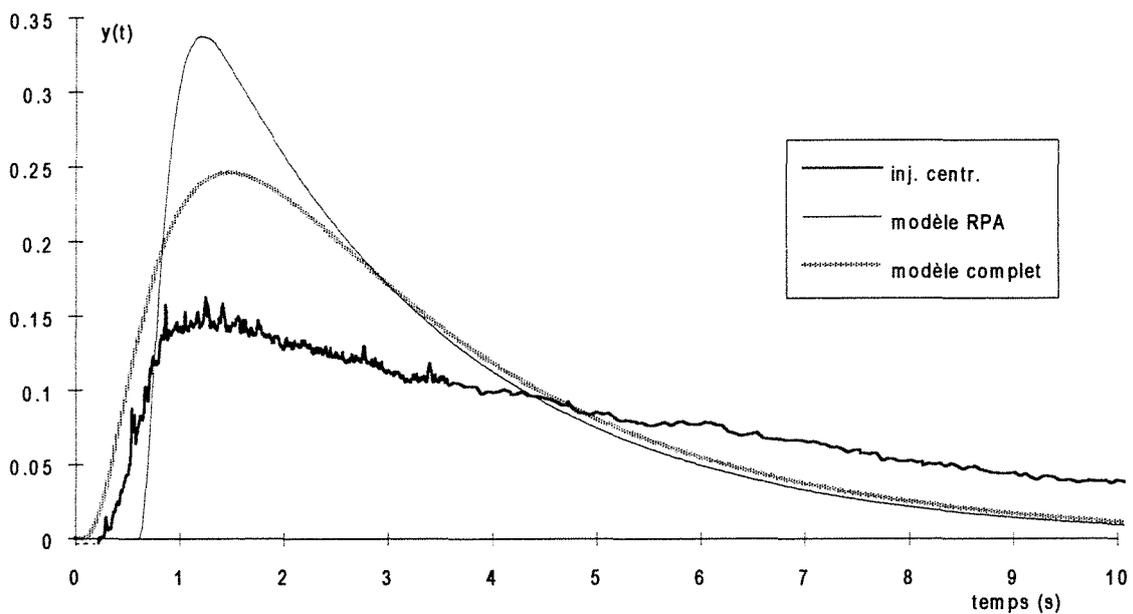


Figure A.I.15.10 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase liquide et à jets vers le bas.
Injection centrale. $Q_{\text{périph}}=4,03 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=3,19 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\alpha = 0,3$ et $\beta = 0$

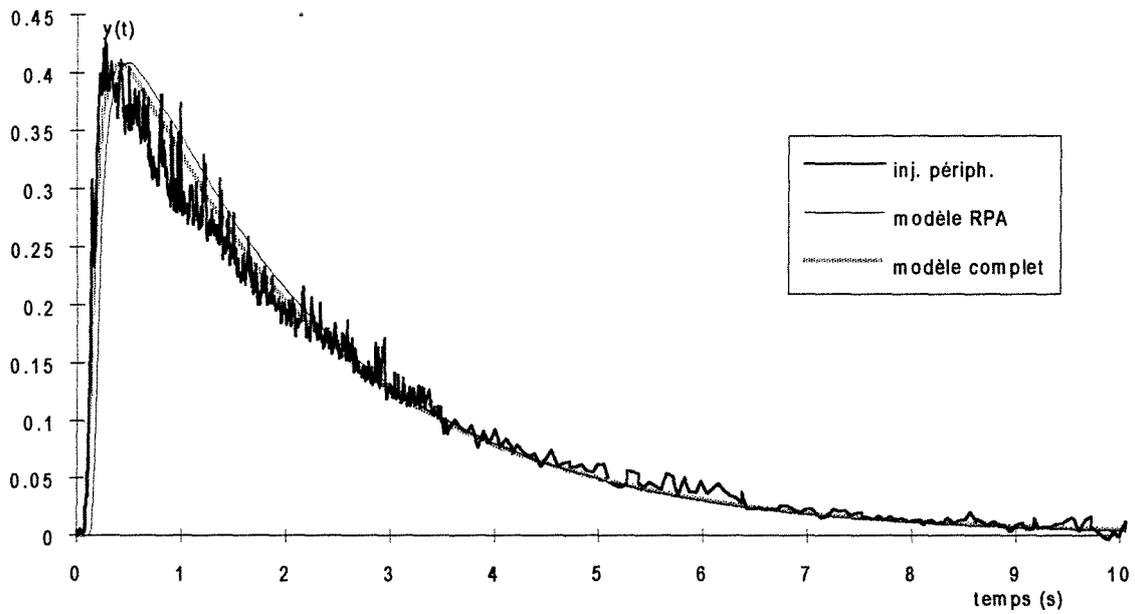


Figure A.I.15.11 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase liquide et à jets vers le bas.
 Injection périphérique. $Q_{périph}=4,03 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{centr}=1,89 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\alpha = 0,3$ et $\beta = 0,4$

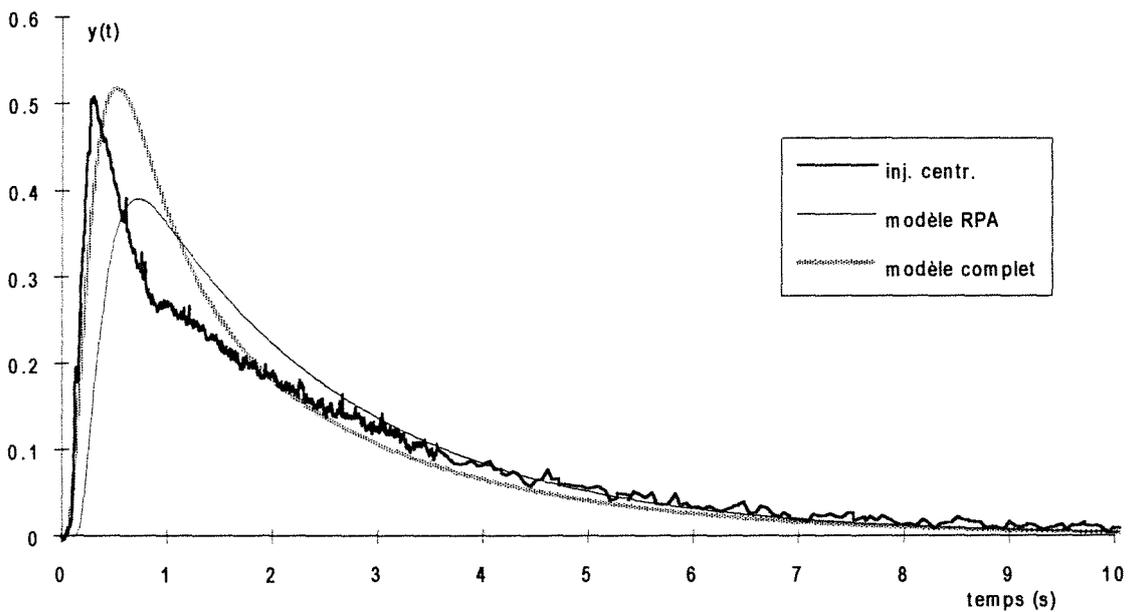


Figure A.I.15.12 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase liquide et à jets vers le bas.
 Injection centrale $Q_{périph}=4,03 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{centr}=1,89 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\alpha = 0,3$ et $\beta = 0,4$

ANNEXE I.15bis**Sensibilité aux paramètres α et β dans la modélisation des courbes de DTS en phase liquide pour le réacteur Mixor1 à jets vers le bas**

L'ajustement des paramètres ne pouvant s'effectuer par programmation nous montrons ici la sensibilité du modèle aux deux paramètres du modèle, c'est-à-dire les fractions de débits court-circuités.

Ce test de sensibilité est réalisé sur les mesures de DTS pour un débit périphérique de $6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ et un débit central de $1,14 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$. L'optimisation a donné des valeurs de α et β égales à 0,3. Les courbes correspondant à cette optimisation sont représentées sur les figures A.I.15bis.1 à A.I.15bis.4 et nommées "modèle complet". Nous avons ensuite fait varier ces deux valeurs et étudié l'influence de cette variation sur chaque type de signal, dû soit à une injection périphérique soit à une injection centrale.

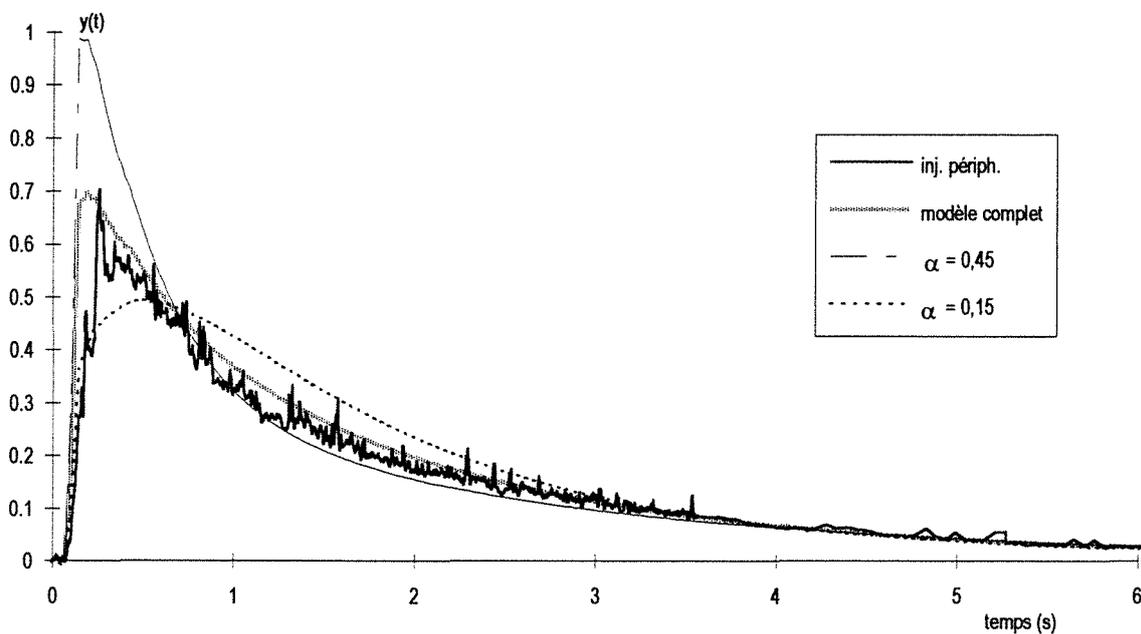


Figure A.I.15bis.1 - Influence du paramètre α pour une injection périphérique.

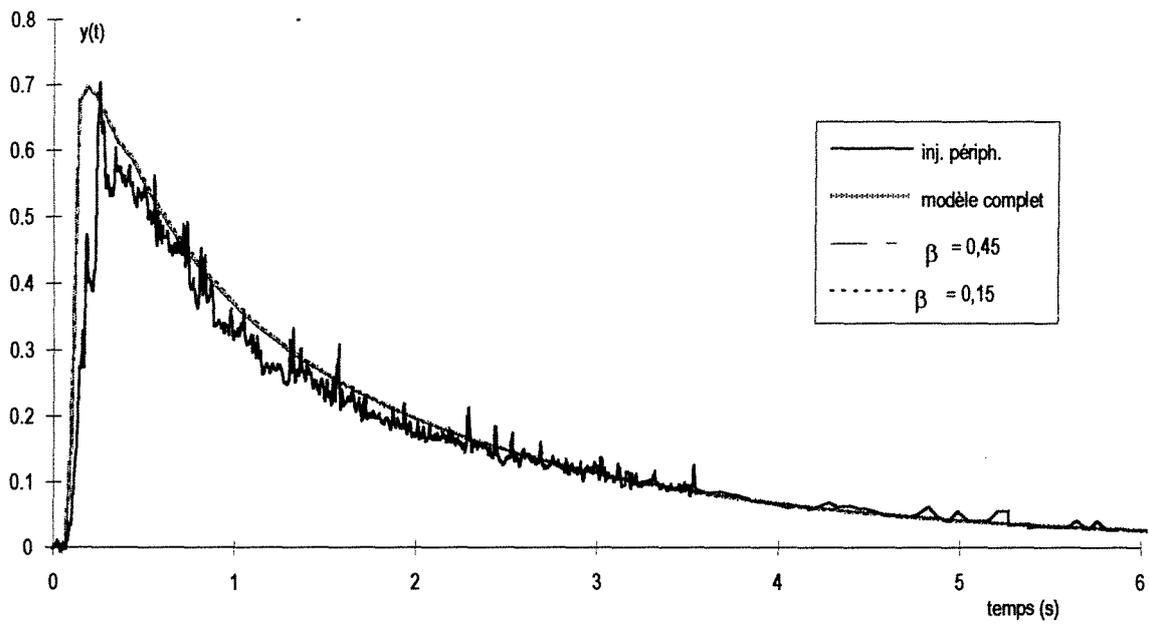


Figure A.I.15bis.2 Influence du paramètre β pour une injection périphérique.

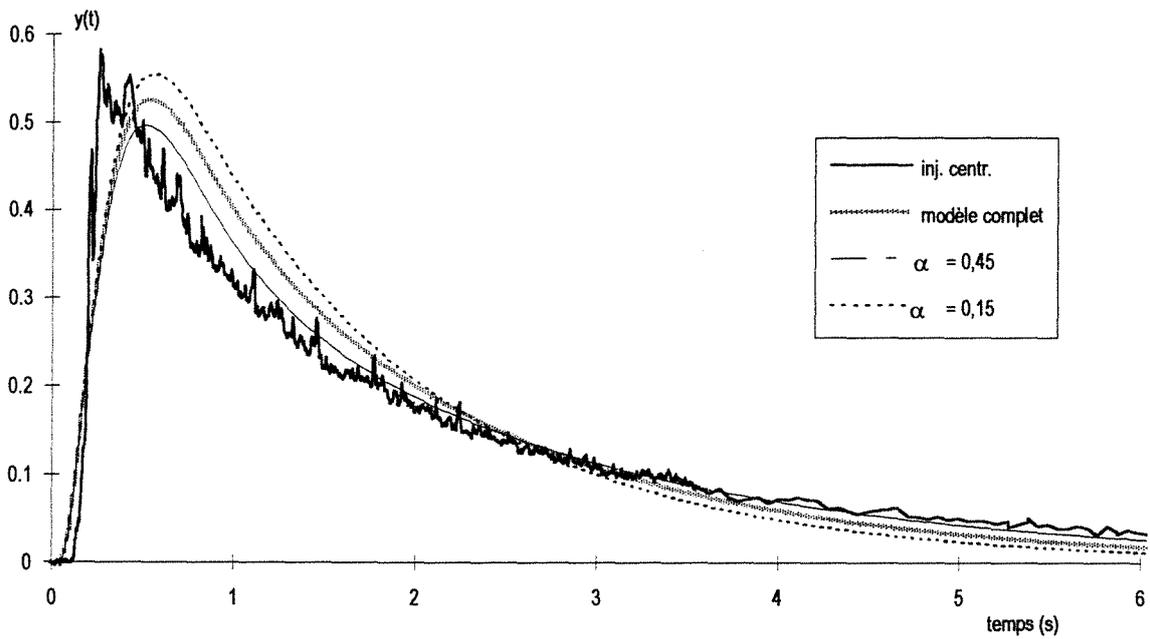


Figure A.I.15bis.3 Influence du paramètre α pour une injection centrale.

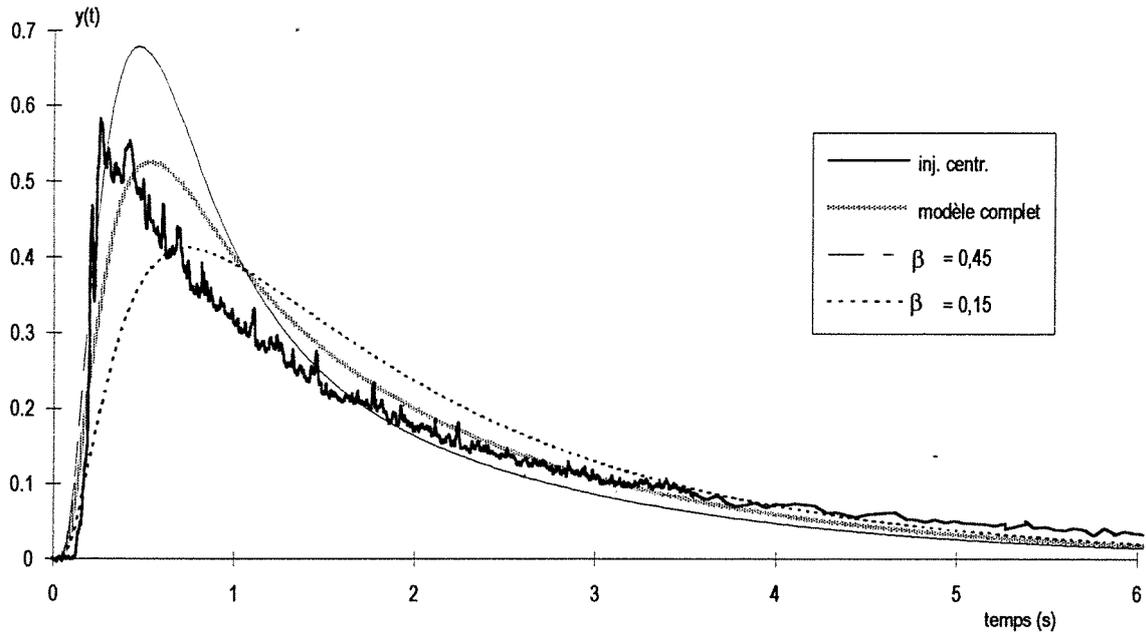


Figure A.I.15bis.4 Influence du paramètre β pour une injection centrale.

ANNEXE I.16**Variation des fractions de débits court-circuités**

Nous avons représenté l'évolution des fractions de débits court-circuités α et β lorsque les débits périphériques et centraux varient. Nous constatons sur les figures A.I.16.1 et A.I.16.2 que la fraction α de débit périphérique court-circuitée augmente lorsque le débit périphérique augmente et n'est pas modifiée par la variation du débit central. Les figures A.I.16.3 et A.I.16.4 nous montrent que la fraction β de débit central court-circuitée augmente lorsque le débit central augmente mais diminue lorsque le débit périphérique augmente. Nous ne disposons toutefois pas de suffisamment d'expériences pour dégager des lois générales et tenter d'établir des corrélations.

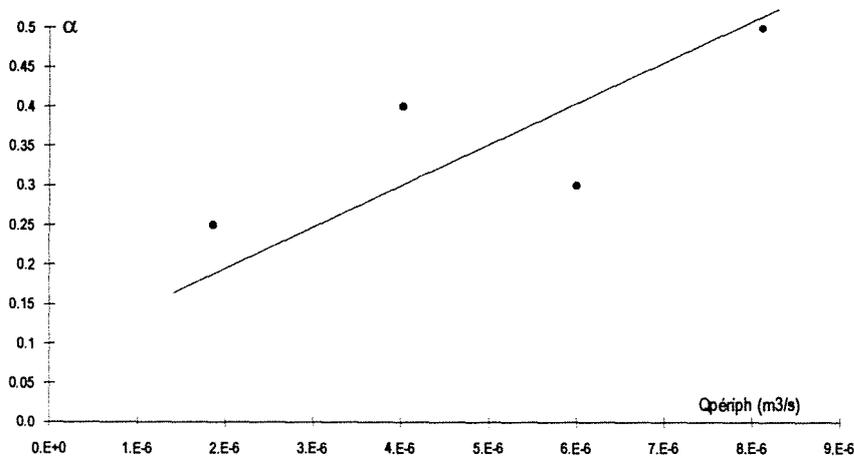


Figure A.I.16.1 Variation de la fraction α de débit périphérique court-circuitée en fonction du débit périphérique.

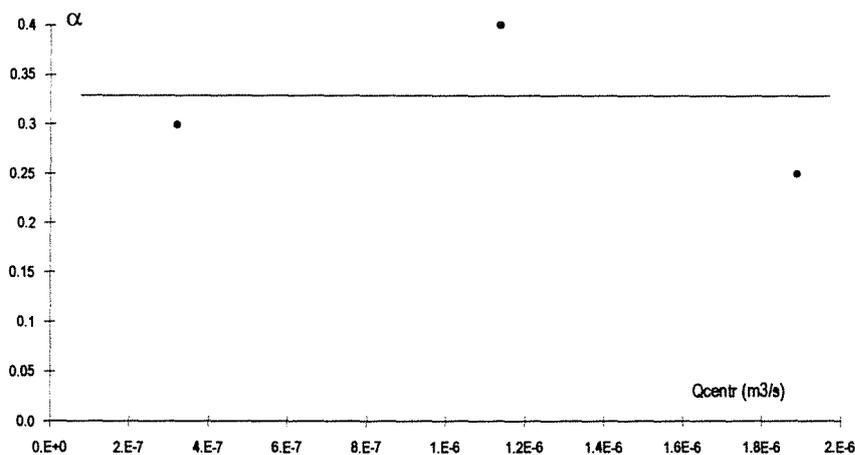


Figure A.I.16.2 Variation de la fraction α de débit périphérique court-circuitée en fonction du débit central.

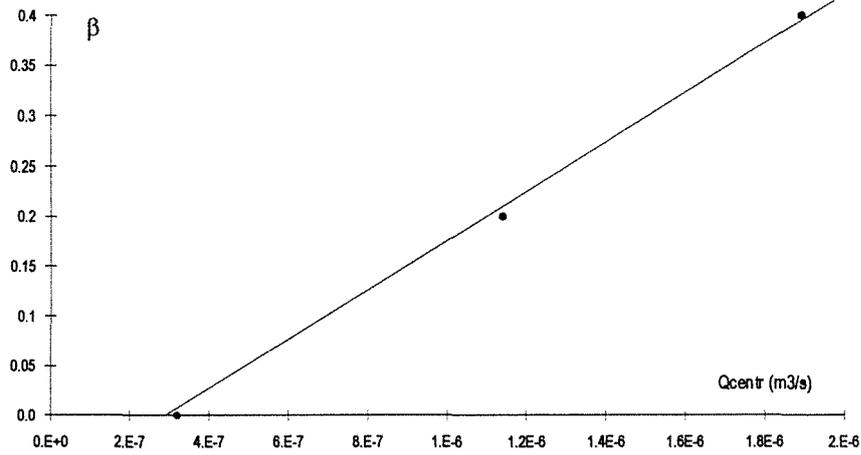


Figure A.I.16.3 Variation de la fraction β de débit central court-circuitée en fonction du débit central.

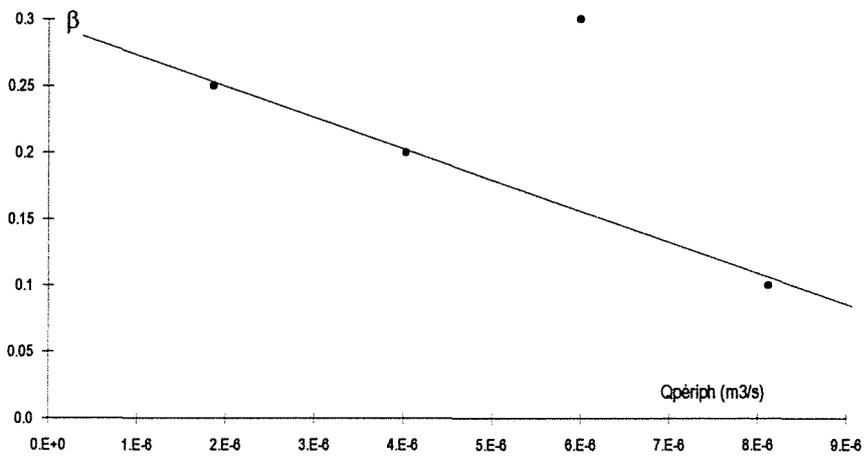


Figure A.I.16.4 Variation de la fraction β de débit central court-circuitée en fonction du débit périphérique.

ANNEXE I.17**Injection de traceur gazeux par seringue**

Nous allons ici détailler les différents systèmes de déclenchement de l'acquisition de données pour une injection de traceur gazeux.

Le premier système utilisait un contact électrique effectué en fin de course du piston (figure I.3). Valable pour l'étude de la DTS en phase liquide où le temps d'injection est suffisamment faible devant le temps de passage pour donner une bonne précision sur le temps zéro, ce système n'est plus applicable pour des temps de passage de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes en phase gazeuse. Un nouveau type de contact électrique a alors été monté directement sur la seringue. Il s'agit d'un micro-interrupteur judicieusement placé et actionné dès le début du mouvement du piston (figure A.I.17.1). En effet un cylindre de PVC biseauté à 45° vers l'intérieur vient abaisser la partie mobile de l'interrupteur et provoquer un contact électrique. L'acquisition démarre ainsi dès le début de l'injection.

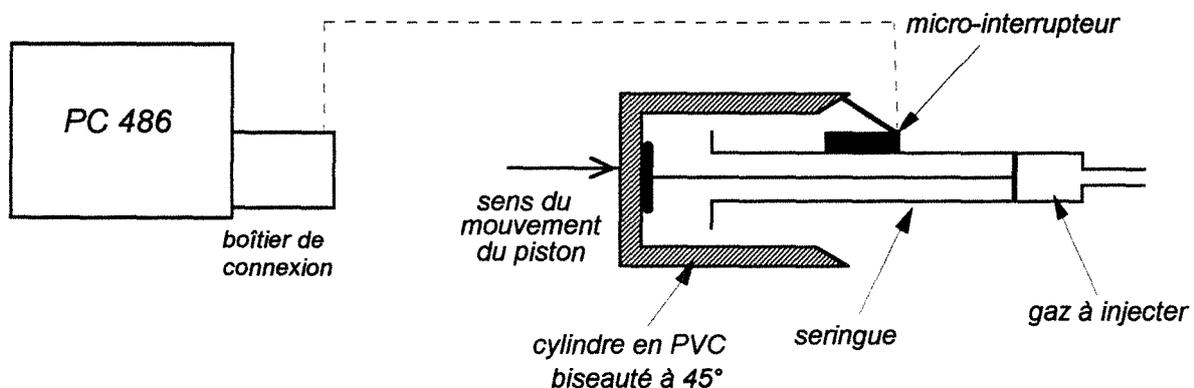


figure A.I.17.1 *Commande de l'acquisition par micro-interrupteur*

Ce système a néanmoins rapidement montré des faiblesses mécaniques, car si le micro-interrupteur est très sensible il est aussi très fragile.

Cette idée de contact en début d'injection a été toutefois reprise, le système d'interrupteur étant remplacé par un dispositif électromagnétique. Il est constitué d'un aimant placé sur la seringue à la place de l'interrupteur et d'un relais Reed placé sur le cylindre. Il ne nécessite pas de contact mécanique pour être actionné. En effet le simple passage du relais Reed devant l'aimant crée un courant suffisant pour démarrer l'acquisition de données.

Ces différentes méthodes peuvent être appliquées avec succès lorsque les temps de passage sont grands (supérieurs à quelques secondes).

ANNEXE I.18**Etude du système de prélèvement****pour des mesures de DTS en phase gazeuse**

Nous allons ici détailler le choix du système de prélèvement du gaz pour la mesure des DTS en phase gazeuse à l'aide d'un chromatographe FID.

I ETUDE DU PRELEVEMENT PAR MICROPOMPE

Dans un premier temps le système de prélèvement mis au point comporte deux capillaires et une micropompe centrifuge pour prélever le gaz et le transporter jusqu'à l'analyseur (figure A.I.18.1).

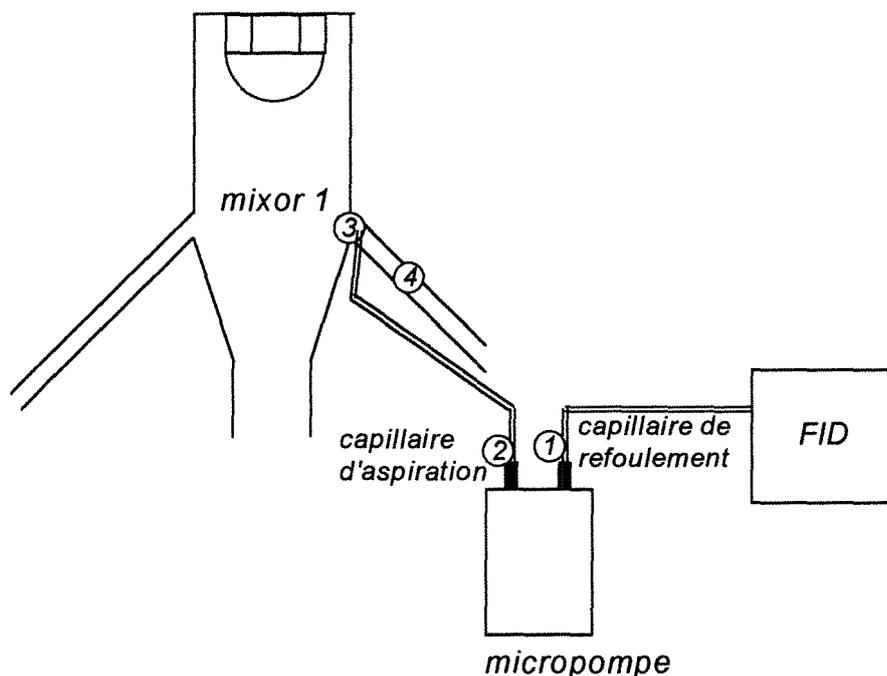


Figure A.I.18.1 Montage d'une micropompe pour prélèvement d'un échantillon de gaz

La démarche rationnelle pour étudier les sources de dispersion des signaux consiste à déterminer la DTS du système en injectant un signal d'entrée toujours identique, et ce, aux différents points stratégiques de la chaîne de transfert. C'est ainsi que l'on détermine pour chaque organe sa contribution à la dispersion du signal. Ceci est réalisé en effectuant des injections aux points 1, 2, 3 et 4 de la figure A.I.18.1.

Ce type de démarche a été fait expérimentalement en utilisant :

- * des capillaires de 0,6 mm de diamètres
 - 11 cm de capillaire d'aspiration en amont de la pompe
 - 9 cm de capillaire de refoulement en aval de la pompe
- * un débit de gaz dans la micro-pompe de 20 ml/min
- * une injection manuelle de traceur par seringue (de reproductibilité connue et suffisante ici).

Les résultats sont présentés sur la figure A.I.18.2.

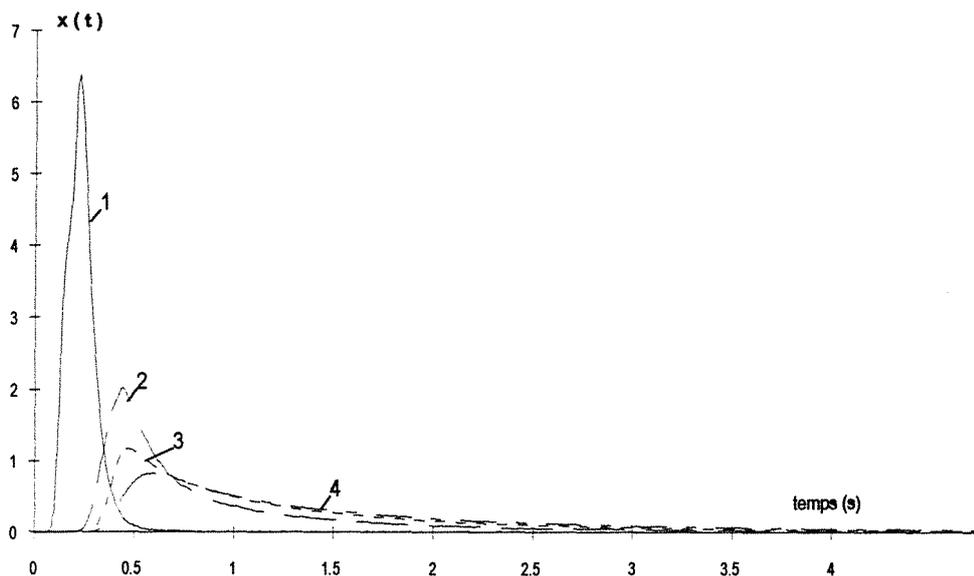


Figure A.I.18.2 Influence des différents éléments du système d'échantillonnage pour la mesure des distributions de temps de séjour en phase gazeuse

- 1 capillaire de refoulement
- 2 pompe + capillaire de refoulement
- 3 capillaire d'aspiration + pompe + capillaire de refoulement
- 4 conduite d'entrée du mixor + capillaire d'aspiration + pompe + capillaire de refoulement

Nous observons que la source principale de la dispersion du signal est la micro-pompe. Le capillaire d'aspiration ainsi que la zone entre l'injection et le lieu de prélèvement à l'entrée du mixor créent également une dispersion non négligeable.

II ETUDE DES CAPILLAIRES

II.1 Etude de la configuration des capillaires

La figure A.I.18.2 permet de mettre en évidence la dispersion créée par le capillaire placé en amont (aspiration) de la pompe. La dispersion créée par le capillaire aval est plus difficile à

caractériser. En effet il faudrait faire une injection juste à la sortie de ce capillaire, c'est-à-dire près de la flamme du détecteur FID et cet endroit est difficilement accessible.

Par contre, on peut étudier l'influence de la position de la pompe, à longueur totale de capillaire fixée (amont + aval = Constante). La figure A.I.18.3 met en évidence cette comparaison.

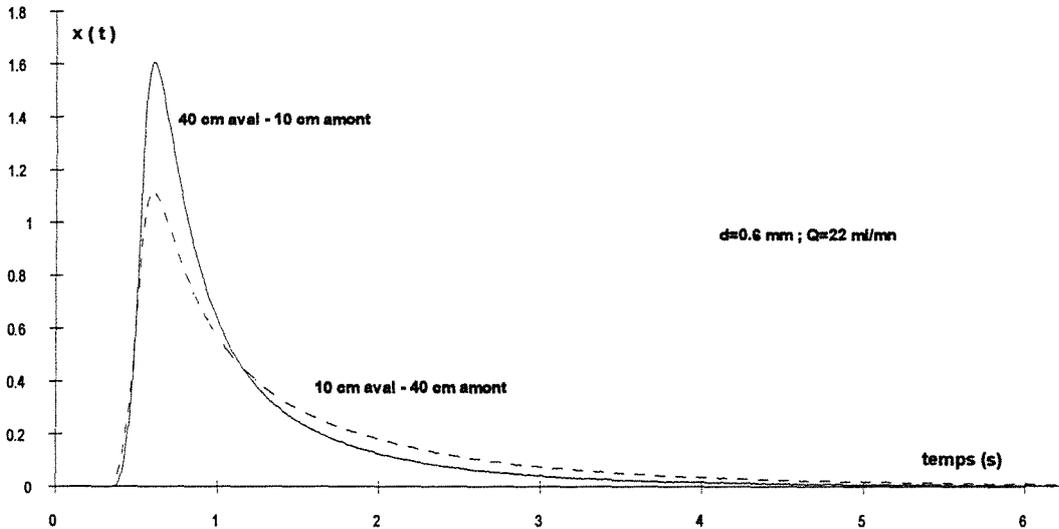


Figure A.I.18.3 Influence de la position de la pompe à longueur de capillaire totale fixée

Il apparaît nettement sur cette figure que la dispersion créée par le capillaire en amont de la pompe est plus importante que celle créée par le capillaire en aval. On peut expliquer ce phénomène par l'existence de gradients de concentration du gaz plus importants dans le capillaire amont, ce qui entraîne une plus grande diffusion (celle-ci étant proportionnelle aux gradients de concentration). En effet le traceur vient juste d'être prélevé et n'a encore subi que la dispersion due à son passage dans le réacteur. Après le passage dans la micropompe, qui est très dispersive, les gradients de concentration sont plus faibles d'où une moindre diffusion dans le capillaire aval.

II.2 Etude de l'écoulement dans les capillaires de prélèvement.

II.2.1 Etude expérimentale

Cette partie expérimentale consiste à étudier l'influence sur la dispersion du signal des débits de prélèvement ainsi que celle du diamètre de capillaire utilisés lors de la mesure des DTS à l'entrée du mixor. L'injection se fait dans la conduite d'arrivée périphérique (point 4) du gaz vecteur par seringue et le lieu de prélèvement se trouve juste au niveau de l'arrivée de cette conduite dans le mixor (point3).

• Influence du débit de prélèvement

En conservant les longueurs et les diamètres de capillaires constants, on peut étudier l'influence du débit de prélèvement sur la dispersion des signaux obtenus.

La figure A.I.18.4 indique l'influence du débit de prélèvement sur la dispersion des signaux pour des capillaires de diamètre intérieur 0,6 mm. Pour des capillaires de diamètre de 0,2 mm intérieur les résultats sont présentés sur la figure A.I.18.5.

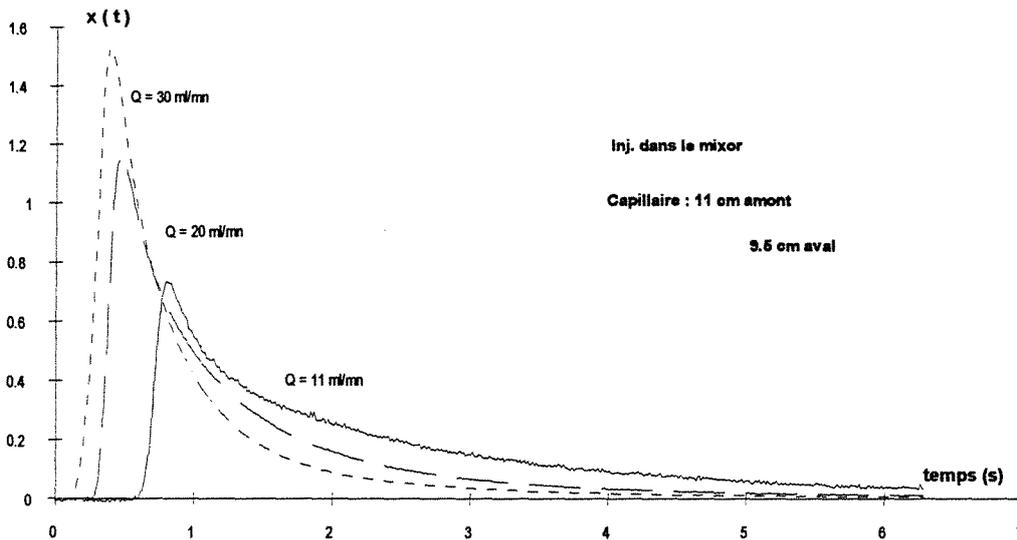


Figure A.I.18.4 Influence du débit de prélèvement - $d = 0,6 \text{ mm}$

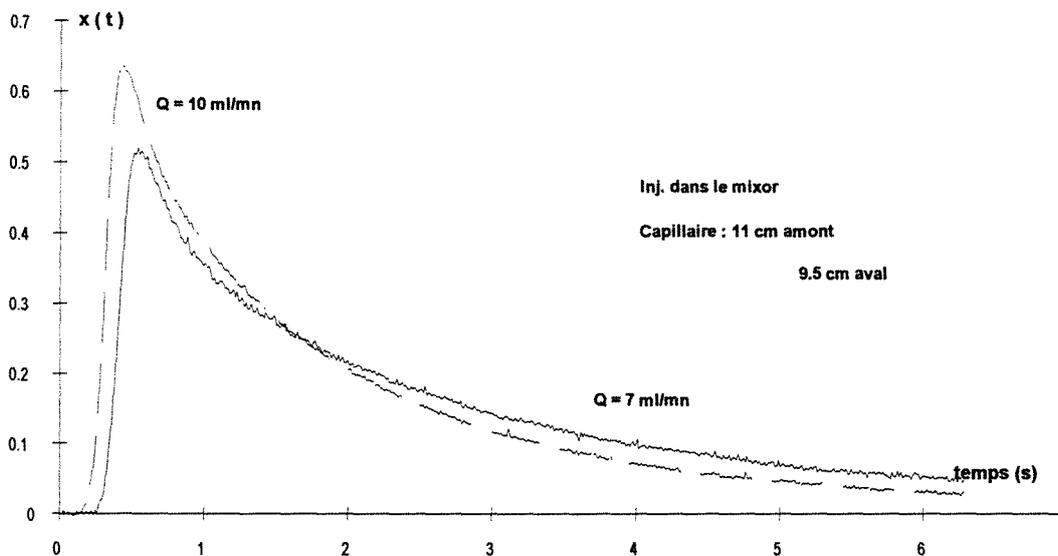


Figure A.I.18.5 Influence du débit - $d = 0,2 \text{ mm}$

Il apparaît clairement que l'augmentation du débit de prélèvement diminue la dispersion globale du signal. Nous remarquons également que le bruit de fond du signal est d'autant plus grand que le débit de prélèvement utilisé est faible. En effet, la quantité de gaz traceur détectée

est d'autant plus grande que le débit est important. On a donc tout intérêt à utiliser le débit maximum admissible par le détecteur FID, à savoir 30 ml/mn, débit au-delà duquel la flamme du détecteur est soufflée.

- *influence du diamètre des capillaires*

En conservant un débit de prélèvement constant et en gardant une longueur de capillaire identique, on peut étudier, comme le montre la figure A.I.18.6, l'influence du diamètre des capillaires sur la dispersion des signaux.

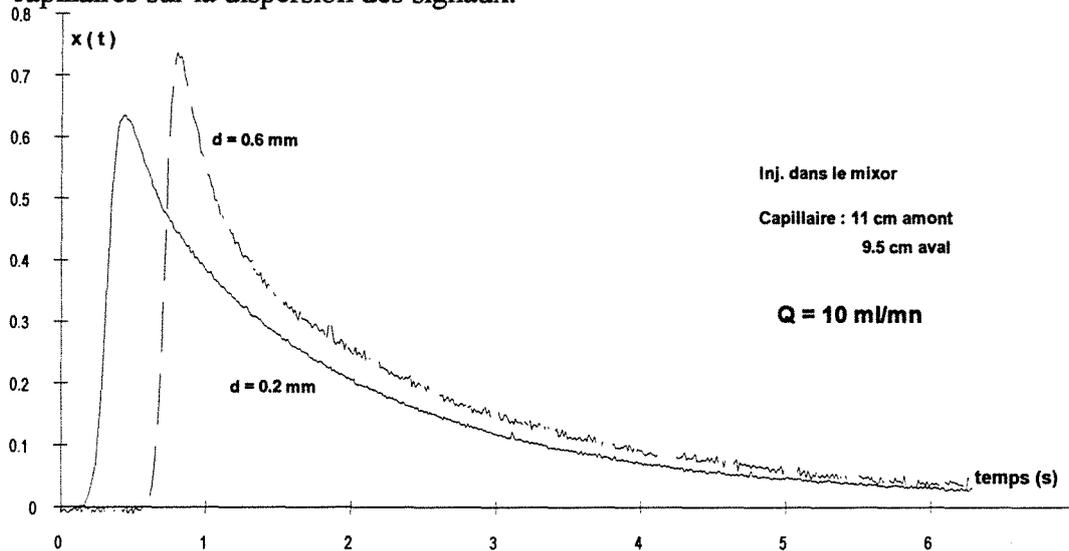


Figure A.I.18.6 Influence du diamètre des capillaires de prélèvement - $Q = 10 \text{ ml/mn}$

L'expérience montre que, excepté un décalage dans le temps, la dispersion du signal n'est pas très sensible au diamètre des capillaires dans le domaine exploré. Toutefois on peut soupçonner la pompe de masquer l'influence de ce paramètre.

De plus nous pouvons remarquer sur les courbes précédentes (figures A.I.18.4, A.I.18.5 et A.I.18.6) la différence des temps de passage dans l'ensemble du système de prélèvement selon le débit utilisé. Ce temps de passage est donné par le début du front de chaque courbe, ce qui correspond à l'entrée du traceur dans le détecteur. Ce temps est aussi un paramètre important dans la dispersion totale du signal.

II.2.2 Etude théorique de la dispersion du signal.

- *régime d'écoulement*

Pour déterminer le régime d'écoulement dans le capillaire, on calcule le nombre de Reynolds $Re = \frac{4 Q_g \rho_g}{\pi d \mu_g}$ avec $\mu_g = 1,785 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}$ et $\rho_g = 1,145 \text{ kg m}^{-3}$

Un premier calcul avec $Q_g = 3,33 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ($= 20 \text{ ml mn}^{-1}$) et $d = 6 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ ($= 0,6 \text{ mm}$) de diamètre pour le capillaire conduit à un nombre de Reynolds de 45 (régime laminaire pour $Re < 2100$).

Si l'on se place dans une configuration extrême avec $Q_{\max} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ($= 30 \text{ ml mn}^{-1}$) et $d_{\min} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ ($= 0,2 \text{ mm}$) le calcul du Re maximum est de 204, ce qui nous place, quels que soient les débits ou les diamètres, en régime laminaire. Ceci engendre un profil de vitesse parabolique qui est une cause de dispersion assez importante du signal.

• *dispersion du signal*

L'étude théorique de la dispersion d'un signal dans un tube (Villermaux, 1985) conduit au résultat classique suivant pour la variance :

$$\frac{\sigma^2}{t_s^2} = \frac{2}{Pe} \quad \text{avec} \quad P = Pe_A \frac{\ell}{d} \quad [\text{A.I.18.1}]$$

$$\text{où} \quad \bar{t}_s = \frac{V}{Q_g} = \frac{\ell \frac{\pi \cdot d^2}{4}}{Q_g} \quad \text{est le temps de séjour moyen (assimilé ici}$$

au temps de passage) [A.I.18.2]

Pe_A est le nombre de Péclet axial

ℓ est la longueur du tube

et d est le diamètre du tube.

Ce nombre de Péclet axial caractérise la dispersion axiale dans un tuyau. Cette dispersion est d'autant plus faible que Pe_A est grand. D'après Taylor et Aris, dans le cas du régime laminaire, la diffusivité axiale D_A est une somme de deux termes :

$$D_A = D_{ma} + \frac{u_g^2 d^2}{192 D_{ma}} \quad [\text{A.I.18.3}]$$

Dans cette somme de deux termes, le premier représente la diffusion moléculaire pure et le second représente la déformation due au profil parabolique de vitesse.

Par exemple, si l'on considère la dispersion de l'éthylène dans l'azote dans les conditions suivantes : $Q = 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $d = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ et $D_{ma} = 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, on a :

$$\frac{u_g^2 d^2}{192 D_{ma}} = \frac{16 Q_g^2}{192 \pi^2 d^2 D_{ma}} = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad [\text{A.I.18.4}]$$

Dans le coefficient global de dispersion D_A , la contribution du régime laminaire est 50 fois plus importante que celle de la diffusion moléculaire.

D'après la définition du Péclet axial Pe_A et en utilisant [A.I.18.2] on a :

$$Pe_A = \frac{u_g d}{D_A} = \frac{u_g d}{D_{ma} + \frac{u_g^2 d^2}{192 D_{ma}}} \quad [A.I.18.5]$$

En combinant [A.I.18.1], [A.I.18.2], [A.I.18.3] et [A.I.18.5] on obtient pour expression de la variance :

$$\sigma^2 = 2 \frac{(\ell \frac{\pi d^2}{4})^2}{Q_g^2 \frac{u_g d}{D_{ma} + \frac{u_g^2 d^2}{192 D_{ma}}} \frac{\ell}{d}} \quad [A.I.18.6]$$

Tous calculs faits :

$$\sigma^2 = \frac{\pi^3}{32} \ell \left(D_{ma} \cdot \frac{d^6}{Q_g^3} + \frac{16}{192 \pi^2 D_{ma}} \frac{d^4}{Q_g} \right) \quad [A.I.18.7]$$

Nous pouvons ainsi calculer la variance de la dispersion pour différentes conditions opératoires. Nous avons choisi sur le figure A.I.18.7 de représenter la variance en fonction du débit de prélèvement pour différents diamètres de capillaires utilisés (longueur de capillaire : 0,5 m).

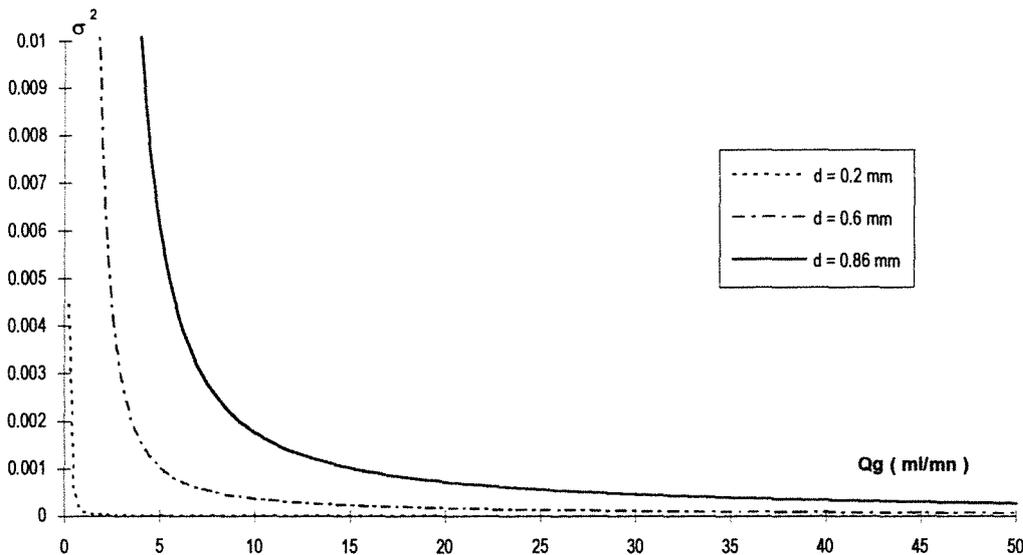


Figure A.I.18.7 Variance du signal en fonction du débit de prélèvement pour différents diamètres de capillaire .

Lors des différentes expériences nous avons déjà noté la nécessité d'utiliser un débit de prélèvement important. Par contre, l'influence du diamètre n'a pas été mise en évidence. Une

explication probable est que, dans les conditions de la figure A.I.18.6 (10 ml mn^{-1}), les diamètres utilisés (0,2 mm et 0,6 mm) ne conduisent pas à des différences de dispersion importantes. En effet, sur la figure A.I.18.7, nous pouvons observer que pour ce débit de 10 ml mn^{-1} la dispersion varie peu entre les diamètres 0,2 mm et 0,6 mm. Un effet plus marqué aurait été obtenu avec un diamètre de 0,86 mm, ce qui n'a pu être fait car, compte tenu d'une perte de charge moindre avec ce diamètre de capillaire, il faudrait faire tourner la micropompe à un régime si faible que le débit devient pulsé.

II.3 Conclusion

Dans le but de minimiser la dispersion du signal, il est donc préférable d'utiliser :

- une longueur minimale de capillaire
- un diamètre le plus faible possible
- un débit d'échantillonnage le plus grand possible .
- et bien sûr un gaz dont le coefficient de diffusion moléculaire est faible

Cependant il ne faut pas oublier que ce débit de prélèvement amené au détecteur FID doit rester très faible (inférieur à 30 ml mn^{-1}) afin de ne pas éteindre la flamme ionisante en soufflant celle-ci. D'autre part, il doit être assez important pour amener une quantité suffisante de matière à détecter. L'optimum se situe donc à la limite des 30 ml/mn acceptable par le détecteur.

On dispose de capillaires de diamètre interne 0.2 mm, 0.6 mm et 0.86 mm. Le plus petit peut difficilement être utilisé car il occasionne une perte de charge trop importante pour obtenir le débit requis à l'aide de la pompe disponible. On utilisera alors un capillaire de diamètre 0.6 mm, le plus court possible.

Toutefois nous avons montré sur la figure A.I.18.2 le rôle principal de la pompe dans la dispersion du signal. En effet, cette pompe fonctionne avec des palettes rotatives ce qui entraîne les inconvénients suivants :

- mélangeage du gaz entre deux palettes lors du passage dans la pompe
- la perte de charge totale à vaincre impose une vitesse de rotation assez grande, même à faible débit, le gaz peut donc effectuer plusieurs tours de pompe avant d'en être repoussé
- la pompe comprend un volume mort non négligeable

Ces arguments peuvent suffire à expliquer une telle dispersion créée par la micropompe.

III ETUDE DU PRELEVEMENT PAR SURPRESSION

Pour pallier les inconvénients du prélèvement d'échantillons gazeux par micropompe nous allons regarder la possibilité de créer volontairement une fuite à l'endroit de l'échantillonnage dont on pourrait maîtriser le débit. Nous nous affranchissons ainsi de l'utilisation de la micropompe et la longueur de capillaire peut aussi être diminuée.

Très généralement, pour mettre un gaz en mouvement, hormis la diffusion moléculaire, il faut créer une différence de pression. Cette remarque a pu avantageusement être utilisée pour mettre le réacteur en légère surpression, créant ainsi une micro-fuite. Le débit peut facilement être modifié en agissant sur la valeur de la surpression et sur le diamètre du capillaire.

Le calcul théorique de la perte de charge dans le capillaire s'effectue grâce à la relation de Hagen-Poiseuille en régime laminaire pour un tube lisse :

$$\begin{aligned} \text{où} \quad Q_g &= 30 \text{ ml mn}^{-1} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \\ \ell &= \text{longueur de capillaire} = 0,15 \text{ m} \\ d_{\text{interne}} &= 0,6 \text{ mm} \end{aligned}$$

alors la perte de charge ΔP_f est donnée par :

$$\Delta P_f = \frac{128 Q_g \mu_g \ell}{\pi d^4} = \frac{128 \cdot 5 \cdot 10^{-7} \cdot 1,785 \cdot 10^{-5} \cdot 0,15}{\pi \cdot 0,0006^4} = 421 \text{ Pa}$$

L'expérience montre qu'il faut une surpression de 0,1 bar entre la pression dans le réacteur et l'atmosphère pour atteindre le débit de prélèvement requis

La figure A.I.18.8 compare les deux systèmes dans des conditions expérimentales identiques (prélèvement à l'entrée du réacteur, $Q_{\text{prélè}} = 30 \text{ ml mn}^{-1}$, $d=0,6 \text{ mm}$, $Q_{\text{périph}} = 195 \text{ l hr}^{-1}$).

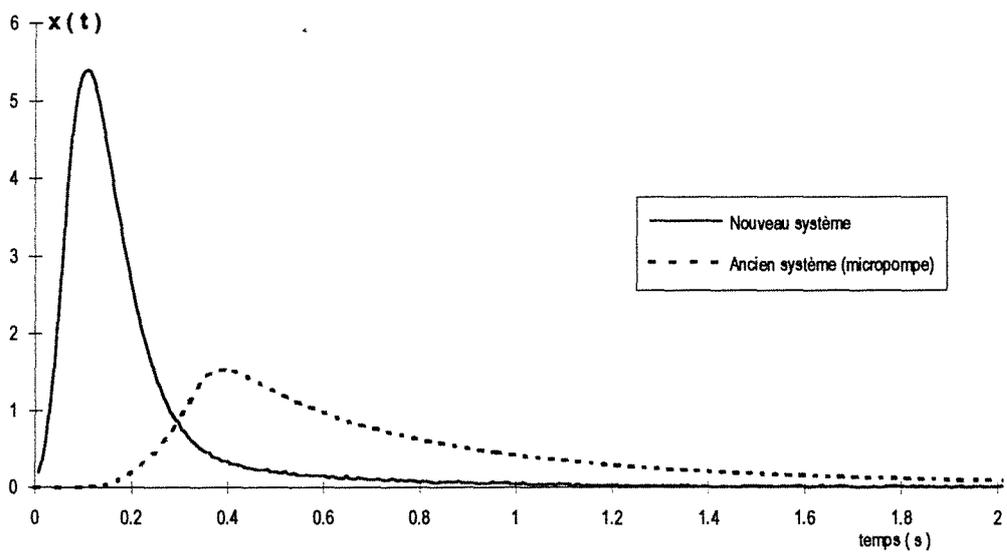


Figure A.I.18.8 Comparaison des deux systèmes de prélèvement .

Ce nouveau système de prélèvement s'affranchit de l'utilisation de la micro-pompe et la longueur de capillaire à utiliser est diminuée. Cela permet, très visiblement, de diminuer la dispersion du signal.

ANNEXE I.19**Reproductibilité des mesures de DTS en phase gazeuse**

Nous présentons ici les essais de reproductibilité effectués sur les mesures de DTS en phase gazeuse, pour les signaux d'entrée et de sortie. Il s'agit de vérifier que même si la reproductibilité de deux expériences n'est pas excellente, celle de la moyenne de 10 expériences consécutives est satisfaisante.

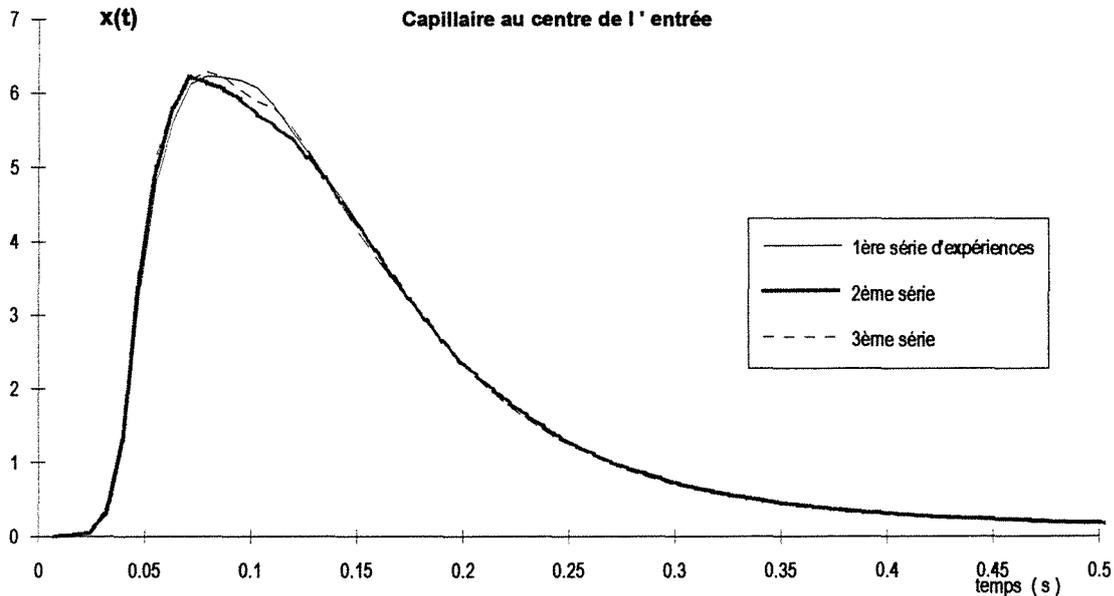


Figure A.I.19.1 *Reproductibilité du signal d'entrée sur la moyenne de 10 expériences*
 $Q_{\text{periph}} = 5,28 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 0$

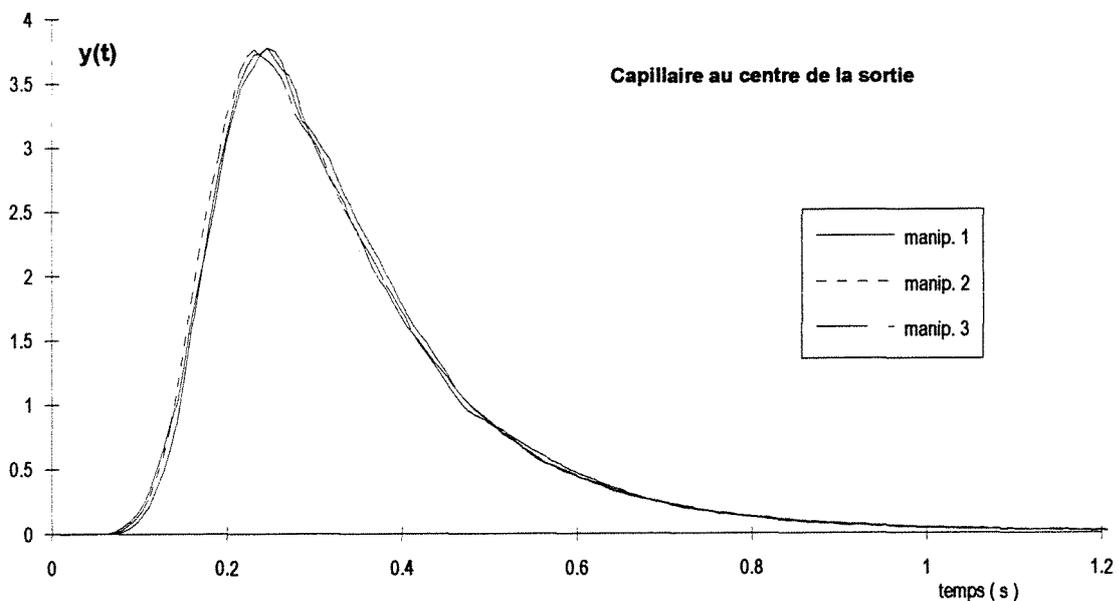


Figure A.I.19.2 *Reproductibilité du signal de sortie sur la moyenne de 10 expériences*
 $Q_{\text{periph}} = 5,28 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 0$

ANNEXE I.20**Influence du lieu de prélèvement en DTS gazeuse**

Nous avons testé l'influence de la position du capillaire de prélèvement dans la conduite d'arrivée des fluides ou dans la restriction en sortie de réacteur. La conduite mesure 4 mm de diamètre. Les mesures ont donc été réalisées à trois positions différentes : 0, 2 et 4 mm (figure A.I.20.1). La restriction de sortie dans laquelle s'effectue l'échantillonnage mesure 12 mm de diamètre, ce qui a permis des mesures à 0, 3, 6, 9 et 12 mm (figure A.I.20.2).

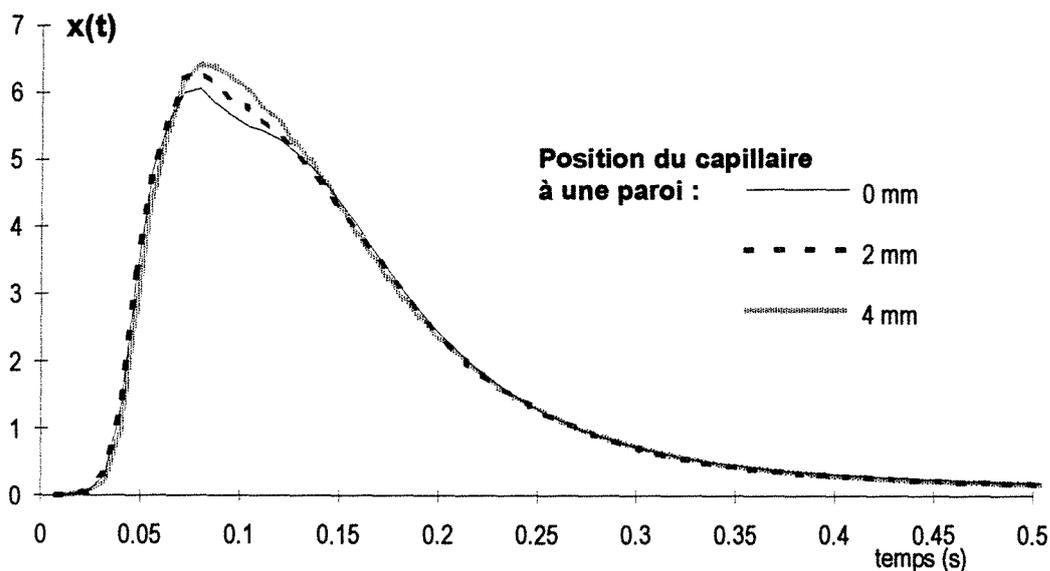


Figure A.I.20.1 *Influence de la position du capillaire dans la conduite d'entrée*
 $Q_{\text{periph}} = 5,28 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 0$

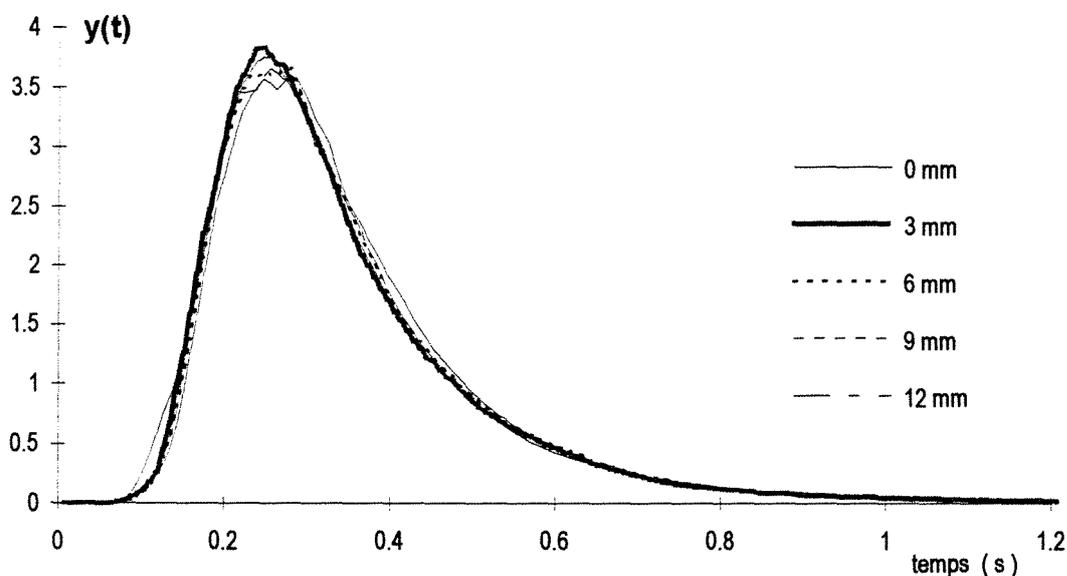


Figure A.I.20.2 *Influence de la position du capillaire dans la conduite de sortie*
 $Q_{\text{periph}} = 5,28 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 0$

ANNEXE I.21**Résultats expérimentaux pour les mesures de DTS en phase gazeuse****(réacteur Mixor à jets vers le haut)**

Les résultats expérimentaux des mesures de DTS sont regroupés dans les tableaux ci-dessous. Le tableau A.I.21.1 correspond à une injection périphérique et le tableau A.I.21.2 correspond à une injection centrale.

$Q_{\text{périnh}}$ (l h ⁻¹)	Q_{centr} (l h ⁻¹)	$Q_{\text{périnh}}$ (m ³ s ⁻¹)	Q_{centr} (m ³ s ⁻¹)	μ_{1x} (s) (entrée)	μ_{1y} (s) (sortie)	\bar{t}_s (s)	τ (s)
45	166	1,250 10 ⁻⁵	4,611 10 ⁻⁵	0,399	0,609	0,210	0,300
100	166	2,778 10 ⁻⁵	4,611 10 ⁻⁵	0,212	0,438	0,226	0,210
148	166	4,111 10 ⁻⁵	4,611 10 ⁻⁵	0,188	0,347	0,159	0,166
170	45	4,722 10 ⁻⁵	1,250 10 ⁻⁵	0,169	0,394	0,225	0,200
170	100	4,722 10 ⁻⁵	2,778 10 ⁻⁵	0,169	0,392	0,223	0,175
170	166	4,722 10 ⁻⁵	4,611 10 ⁻⁵	0,169	0,327	0,158	0,152
170	215	4,722 10 ⁻⁵	5,972 10 ⁻⁵	0,169	0,326	0,157	0,138
170	255	4,722 10 ⁻⁵	7,083 10 ⁻⁵	0,169	0,35	0,181	0,129
195	166	5,417 10 ⁻⁵	4,611 10 ⁻⁵	0,165	0,329	0,164	0,138
244	166	6,778 10 ⁻⁵	4,611 10 ⁻⁵	0,155	0,302	0,147	0,118
290	166	8,056 10 ⁻⁵	4,611 10 ⁻⁵	0,151	0,256	0,105	0,103
333	166	9,250 10 ⁻⁵	4,611 10 ⁻⁵	0,149	0,249	0,100	0,092
370	166	1,028 10 ⁻⁴	4,611 10 ⁻⁵	0,148	0,217	0,069	0,085

Tableau A.I.21.1 Résultats des exploitations de mesures de DTS pour une injection périphérique

Q_{periph} ($l\ h^{-1}$)	Q_{centr} ($l\ h^{-1}$)	Q_{periph} (m^3s^{-1})	Q_{centr} (m^3s^{-1})	μ_{1x} (s) (entrée)	μ_{1y} (s) (sortie)	\bar{t}_s (s)	τ (s)
45	166	$1,250\ 10^{-5}$	$4,611\ 10^{-5}$	0,403	0,521	0,118	0,300
45	166	$1,250\ 10^{-5}$	$4,611\ 10^{-5}$	0,428	0,642	0,214	0,300
100	166	$2,778\ 10^{-5}$	$4,611\ 10^{-5}$	0,403	0,540	0,137	0,210
100	166	$2,778\ 10^{-5}$	$4,611\ 10^{-5}$	0,428	0,555	0,127	0,210
148	166	$4,111\ 10^{-5}$	$4,611\ 10^{-5}$	0,403	0,496	0,093	0,166
148	166	$4,111\ 10^{-5}$	$4,611\ 10^{-5}$	0,428	0,494	0,066	0,166
170	45	$4,722\ 10^{-5}$	$1,250\ 10^{-5}$	0,345	0,520	0,175	0,200
170	45	$4,722\ 10^{-5}$	$1,250\ 10^{-5}$	0,311	0,521	0,210	0,200
170	100	$4,722\ 10^{-5}$	$2,778\ 10^{-5}$	0,341	0,496	0,155	0,175
170	100	$4,722\ 10^{-5}$	$2,778\ 10^{-5}$	0,346	0,490	0,144	0,175
170	166	$4,722\ 10^{-5}$	$4,611\ 10^{-5}$	0,403	0,502	0,099	0,152
170	166	$4,722\ 10^{-5}$	$4,611\ 10^{-5}$	0,428	0,497	0,069	0,152
170	215	$4,722\ 10^{-5}$	$5,972\ 10^{-5}$	0,401	0,507	0,106	0,138
170	215	$4,722\ 10^{-5}$	$5,972\ 10^{-5}$	0,365	0,488	0,123	0,138
170	255	$4,722\ 10^{-5}$	$7,083\ 10^{-5}$	0,372	0,528	0,156	0,129
170	255	$4,722\ 10^{-5}$	$7,083\ 10^{-5}$	0,375	0,519	0,144	0,129
195	166	$5,417\ 10^{-5}$	$4,611\ 10^{-5}$	0,403	0,481	0,078	0,138
195	166	$5,417\ 10^{-5}$	$4,611\ 10^{-5}$	0,428	0,482	0,054	0,138
244	166	$6,778\ 10^{-5}$	$4,611\ 10^{-5}$	0,403	0,464	0,061	0,118
244	166	$6,778\ 10^{-5}$	$4,611\ 10^{-5}$	0,428	0,502	0,074	0,118
290	166	$8,056\ 10^{-5}$	$4,611\ 10^{-5}$	0,403	0,440	0,037	0,103
290	166	$8,056\ 10^{-5}$	$4,611\ 10^{-5}$	0,428	0,492	0,064	0,103
333	166	$9,250\ 10^{-5}$	$4,611\ 10^{-5}$	0,403	0,439	0,036	0,092
333	166	$9,250\ 10^{-5}$	$4,611\ 10^{-5}$	0,428	0,439	0,011	0,092
370	166	$1,028\ 10^{-4}$	$4,611\ 10^{-5}$	0,403	0,427	0,024	0,085
370	166	$1,028\ 10^{-4}$	$4,611\ 10^{-5}$	0,428	0,450	0,022	0,085

Tableau A.I.21.2 Résultats des exploitations de mesures de DTS pour une injection centrale

ANNEXE I.22**Modélisation des courbes de DTS****(réacteur Mixor1 à jets vers le haut, phase gazeuse)**

Nous présentons ici les courbes de distributions de temps de séjour obtenues en phase gazeuse pour la configuration Mixor1 à jets vers le haut. Pour chaque condition opératoire (débits central et périphériques donnés) nous avons deux courbes de sortie $y(t)$, une courbe correspondant à une injection centrale et une courbe correspondant à une injection périphérique. Chacune de ces deux courbes a un signal d'entrée $x(t)$ différent. Pour chaque couple de courbes entrée/sortie et donc pour chaque type d'injection nous avons représenté deux courbes modèles. La première représente la modélisation du réacteur par un seul réacteur parfaitement agité. Le seconde correspond au modèle complet dans lequel un court-circuit a été introduit sur le débit central. Toutes les modélisations sont effectuées en convoluant le signal d'entrée au modèle. La fraction de débit court-circuitée est variable selon les conditions opératoires. Elle a pour effet de décaler le signal pour une injection centrale vers la gauche sans modifier de manière importante le signal pour une injection périphérique.

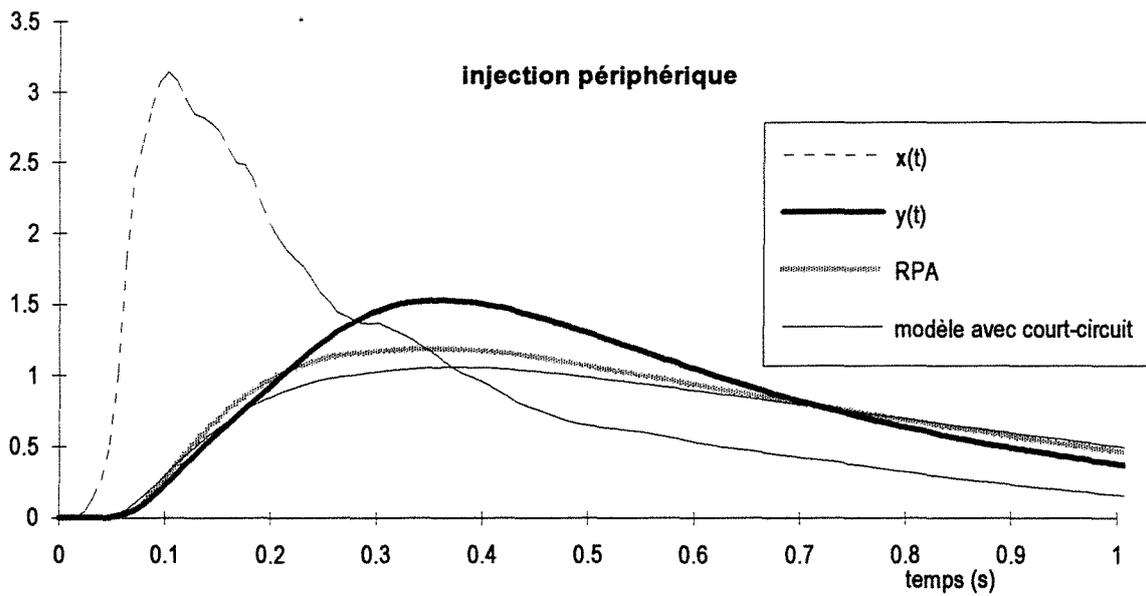


Figure A.I.22.1 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase gazeuse et à jets vers le haut. Injection périphérique. $Q_{\text{périph}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 4,611 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,3$

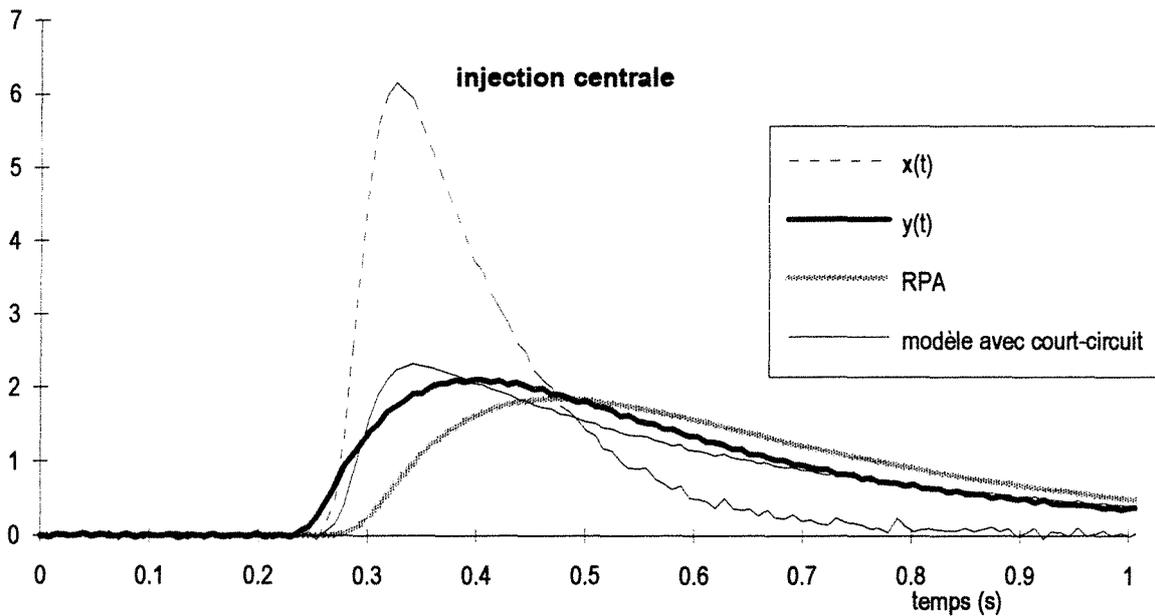


Figure A.I.22.2 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase gazeuse et à jets vers le haut. Injection centrale. $Q_{\text{périph}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 4,611 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,3$

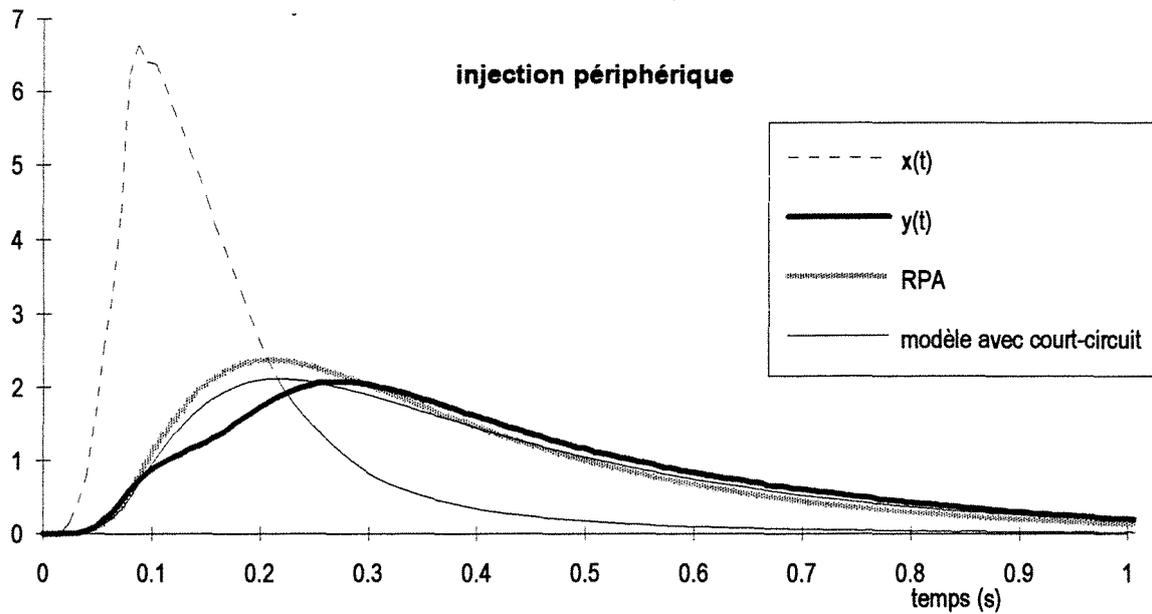


Figure A.I.22.3 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase gazeuse et à jets vers le haut. Injection périphérique. $Q_{\text{périph}} = 2,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 4,61 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,35$

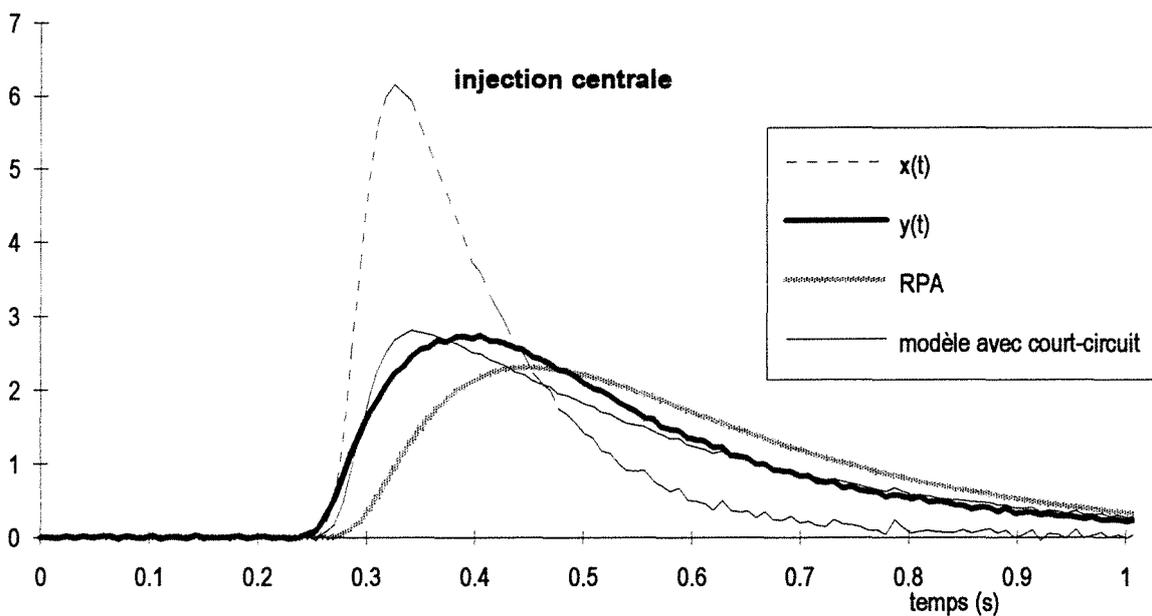


Figure A.I.22.4 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase gazeuse et à jets vers le haut. Injection centrale. $Q_{\text{périph}} = 2,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 4,61 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,35$

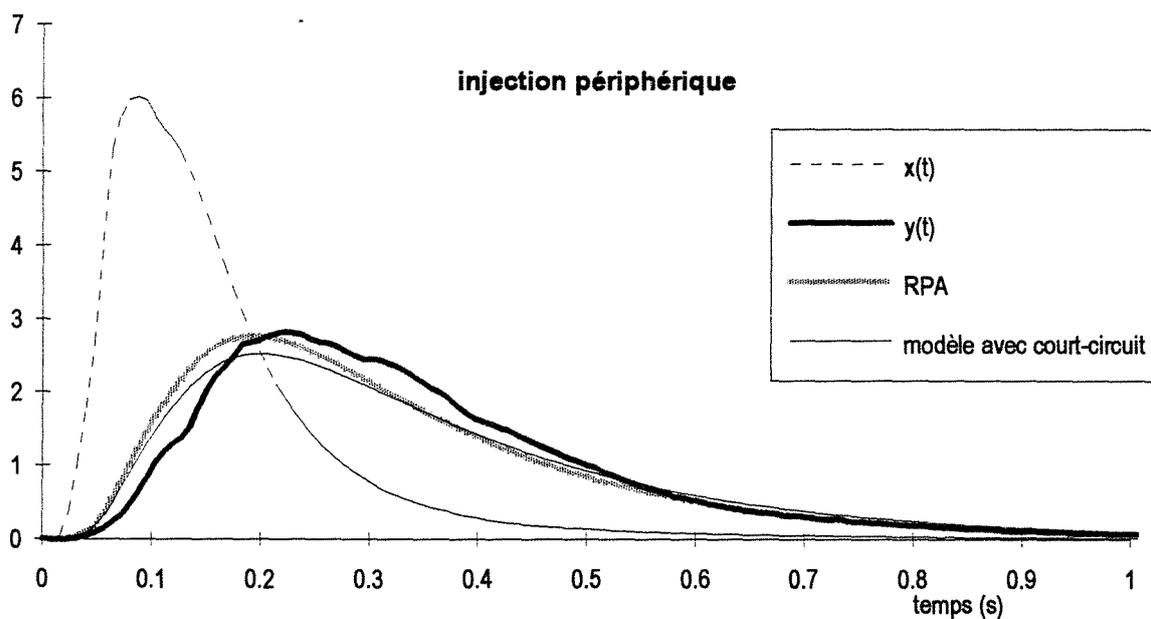


Figure A.I.22.5 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase gazeuse et à jets vers le haut. Injection périphérique. $Q_{\text{périph}} = 4,11 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 4,61 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,4$

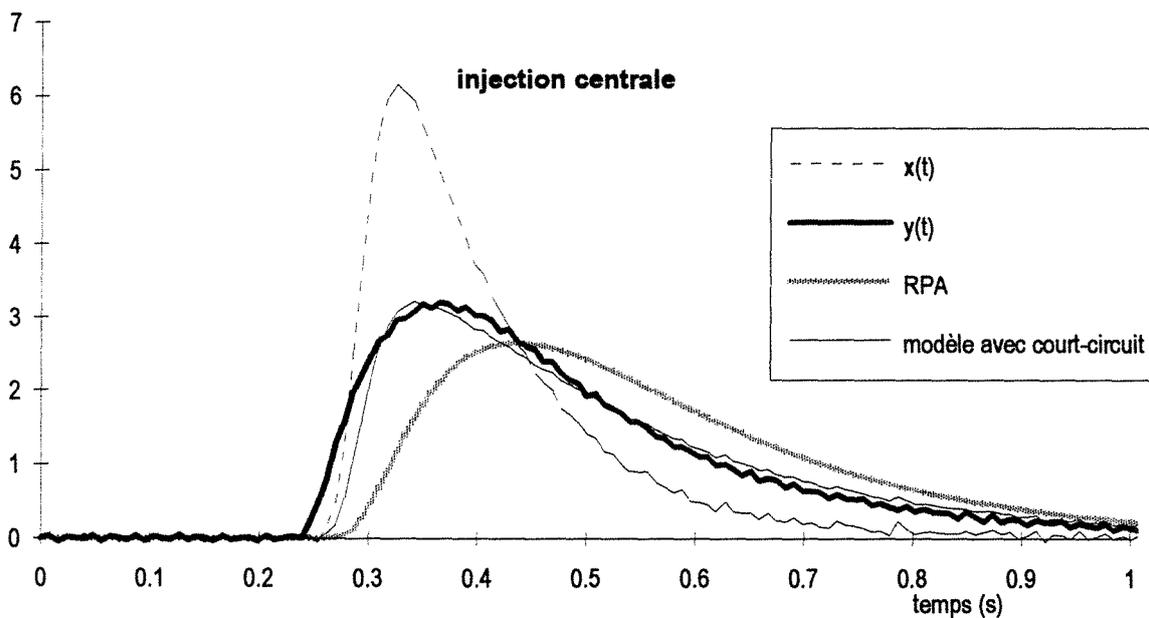


Figure A.I.22.6 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase gazeuse et à jets vers le haut. Injection centrale. $Q_{\text{périph}} = 4,11 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 4,61 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,4$

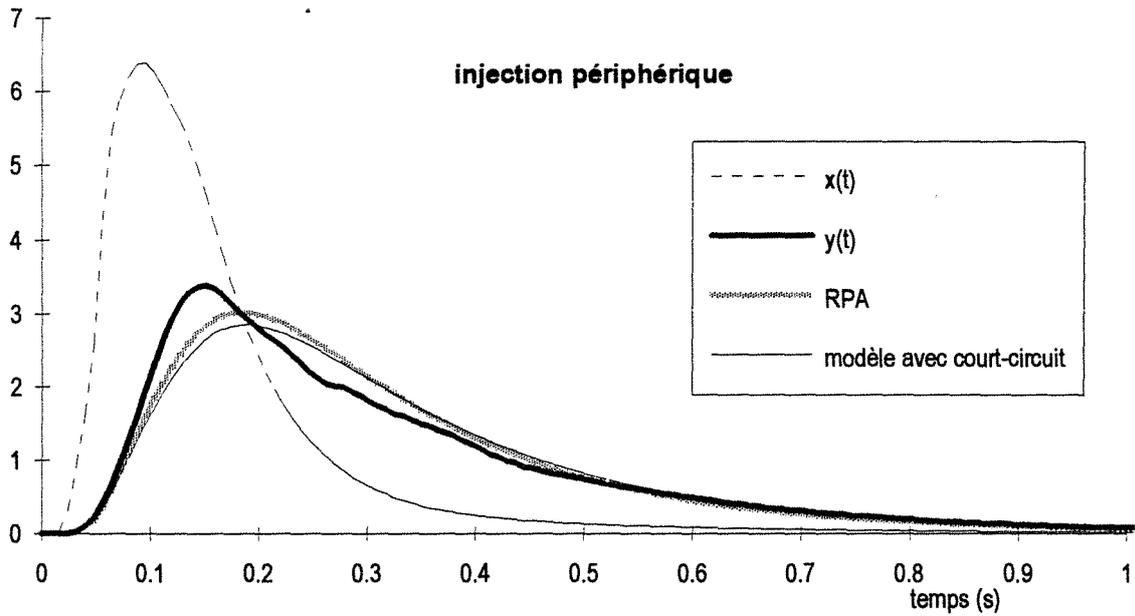


Figure A.I.22.7 Courbes de DTS pour le Mixer1 en phase gazeuse et à jets vers le haut. Injection périphérique. $Q_{\text{périph}} = 4,72 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 4,61 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,3$

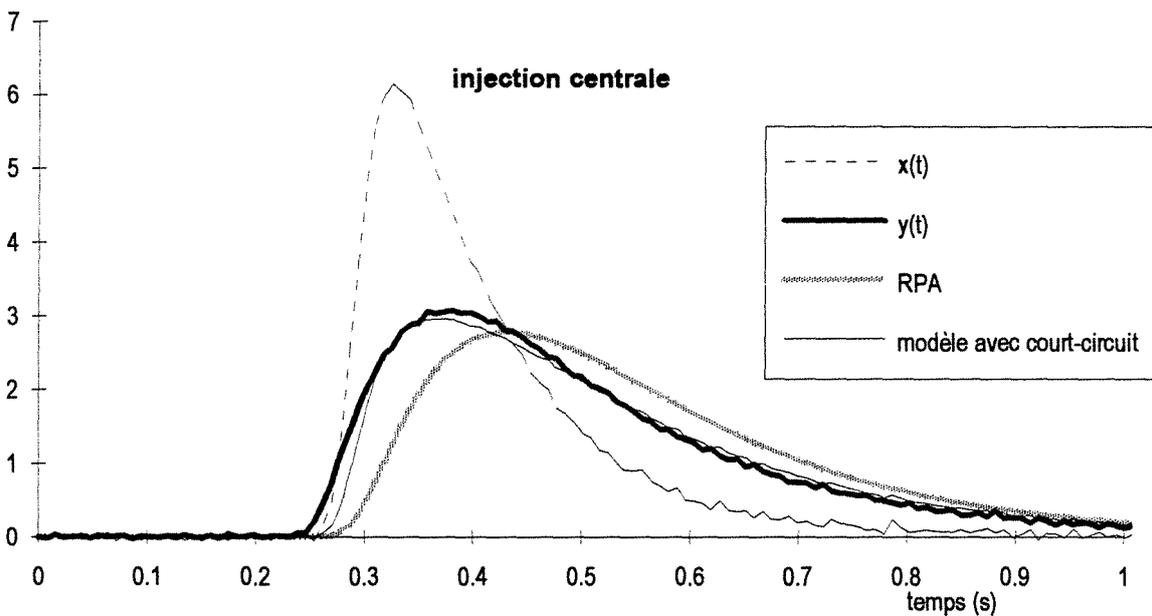


Figure A.I.22.8 Courbes de DTS pour le Mixer1 en phase gazeuse et à jets vers le haut. Injection centrale. $Q_{\text{périph}} = 4,72 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 4,61 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,3$

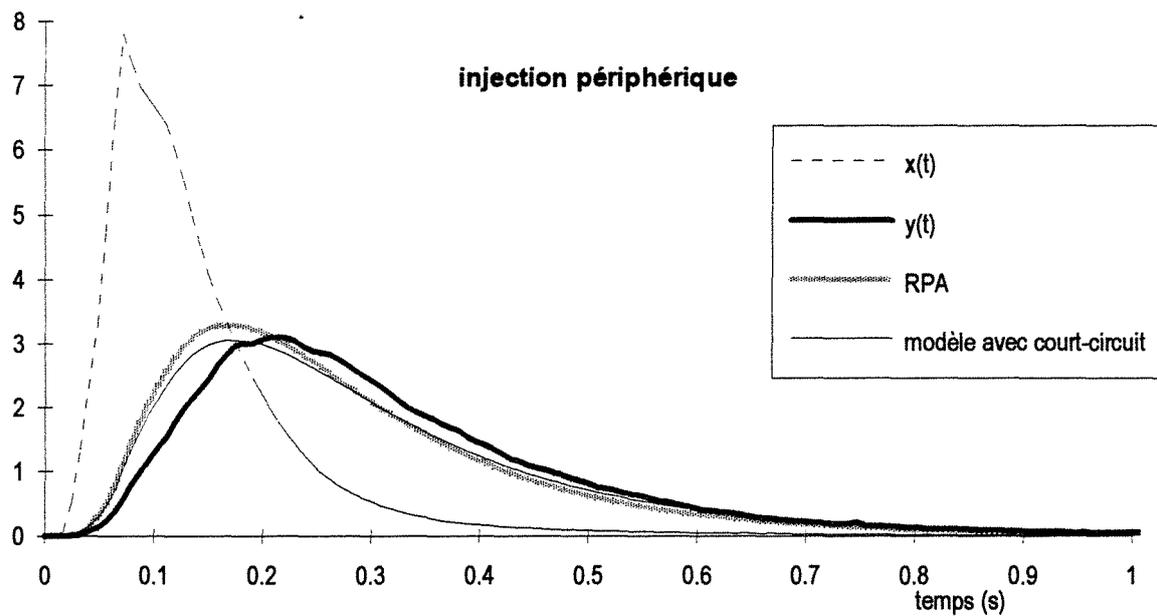


Figure A.I.22.9 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase gazeuse et à jets vers le haut. Injection périphérique. $Q_{\text{périph}} = 5,42 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 4,61 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,4$

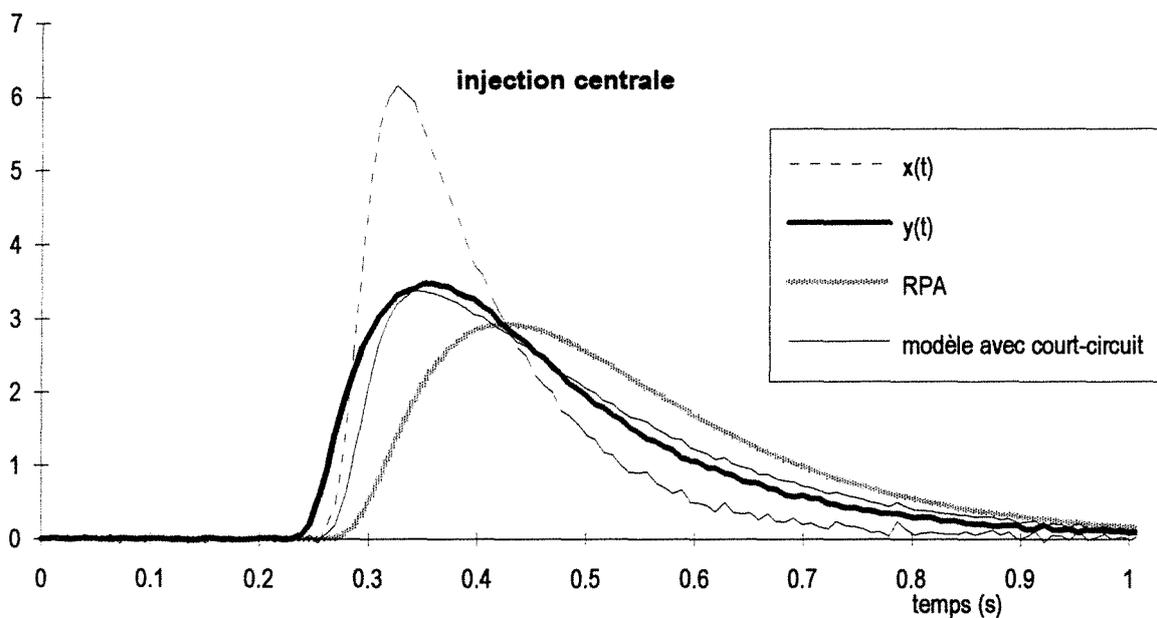


Figure A.I.22.10 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase gazeuse et à jets vers le haut. Injection centrale. $Q_{\text{périph}} = 5,42 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 4,61 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,4$

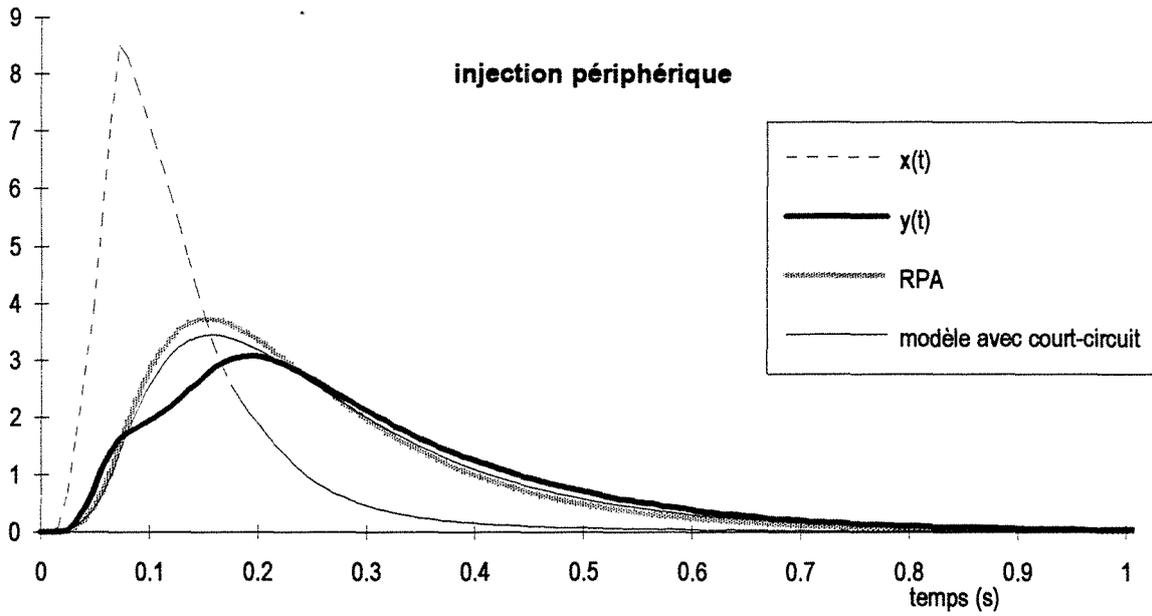


Figure A.I.22.11 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase gazeuse et à jets vers le haut. Injection périphérique. $Q_{\text{périph}} = 6,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 4,61 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,5$

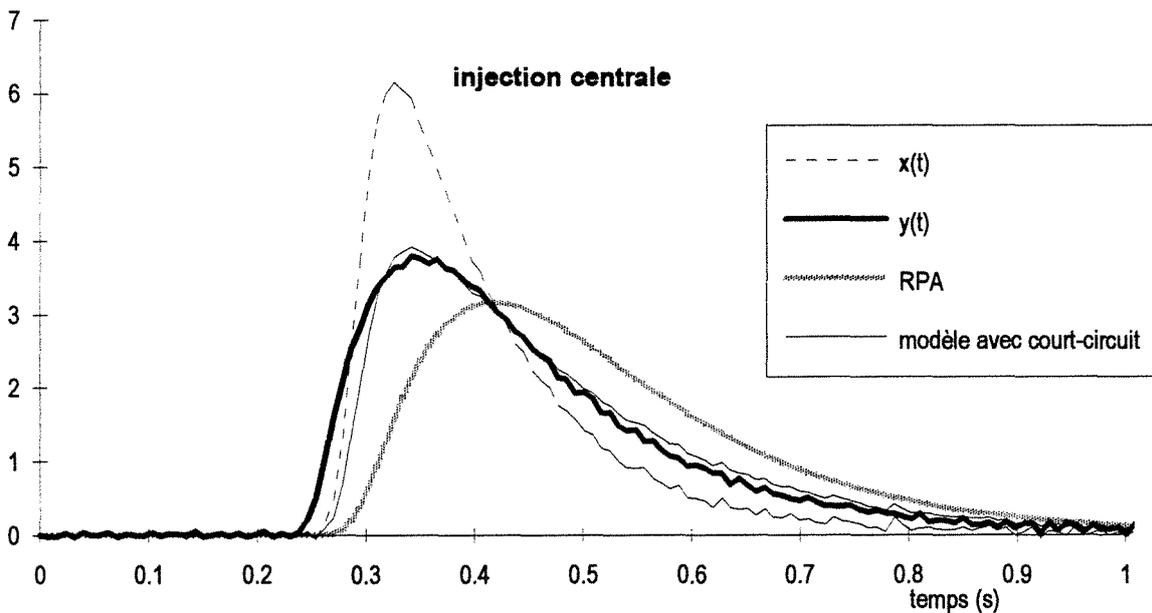


Figure A.I.22.12 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase gazeuse et à jets vers le haut. Injection centrale. $Q_{\text{périph}} = 6,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 4,61 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,5$

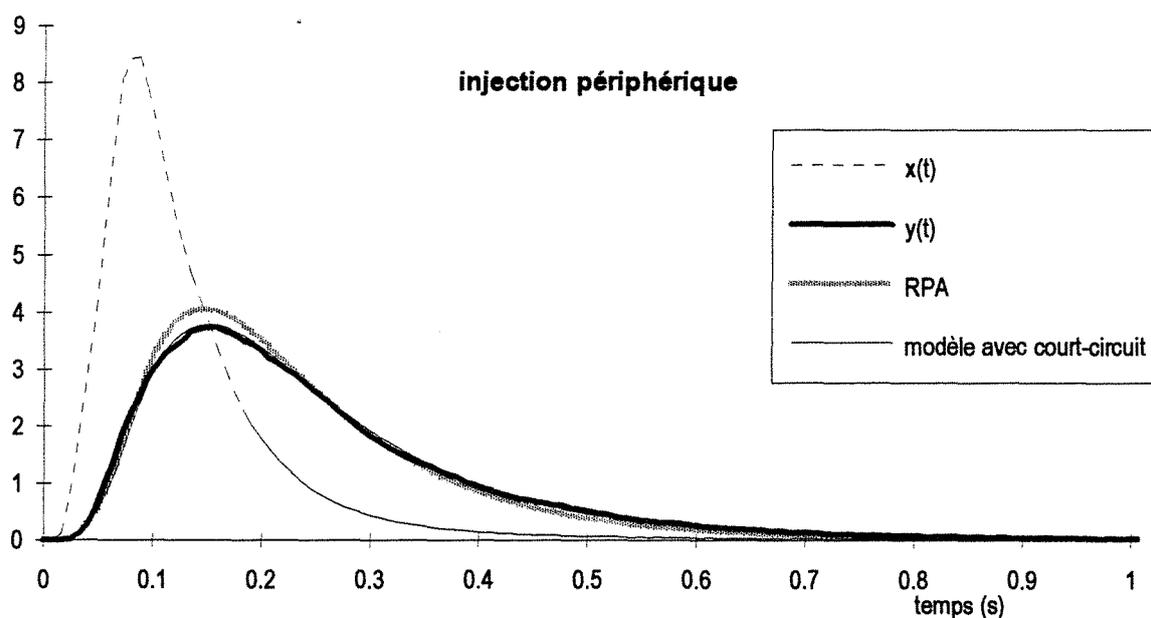


Figure A.I.22.13 Courbes de DTS pour le Mixer1 en phase gazeuse et à jets vers le haut.
 Injection périphérique. $Q_{\text{périph}} = 8,06 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 4,61 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,55$

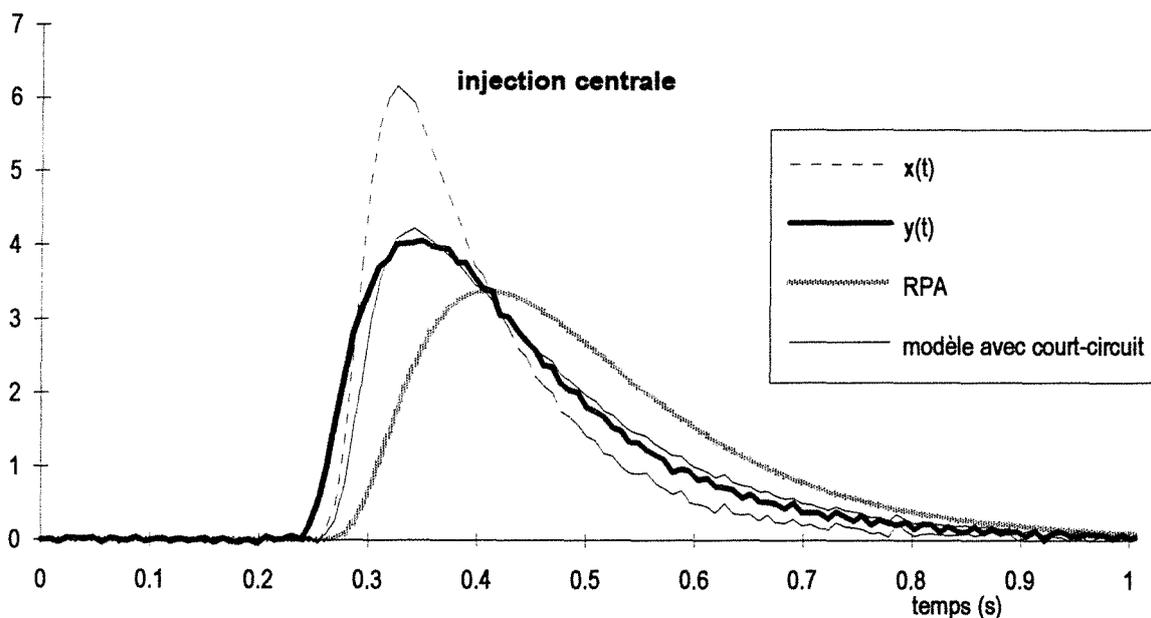


Figure A.I.22.14 Courbes de DTS pour le Mixer1 en phase gazeuse et à jets vers le haut.
 Injection centrale. $Q_{\text{périph}} = 8,06 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 4,61 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,55$

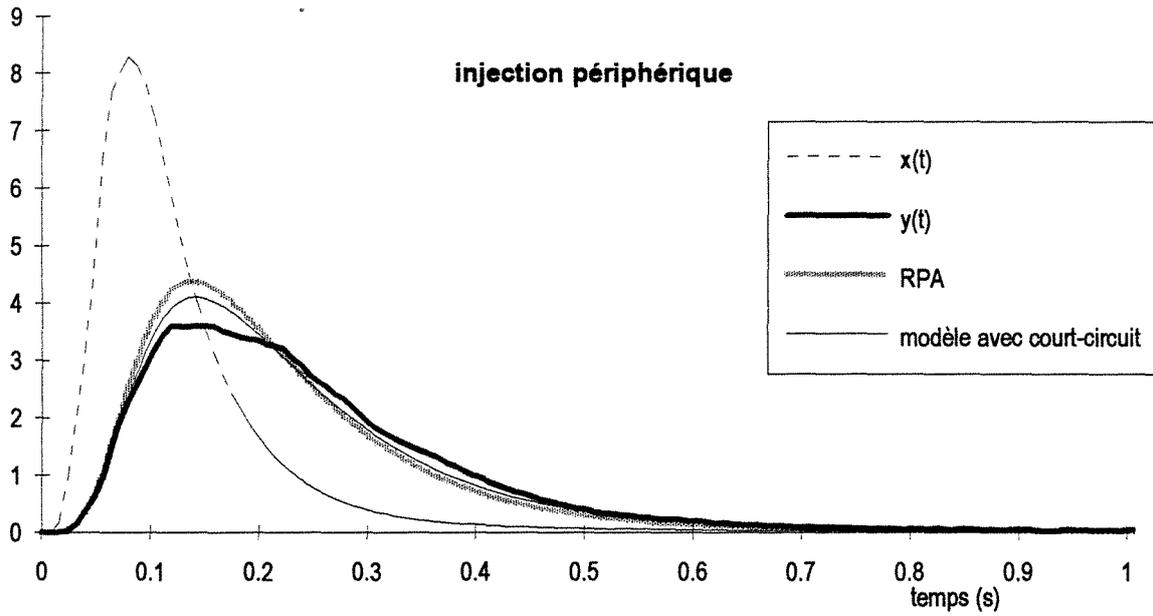


Figure A.I.22.15 Courbes de DTS pour le Mixer1 en phase gazeuse et à jets vers le haut.
 Injection périphérique. $Q_{\text{périph}} = 9,25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 4,61 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,55$

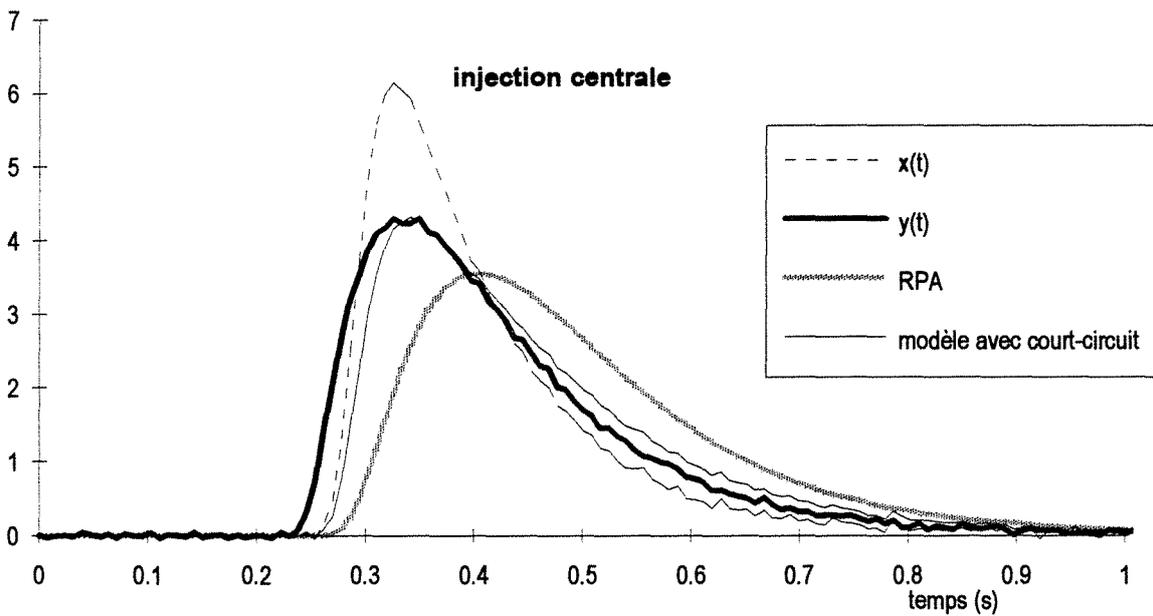


Figure A.I.22.16 Courbes de DTS pour le Mixer1 en phase gazeuse et à jets vers le haut.
 Injection centrale. $Q_{\text{périph}} = 9,25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 4,61 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,55$

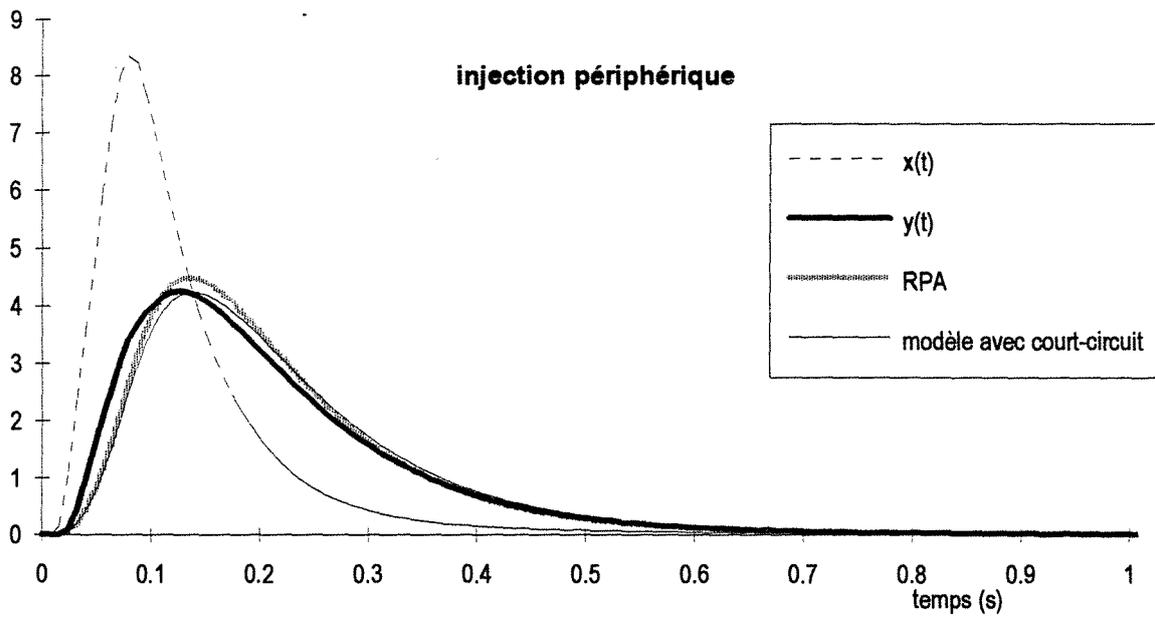


Figure A.I.22.17 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase gazeuse et à jets vers le haut. Injection périphérique. $Q_{p\acute{e}riph} = 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{centr} = 4,61 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,6$

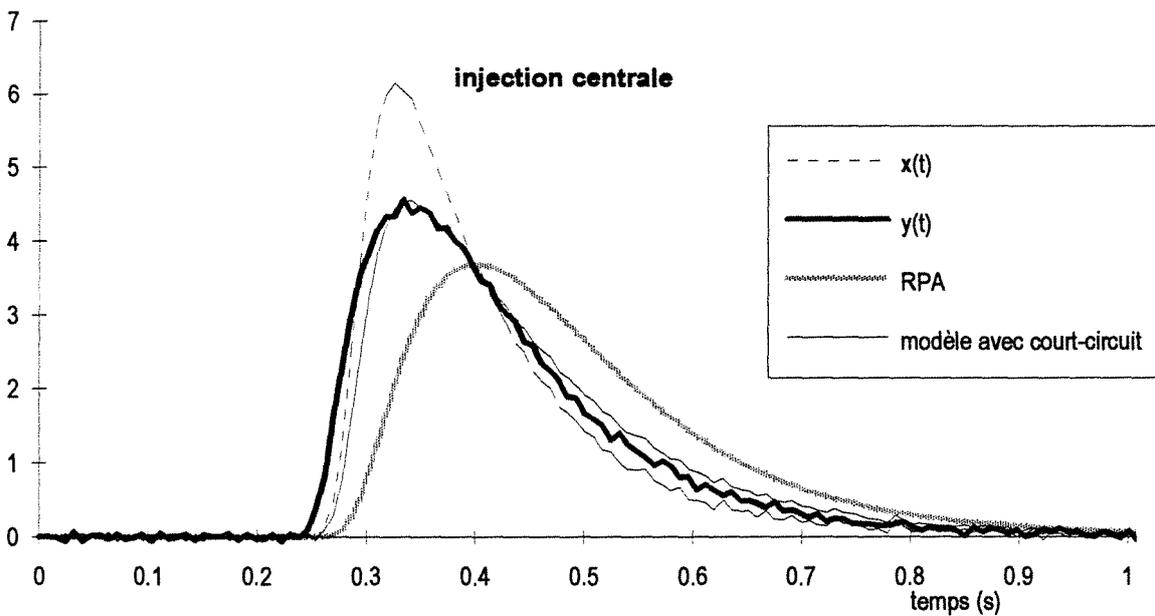


Figure A.I.22.18 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase gazeuse et à jets vers le haut. Injection centrale. $Q_{p\acute{e}riph} = 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{centr} = 4,61 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,6$

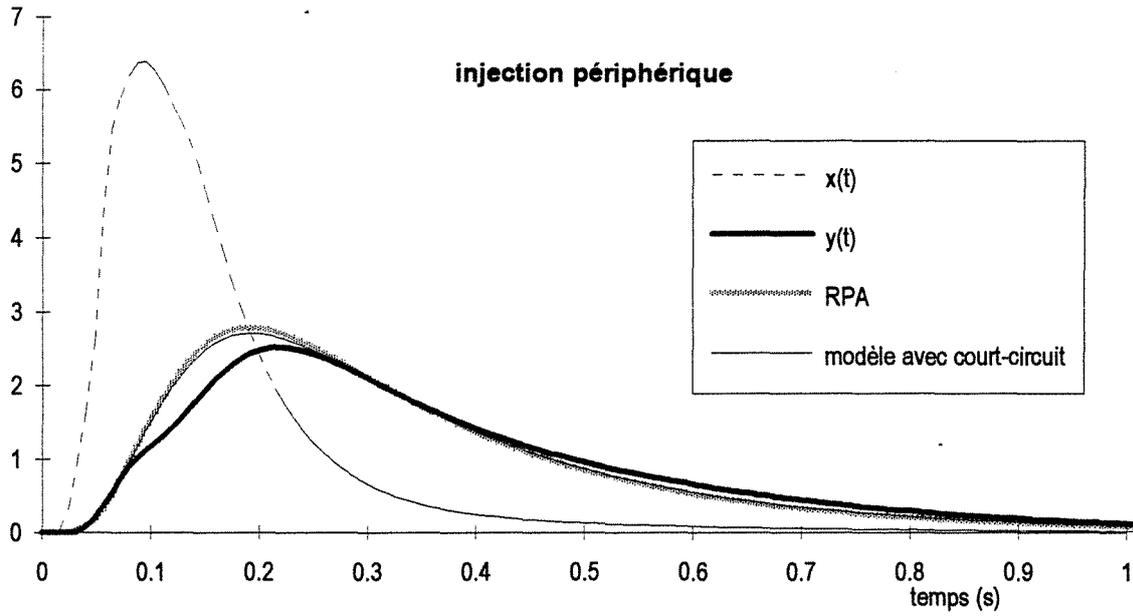


Figure A.I.22.19 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase gazeuse et à jets vers le haut. Injection périphérique. $Q_{\text{periph}} = 4,72 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 2,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,2$

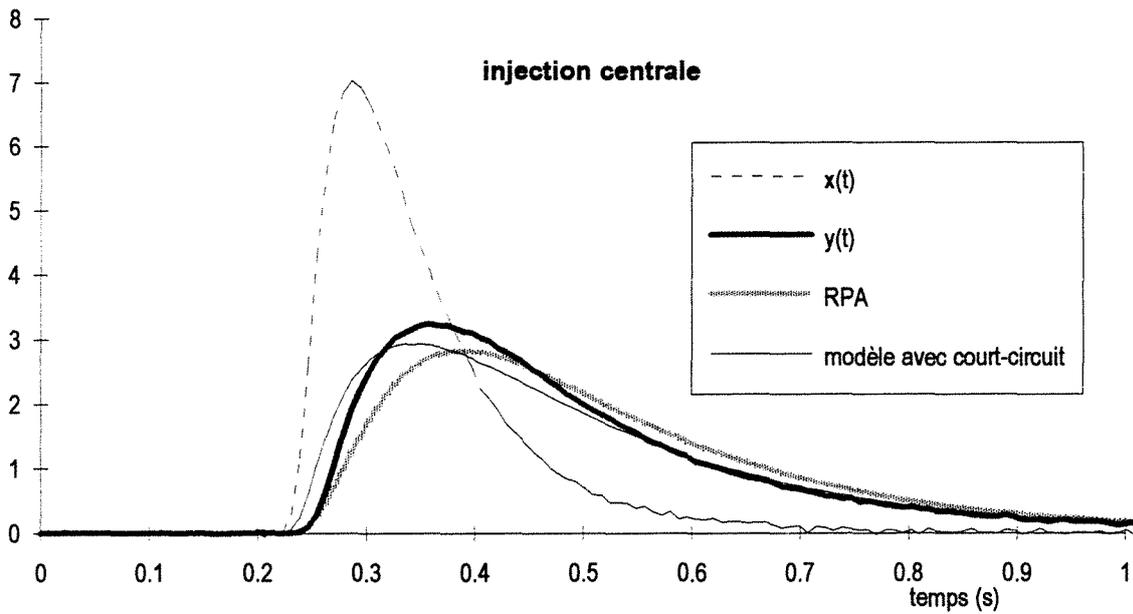


Figure A.I.22.20 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase gazeuse et à jets vers le haut. Injection centrale. $Q_{\text{periph}} = 4,72 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 2,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,2$

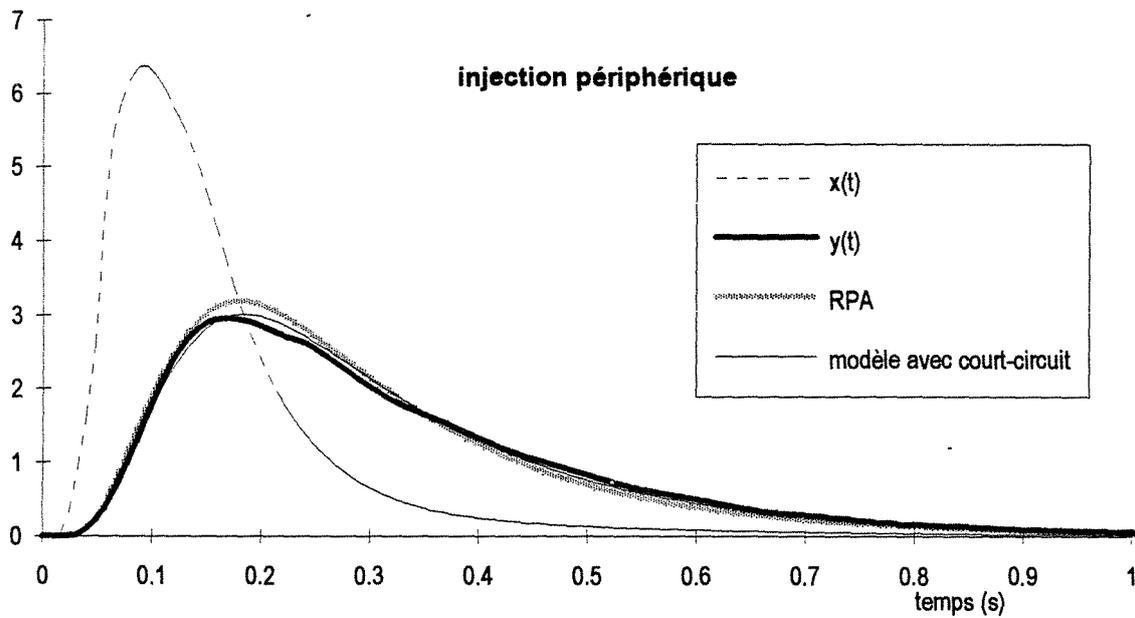


Figure A.I.22.21 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase gazeuse et à jets vers le haut. Injection périphérique. $Q_{\text{périph}} = 4,72 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 5,97 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,25$

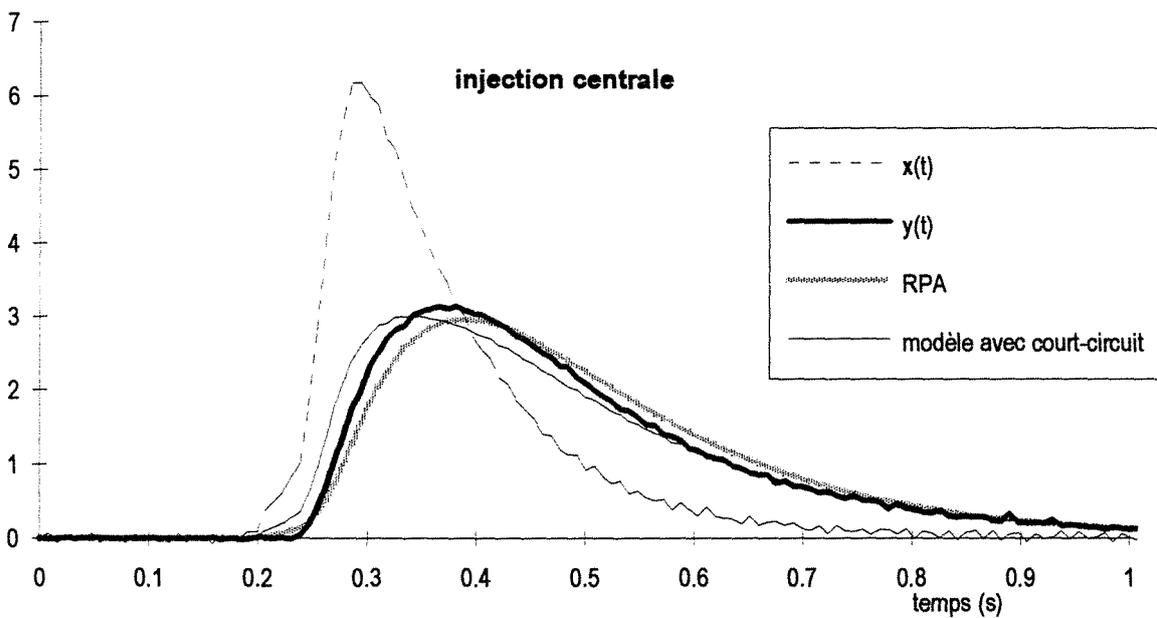


Figure A.I.22.22 Courbes de DTS pour le Mixor1 en phase gazeuse et à jets vers le haut. Injection centrale. $Q_{\text{périph}} = 4,72 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 5,97 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,25$

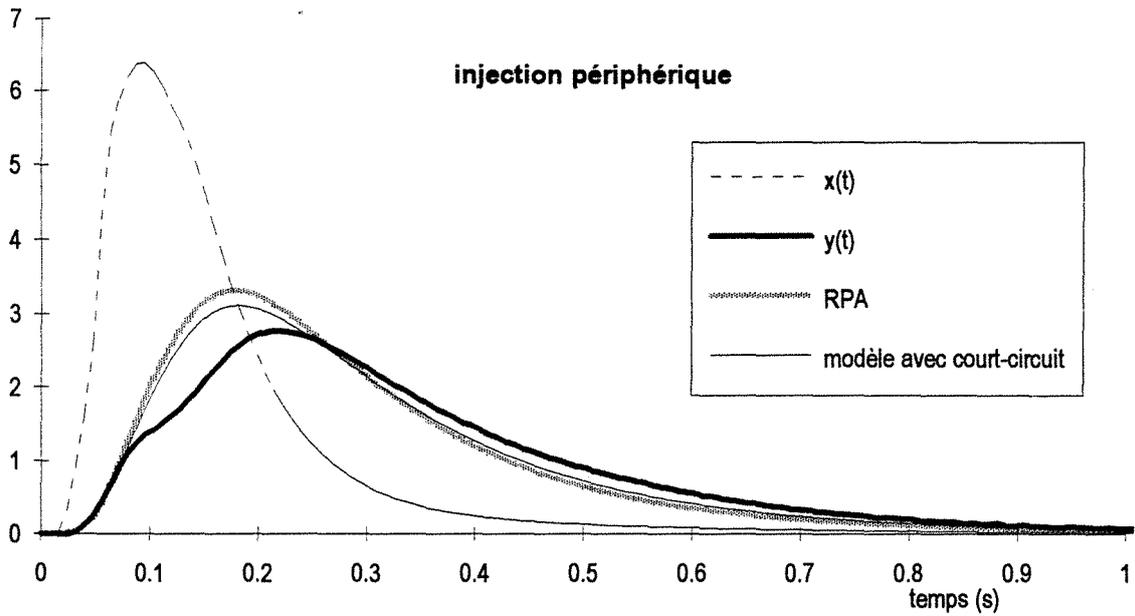


Figure A.I.22.23 Courbes de DTS pour le Mixer1 en phase gazeuse et à jets vers le haut.
 Injection périphérique. $Q_{\text{périph}} = 4,72 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 7,08 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,25$

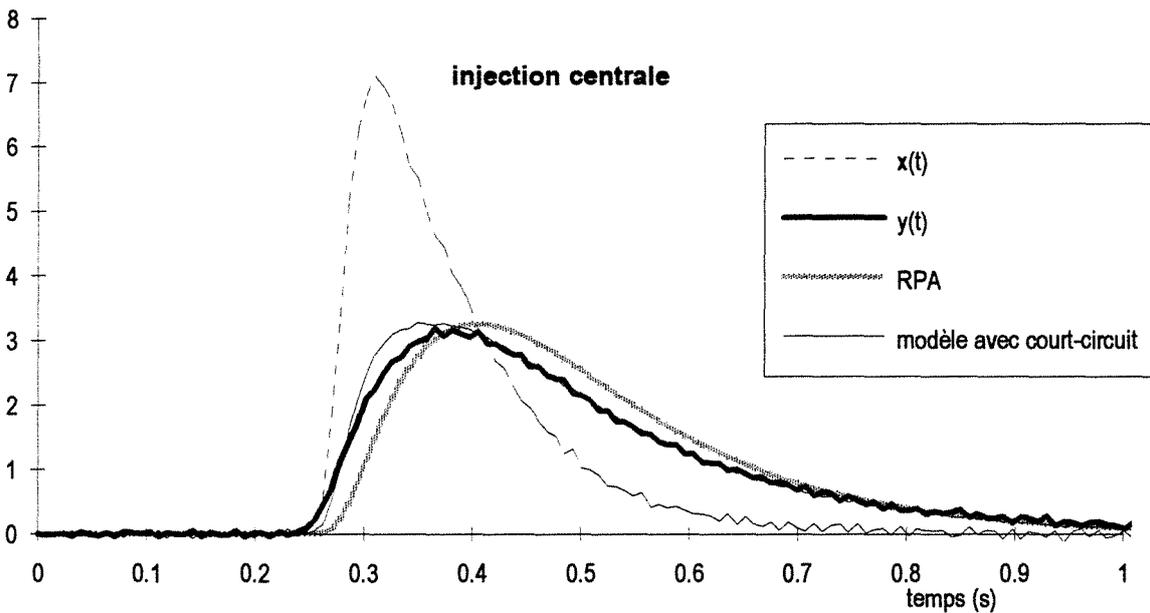


Figure A.I.22.24 Courbes de DTS pour le Mixer1 en phase gazeuse et à jets vers le haut.
 Injection centrale. $Q_{\text{périph}} = 4,72 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}} = 7,08 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$
 $\beta = 0,25$

ANNEXE I.23**Sensibilité du modèle à la fraction de débit court-circuitée β**

L'ajustement du paramètre β étant réalisé manuellement, nous avons testé l'influence de ce paramètre pour une injection centrale et une injection périphérique.

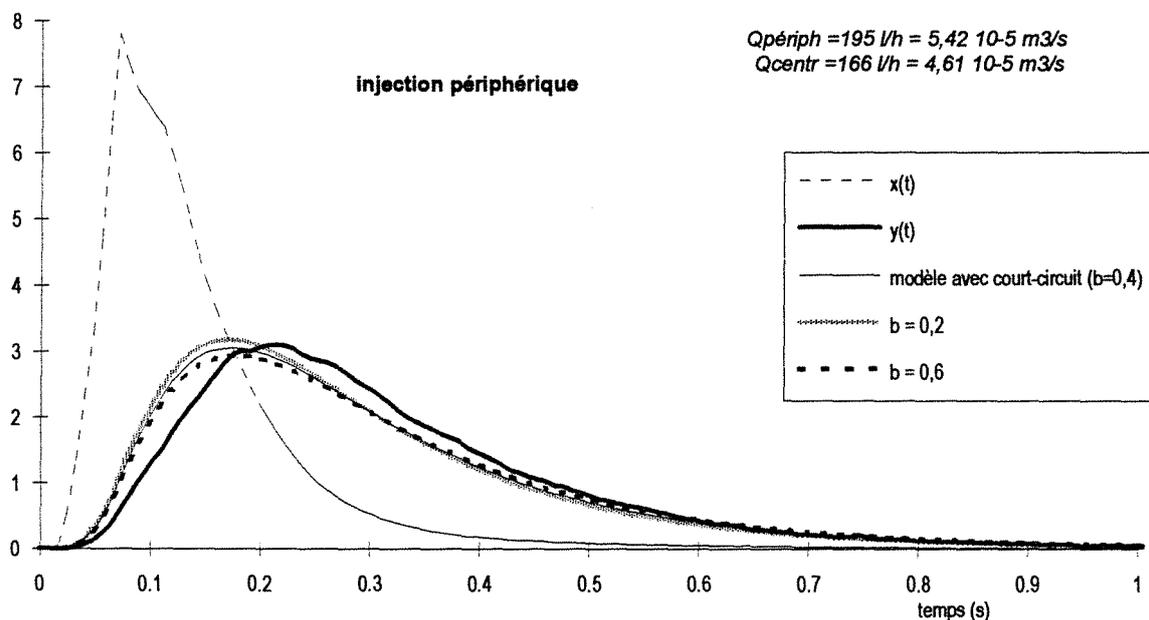


Figure A.I.23.1 Influence de la fraction de débit court-circuitée β sur les courbes de DTS pour le Mixor1 en phase gazeuse et à jets vers le haut. Injection périphérique.

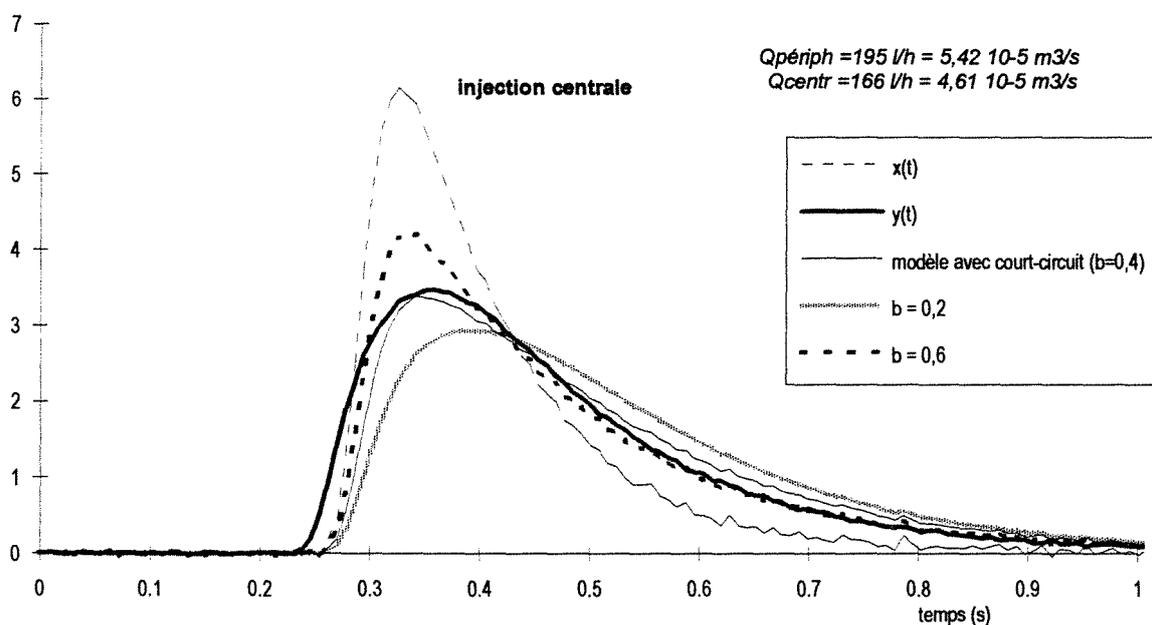


Figure A.I.23.2 Influence de la fraction de débit court-circuitée β sur les courbes de DTS pour le Mixor1 en phase gazeuse et à jets vers le haut. Injection centrale.

ANNEXE I.24**Variation des fractions de débits court-circuités****(Mixor1, jets vers le haut, phase gazeuse)**

Nous représentons sur les figures A.I.24.1 et A.I.24.2 la variation de la fraction de débit central court-circuitée β en fonction respectivement du débit périphérique et du débit central. Nous pouvons remarquer que cette fraction augmente lorsque le débit périphérique augmente et n'est pas influencée par la variation du débit central.

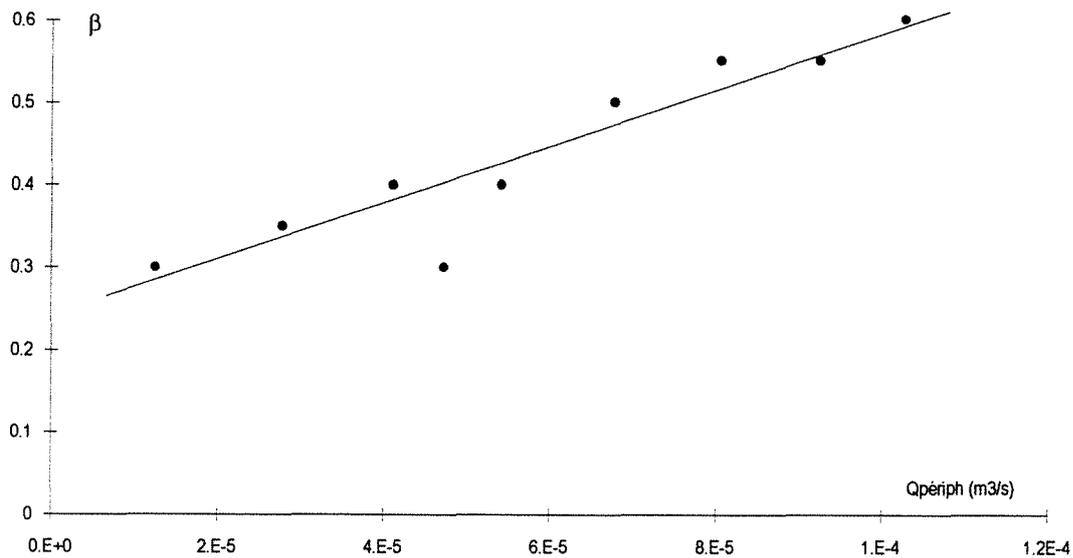


Figure A.I.24.1 Variation de la fraction de débit central court-circuitée β en fonction du débit périphérique Q_{periph} ($Q_{\text{centr}} = 4,61 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$)

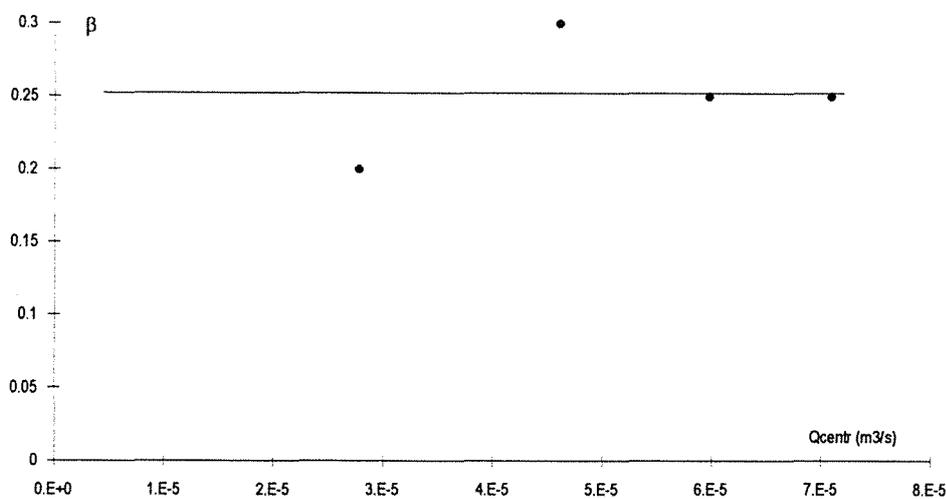


Figure A.I.24.2 Variation de la fraction de débit central court-circuitée β en fonction du débit central Q_{centr} ($Q_{\text{periph}} = 4,61 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$).

ANNEXE I.25**Modélisation du Mixor1 en phase gazeuse par une cascade de J réacteurs parfaitement agités**

Outre les modélisations précédentes comportant un court-circuit nous avons aussi tenté de modéliser le comportement hydrodynamique du réacteur par une cascade de réacteur parfaitement agités. Le logiciel DTS permettant dans ce cas une optimisation des deux paramètres du modèle, c'est-à-dire le temps de séjour moyen et le nombre J de réacteurs parfaitement agités nous avons réalisé ces optimisations. Elles ont été effectuées séparément pour les injections centrales et périphériques.

• **injection périphérique**

Nous constatons que le modèle d'une cascade de réacteurs parfaitement agité convient à la modélisation des courbes de DTS pour une injection périphérique. Le nombre J de réacteurs en cascade optimisés est alors compris entre 0,7 et 1,8 et le temps de séjour moyen optimisé est généralement supérieur au temps de passage global dans le réacteur.

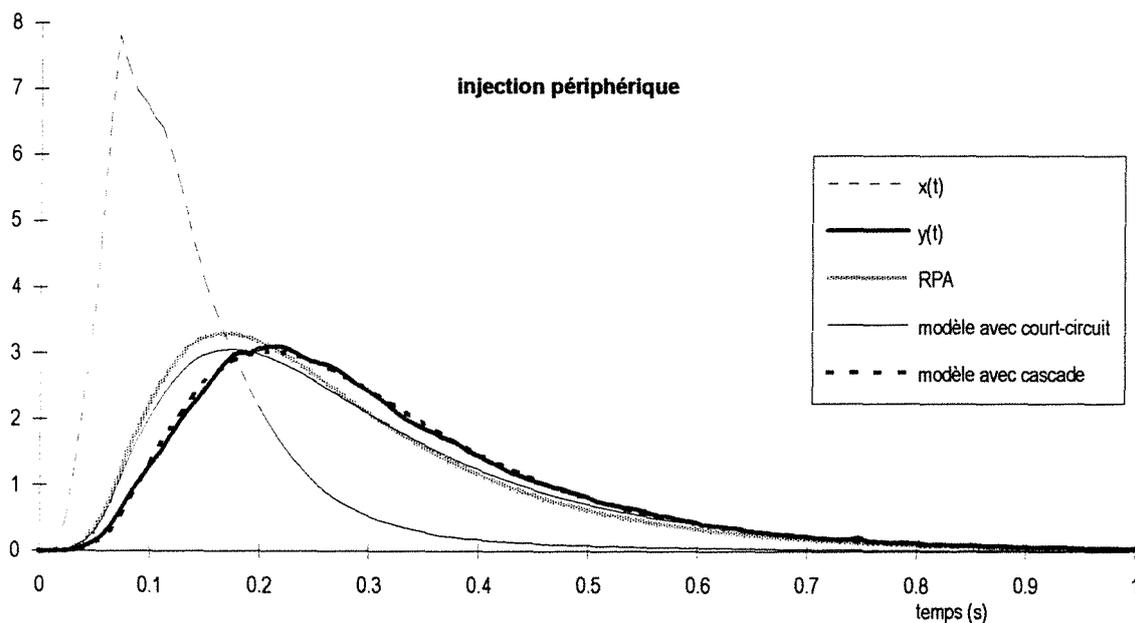


Figure A.I.25.1 Courbes de DTS pour une injection périphérique sur le Mixor1 à jets vers le haut et en phase gazeuse ($Q_{\text{periph}}=5,42 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=4,61 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$)

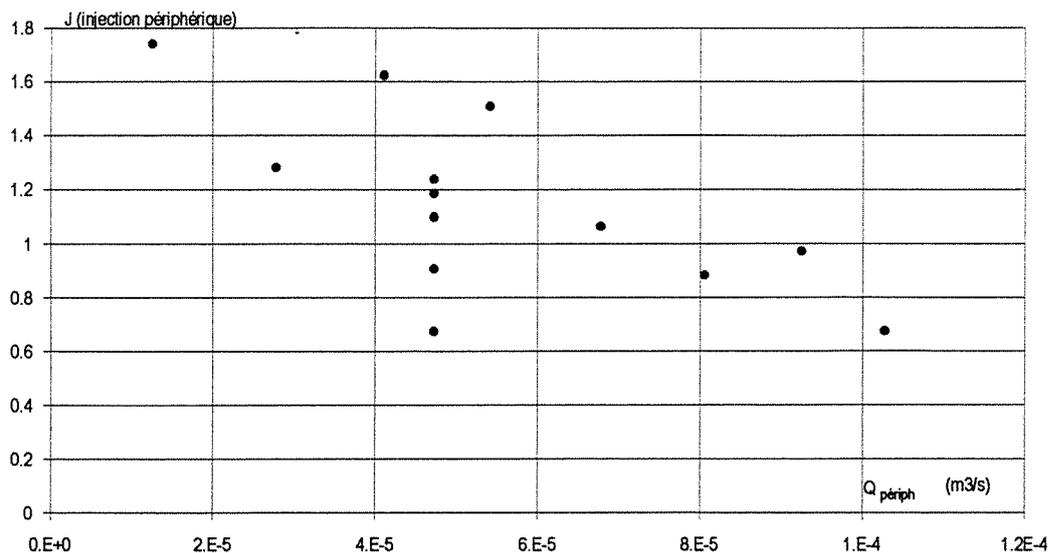


Figure A.I.25.2 Variation du nombre J de réacteurs parfaitement agités en cascade optimisé pour une injection périphérique en fonction du débit périphérique.

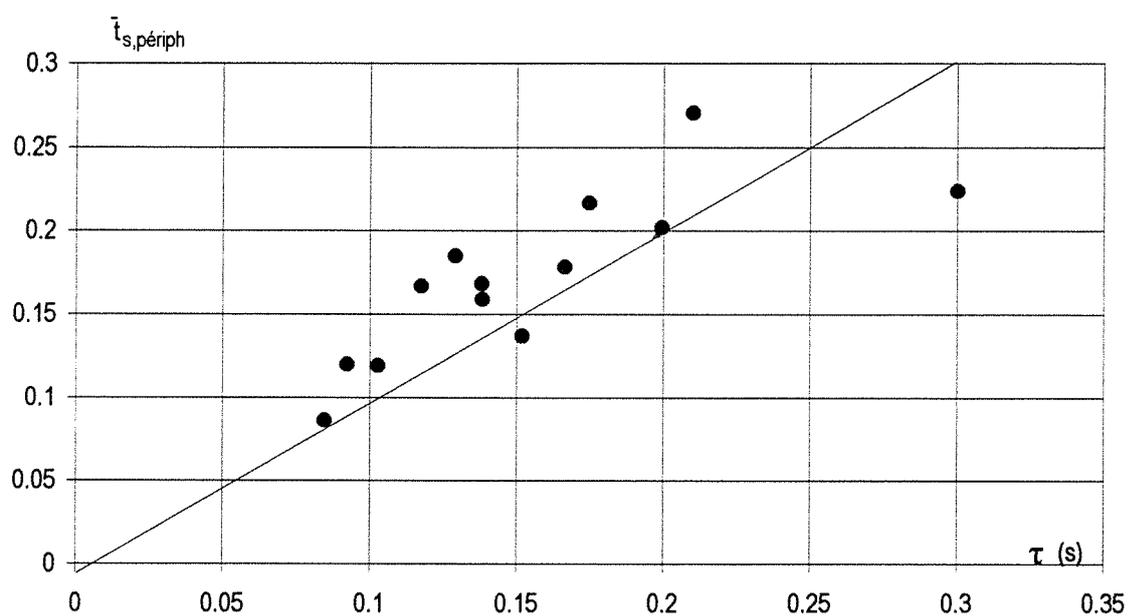


Figure A.I.25.3 Variation du temps de séjour moyen optimisé pour une injection périphérique en fonction du temps de passage global dans le réacteur.

• **injection centrale**

Nous constatons que le modèle d'une cascade de réacteurs parfaitement agité pourrait aussi convenir à la modélisation des courbes de DTS pour une injection centrale. Toutefois le nombre J de réacteurs en cascade obtenu après optimisation est toujours inférieur à 1 et peut dans certains cas atteindre des valeurs proche de 0,1. Dans ce cas le temps de séjour moyen optimisé est généralement inférieur au temps de passage global dans le réacteur.

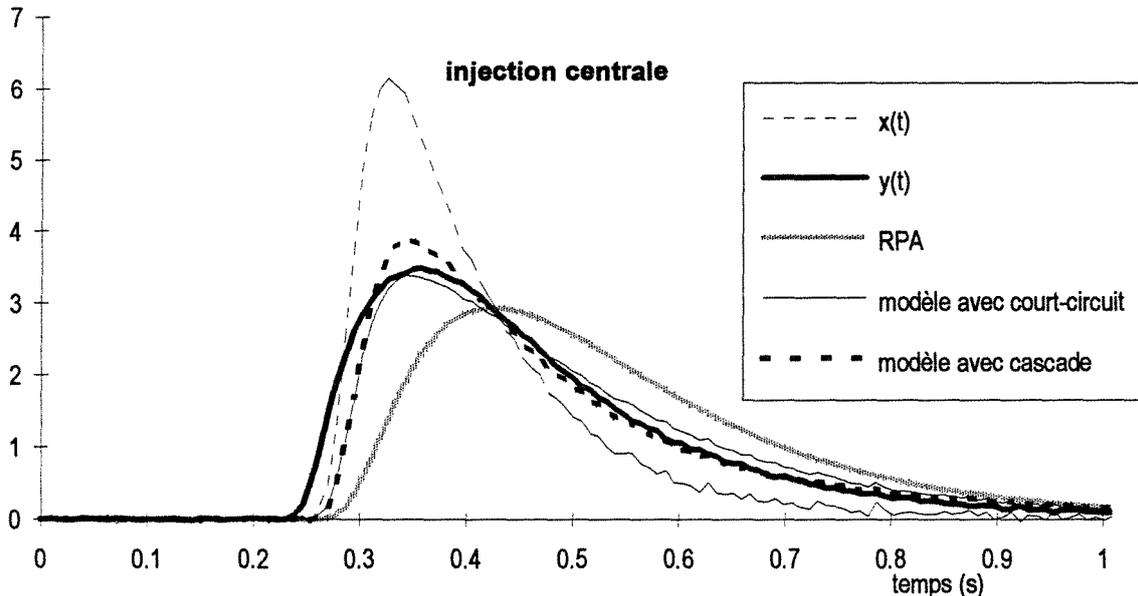


Figure A.I.25.4 Courbes de DTS pour une injection centrale sur le Mixor1 à jets vers le haut et en phase gazeuse ($Q_{periph}=5,42 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{centr}=4,61 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$)

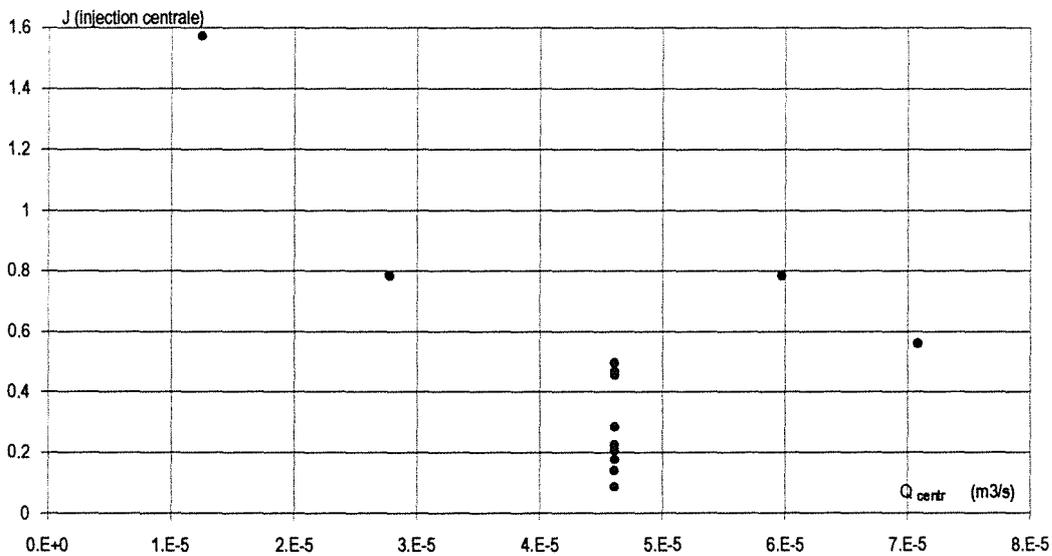


Figure A.I.25.5 Variation du nombre J de réacteurs parfaitement agités en cascade optimisé pour une injection centrale en fonction du débit central.

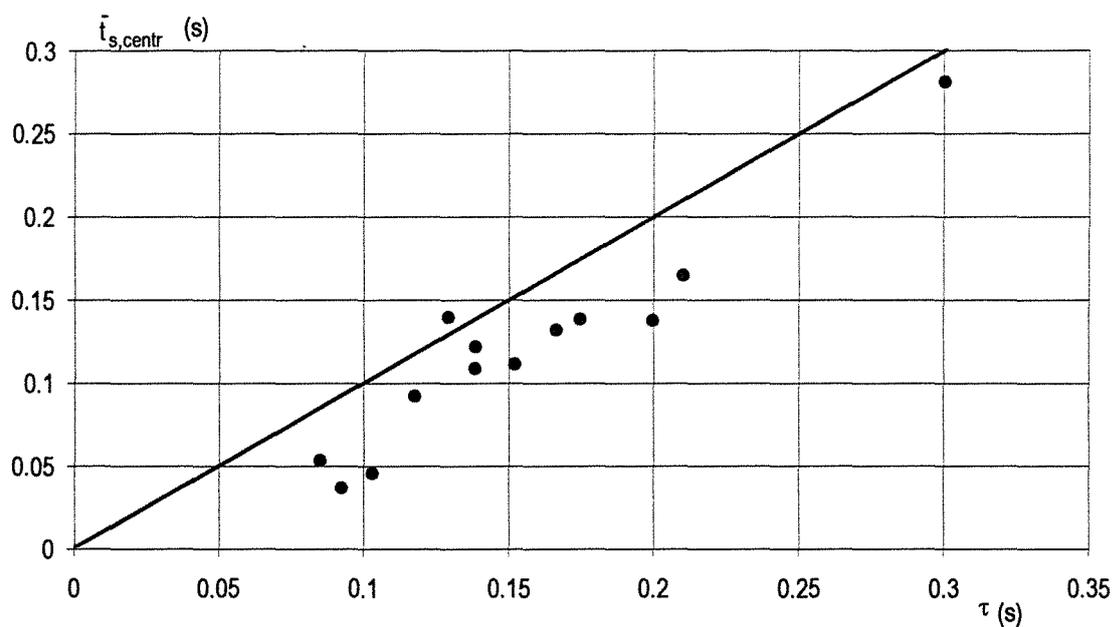


Figure A.I.25.6 Variation du temps de séjour moyen optimisé pour une injection centrale en fonction du temps de passage global dans le réacteur.

ANNEXE I.26

Courbes expérimentales de DTS pour le Mixor2 en phase gazeuse

Comparaison avec la modélisation

Nous présentons ici les courbes de distributions de temps de séjour obtenues en phase gazeuse pour la configuration Mixor2. Pour chaque condition opératoire (débits central et périphériques donnés) nous avons deux courbes de sortie $y(t)$, une courbe correspondant à la DTS partielle pour une injection centrale et une courbe correspondant à la DTS partielle pour une injection périphérique. Chacune de ces deux courbes a un signal d'entrée $x(t)$ différent. Pour chaque couple de courbes entrée/sortie et donc pour chaque type d'injection nous avons représenté les deux courbes expérimentales (entrée et sortie) et la courbe issue de la modélisation par des réacteurs piston suivi d'une cascade de J réacteurs parfaitement agités. Le nombre J et le temps de séjour moyen sont des variables du modèle et ont été optimisées.

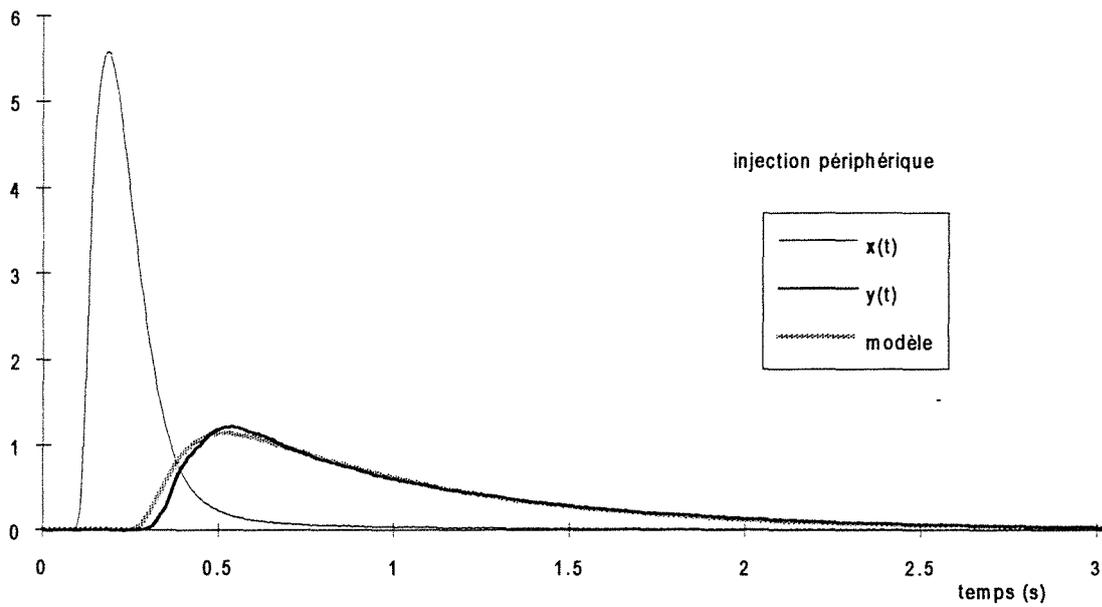


Figure A.I.26.1 Courbes de DTS pour le Mixor2 en phase gazeuse Injection périphérique.
 $Q_{\text{périph}}=4,17 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=3,06 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $\bar{t}_s=0,586 \text{ s}$, $J=1,067$

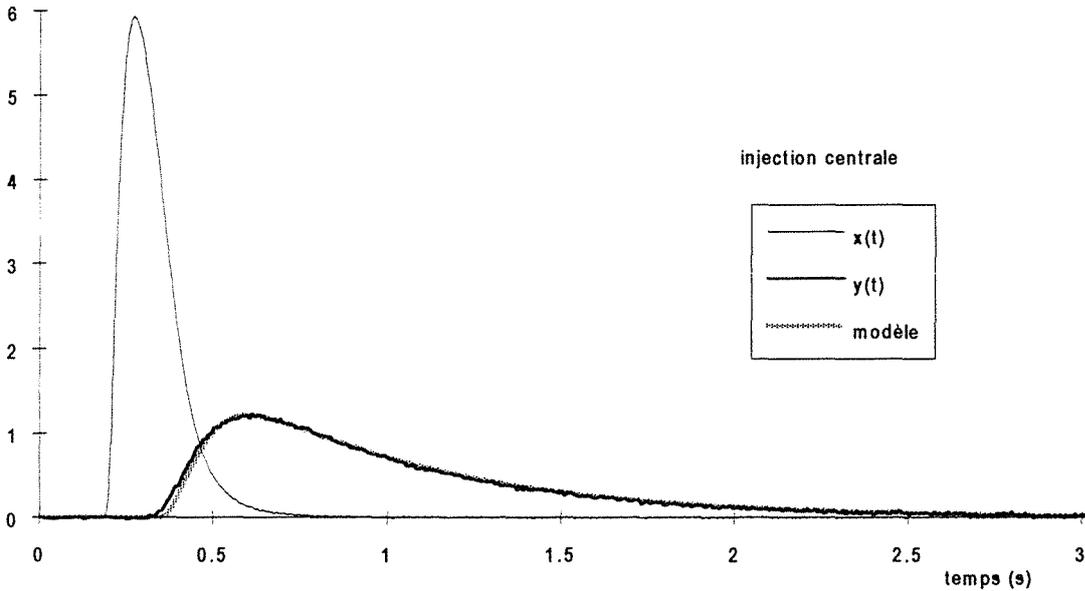


Figure A.I.26.2 Courbes de DTS pour le Mixor2 en phase gazeuse Injection centrale.
 $Q_{\text{périph}}=4,17 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=3,06 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $\bar{t}_s=0,586 \text{ s}$, $J=1,067$

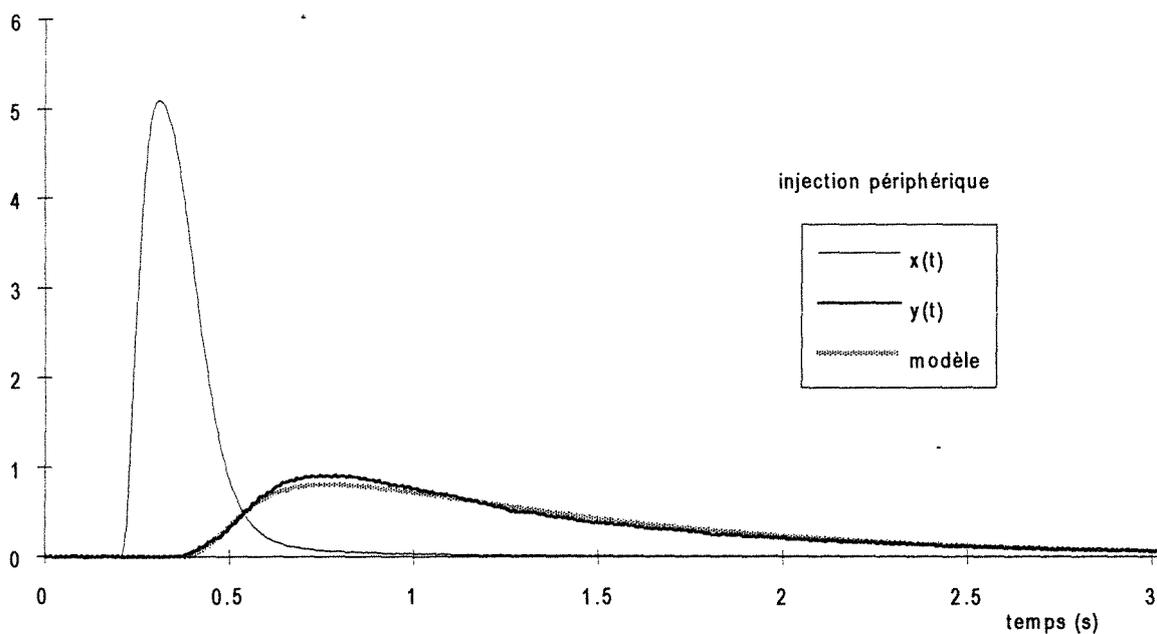


Figure A.I.26.3 Courbes de DTS pour le Mixor2 en phase gazeuse Injection périphérique.
 $Q_{\text{periph}}=2,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=3,06 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $\bar{t}_s=0,848 \text{ s}$. $J=1,32$

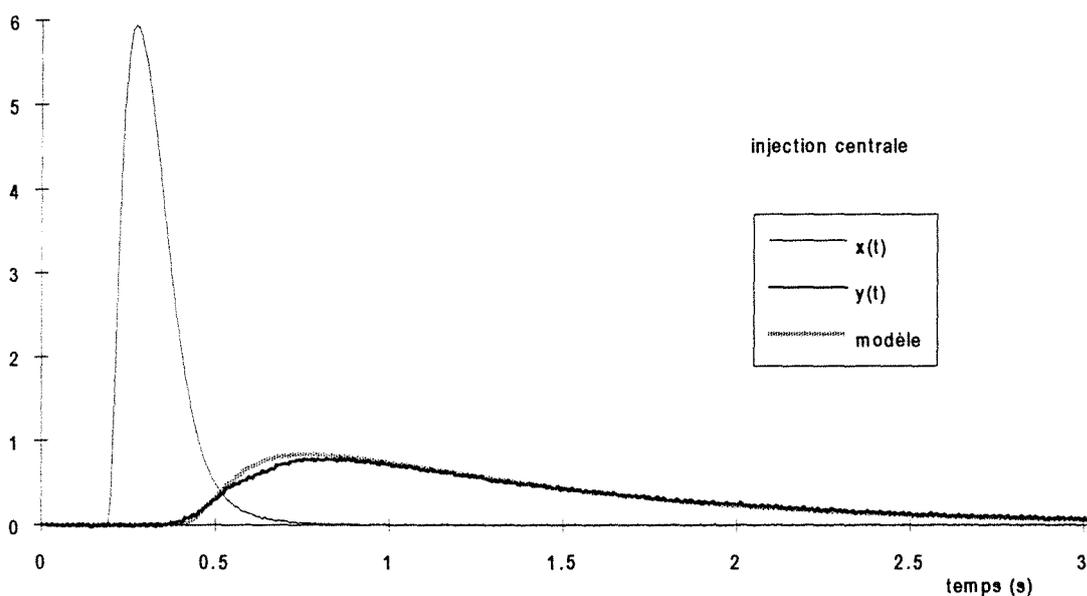


Figure A.I.26.4 Courbes de DTS pour le Mixor2 en phase gazeuse Injection centrale.
 $Q_{\text{periph}}=2,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=3,06 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $\bar{t}_s=0,848 \text{ s}$. $J=1,32$

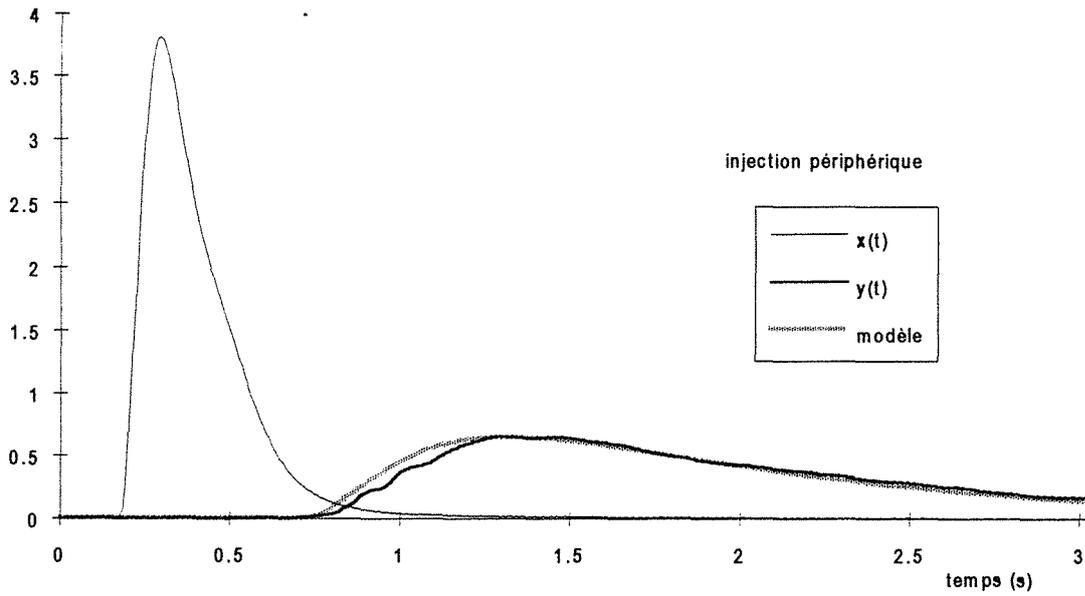


Figure A.I.26.5 Courbes de DTS pour le Mixor2 en phase gazeuse Injection périphérique.
 $Q_{\text{périph}}=1,39 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=3,06 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $\bar{t}_s=1,028 \text{ s}$. $J=1,531$

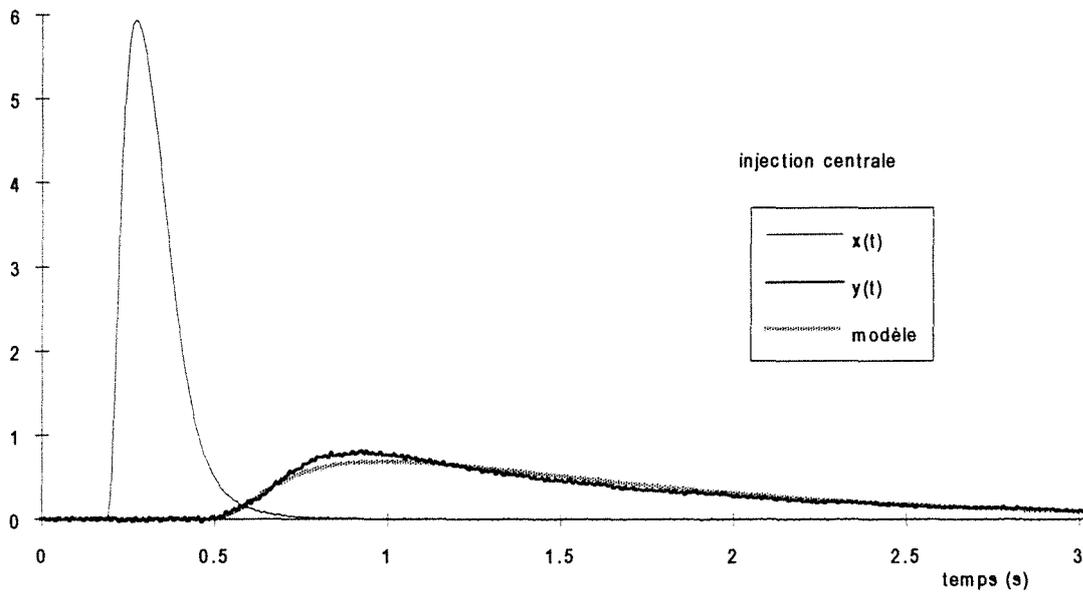


Figure A.I.26.6 Courbes de DTS pour le Mixor2 en phase gazeuse Injection centrale.
 $Q_{\text{périph}}=1,39 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=3,06 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $\bar{t}_s=1,028 \text{ s}$. $J=1,531$

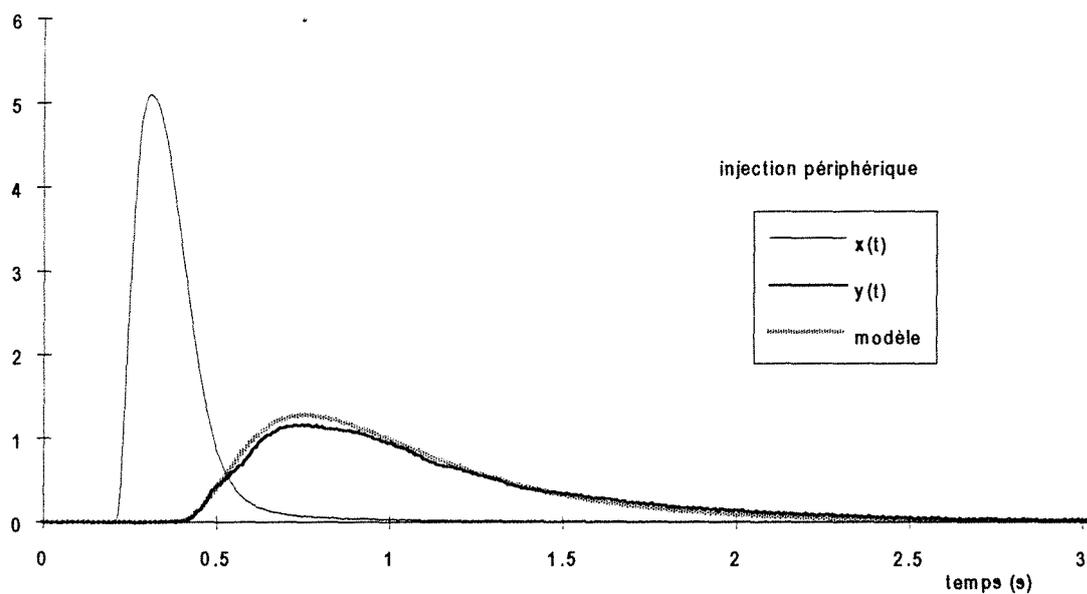


Figure A.I.26.7 Courbes de DTS pour le Mixor2 en phase gazeuse Injection périphérique.
 $Q_{\text{périph}}=2,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=5,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $\bar{t}_s=0,507 \text{ s}$. $J=1,756$

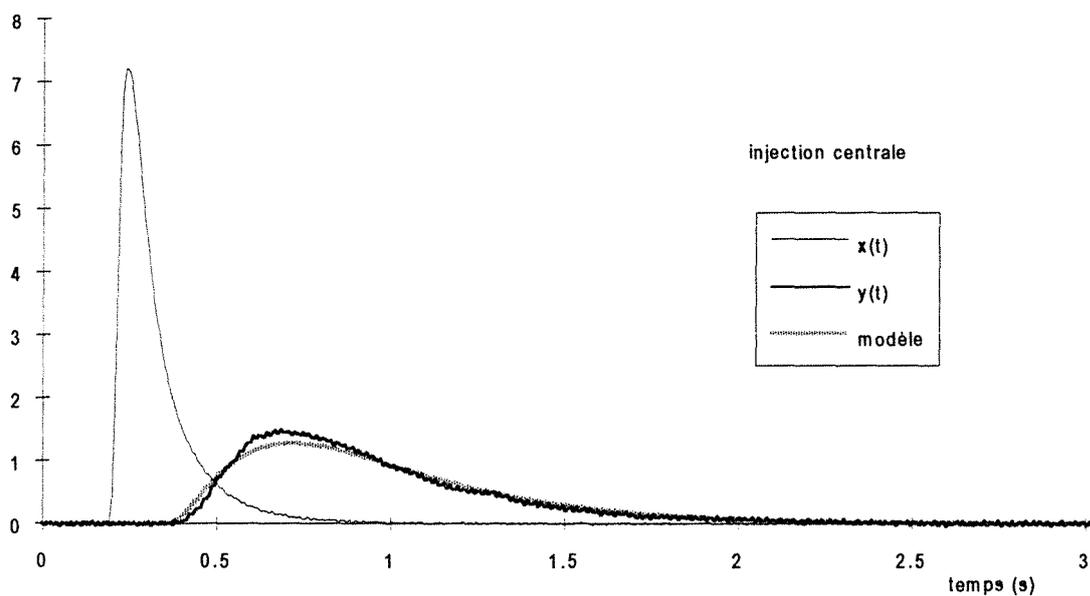


Figure A.I.26.8 Courbes de DTS pour le Mixor2 en phase gazeuse Injection centrale.
 $Q_{\text{périph}}=2,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=5,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $\bar{t}_s=0,507 \text{ s}$. $J=1,756$

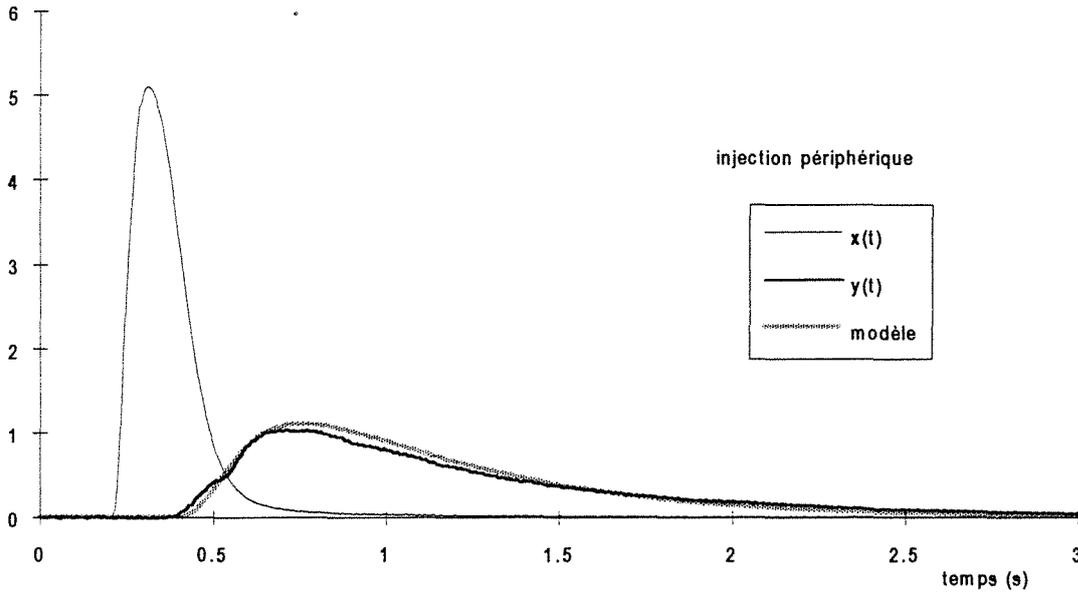


Figure A.I.26.9 Courbes de DTS pour le Mixor2 en phase gazeuse Injection périphérique.
 $Q_{\text{périph}}=2,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=4,11 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $\bar{t}_s=0,586 \text{ s}$. $J=1,462$

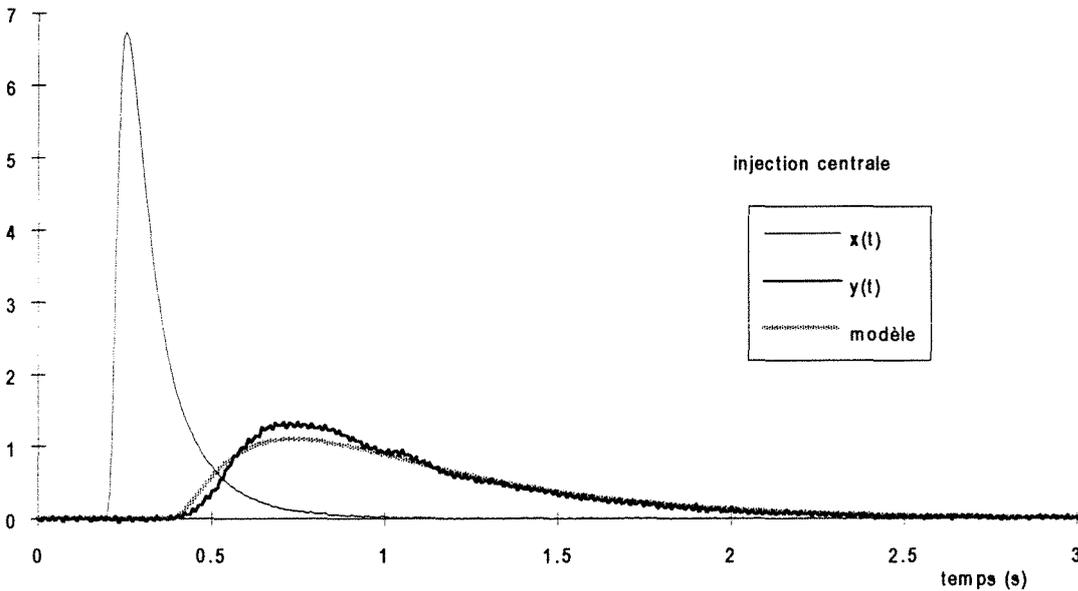


Figure A.I.26.10 Courbes de DTS pour le Mixor2 en phase gazeuse Injection centrale.
 $Q_{\text{périph}}=2,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=4,11 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $\bar{t}_s=0,586 \text{ s}$. $J=1,462$

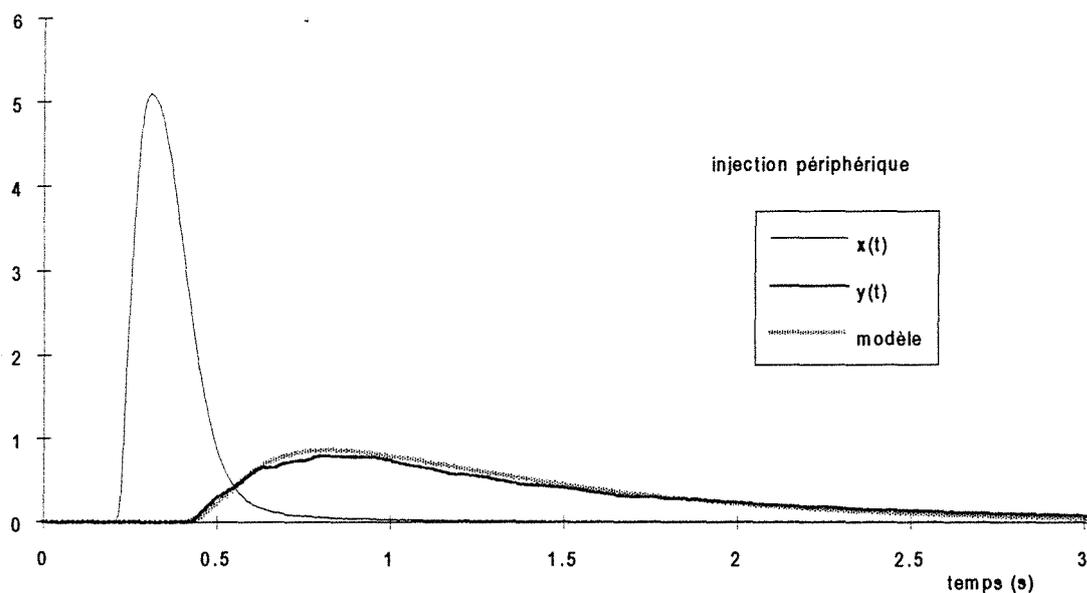


Figure A.I.26.11 Courbes de DTS pour le Mixor2 en phase gazeuse Injection périphérique.
 $Q_{\text{periph}}=2,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=2,25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $\bar{t}_s=0,776 \text{ s}$. $J=1,478$

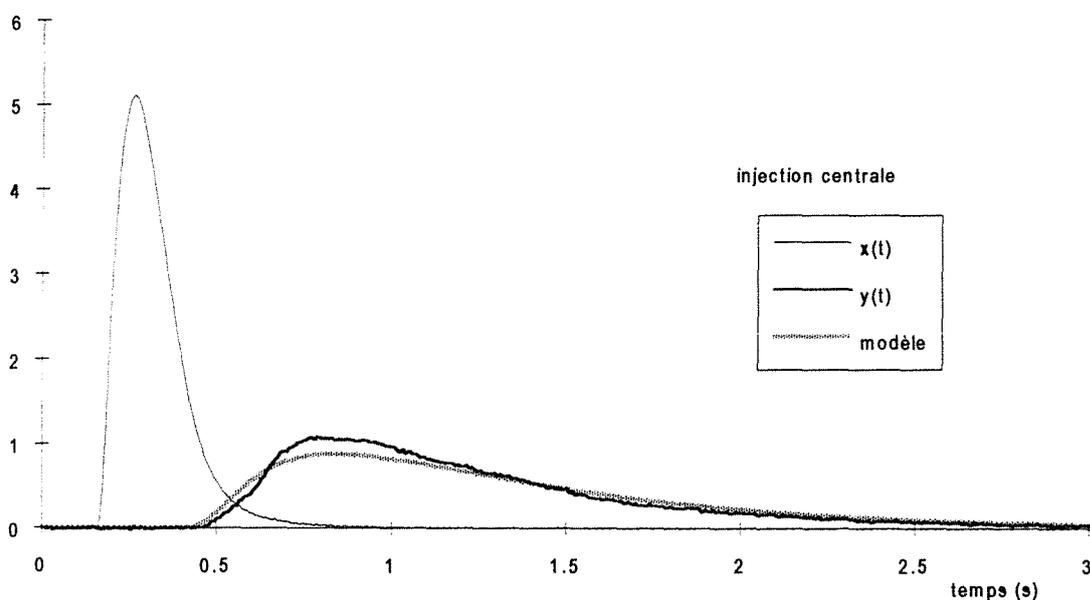


Figure A.I.26.12 Courbes de DTS pour le Mixor2 en phase gazeuse Injection centrale.
 $Q_{\text{periph}}=2,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=2,25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $\bar{t}_s=0,776 \text{ s}$. $J=1,478$

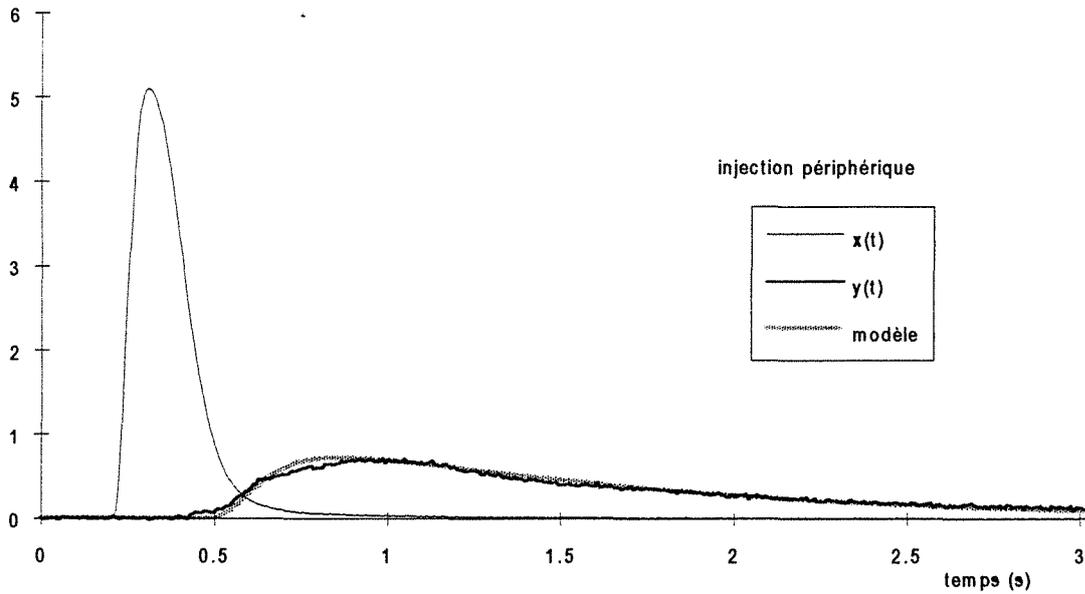


Figure A.I.26.13 Courbes de DTS pour le Mixor2 en phase gazeuse Injection périphérique.
 $Q_{\text{périph}}=2,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=7,78 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $\bar{t}_s=0,971 \text{ s}$, $J=1,221$

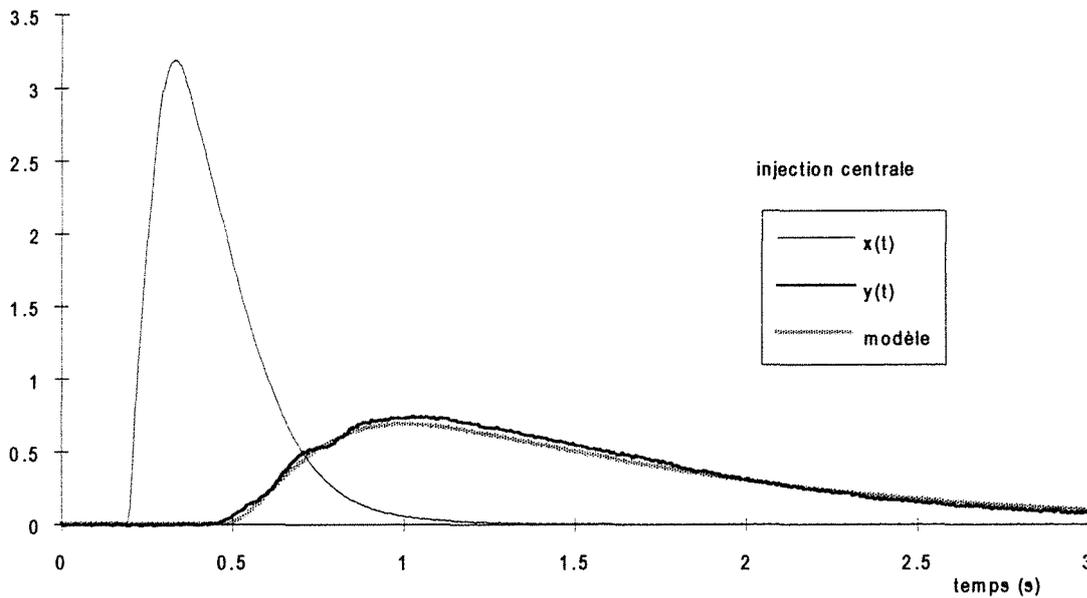


Figure A.I.26.14 Courbes de DTS pour le Mixor2 en phase gazeuse Injection centrale.
 $Q_{\text{périph}}=2,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $Q_{\text{centr}}=7,78 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $\bar{t}_s=0,971 \text{ s}$, $J=1,221$

ANNEXE I.27**Résultats expérimentaux pour les mesures de DTS en phase gazeuse****(réacteur Mixor2)**

L'ensemble des résultats expérimentaux des mesures de DTS sont regroupés dans les tableaux ci-dessous. Le tableau A.I.27.1 correspond à une injection périphérique et le tableau A.I.27.2 correspond à une injection centrale.

$Q_{\text{périph}}$ (l h ⁻¹)	Q_{centr} (l h ⁻¹)	$Q_{\text{périph}}$ (m ³ s ⁻¹)	Q_{centr} (m ³ s ⁻¹)	μ_{1x} (entrée)	μ_{1y} (sortie)	$\bar{t}_{s,\text{périph}}$ (s)	τ (s)
100	28	2,778 10 ⁻⁵	7,778 10 ⁻⁶	0,402	1,61	1,208	0,963
100	28	2,778 10 ⁻⁵	7,778 10 ⁻⁶	0,4	1,619	1,219	0,963
100	81	2,778 10 ⁻⁵	2,25 10 ⁻⁵	0,402	1,447	1,045	0,781
100	81	2,778 10 ⁻⁵	2,25 10 ⁻⁵	0,4	1,463	1,063	0,781
50	110	1,389 10 ⁻⁵	3,056 10 ⁻⁵	0,42	1,962	1,542	1,046
50	110	1,389 10 ⁻⁵	3,056 10 ⁻⁵	0,468	1,968	1,5	1,046
100	110	2,778 10 ⁻⁵	3,056 10 ⁻⁵	0,402	1,339	0,937	0,708
100	110	2,778 10 ⁻⁵	3,056 10 ⁻⁵	0,4	1,334	0,934	0,708
150	110	4,167 10 ⁻⁵	3,056 10 ⁻⁵	0,288	1,061	0,773	0,536
150	110	4,167 10 ⁻⁵	3,056 10 ⁻⁵	0,288	1,081	0,793	0,536
200	110	5,556 10 ⁻⁵	3,056 10 ⁻⁵	0,546	0,984	0,438	0,431
200	110	5,556 10 ⁻⁵	3,056 10 ⁻⁵	0,555	0,976	0,421	0,431
100	148	2,778 10 ⁻⁵	4,111 10 ⁻⁵	0,402	1,242	0,84	0,631
100	148	2,778 10 ⁻⁵	4,111 10 ⁻⁵	0,4	1,24	0,84	0,631
100	198	2,778 10 ⁻⁵	5,50 10 ⁻⁵	0,402	1,136	0,734	0,552
100	198	2,778 10 ⁻⁵	5,50 10 ⁻⁵	0,4	1,123	0,723	0,552

Tableau A.I.27.1 Mesures de DTS en phase gazeuse pour le Mixor2. Injection périphérique.

$Q_{néirih}$ (l h ⁻¹)	Q_{centr} (l h ⁻¹)	$Q_{néirih}$ (m ³ s ⁻¹)	Q_{centr} (m ³ s ⁻¹)	μ_{1x} (entrée)	μ_{1v} (sortie)	$\bar{t}_{s,centr}$ (s)	τ (s)
100	28	2,778 10 ⁻⁵	7,778 10 ⁻⁶	0,439	1,526	1,087	0,963
100	28	2,778 10 ⁻⁵	7,778 10 ⁻⁶	0,438	1,594	1,156	0,963
100	81	2,778 10 ⁻⁵	2,25 10 ⁻⁵	0,31	1,245	0,935	0,781
100	81	2,778 10 ⁻⁵	2,25 10 ⁻⁵	0,324	1,229	0,905	0,781
50	110	1,389 10 ⁻⁵	3,056 10 ⁻⁵	0,324	1,579	1,255	1,046
50	110	1,389 10 ⁻⁵	3,056 10 ⁻⁵	0,319	1,586	1,267	1,046
100	110	2,778 10 ⁻⁵	3,056 10 ⁻⁵	0,324	1,414	1,09	0,708
100	110	2,778 10 ⁻⁵	3,056 10 ⁻⁵	0,319	1,404	1,085	0,708
150	110	4,167 10 ⁻⁵	3,056 10 ⁻⁵	0,319	1,032	0,713	0,536
150	110	4,167 10 ⁻⁵	3,056 10 ⁻⁵	0,324	1,013	0,689	0,536
200	110	5,556 10 ⁻⁵	3,056 10 ⁻⁵	0,324	0,9	0,576	0,431
200	110	5,556 10 ⁻⁵	3,056 10 ⁻⁵	0,319	0,908	0,589	0,431
100	148	2,778 10 ⁻⁵	4,111 10 ⁻⁵	0,342	1,055	0,713	0,631
100	148	2,778 10 ⁻⁵	4,111 10 ⁻⁵	0,33	1,062	0,732	0,631
100	198	2,778 10 ⁻⁵	5,50 10 ⁻⁵	0,32	0,953	0,633	0,552
100	198	2,778 10 ⁻⁵	5,50 10 ⁻⁵	0,32	0,949	0,629	0,552

Tableau A.I.27.2 Mesures de DTS en phase gazeuse pour le Mixor2. Injection centrale.

ANNEXE I.28**Modélisation des courbes de DTS pour le Mixor2****Optimisation des paramètres**

Pour la modélisation des courbes de DTS en phase gazeuse pour le Mixor2 nous avons optimisé deux paramètres : le temps de séjour moyen et le nombre de réacteurs parfaitement agités dans la cascade. Dans un premier temps ces optimisations ont été réalisées pour chaque couple de courbes entrée/sortie et donc pour chaque type d'injection. Les résultats de ces optimisations sont présentés sur les figures A.I.28.1 et A.I.28.2. Dans la plupart des cas les deux valeurs de J et de \bar{t}_s obtenues ne sont pas très différentes l'une de l'autre. Nous avons alors choisi d'utiliser la moyenne arithmétique des deux valeurs obtenues pour effectuer la modélisation des courbes expérimentales. Les courbes issues de cette modélisation ont été présentées en annexe I.26, superposées aux courbes expérimentales. Les variations de ces paramètres sont représentées sur les figures A.I.28.3 à A.I.28.5.

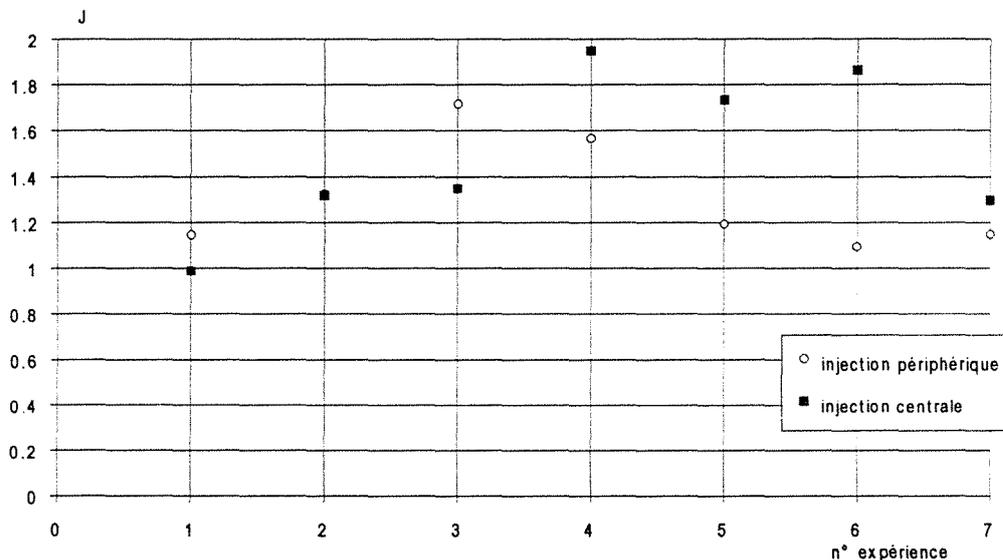


Figure A.I.28.1 Optimisation du nombre J de réacteurs parfaitement agités en cascade pour chaque type d'injection

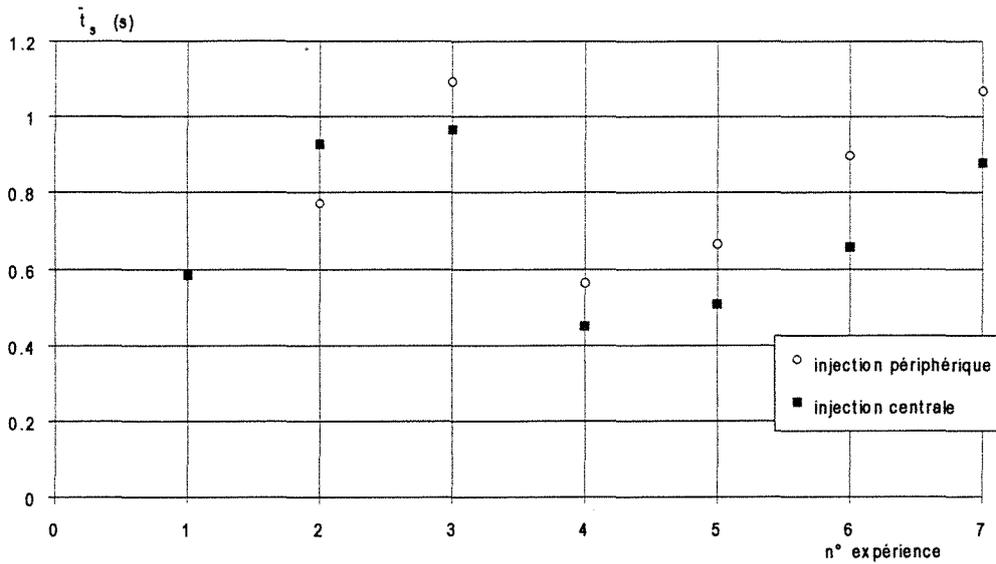


Figure A.I.28.2 Optimisation du temps de séjour moyen pour chaque type d'injection

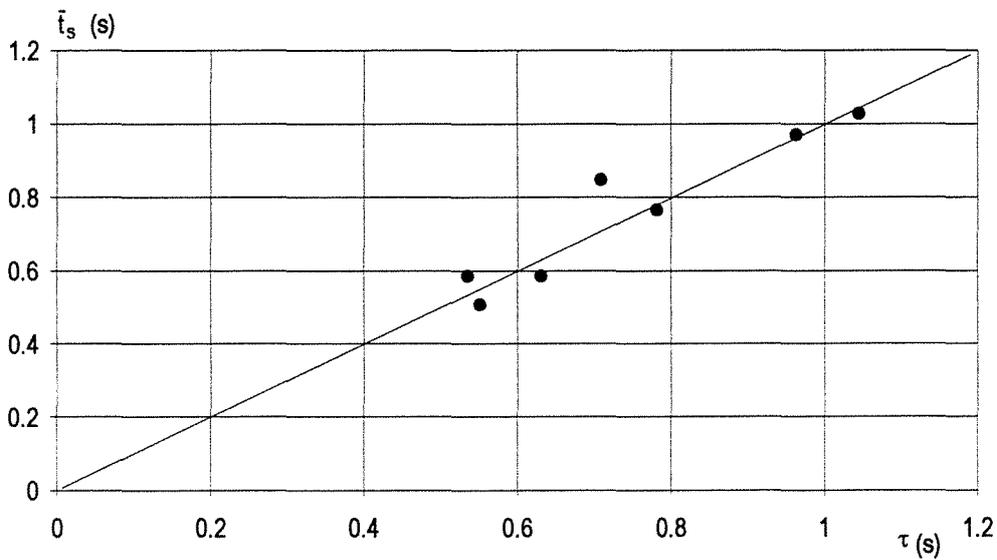


Figure A.I.28.3 Variation du temps de séjour moyen dans la cascade optimisé, en fonction du temps de passage global dans le réacteur.

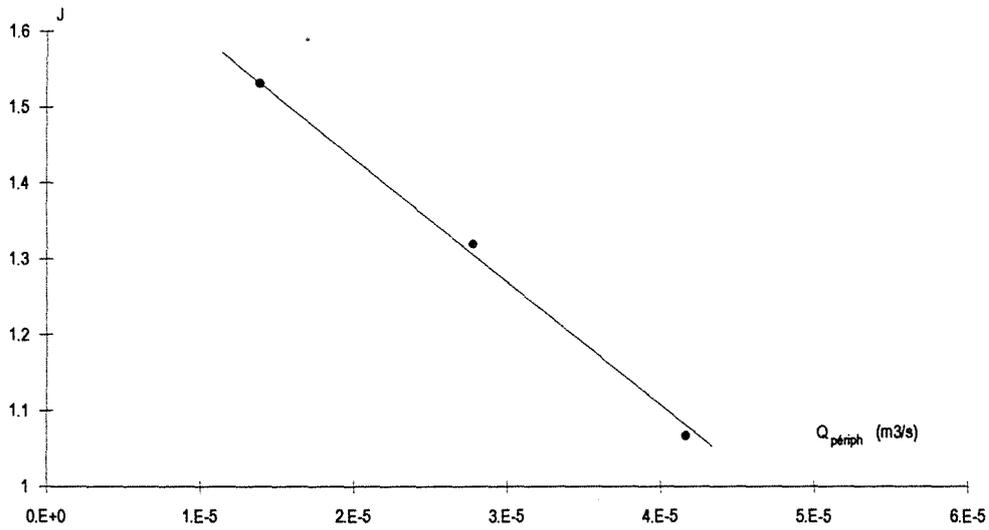


Figure A.I.28.4 Variation du nombre J de réacteurs parfaitement agités en cascade en fonction du débit périphérique.

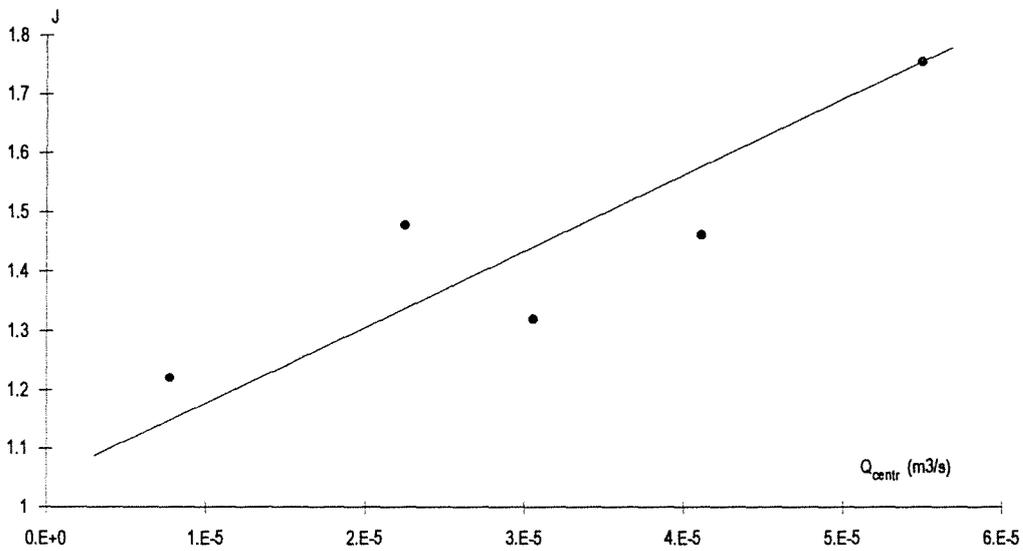


Figure A.I.28.5 Variation du nombre J de réacteurs parfaitement agités en cascade en fonction du débit central.

ANNEXE I.29**Influence de la géométrie de l'orifice central (Mixor2, phase gazeuse)**

Les figures A.I.29.1 à A.I.29.3 comparent les mesures de DTS en phase gazeuse sur le Mixor2 pour deux formes différentes de l'injection centrale.

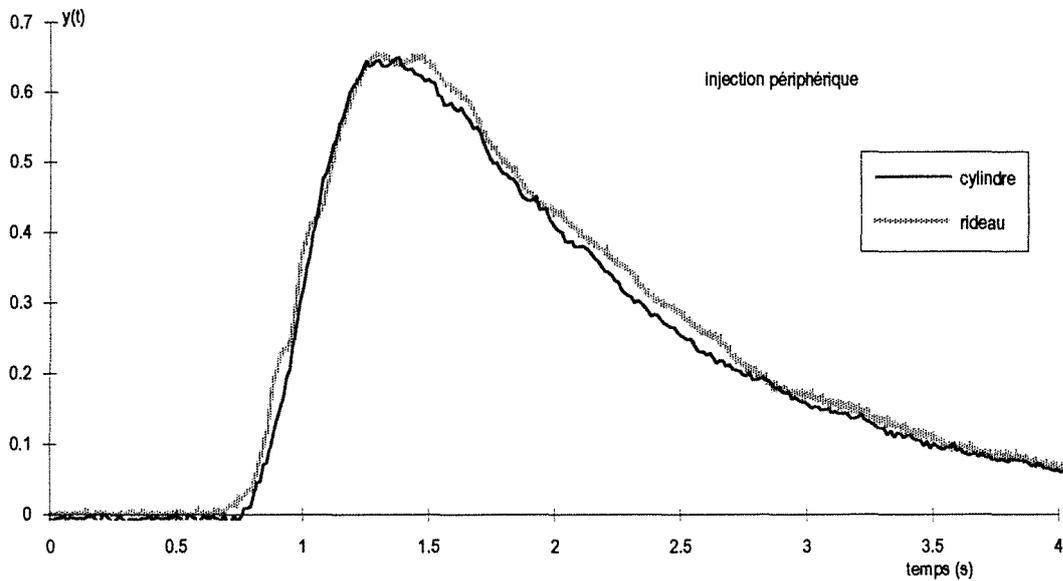


Figure A.I.29.1 Influence de la forme de l'injection centrale. Mesures de DTS pour une injection périphérique. $Q_{\text{periph}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ et $Q_{\text{centr}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$

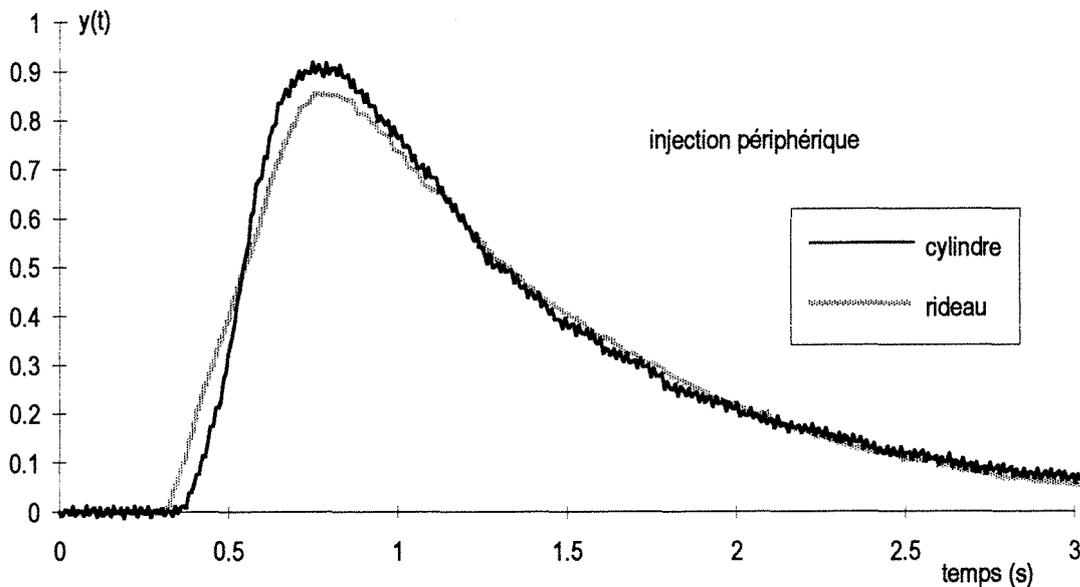


Figure A.I.29.2 Influence de la forme de l'injection centrale. Mesures de DTS pour une injection périphérique. $Q_{\text{periph}} = 2,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ et $Q_{\text{centr}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$

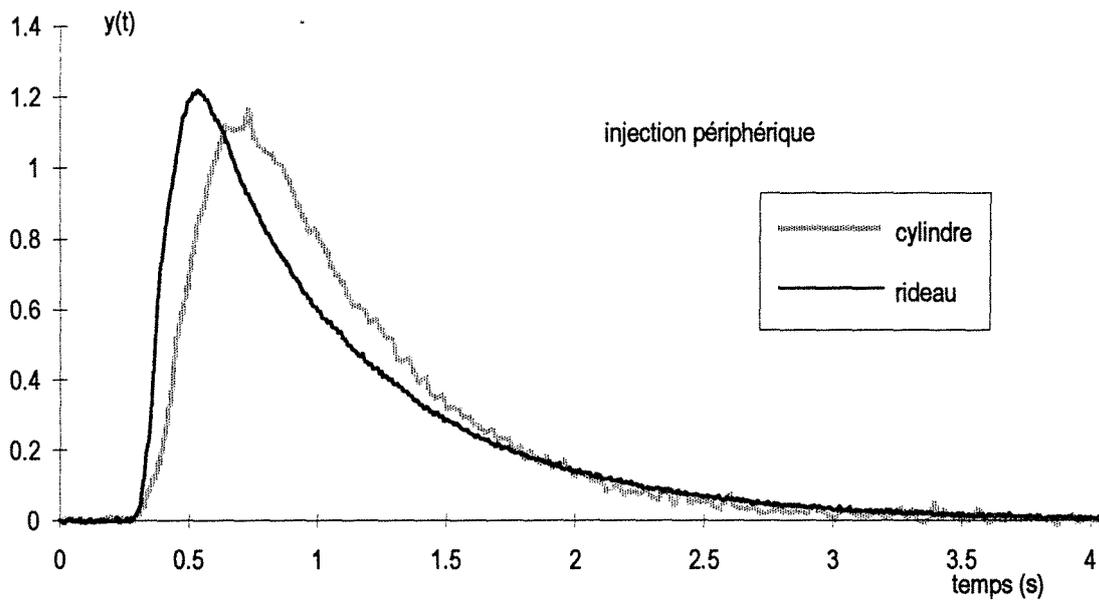


Figure A.I.29.3 Influence de la forme de l'injection centrale. Mesures de DTS pour une injection périphérique. $Q_{\text{périph}} = 5,55 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ et $Q_{\text{centr}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$

ANNEXE I.30**Mesures de DTS en présence de particules**

Les mesures de DTS de la phase gazeuse en présence de particules demandent un certain nombre de vérifications.

La figure A.I.30.1 montre que la mise en place d'un peu de coton dans l'orifice pour éviter l'entraînement de particules dans le capillaire de prélèvement ne modifie pas l'allure du signal.

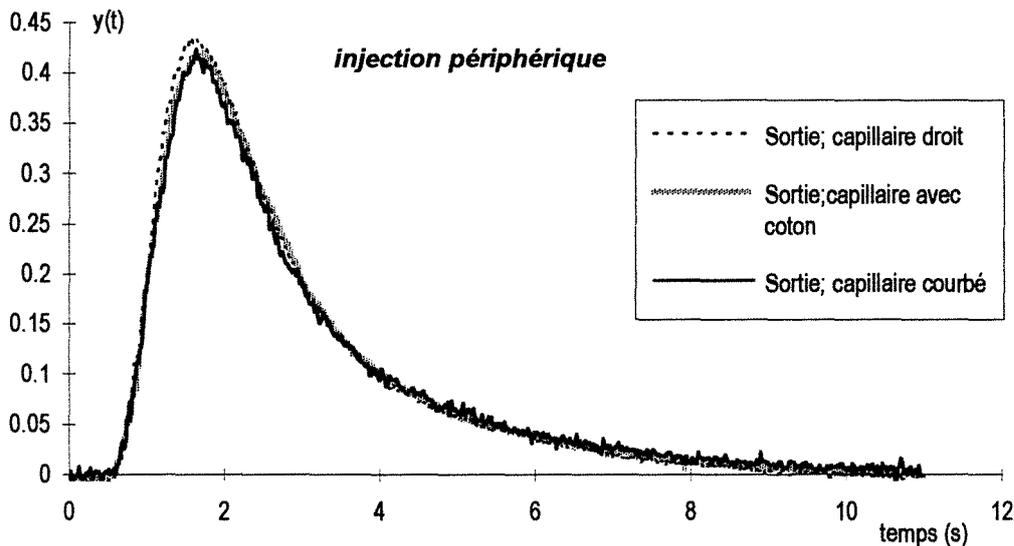


Figure A.I.30.1 Mesures de DTS avec différentes configurations du capillaire de prélèvement. $Q_{\text{periph}} = 2,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. $Q_{\text{centr}} = 0$. Injection périphérique

Les figures A.I.30.2 et A.I.30.3 montrent une bonne reproductibilité des expériences.

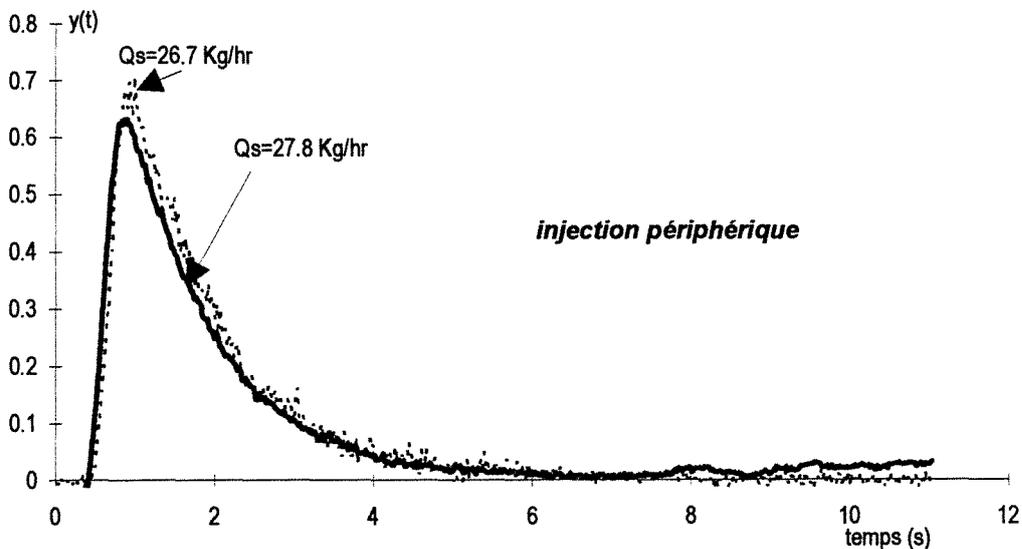


Figure A.I.30.2 Reproductibilité des mesures de DTS. $Q_{\text{periph}} = 2,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. $Q_{\text{periph}} = 2,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. $Q_{\text{centr}} = 0$. Injection périphérique

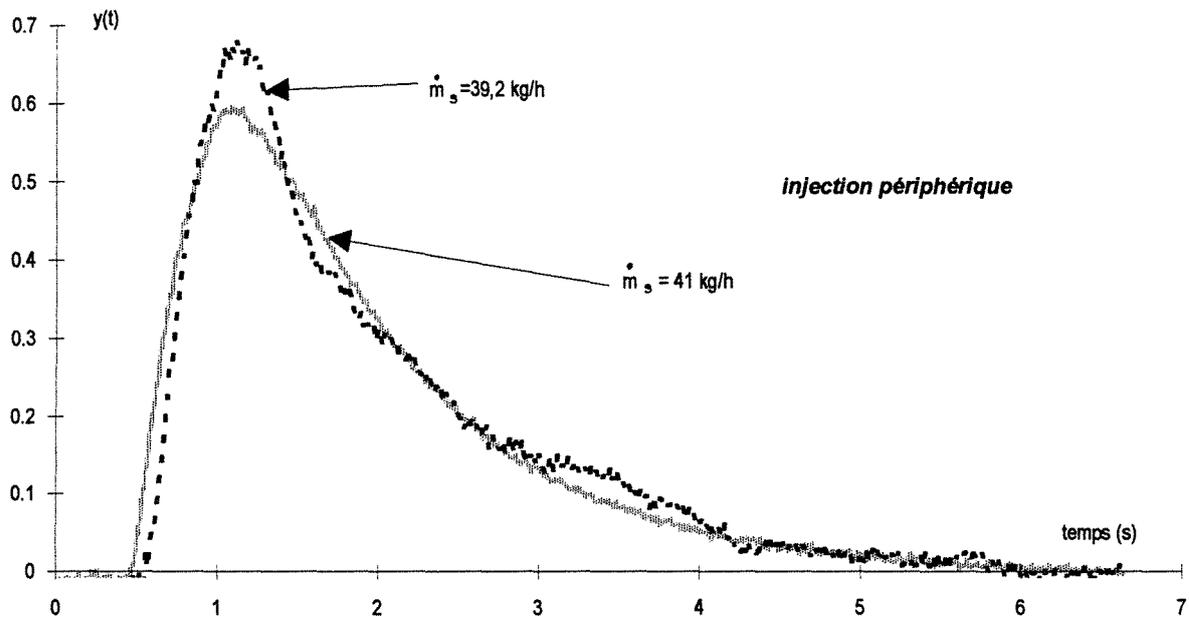


Figure A.I.30.3 *Reproductibilité des mesures de DTS. $Q_{p\acute{e}riph} = 1,33 \cdot 10^{-5} m^3 s^{-1}$
Injection p\acute{e}riph\acute{e}rique*

La figure A.I.30.4 compare les signaux bruts de mesures de DTS r\acute{e}alis\eees en phase gazeuse, en pr\ee)sence de catalyseur et en pr\ee)sence de particules de verre.

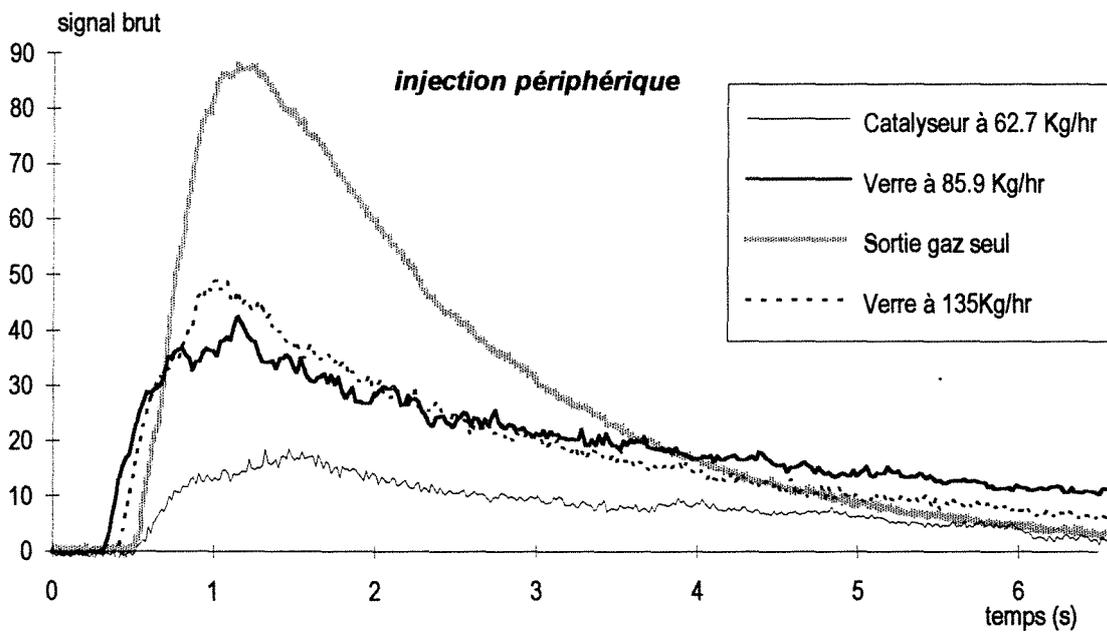


Figure A.I.30.4 *Signaux bruts de DTS $Q_{p\acute{e}riph} = 1,33 \cdot 10^{-5} m^3 s^{-1}$
Injection p\acute{e}riph\acute{e}rique*

ANNEXE I.31**Influence de l'écoulement de particules (Mixor2)**

Sur les figures A.I.31.1 à A.I.31.4 nous comparons les mesures de DTS en phase gazeuse seule à celles réalisées en présence de l'écoulement des solides.

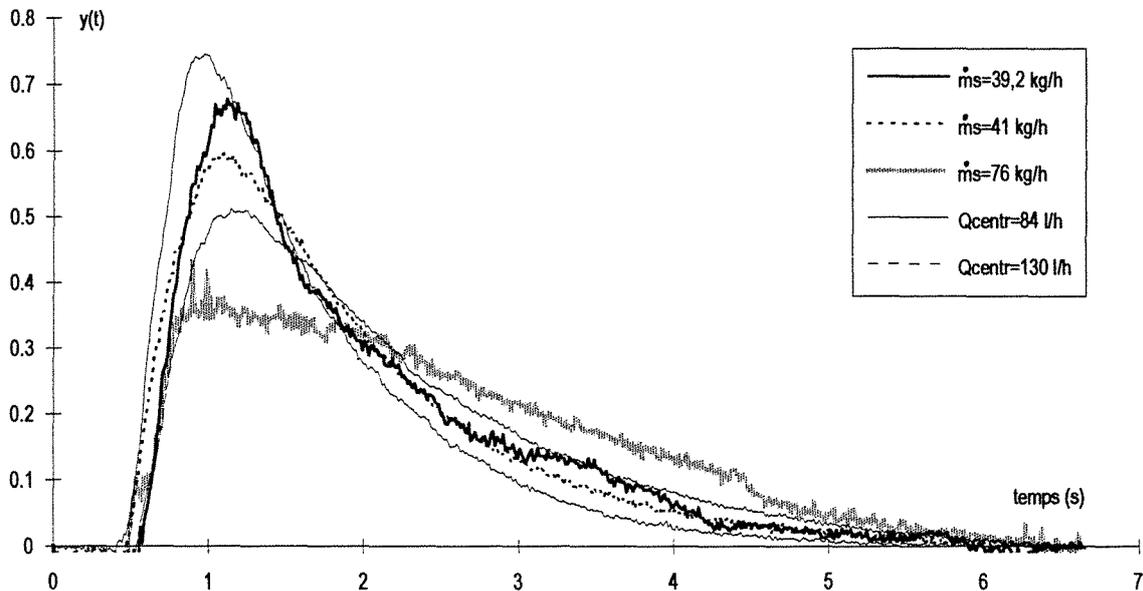


Figure A.I.31.1 Mesures de DTS sur le Mixor2. Influence de l'écoulement de particules. Injection périphérique. $Q_{\text{periph}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

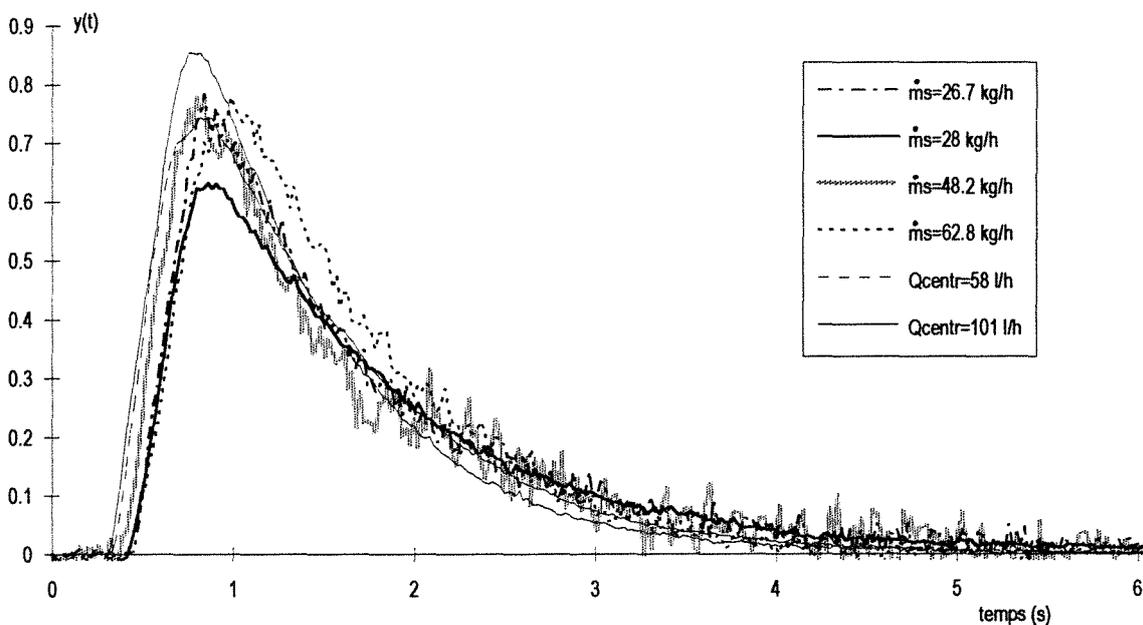


Figure A.I.31.2 Mesures de DTS sur le Mixor2. Influence de l'écoulement de particules. Injection périphérique. $Q_{\text{periph}} = 2,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

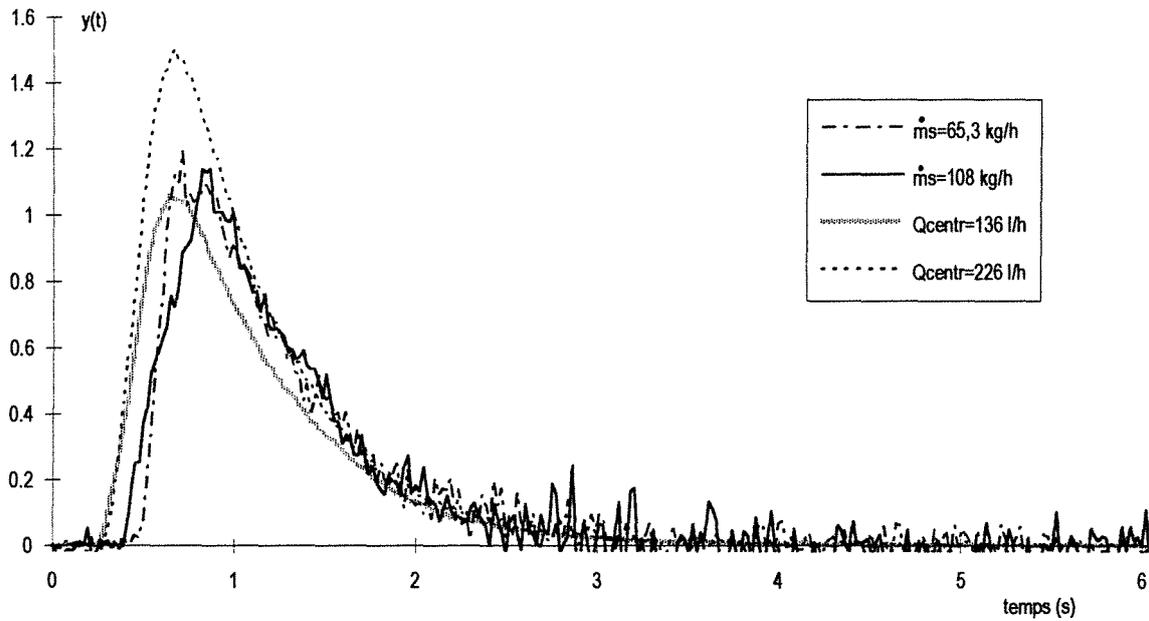


Figure A.I.31.3 Mesures de DTS sur le Mixor2. Influence de l'écoulement de particules. Injection périphérique. $Q_{\text{périph}} = 4,17 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

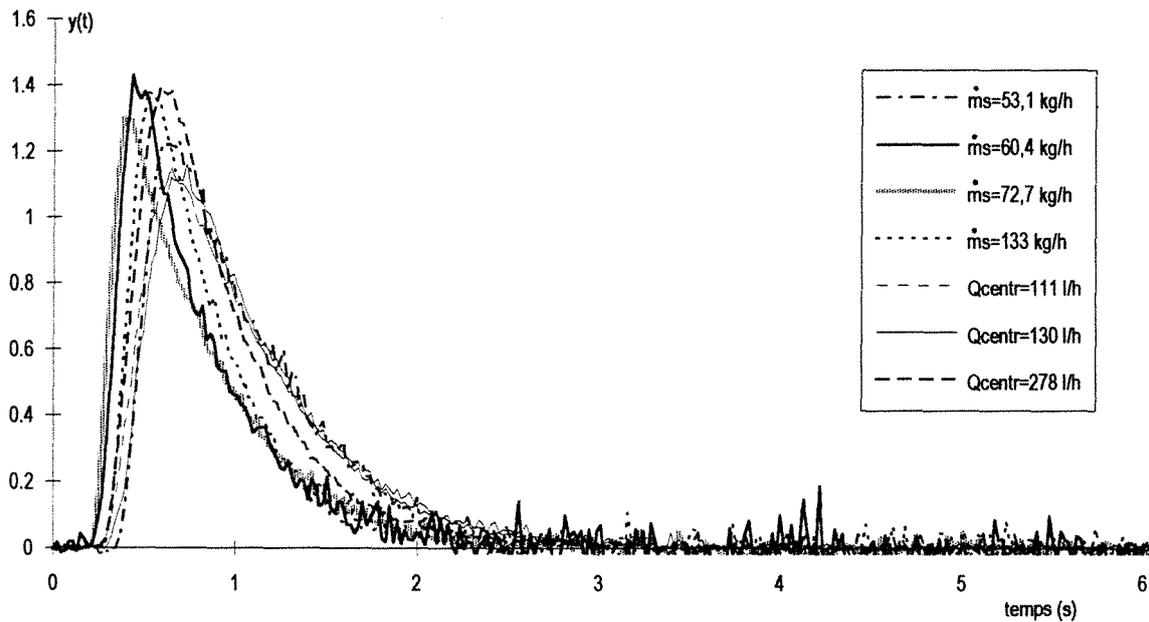


Figure A.I.31.4 Mesures de DTS sur le Mixor2. Influence de l'écoulement de particules. Injection périphérique. $Q_{\text{périph}} = 5,55 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

ANNEXE I.32**Optimisation des paramètres pour le modèle de DTS****En présence de l'écoulement de particules (Mixor2)**

Sur les figures A.I.32.1 et A.I.32.2 nous avons représenté la variation du nombre J de réacteurs parfaitement agités en cascade et du temps de séjour moyen optimisés sur les courbes de DTS de la phase gazeuse en présence de particules.

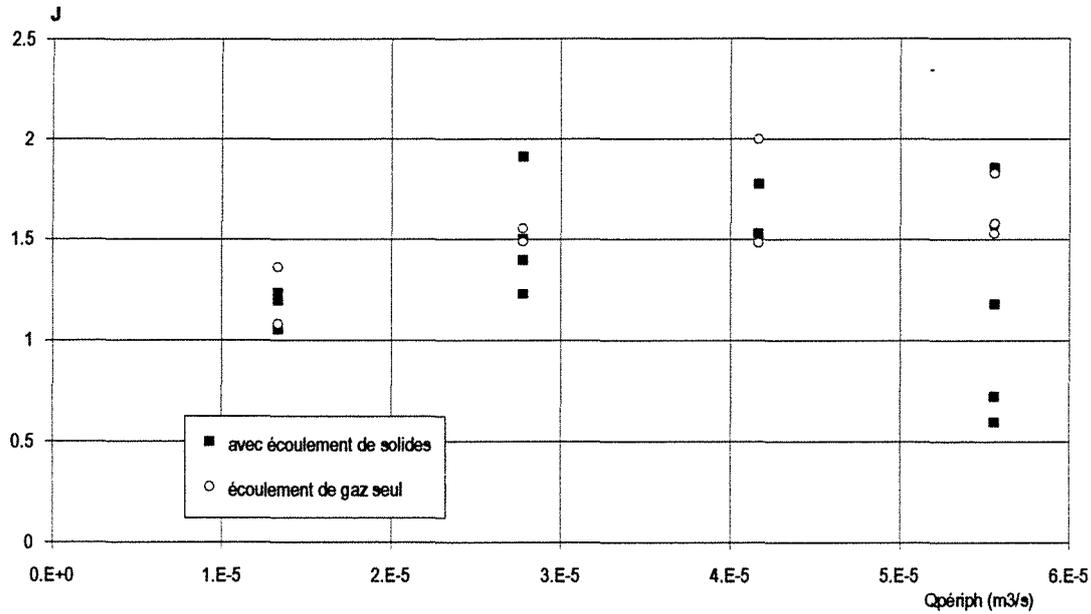


Figure A.I.32.1 Optimisation du nombre J de réacteurs parfaitement agités

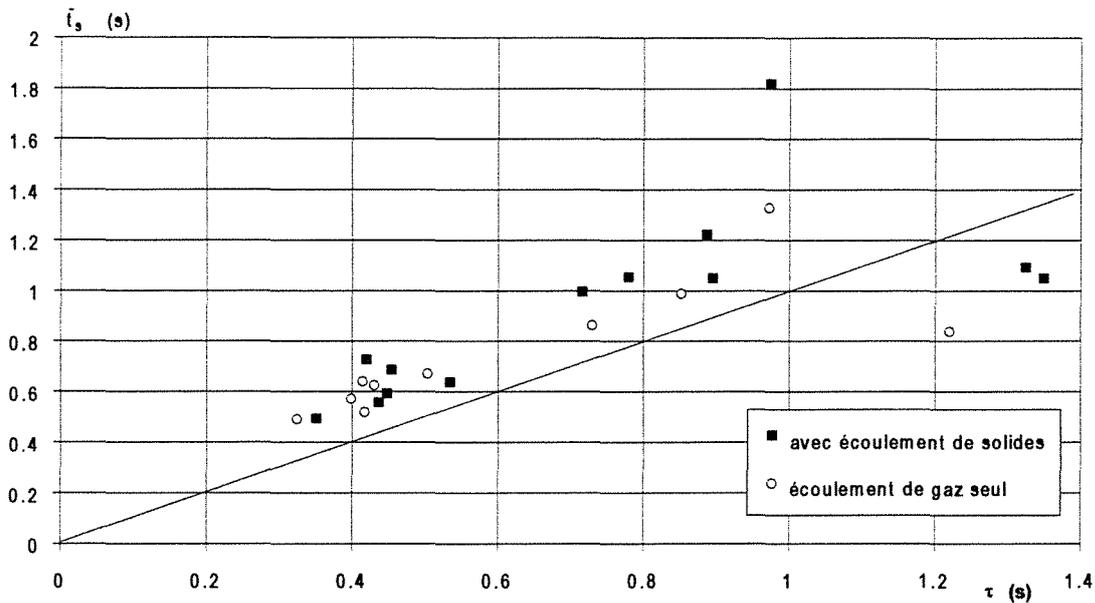


Figure A.I.32.2 Optimisation du temps de séjour moyen

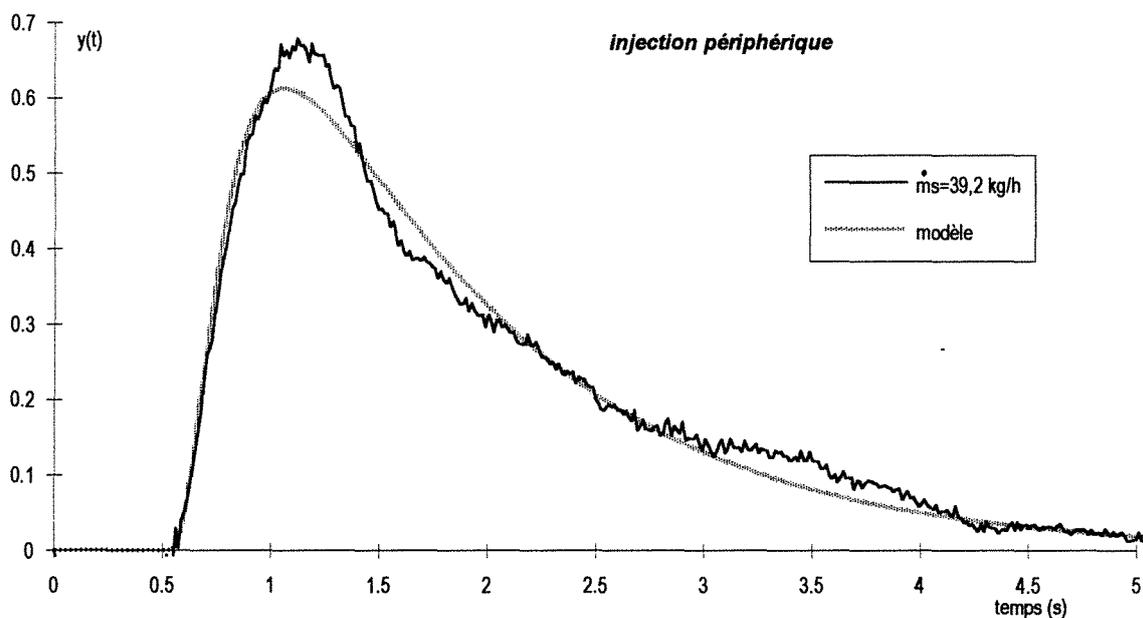


Figure A.I.32.3 Courbes de DTS pour le Mixor2 en phase gazeuse Injection périphérique.
 $Q_{\text{périph}}=1,33 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $\dot{m}_s=10,9 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$, $\bar{t}_s=1,09 \text{ s}$. $J=1,05$

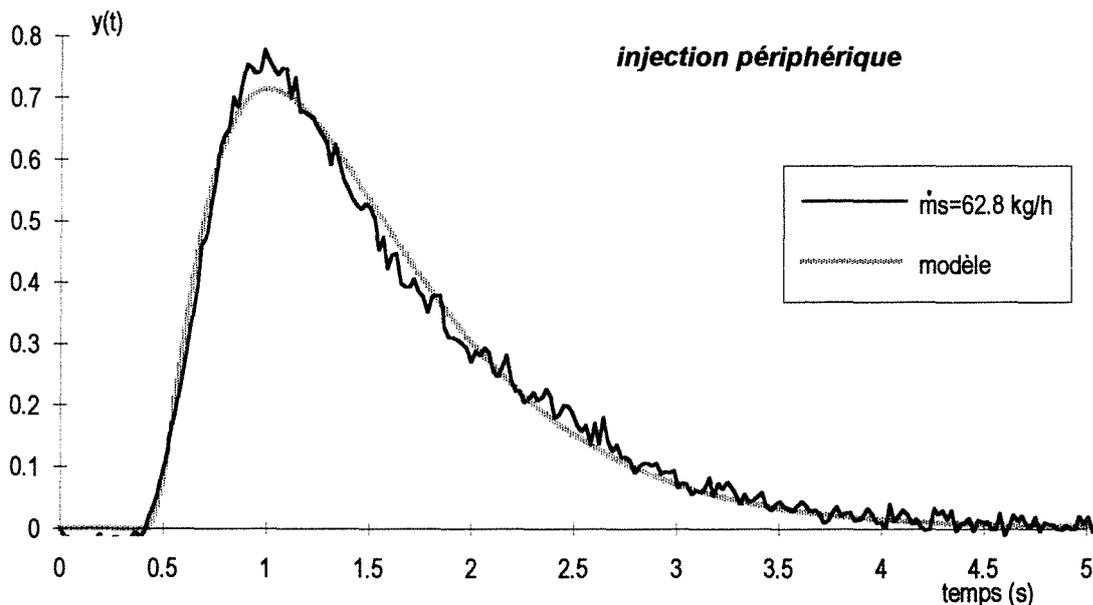


Figure A.I.32.4 Courbes de DTS pour le Mixor2 en phase gazeuse Injection périphérique.
 $Q_{\text{périph}}=2,78 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $\dot{m}_s=17,4 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$, $\bar{t}_s=0,996 \text{ s}$. $J=1,91$

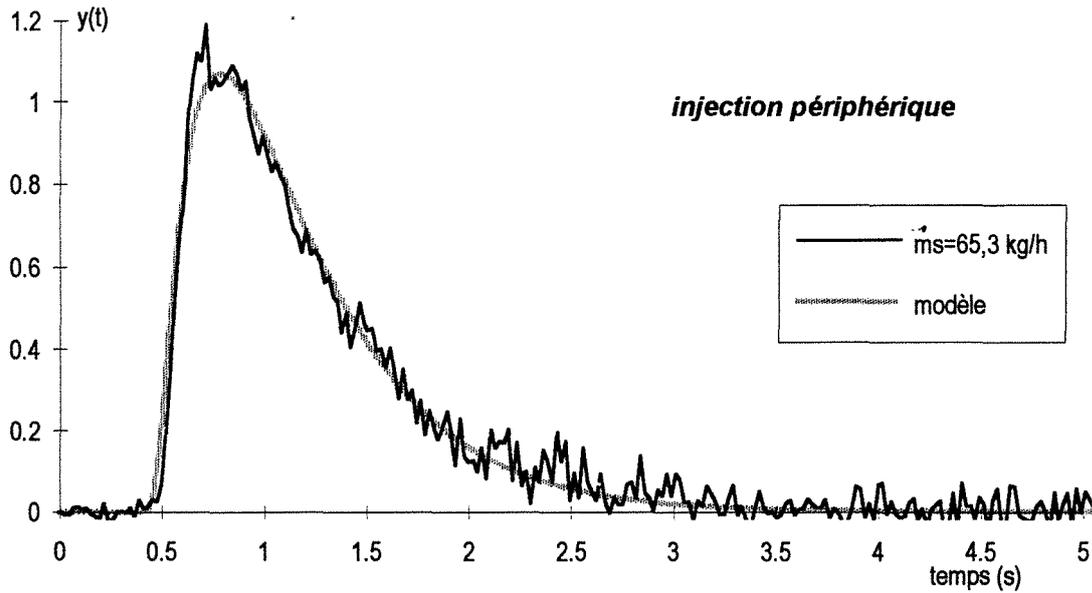


Figure A.I.32.5 Courbes de DTS pour le Mixor2 en phase gazeuse Injection périphérique.
 $Q_{\text{périph}}=4,17 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $\dot{m}_s=18,1 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$, $t_s=0,638 \text{ s}$. $J=1,53$

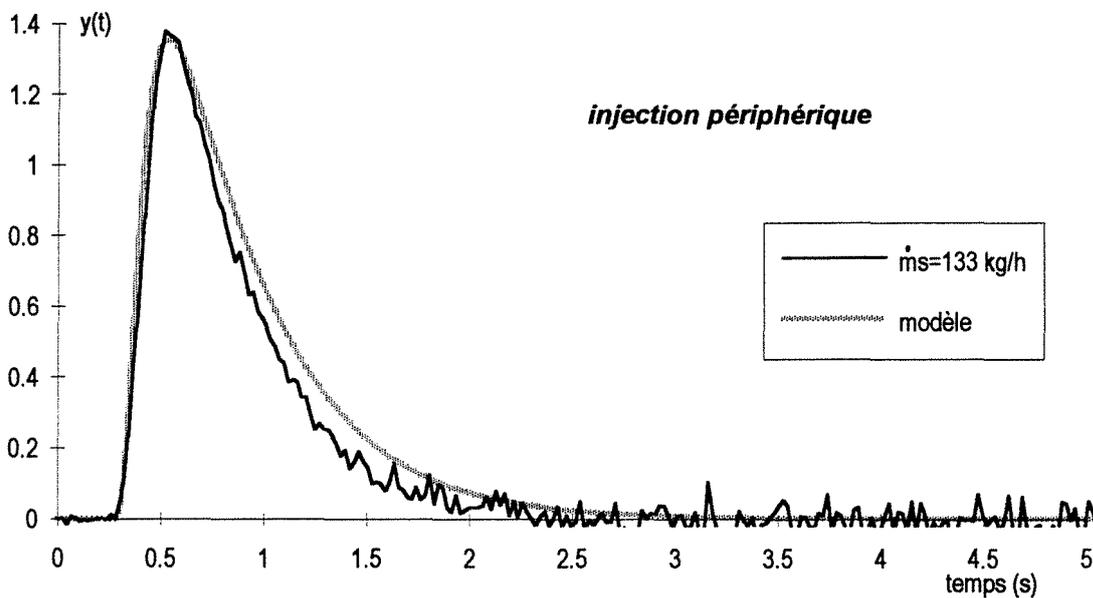


Figure A.I.32.6 Courbes de DTS pour le Mixor2 en phase gazeuse Injection périphérique.
 $Q_{\text{périph}}=5,55 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $\dot{m}_s=36,9 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$, $t_s=0,493 \text{ s}$. $J=1,178$

ANNEXES DU CHAPITRE II

ANNEXE II.1**Propriétés du gaz et du solide****PROPRIETES DE L'AZOTE**

Ces propriétés sont issues de l'ouvrage de Reid et al (1987) ou interpolées à partir des données de l'Air Liquide (1976).

- Masse volumique en kg m^{-3} (domaine de validité 80-1000 K)

$$\rho = \frac{342,3}{T}$$

- Chaleur massique spécifique en $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ (domaine de validité 115-1470 K)

$$C_p = 1112,5 - 0,4846 T + 9,571 \cdot 10^{-4} T^2 - 4,171 \cdot 10^{-7} T^3$$

- Conductivité thermique en $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ (domaine de validité 115-1470 K)

$$\lambda = 3,191 \cdot 10^{-4} + 9,816 \cdot 10^{-5} T - 5,067 \cdot 10^{-8} T^2 + 1,504 \cdot 10^{-11} T^3$$

$$\text{à } 323 \text{ K } \lambda = 2,72 \cdot 10^{-2} \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$$

- Viscosité dynamique en Pa s (domaine de validité 80-1000 K)

$$\mu = -1,5574 \cdot 10^{-7} + 7,589 \cdot 10^{-8} T - 5,7257 \cdot 10^{-11} T^2 + 2,1509 \cdot 10^{-14} T^3$$

PROPRIETES DU CATALYSEUR

Ces propriétés sont issues de la publication de Buchanan (1994).

- Masse volumique

$$\rho = 1200 \text{ kg m}^{-3}$$

- Chaleur massique spécifique

$$C_p = 1130 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$$

- Conductivité thermique

$$\lambda = 0,167 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$$

ANNEXE II.2

Calcul de la vitesse terminale de chute libre d'une particule

La vitesse terminale de chute libre de particule dans un fluide s'évalue à partir des corrélations suivantes :

- régime de Stokes pour $Re_p < 1$

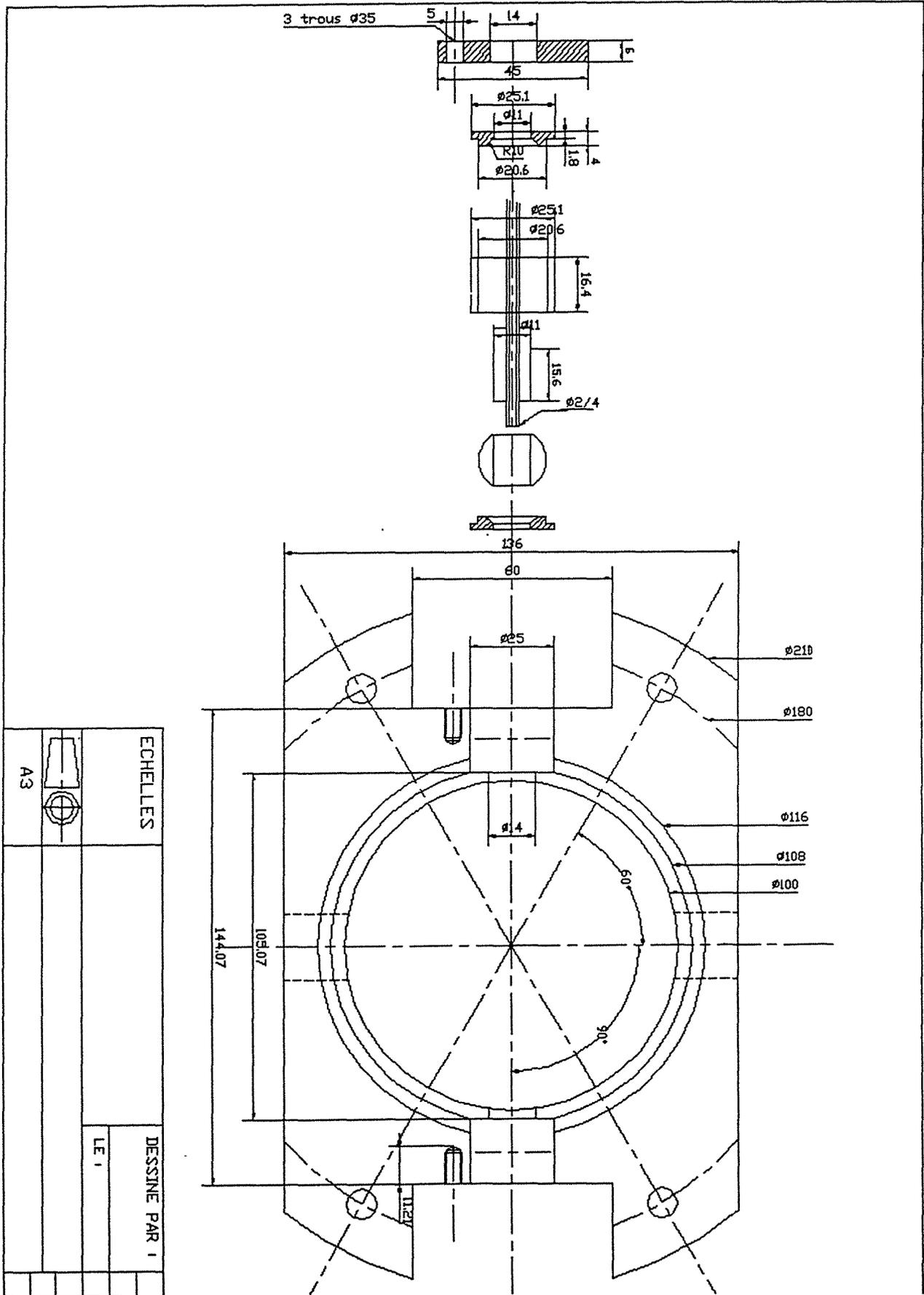
$$u_t = \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho_g) g}{18 \mu_g}$$

- régime de Van Allen pour $1 < Re_p < 10^3$

$$u_t = 0,27 \left[\frac{g d_p (\rho_p - \rho_g) Re_p^{0,6}}{\rho_g} \right]^{0,5}$$

ANNEXE II.3

Schéma des rotules support des thermocouples



ANNEXE II.4**Variation de température de gaz entre l'entrée et la sortie**

Le tableau suivant présente les mesures de températures de gaz à l'entrée (orifice des buses) et à la sortie du réacteur (Th7) pour différentes conditions de débits. La température de paroi est aussi estimée. A partir de ces données une valeur de coefficient de transfert de chaleur h_{paroi} est calculé ainsi qu'un nombre de Nusselt et un nombre de Reynolds sur le diamètre hydraulique du réacteur.

Exp	$\dot{m}_{g,\text{centr}}$ $10^5(\text{kg s}^{-1})$	$2 \dot{m}_{g,\text{périph}}$ $10^4(\text{kg s}^{-1})$	$T_{g,\text{centr}}$ (°C)	$T_{g,\text{périph}}$ (°C)	T_{g1} (°C)	T_{paroi} (°C)	h_{paroi} ($\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$)	Re_H	Nu_H
3	0	1,078	---	107	67	50	2,05	89,8	6,0
3b	1,779	1,078	15	105	50	45	8,57	104,7	25,0
4	0	1,078	---	134	75	55	2,57	89,8	7,5
4b	2,312	1,078	18	118	60	55	8,53	109,1	24,9
5	0	1,028	---	119	55	45	5,31	85,7	15,5
5b	2,777	1,028	18	130	55	45	5,40	108,8	15,8
7	0	1,535	---	126	72	60	5,58	127,9	16,3
7b	2,834	1,535	20	128	70	60	6,05	151,5	17,7
8	0	1,104	---	115	68	55	3,22	92,0	9,4
8b	2,640	1,104	21	121	64	55	4,63	114,0	13,5
12	0	1,104	---	107	53	45	6,02	92,0	17,6
13	0	3,193	---	104	53	45	16,44	266,1	48,0
14	0	1,662	---	115	54	45	9,10	138,5	26,6
15	0	3,679	---	109	61	55	23,77	306,6	69,4
15b	2,834	3,627	21	112	69	60	12,78	325,8	37,3

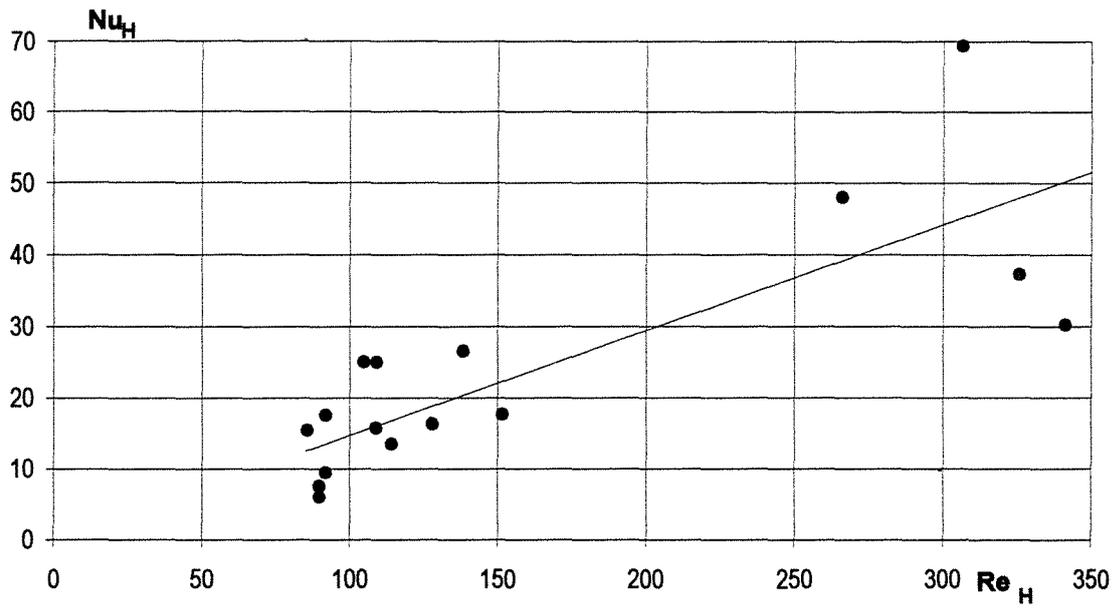


Figure A.II.4.1 Variation du nombre de Nusselt en fonction du nombre de Reynolds

ANNEXE II.5**Mesures de températures de gaz dans la zone supposée d'impact**

Nous avons reporté ici les variations de la température du gaz (°C) en fonction de la hauteur z et de la distance r en l'absence d'un écoulement de solides.

Débit total de gaz (périphérique uniquement) : $2\dot{m}_{g,p\acute{e}riph} = 1,053 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$

$T_{\text{paroi}} = 65^\circ\text{C}$

$r(\text{mm})$	$z=0$	$z=+4 \text{ mm}$	$z=-4 \text{ mm}$
-20	110	---	---
-15	106	---	---
-10	99	95	92
-5	94	93	92
0	92	86	90
5	95	88	90
10	98	93	91
15	106	---	---
20	115	---	---

ANNEXE II.6**Mesures de températures de gaz dans le réacteur**

Nous avons reporté ici les variations de la température du gaz (°C) dans le réacteur pour les points 1 à 15, sans écoulement de solide et pour différents temps.

Débit total de gaz (périphérique uniquement) : $2\dot{m}_{g,\text{periph}} = 1,053 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$

Point	t=0 min	t=15 min	t=30 min	t=45 min	t=60 min	t=75 min
1	98	118	119	118	126	123
2	92	102	109	114	114	116
3	79	93	104	108	109	112
4	101	112	117	117	121	122
5	105	123	126	128	130	143
6	75	87	96	100	102	104
7	67	80	88	93	94	99
8	68	83	92	95	100	104
9	74	91	100	103	104	107
10	73	88	97	102	102	104
11	72	88	97	102	102	104
12	49	63	70	73	76	77
13	70	85	93	96	96	99
14	68	84	92	95	95	97
15	66	83	90	93	96	97
Tparoi	55	55	65	70	70	70

ANNEXE II.7**Comparaison des mesures locales de température
avec et sans écoulement de solides**

Dans cette annexe nous avons reporté les résultats des différentes expériences de mesure de transfert de chaleur effectuées en écoulement de gaz chaud uniquement et en présence d'un écoulement de gaz chaud et de solides froids.

Date : 30/III/95 (exp n°6)

$$\dot{m}_{s,centr} = 9,167 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$$

$$\dot{m}_{g,centr} = 1,112 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$$

$$2 \dot{m}_{g,périph} = 1,104 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$$

$$T_{paroi} = 40^{\circ}\text{C} \text{ avant écoulement de solides}$$

$$T_{paroi} = 40^{\circ}\text{C} \text{ après écoulement de solides}$$

$$T_{s,centr,0} = 15^{\circ}\text{C} \text{ (mesurée par Th3)}$$

$$T_{g,out} = 30^{\circ}\text{C} \text{ (mesurée par Th7)}$$

Point	T (°C) gaz seul	T (°C) avec écoulement de solides
1	104	---
2	88	50
3	80	42
4	90	63
5	116	60
6	71	42
7	74	---
8	74	---
9	77	---
10	73	---
11	72	---
12	---	---
13	---	---
14	---	---
15	---	---

Date : 3/IV/95 (exp n°9)

$$\dot{m}_{s,centr} = 1,364 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$$

$$\dot{m}_{g,centr} = 1,654 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$$

$$2 \dot{m}_{g,p\acute{e}riph} = 1,053 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$$

$$T_{paroi} = 45^{\circ}\text{C} \text{ avant \acute{e}coulement de solides}$$

$$T_{paroi} = 40^{\circ}\text{C} \text{ apr\`es \acute{e}coulement de solides}$$

$$T_{s,centr} = 20^{\circ}\text{C}$$

$$T_{g,out} = 32^{\circ}\text{C}$$

Point	T (°C) gaz seul	T (°C) avec \acute{e}coulement de solides
1	115	---
2	100	69
3	88	55
4	96	---
5	114	88
6	75	35
7	74	33
8	81	34
9	80	36
10	78	36
11	83	41
12	58	32
13	---	---
14	---	---
15	---	---

Date : 4/IV/95 (exp n°10)

$$\dot{m}_{s,centr} = 1,294 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$$

$$\dot{m}_{g,centr} = 1,569 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$$

$$2 \dot{m}_{g,périph} = 1,079 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$$

$T_{paroi} = 50^{\circ}\text{C}$ avant écoulement de solides

$T_{paroi} = 45^{\circ}\text{C}$ après écoulement de solides

$T_{s,centr} = 20^{\circ}\text{C}$

$T_{g,out} = 30^{\circ}\text{C}$

Point	T (°C) gaz seul	T (°C) avec écoulement de solides
1	110	---
2	96	---
3	85	---
4	102	---
5	117	---
6	86	37
7	80	23
8	79	---
9	86	---
10	85	---
11	85	---
12	51	30
13	77	41
14	77	35
15	81	36

Date : 5/IV/95 (exp n°11)

$$\dot{m}_{s,centr} = 1,189 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$$

$$\dot{m}_{g,centr} = 1,442 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$$

$$2 \dot{m}_{g,périph} = 1,079 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$$

$$T_{\text{paroi}} = 50^{\circ}\text{C} \text{ avant écoulement de solides}$$

$$T_{\text{paroi}} = 45^{\circ}\text{C} \text{ après écoulement de solides}$$

$$T_{s,centr} = 20^{\circ}\text{C}$$

$$T_{g,out} = 33^{\circ}\text{C}$$

Point	T (°C) gaz seul	T (°C) avec écoulement de solides
1	114	---
2	96	49
3	90	56
4	102	---
5	126	---
6	91	40
7	89	25
8	87	37
9	90	---
10	91	---
11	89	---
12	47	33
13	84	46
14	79	42
15	---	---

Date : 6/IV/95 (exp n°12)

$$\dot{m}_{s,centr} = 1,228 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$$

$$\dot{m}_{g,centr} = 1,489 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$$

$$2 \dot{m}_{g,périph} = 1,104 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$$

$$T_{paroi} = 55^{\circ}\text{C} \text{ avant écoulement de solides}$$

$$T_{paroi} = 45^{\circ}\text{C} \text{ après écoulement de solides}$$

$$T_{s,centr} = 21^{\circ}\text{C}$$

$$T_{g,out} = 32^{\circ}\text{C}$$

Point	T (°C) gaz seul	T (°C) avec écoulement de solides
1	123	93
2	98	62
3	93	56
4	101	---
5	115	---
6	91	44
7	89	29
8	86	37
9	89	---
10	92	---
11	91	---
12	53	32
13	87	42
14	87	39
15	---	---

Date : 7/IV/95 (exp n°13)

$$\dot{m}_{s,centr} = 0,900 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$$

$$\dot{m}_{g,centr} = 1,091 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$$

$$2 \dot{m}_{g,périph} = 3,071 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$$

$$T_{paroi} = 55^{\circ}\text{C} \text{ avant écoulement de solides}$$

$$T_{paroi} = 45^{\circ}\text{C} \text{ après écoulement de solides}$$

$$T_{s,centr} = 21^{\circ}\text{C}$$

$$T_{g,out} = 45^{\circ}\text{C}$$

Point	T (°C) gaz seul	T (°C) avec écoulement de solides
1	114	86
2	99	---
3	84	47
4	94	---
5	115	---
6	75	50
7	73	47
8	79	42
9	75	49
10	74	49
11	81	51
12	61	48
13	75	55
14	71	54
15	---	---

Date : 21/IV/95 (exp n°16)

$$\dot{m}_{s,centr} = 8,389 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$$

$$\dot{m}_{g,centr} = 1,017 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$$

$$2 \dot{m}_{g,périph} = 4,097 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$$

$$T_{paroi} = 75^{\circ}\text{C} \text{ avant écoulement de solides}$$

$$T_{paroi} = 70^{\circ}\text{C} \text{ après écoulement de solides}$$

$$T_{s,centr} = 24^{\circ}\text{C}$$

$$T_{g,out} = 60^{\circ}\text{C}$$

Point	T (°C) gaz seul	T (°C) avec écoulement de solides
1	130	---
2	121	---
3	107	---
4	123	---
5	142	---
6	103	62
7	110	38
8	111	45
9	102	61
10	109	63
11	109	59
12	85	64
13	107	64
14	92	64
15	100	62

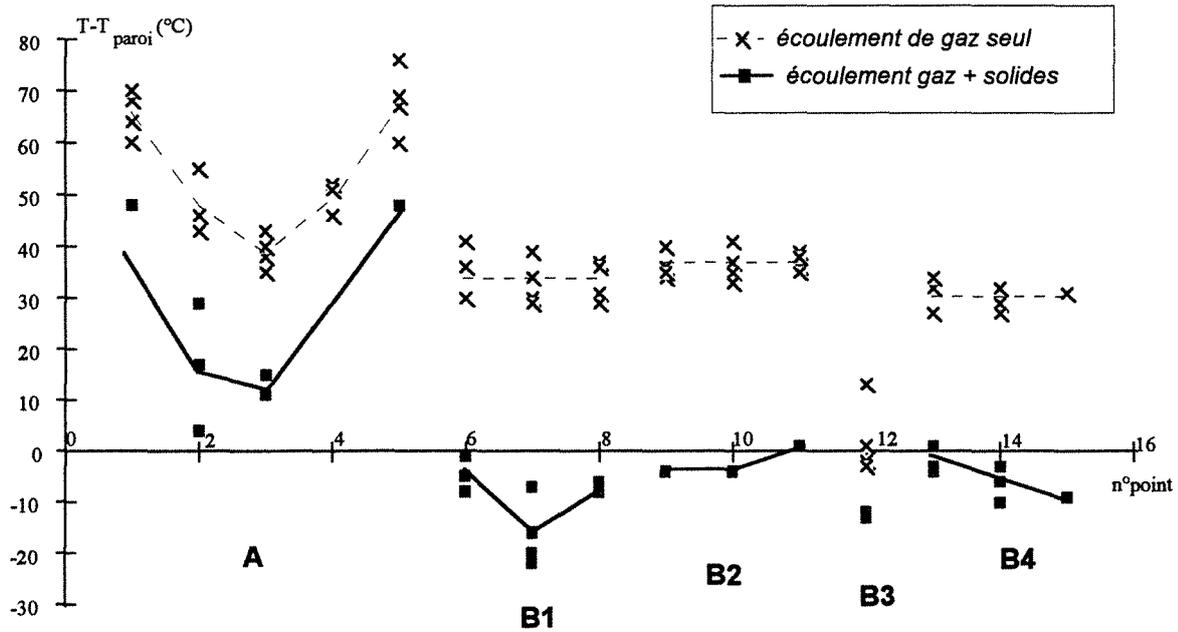


Figure A.II.7.1 Température du gaz aux points 1 à 15 avec et sans écoulement de solides
 $1,19 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1} < \dot{m}_{s,\text{centr}} < 1,364 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$
 $1,053 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1} < 2 \dot{m}_{g,\text{périph}} < 1,104 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$

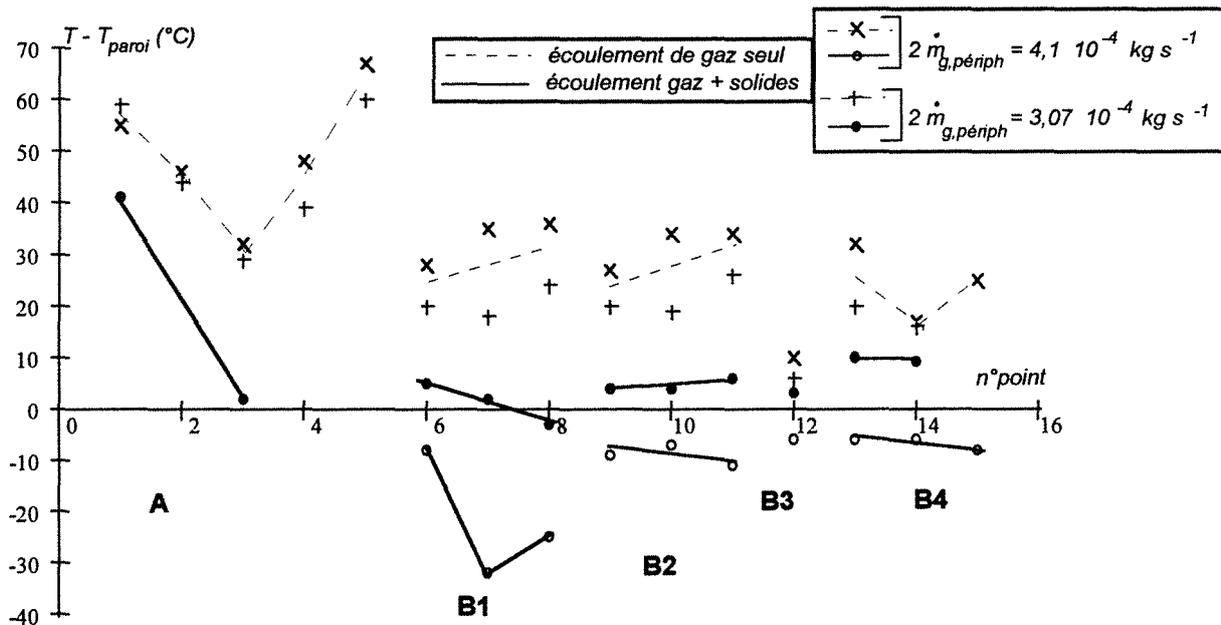


Figure A.II.7.2 Température du gaz dans les points 1 à 15 avec et sans écoulement de solides
 $\dot{m}_{s,\text{centr}} \approx 9 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$

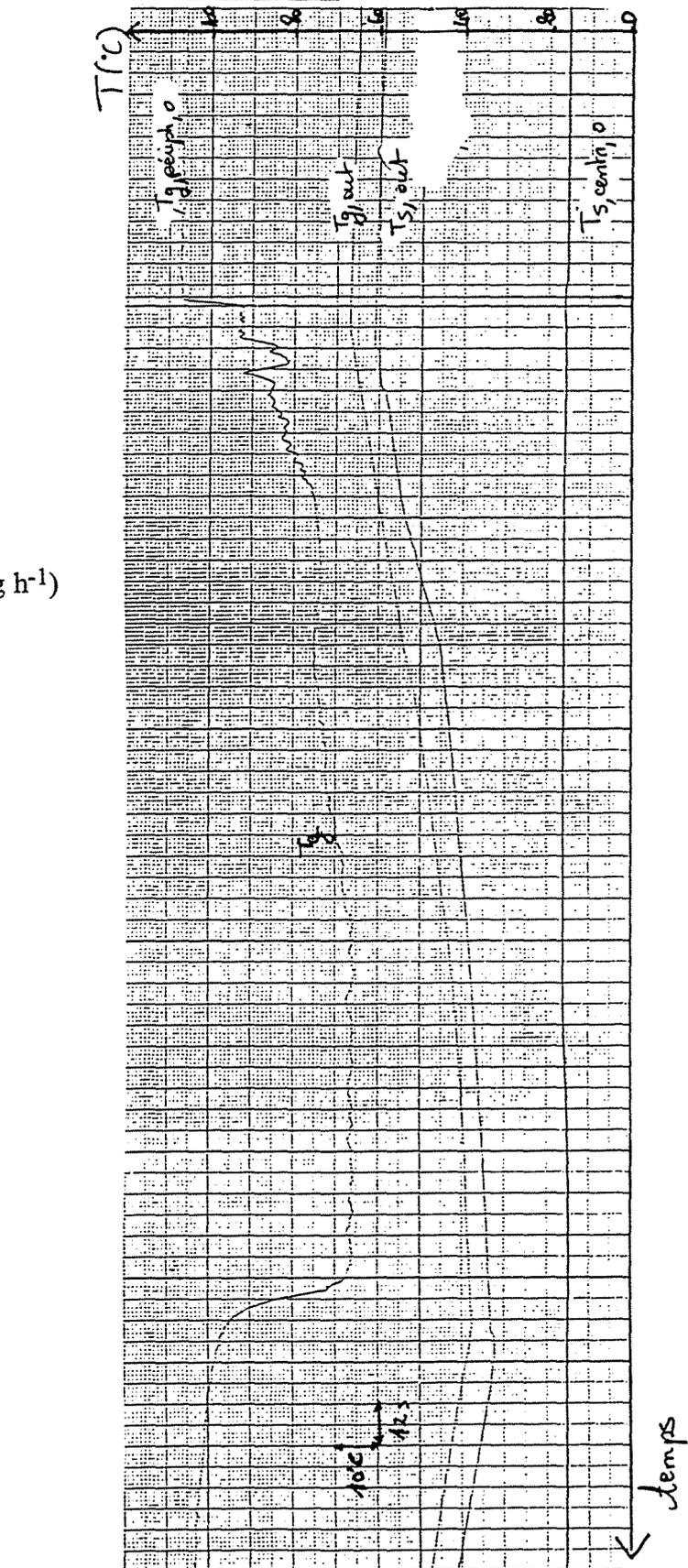
ANNEXE II.8

Evolution des températures de solides et de gaz à l'entrée et à la sortie en fonction du temps

Date : 28/III/95 (expérience n°3)

$$2 \dot{m}_{g,p\acute{e}riph} = 1,078 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$$

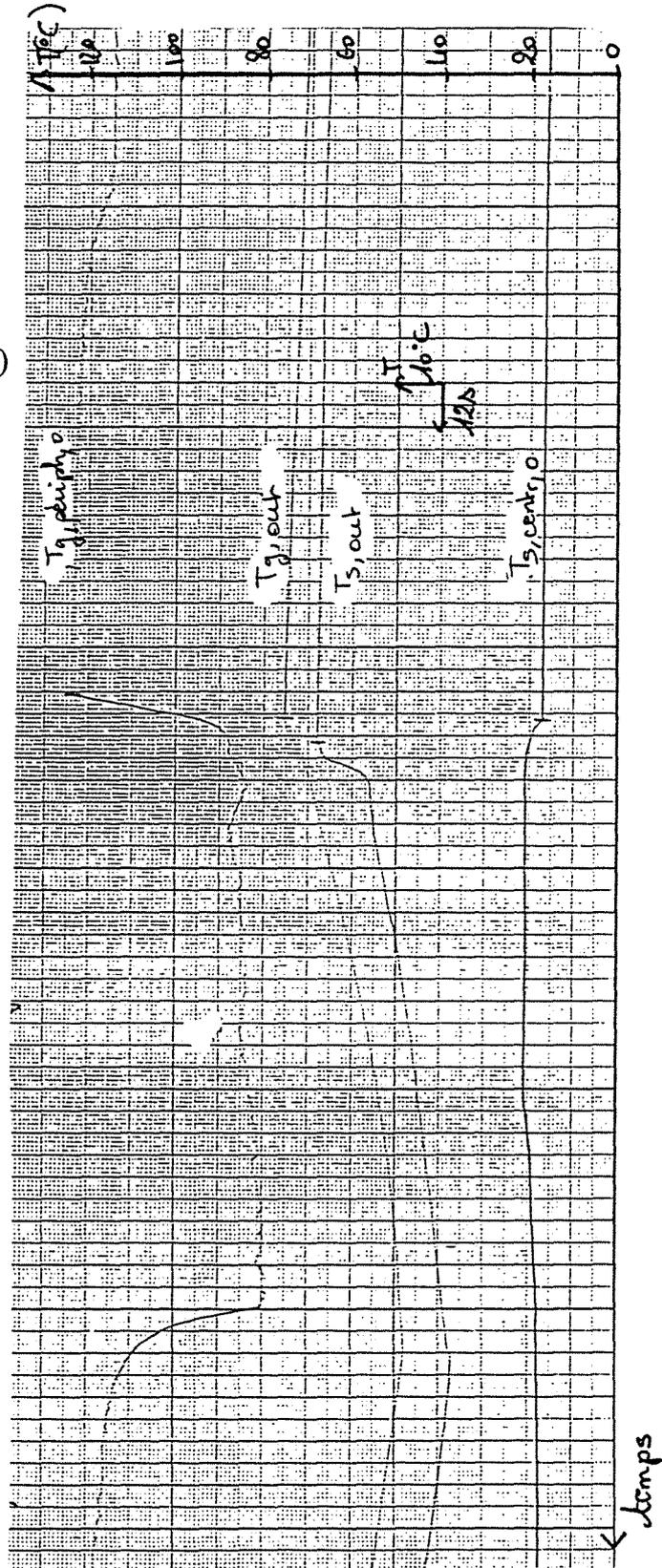
$$\dot{m}_{s,centr} = 7,22 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1} (= 26 \text{ kg h}^{-1})$$



Date : 28/III/95 (expérience n°4)

$$2 \dot{m}_{g,periph} = 1,078 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$$

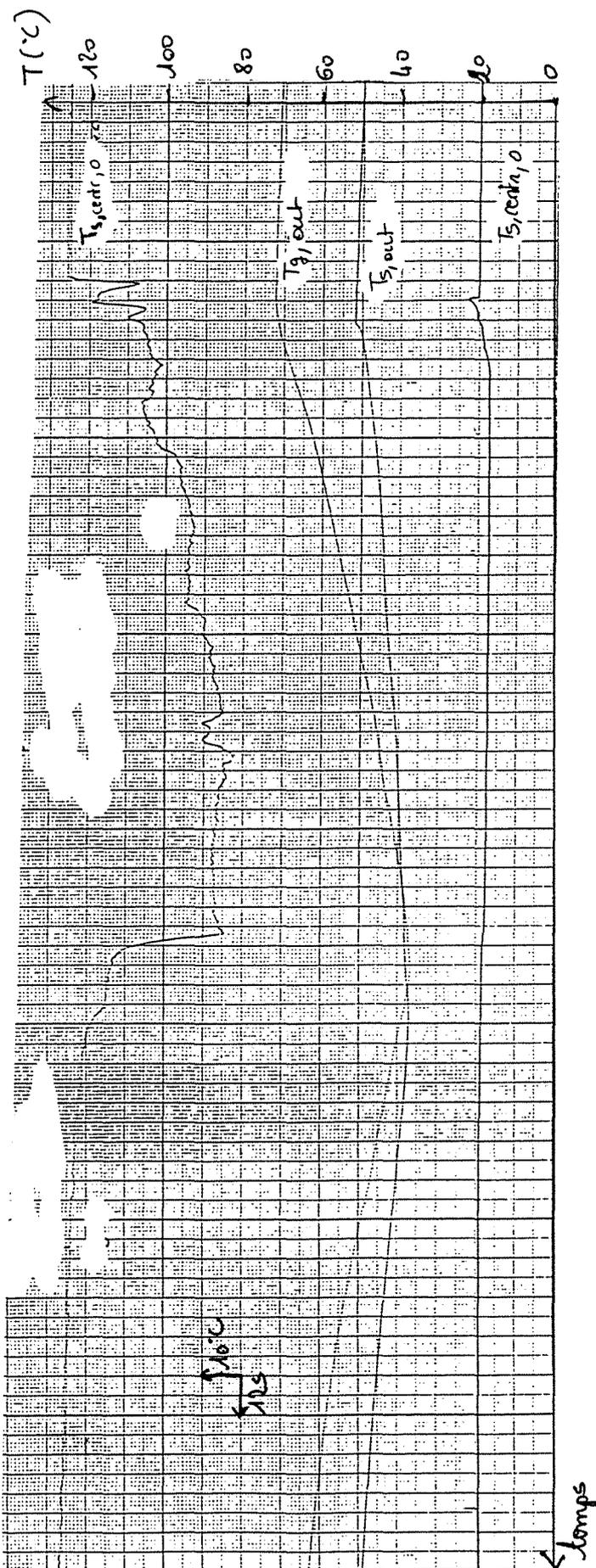
$$\dot{m}_{s,centr} = 1,083 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1} (= 39 \text{ kg h}^{-1})$$



Date : IV/95 (expérience n°7)

$$2 \dot{m}_{g,periph} = 1,535 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$$

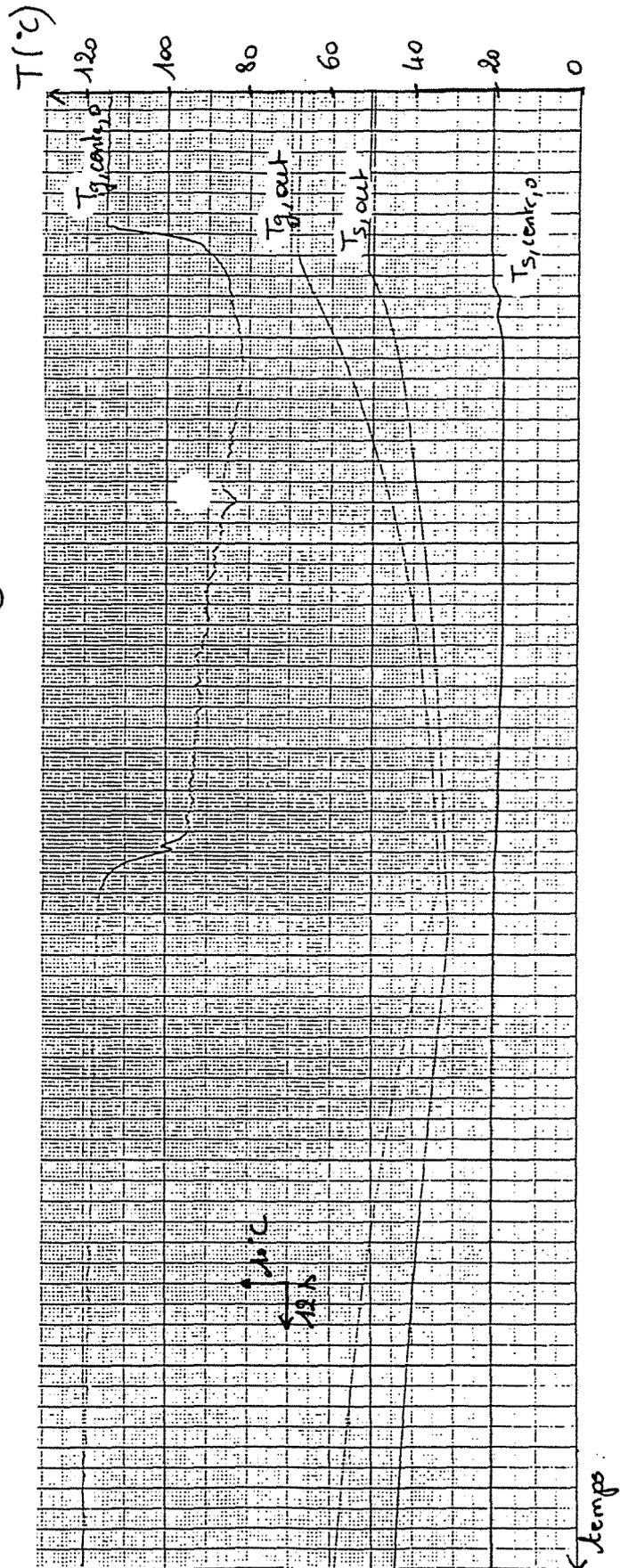
$$\dot{m}_{s,centr} = 9,14 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1} (= 32,9 \text{ kg h}^{-1})$$



Date : IV/95 (expérience n°8)

$$2 \dot{m}_{g,\text{périph}} = 1,098 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$$

$$\dot{m}_{s,\text{centr}} = 1,103 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1} (= 39,7 \text{ kg h}^{-1})$$

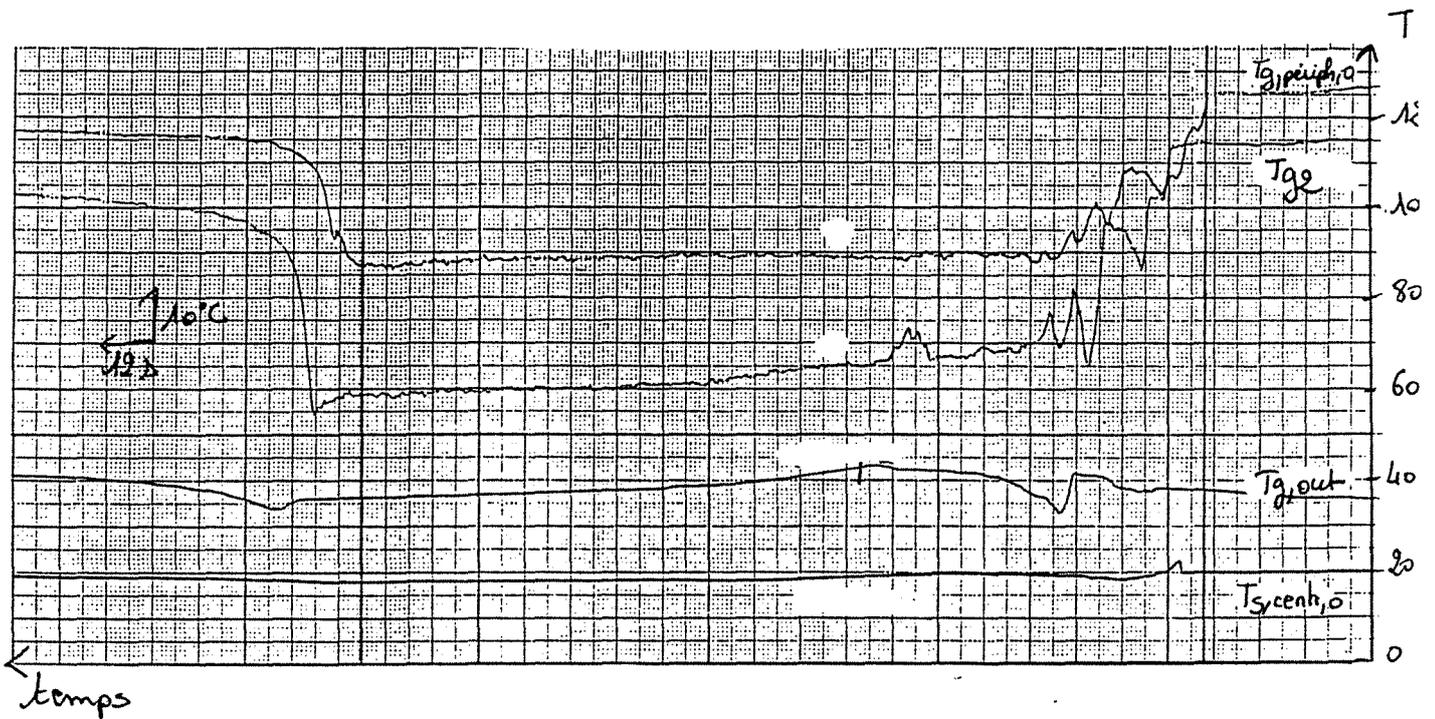


Date : IV/95

$$2 \dot{m}_{g,\text{periph}} = 1,078 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$$

$$\dot{m}_{s,\text{centr}} = 8,44 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1} (= 30,4 \text{ kg h}^{-1})$$

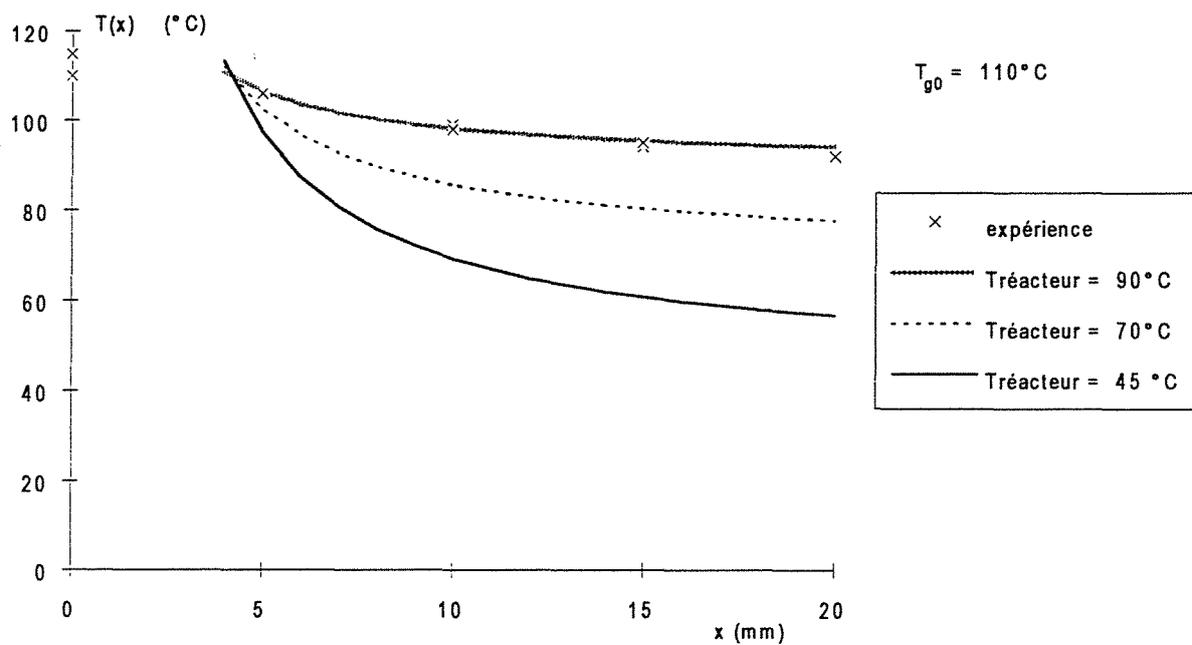
Au cours de cette expérience il n'y a pas eu de mesure de température de solides en sortie du réacteur. Par contre nous avons mesuré la température du gaz au point 2 (à 5 mm de l'orifice de la buse).



ANNEXE II.9**Calcul du profil des températures dans le jet de gaz**

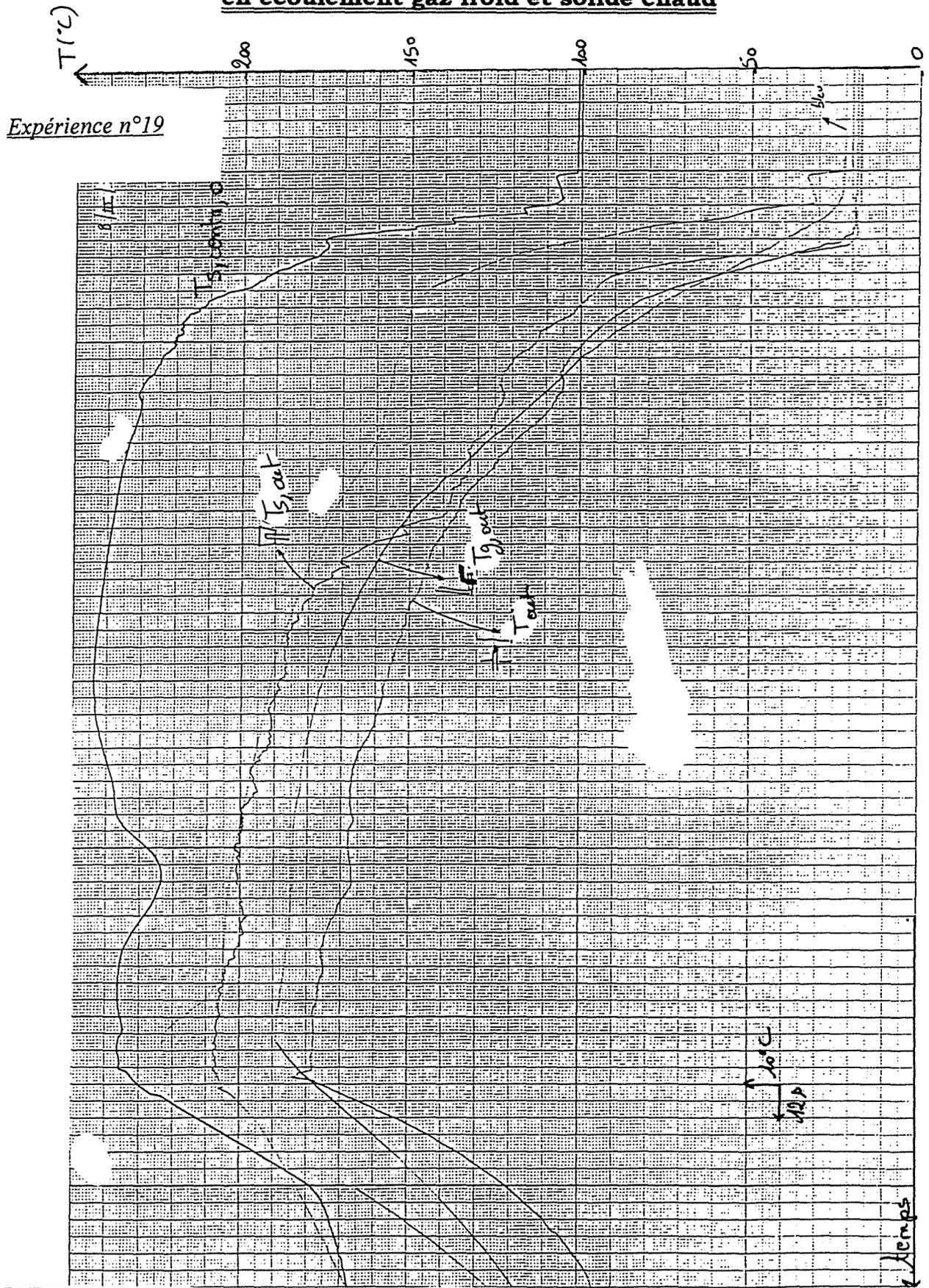
La figure ci-dessous présente le calcul du profil de températures dans le jet de gaz issu d'une buse obtenu en modifiant la loi d'incorporation de gaz selon l'équation suivante :

$$\frac{Q(x)}{Q(0)} = 0,12 \frac{x}{D}$$

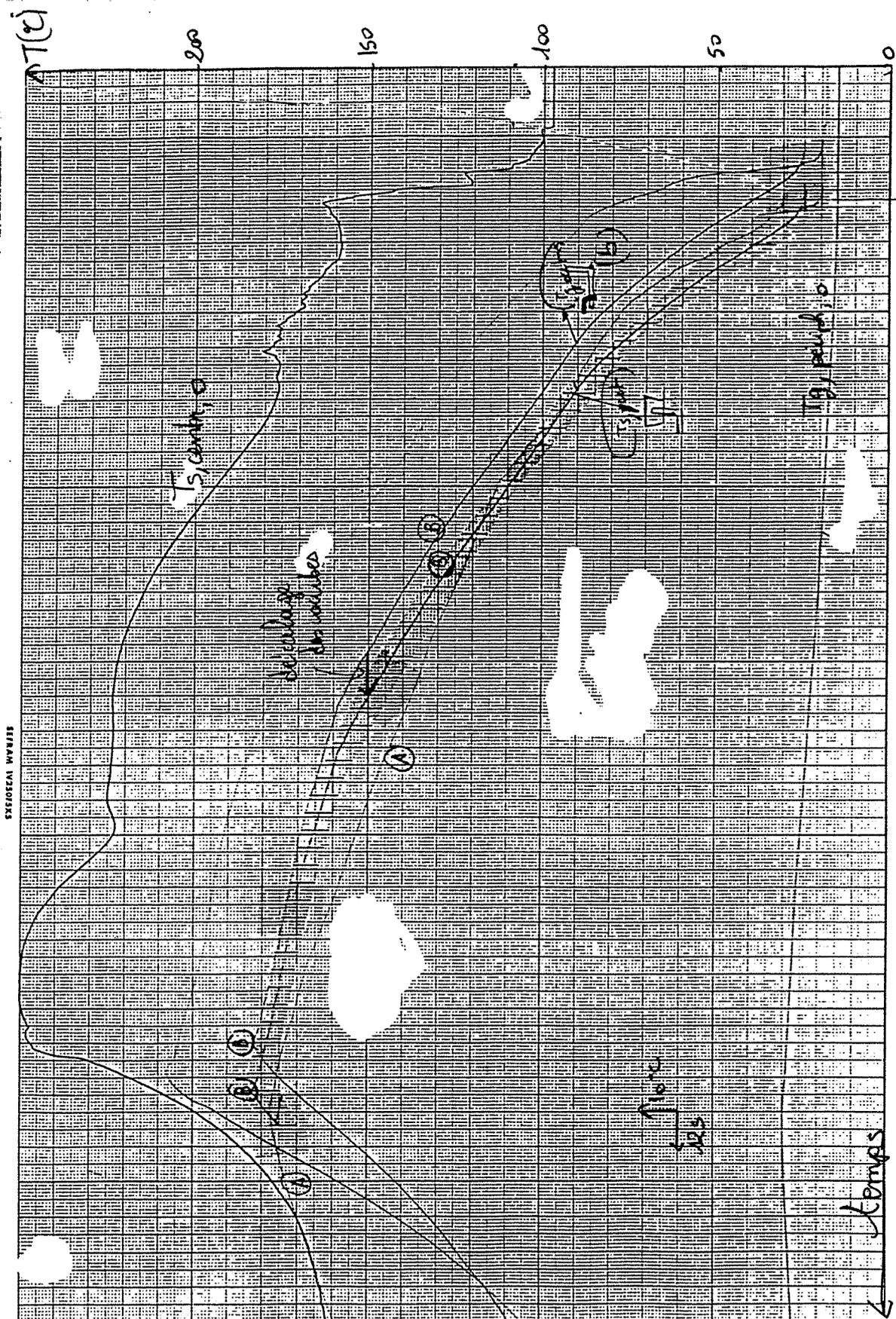


ANNEXE II.10

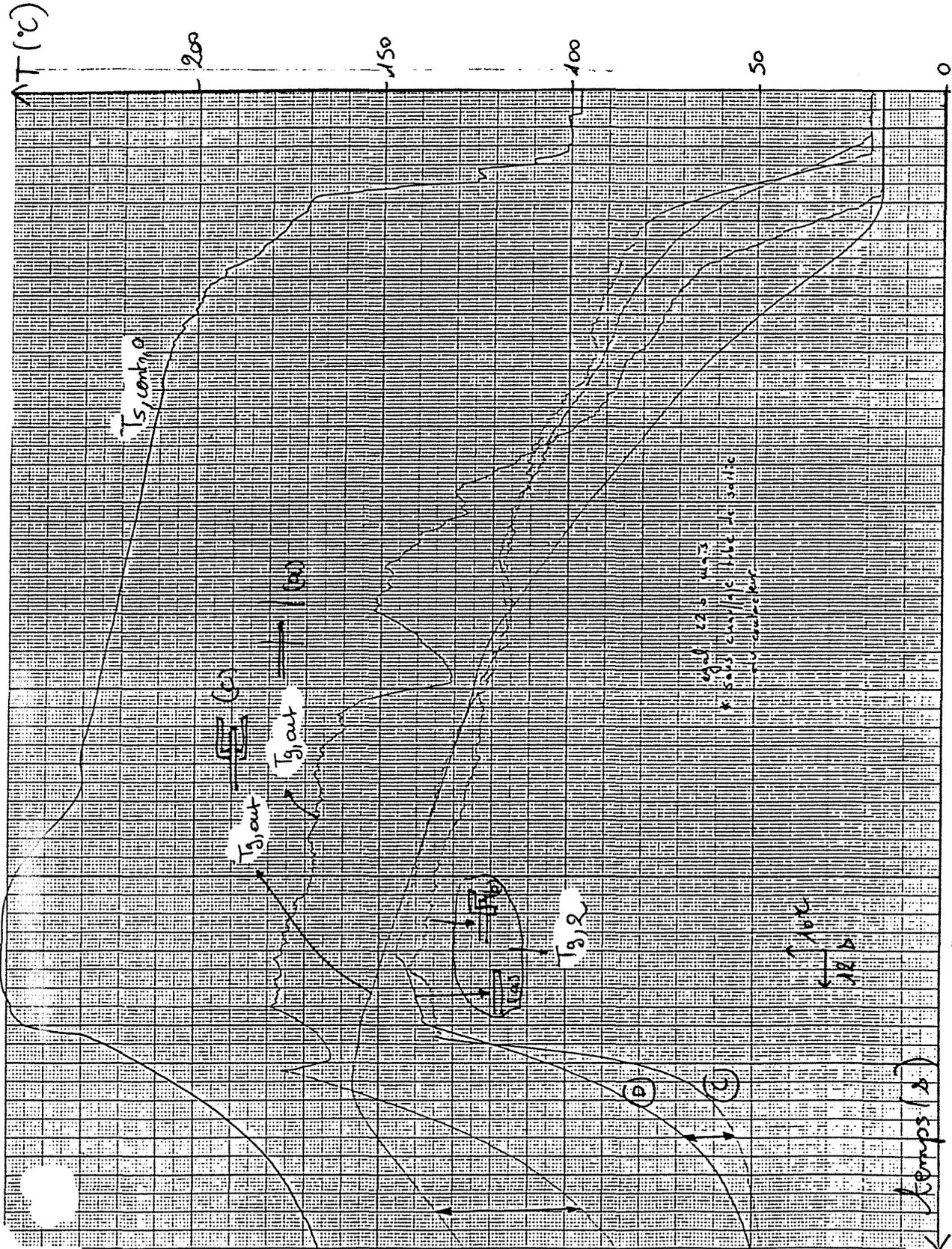
**Mesure globales de température
en écoulement gaz froid et solide chaud**



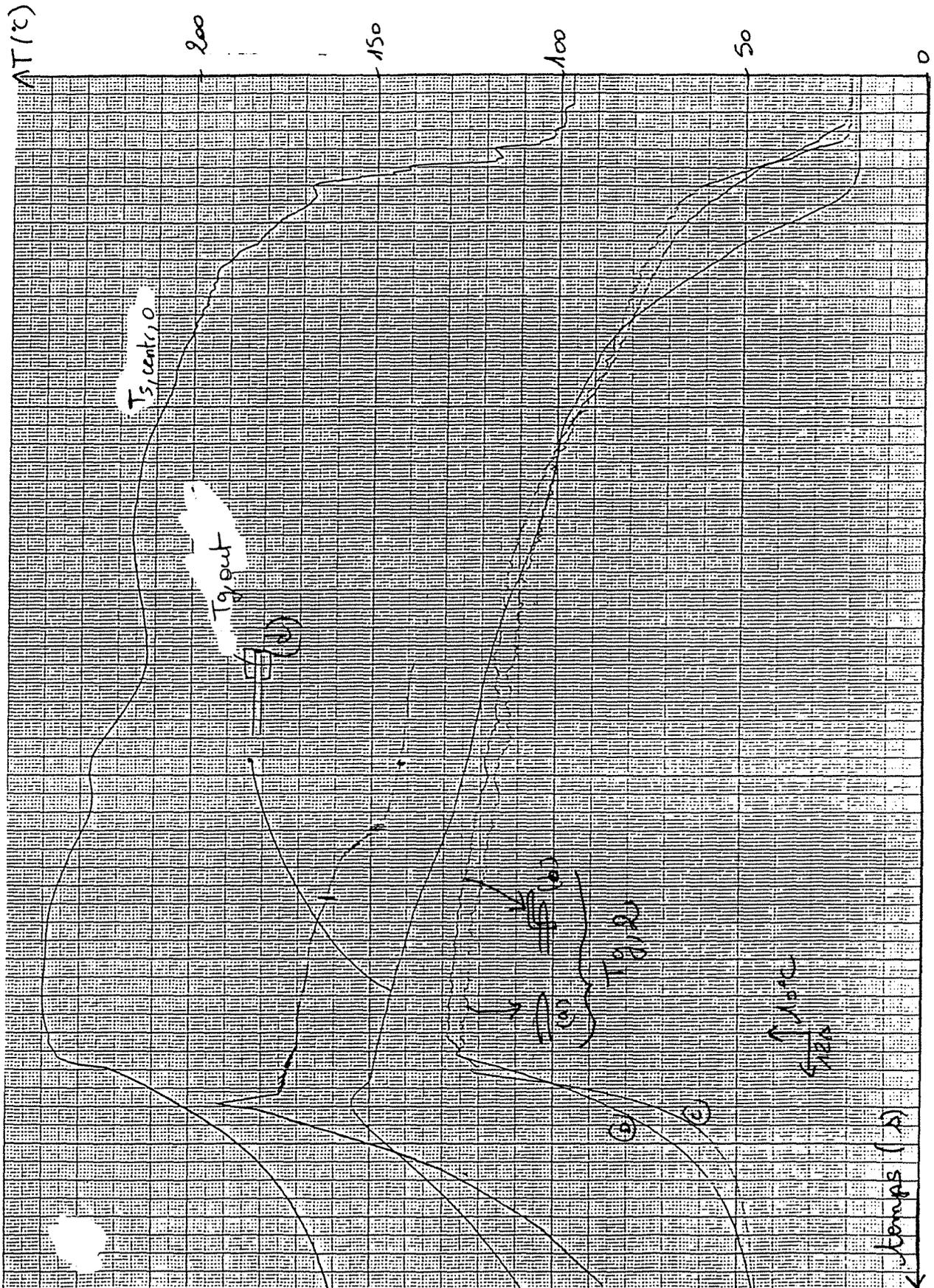
Expérience n°20



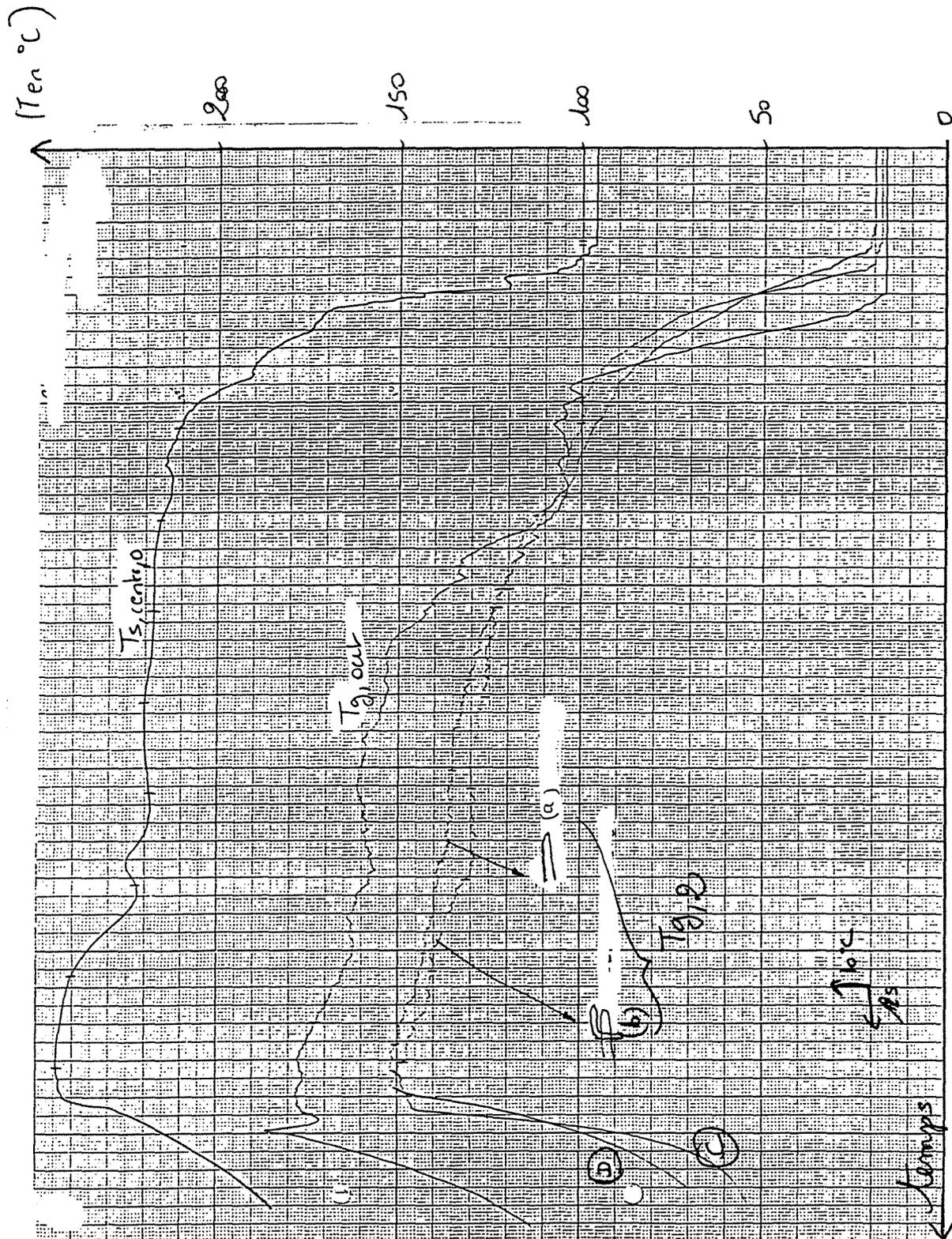
Expérience n°23-b



Expérience n°23-c



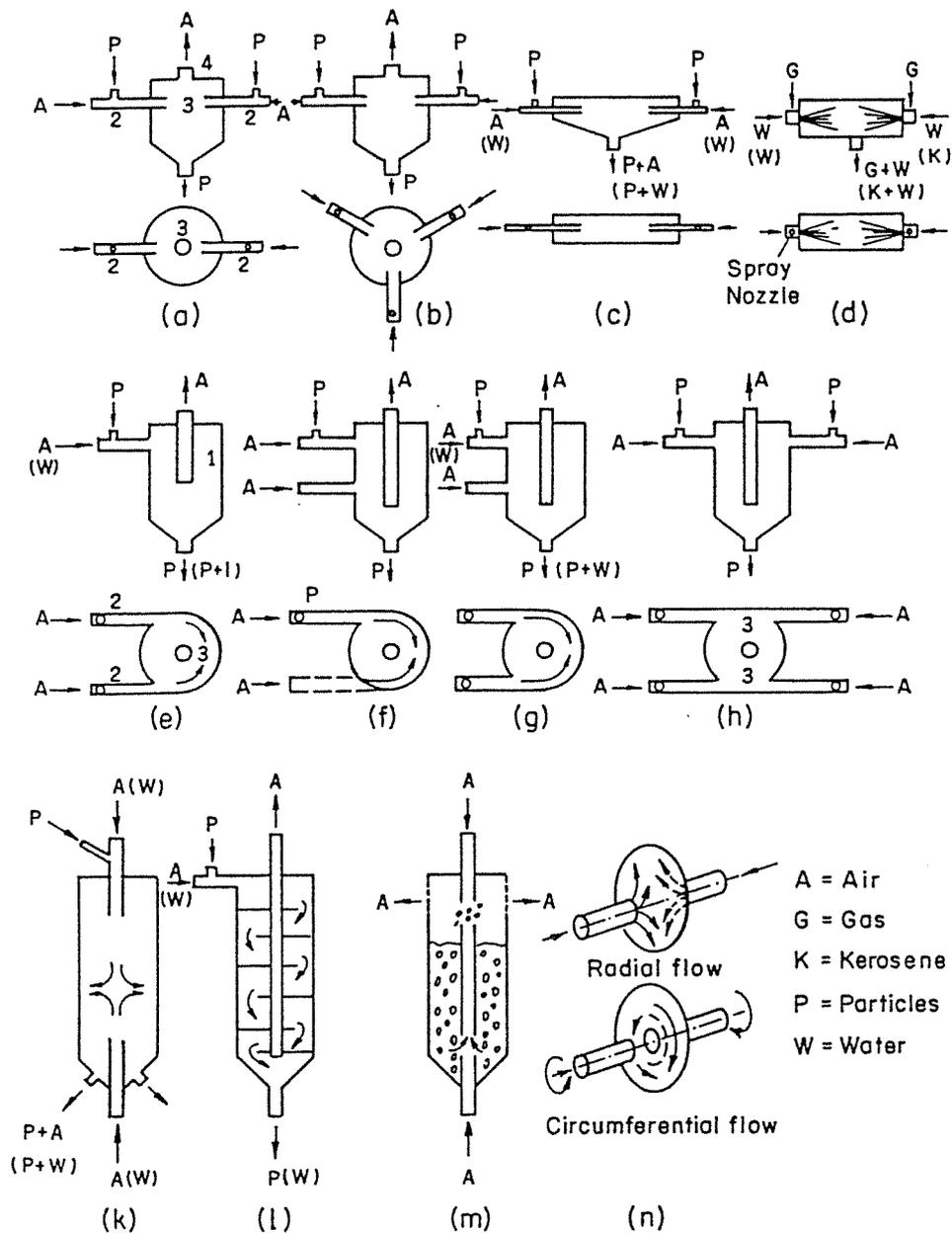
Expérience n°24



ANNEXES DU CHAPITRE III

ANNEXE III.1**Configurations des réacteurs à impact de jets**
étudiées par Tamir

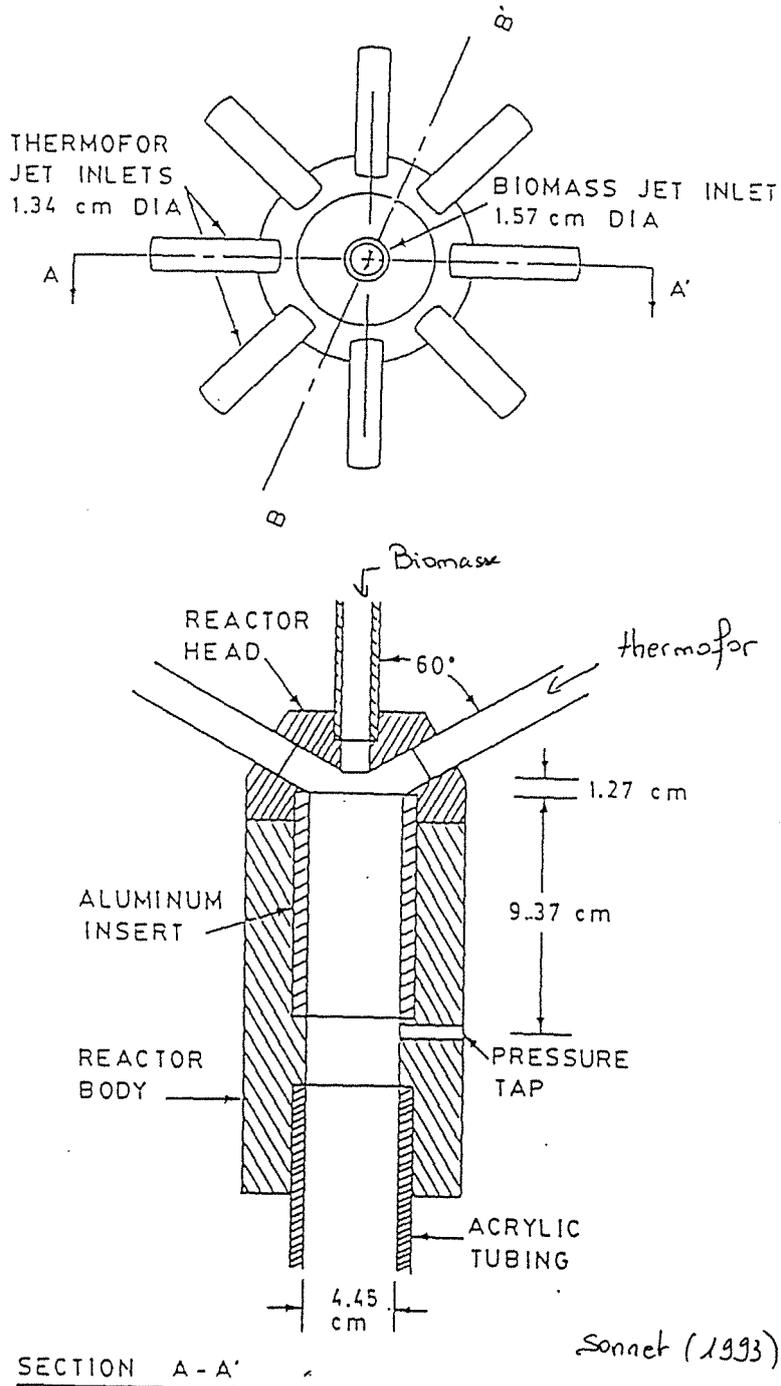
La figure suivante est extraite de l'ouvrage de A. Tamir, "Impinging-stream reactors. Fundamentals and applications", Transport Processes in Engineering, vol 7, Elsevier, Amsterdam, 1994. Elle présente les différentes configurations de réacteurs à impact de jets étudiées par Tamir.



ANNEXE III.2

Réacteur d'ultrapyrolyse de l'université de Western Ontario

Ce réacteur à impact de jets comporte huit jets périphériques pour l'injection de thermofor et un jet central pour l'injection de biomasse. Il a été étudié par l'équipe du Professeur Bergougnou à l'Université de Western Ontario.



ANNEXE III.3**Conditions d'étude en maquette froide du réacteur d'ultrapyrolyse**

Les conditions expérimentales dans lesquelles ont été effectuées les mesures de distribution des flux et de mélange des solides pour le réacteur d'ultrapyrolyse de l'université de Western Ontario (annexe III.2) sont les suivantes :

* biomasse	diamètre moyen	410 μm
	débit	de 25 à 95 $10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ (= 90 à 342 kg h^{-1})
	vitesse	de 3,5 à 7 m s^{-1}
* thermofo	diamètre moyen	110 μm
	débit	0,2 kg s^{-1} (=720 kg h^{-1} soit 90 kg h^{-1} pour chaque conduite d'injection)
	vitesse	de 10 à 13 m s^{-1}

ANNEXE III.4**Résultats expérimentaux de l'étude de Sonnet (1993)**

Au cours de son travail de thèse, Sonnet a effectué plusieurs séries de mesures de vitesses de gaz et de flux massiques de solides dans le réacteur d'ultrapYROLYSE. Le réacteur peut être alimenté successivement :

- en gaz uniquement
- en gaz pour les jets périphériques et en solides pour le jet central
- en solides pour les jets périphériques et en gaz pour le jet central
- en solides pour l'ensemble des alimentations.

Les figures suivantes présentent les résultats des mesures réalisées.

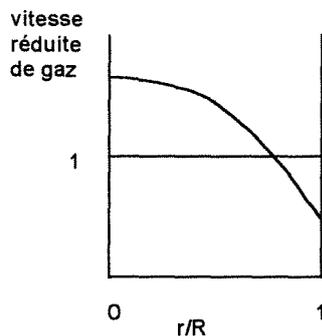


Figure A.III.4.1 Profil radial de la vitesse du gaz dans les cas de jets périphériques et central gazeux

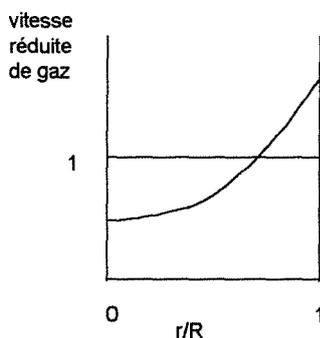


Figure A.III.4.2 Profil radial de la vitesse du gaz dans les cas de jets périphériques gazeux et de jet central biphasique

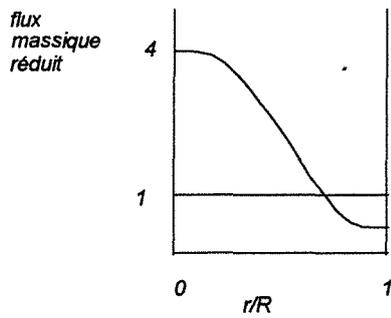


Figure A.III.4.3 Profil radial du flux massique de solides dans les cas de jets périphériques gazeux et de jet central biphasique

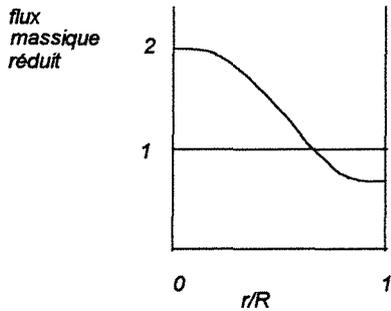


Figure A.III.4.4 Profil radial du flux massique de solides dans les cas de jets périphériques biphasiques et de jet central gazeux

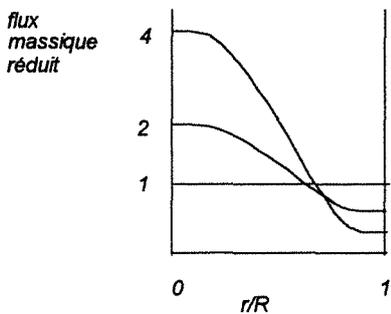
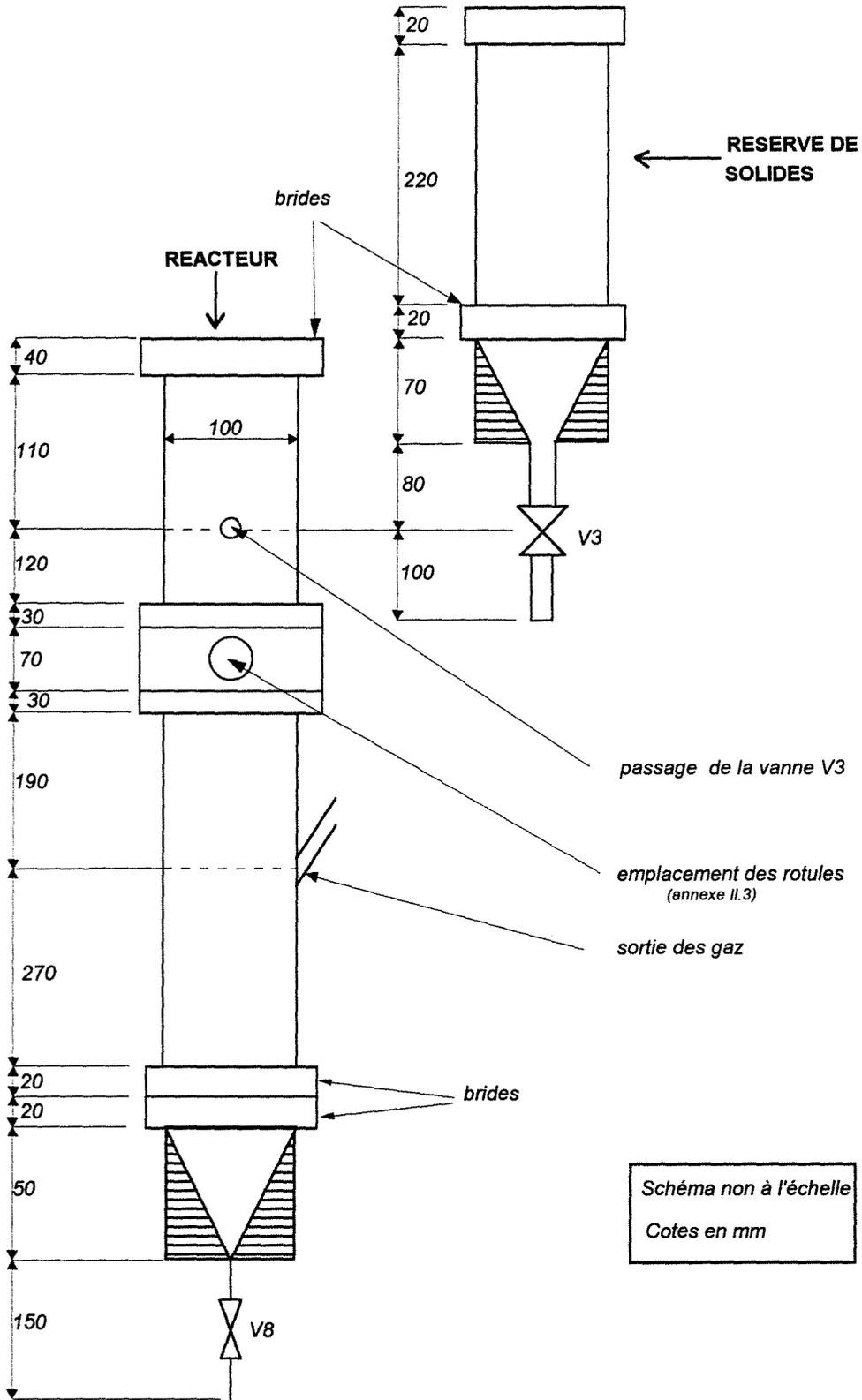


Figure A.III.4.5 Profil radial du flux massique de solides dans les cas de jets périphériques et de jet central biphasiques

ANNEXE III.5

Schémas côtés du réacteur et de l'alimentation de solides



ANNEXE III.6**Caractéristiques du débitmètre massique Aalborg****(c) SPECIFICATIONS**

Flow Medium:	Please note that the GFM17 and GFM37 are designed to work with clean gases only. This means that you should never try to meter liquids with any GFMs. If necessary, it is recommended that gases are filtered upstream from the Mass Flowmeter to prevent any impediments from getting into the sensor tube and other passages. Both the GFM17 and GFM37 meters are available as basic non-corrosive models or of 316 stainless steel construction for more aggressive gases. The Company makes no expressed or implied guarantees of corrosion resistance of mass flow meters as pertains to different flow media reacting with components of meters. It is the customers' responsibility to select the model suitable for a particular gas based on the fluid contacting (wetted) materials offered in the different models.
Accuracy:	± 1.5% of full scale including linearity for gas temperatures of 59°F to 77°F (15°C to 25°C) and pressures of 5 to 60 psia (0.35 to 4.1 bars); optional ± 1% of full scale "certified calibration accuracy" associated with a given set of temperature and pressure values.
Repeatability:	± 0.5% of full scale.
Temperature Coefficient:	0.15% of full scale/°C.
Pressure Coefficient:	0.01% of full scale/psi (0.07 bar).
Time constant:	800 ms.
Response Time:	Generally 2 seconds to within ± 2% of actual flow reading over 25% to 100% of full scale.
Display:	3-1/2 digit LCD, 0.5 inch high characters. The LCD display is built into the upper block element which can be tilted over 90 degrees for optimal viewing comfort. Remote or panel mounting remote reading is optional.
Readings:	Readings are in engineering units for a given gas (i.e. liters/min, ml/min, scfh, etc.). Optionally, 0 to 100% calibrations are available. If not specified, direct reading calibrations in engineering units are supplied.
Output Signals:	Linear 0-5 Vdc (1000 ohms min. load impedance) and 4-20 mA (50-250 ohms loop resistance).
Power Requirements	+ 12 Vdc. 200 mA maximum. + 24 Vdc optional.
Gas Pressure:	500 psig (34.5 bars) max; 20 psig (1.4 bars) optimum.
Leak Integrity:	1 x 10 ⁻⁷ sccs He max to outside environment.
Gas and Ambient Temperature:	32 to 122°F (0 to 50°C).

FLOW RANGES

Table I GFM17 Low Flow Mass Flowmeter*

code	scc/min [N ₂]	code	sLit/min [N ₂]
01	0 to 10	07	0 to 1
02	0 to 20	08	0 to 2
03	0 to 50	09	0 to 5
04	0 to 100	10	0 to 10
05	0 to 200	11	0 to 15
06	0 to 500		

Table II GFM37 High Flow Mass Flowmeter*

code	std liters/min [N ₂]
30	20
31	30
32	40
33	50

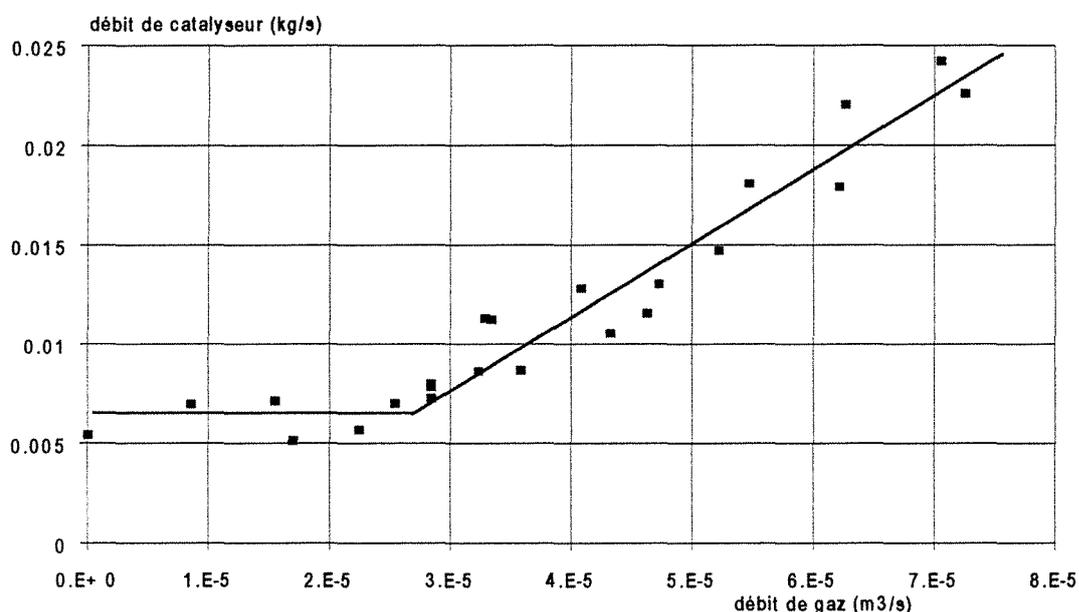
*Flow rates are stated for nitrogen at STP conditions (i.e. 70 °F/21.1°C at 1 atm). For other gases use the K factor as a multiplier from APPENDIX 2

Table III Pressure Drops.

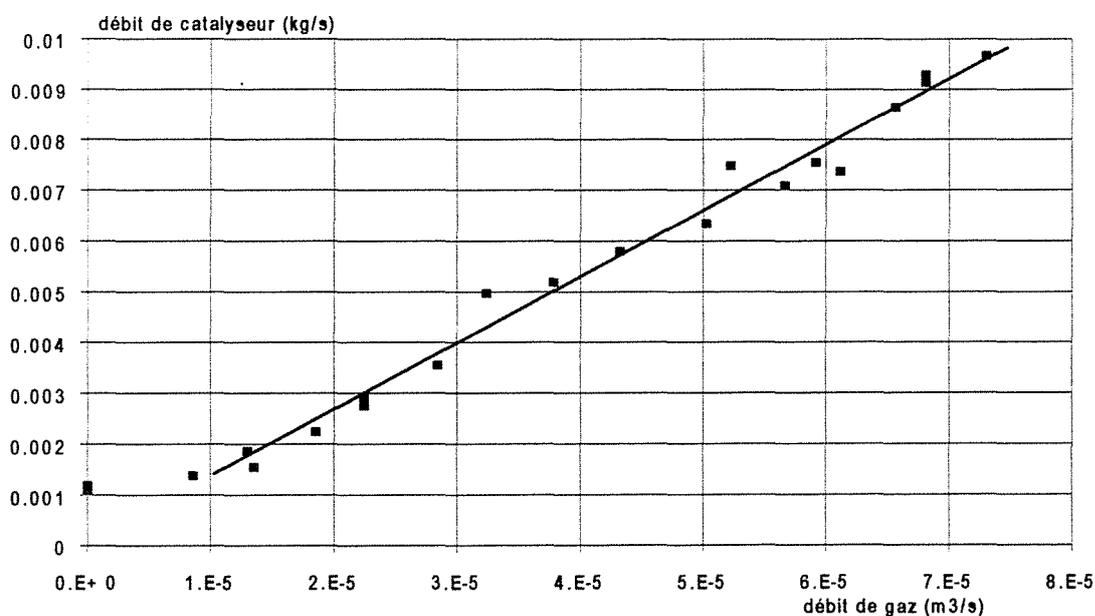
model	flow rate [std lit/min]	Max. Pressure Drop [cm H ₂ O]
GFM17	up to 10	2.5
GFM17	15	6.25
GFM37	20	30
GFM37	30	80
GFM37	40	148
GFM37	50	220

ANNEXE III.7**Etalonnages du débit de solides**

Nous présentons ici les courbes d'étalonnage du débit de solides en sortie de la réserve en fonction de débit de gaz (azote) alimentant le ciel de la réserve et pouvant s'évacuer par une vanne de perte de charge. Deux types d'orifice de sortie ont été testés.



*Figure A.III.7.1 Etalonnage du système d'alimentation de solides en fonction du débit de gaz pour une fente rectangulaire de 3*22 mm*



*Figure A.III.7.2 Etalonnage du système d'alimentation de solides en fonction du débit de gaz pour une fente rectangulaire de 2*15 mm*

ANNEXE III.8**Etalonnages des débits d'eau et d'azote en sortie de buse**

Les mesures de débits d'eau ou d'azote en sortie de buse ont montré que ces débits sont proportionnels à la pression mesurée en amont de la buse. Nous présentons ici deux courbes obtenues pour une buse à jet conique.

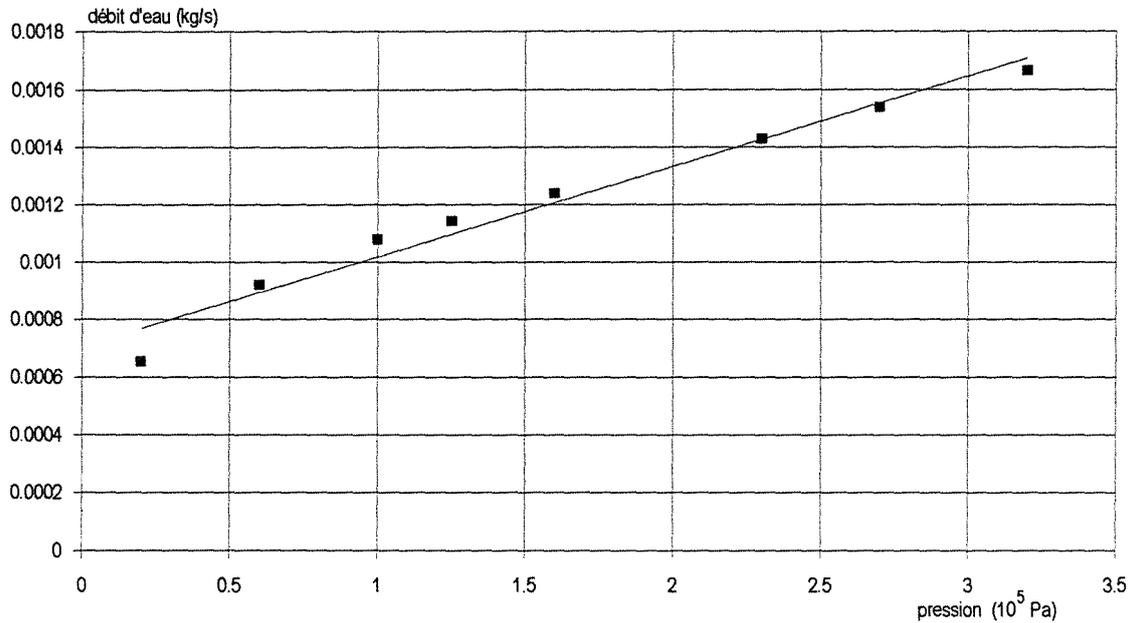


Figure A.III.8.1 Etalonnage du débit d'eau en sortie de buse d'injection en fonction de la pression en amont de la buse

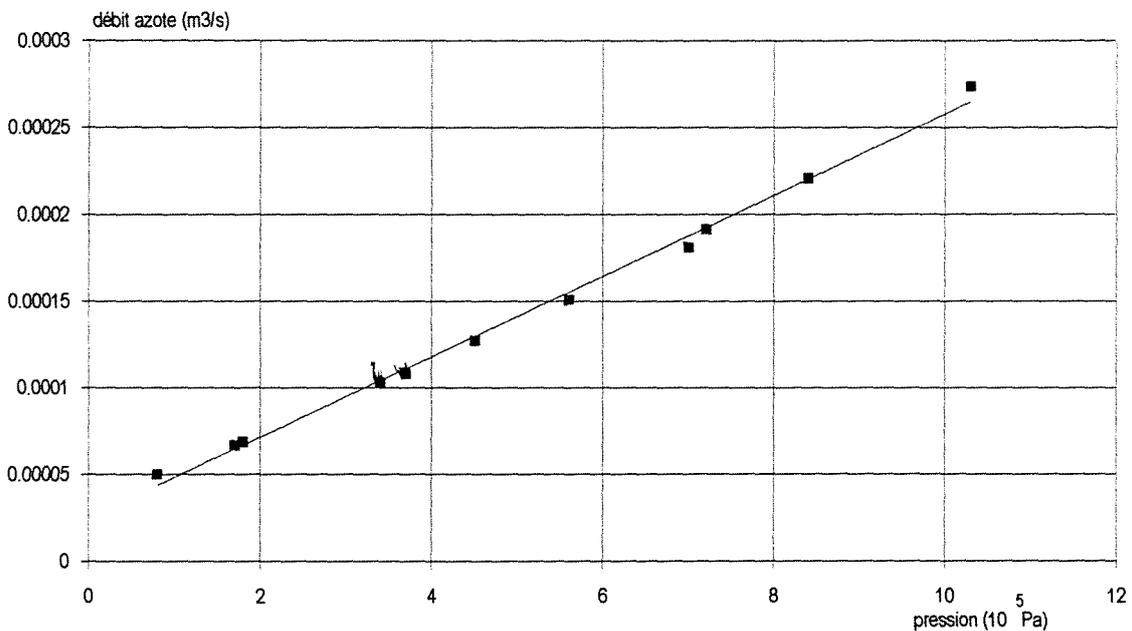


Figure A.III.8.2 Etalonnage du débit d'azote en sortie de buse d'injection en fonction de la pression en amont de la buse

ANNEXE III.9**Étalonnage des buses pour une alimentation biphasique**

Nous donnons dans le tableau suivant les résultats expérimentaux des étalonnages des buses d'injection pour une alimentation azote/eau.

Pression (10 ⁵ Pa)	débit d'azote (Nm ³ s ⁻¹)	débit d'eau (kg s ⁻¹)	vitesse de gaz en sortie de buse (m s ⁻¹)	vitesse du son du mélange (a _r) (m s ⁻¹)
0,4	2,33 10 ⁻⁵	2,29 10 ⁻⁴	119	108
0,9	2,33 10 ⁻⁵	5,08 10 ⁻⁴	119	77
1,4	2,33 10 ⁻⁵	7,39 10 ⁻⁴	119	66
1	2,08 10 ⁻⁵	5,83 10 ⁻⁴	106	69
0,9	1,33 10 ⁻⁵	7,03 10 ⁻⁴	68	53
1,1	3,33 10 ⁻⁵	5,45 10 ⁻⁴	170	87
1	4,17 10 ⁻⁵	2,01 10 ⁻⁴	212	146
1,2	4,17 10 ⁻⁵	3,07 10 ⁻⁴	212	123
1,3	4,17 10 ⁻⁵	4,16 10 ⁻⁴	212	108
1,6	4,17 10 ⁻⁵	4,24 10 ⁻⁴	212	108
1,8	4,17 10 ⁻⁵	6,18 10 ⁻⁴	212	92
2,2	4,17 10 ⁻⁵	7,05 10 ⁻⁴	212	88
2,8	4,17 10 ⁻⁵	9,37 10 ⁻⁴	212	79
3,4	4,17 10 ⁻⁵	1,1 10 ⁻³	212	75
1,1	2,5 10 ⁻⁵	5,47 10 ⁻⁴	127	77
1,7	2,5 10 ⁻⁵	8,06 10 ⁻⁴	127	67
1,8	2,5 10 ⁻⁵	7,59 10 ⁻⁴	127	68
2,2	2,5 10 ⁻⁵	1,03 10 ⁻³	127	62
2,8	2,5 10 ⁻⁵	1,3 10 ⁻³	127	58
0,6	3,33 10 ⁻⁵	7,52 10 ⁻⁵	170	192
0,9	3,33 10 ⁻⁵	2,67 10 ⁻⁴	170	119
1,2	3,33 10 ⁻⁵	4,14 10 ⁻⁴	170	99
1,7	3,33 10 ⁻⁵	6,4 10 ⁻⁴	170	82
2	3,33 10 ⁻⁵	8,42 10 ⁻⁴	170	74
2,2	3,33 10 ⁻⁵	8,39 10 ⁻⁴	170	74
2,7	3,33 10 ⁻⁵	9,75 10 ⁻⁴	170	71
3,1	3,33 10 ⁻⁵	1,15 10 ⁻³	170	68

Tableau A.III.9.1 Résultats expérimentaux de l'étalonnage des buses

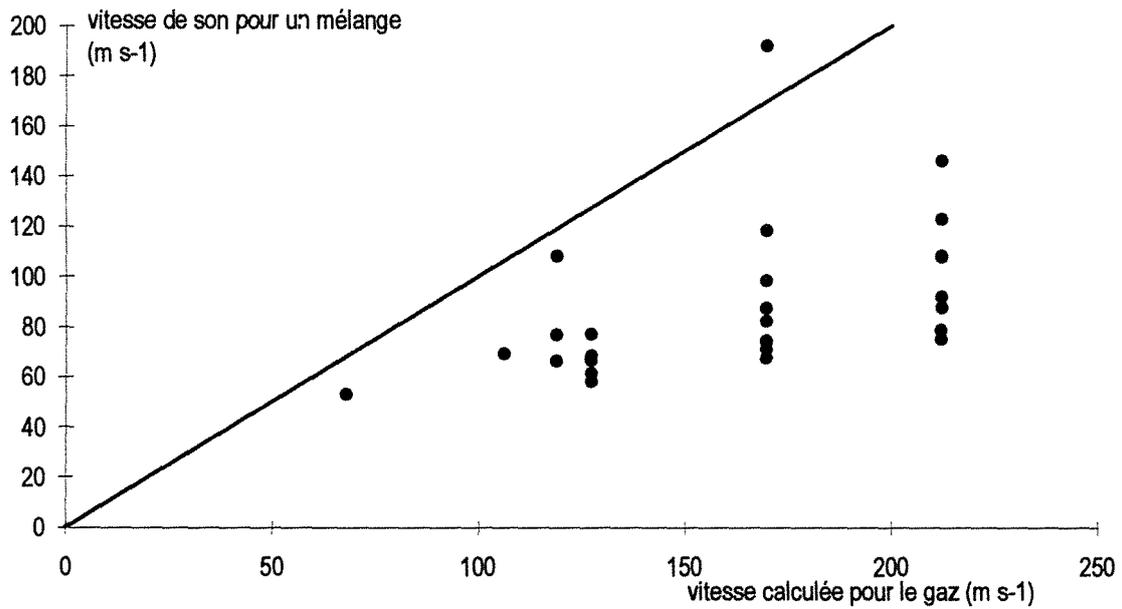


Figure A.III.9.1 vitesse du son pour un mélange gaz liquide en fonction de la vitesse calculée par le débit de gaz et la surface de l'orifice

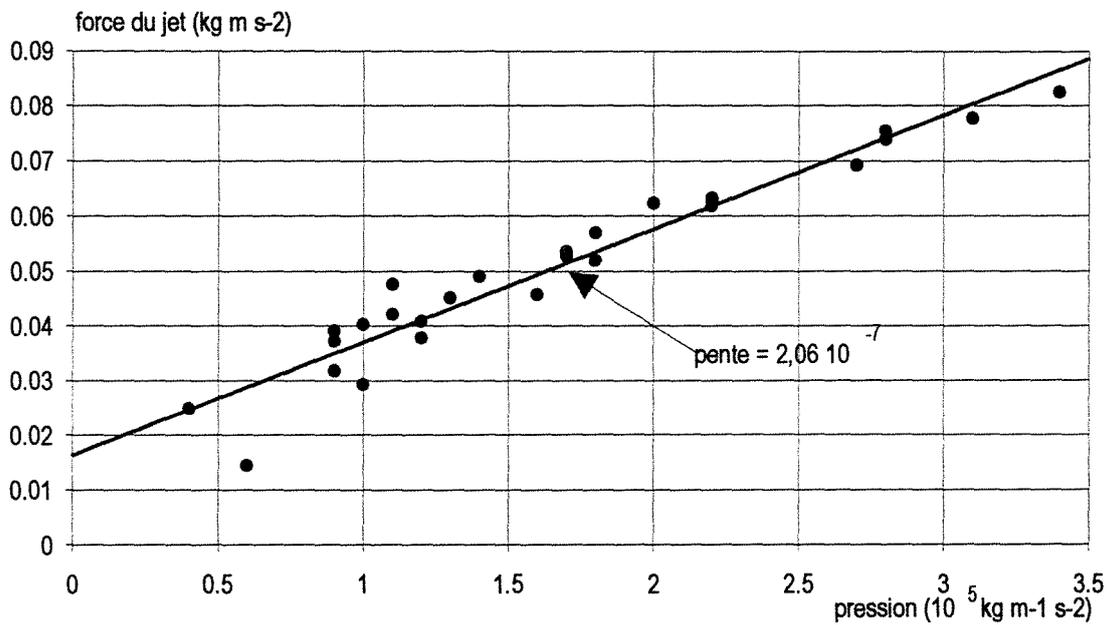


Figure A.III.9.2 force du jet biphasique (calculé avec la vitesse du son) en fonction de la pression (relative) en amont des buses

ANNEXE III.10**Impact de jets d'eau sur des obstacles fixes**

Avant de mettre en oeuvre les trois phases gaz-solide-liquide dans le réacteur, nous avons voulu simuler en statique le rideau de catalyseur. Nous avons placé entre les jets des obstacles plans de différentes porosités. Nous avons alors mesuré la quantité d'eau s'écoulant à la paroi (fraction périphérique) et sur l'obstacle (fraction centrale). Il a de plus été vérifié que la quasi-totalité de l'eau introduite dans le réacteur est récupérée en sortie. Toutefois il faut noter que ces expériences ont été réalisées avec des jets d'eau monophasiques car nous ne disposons pas encore du système d'alimentation biphasique.

Nous avons tout d'abord effectué des expériences avec des obstacles de porosité croissante : obstacle plein (plaque), grille moyenne et grille large (figure A.III.10.1). Nous avons aussi utilisé plusieurs types de buses : buses à jet conique de diamètre d'orifice de $0,5 \cdot 10^{-3}$ m ou de diamètre d'orifice de $0,3 \cdot 10^{-3}$ m et buse à jet plat d'angle 25° . La distance entre l'obstacle et l'orifice de chaque buse est de $3 \cdot 10^{-2}$ m.

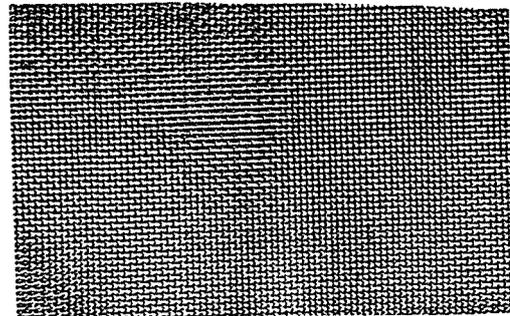
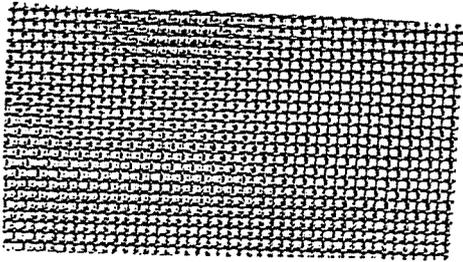


Figure A.III.10.1 Types de grilles utilisées

Angle dispersion sous 3 bar	Orifice n°	Ø nominal orifice mm.	Débit litres/mn.											Angle de dispersion			
			0.3 bar	1 bar	2 bar	3 bar	4 bar	5 bar	6 bar	7 bar	10 bar	20 bar	35 bar	1.5 bar	3 bar	6 bar	14 bar
25°	250017	0.28			0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.12	0.17	0.23	25°	35°	47°	
	250025	0.33			0.08	0.10	0.11	0.13	0.14	0.15	0.18	0.25	0.34	25°	35°	45°	
	250033	0.38			0.11	0.13	0.15	0.17	0.18	0.20	0.24	0.34	0.44	25°	34°	44°	
	250050	0.46			0.16	0.20	0.23	0.25	0.28	0.30	0.36	0.51	0.67	25°	34°	43°	
	250067	0.53			0.22	0.26	0.31	0.34	0.37	0.40	0.48	0.68	0.90	25°	34°	42°	
	2501	0.66			0.32	0.39	0.46	0.51	0.56	0.60	0.72	1.0	1.3	14°	25°	34°	42°
	25015	0.79		0.34	0.48	0.59	0.68	0.76	0.83	0.90	1.1	1.5	2.0	15°	25°	34°	41°
	2502	0.91		0.46	0.64	0.79	0.91	1.0	1.1	1.2	1.4	2.0	2.7	15°	25°	33°	40°

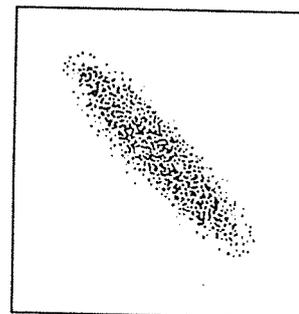


Figure A.III.10.2 Caractéristiques de la buse à jet plat

Quel que soit le type de buse, nous constatons que plus la maille de la grille est large plus la fraction récupérée au centre est faible (figure A.III.10.3). En effet les gouttelettes, n'étant pas interceptées par un obstacle, continuent leur trajectoire jusqu'aux parois et s'y écoulent. La faible valeur obtenue pour la buse à jet plat peut s'expliquer par une énergie cinétique plus grande des gouttelettes car ce jet s'expande très peu. La surface de grille sur laquelle impacte les jets est alors plus faible et moins de gouttelettes sont interceptées par les mailles métalliques. Elles s'écoulent alors aux parois.

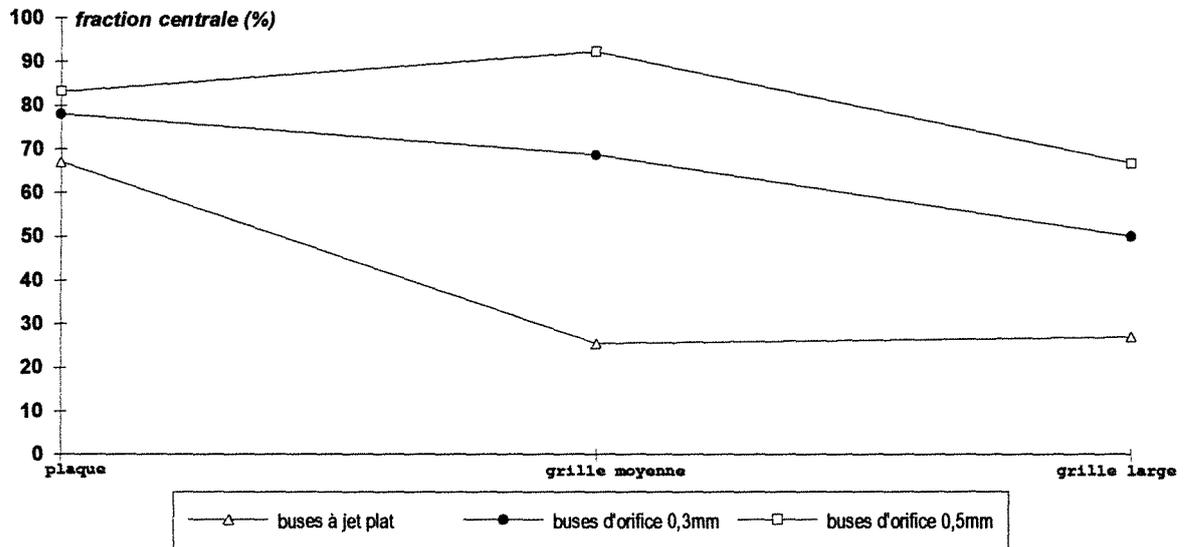


Figure A.III.10.3 Fraction de gouttelettes récupérées au centre selon les types d'obstacle et de buse

Pour des expériences effectuées avec une distance variable entre les buses et l'obstacle (grille moyenne et buses à jet conique, orifice $0,3 \cdot 10^{-3}$ m, l'obstacle interceptant toujours les jets) nous constatons que la fraction centrale varie très peu sauf quand les buses sont très proches de l'obstacle (figure A.III.10.4). La force et la puissance du jet sont variables en fonction de la distance car le jet étant expansif, sa vitesse diminue lorsque la distance par rapport à l'orifice de la buse augmente. Nous pouvons donc constater qu'elles ne semblent avoir aucune influence sur le phénomène d'interception des jets.

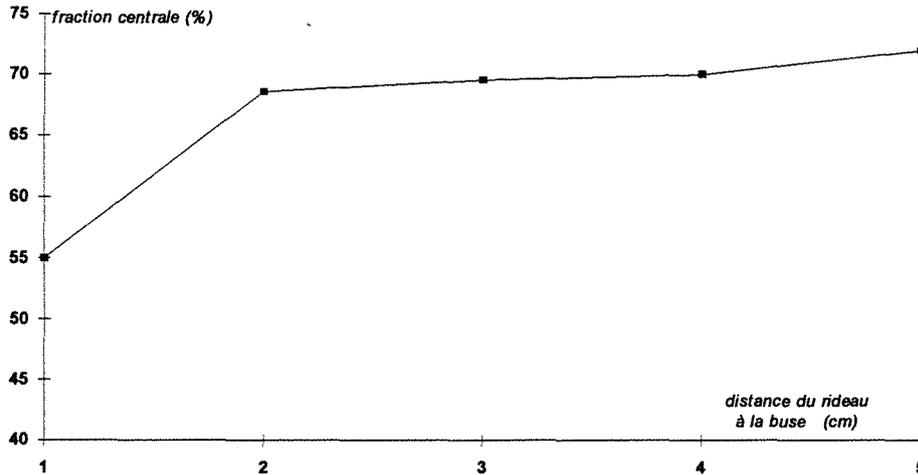


Figure A.III.10.4 Influence de la distance entre les buses et l'obstacle sur la fraction d'eau récupérée au centre (grille moyenne, buses d'injection à jet conique, orifice $0,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$)

Pour des expériences effectuées avec une surface d'obstacle variable (plaques et buses à jet plat, distance entre l'obstacle et les buses de $3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$) nous ne constatons aucune influence de la surface (figure A.III.10.5). Ce résultat est conforme à l'observation visuelle qui montre sur les plaques une zone d'impact du jet d'assez faibles dimensions sur laquelle s'écoule un film de liquide tandis que le reste de la surface de l'obstacle ne semble pas recevoir l'impact d'un nombre important de gouttelettes. La surface de l'obstacle n'a pas d'influence sur l'impact des jets lorsque cette surface est suffisamment importante pour intercepter l'ensemble du jet.

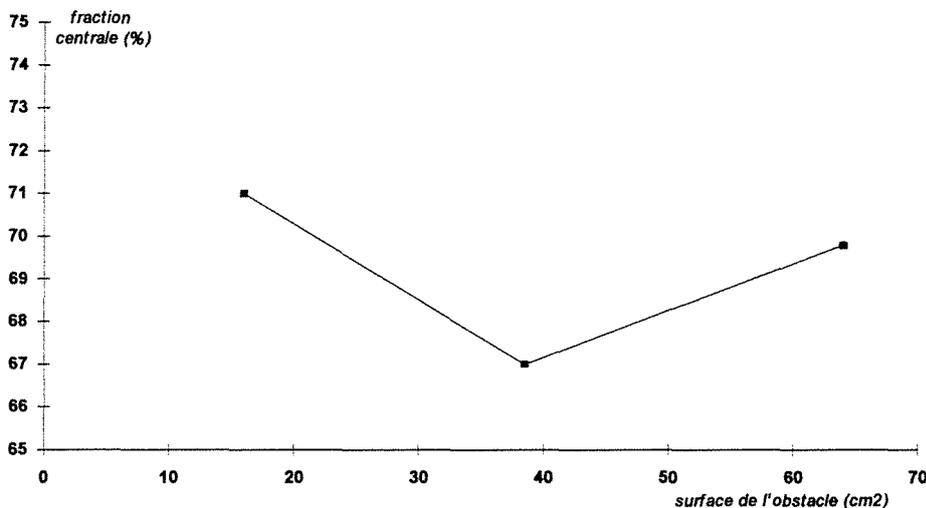


Figure A.III.10.5 Influence de la surface d'obstacle plein sur la fraction d'eau récupérée au centre (plaques, buses à jet plat)

La symétrie du système a aussi été testée en alimentant le réacteur par une seule ou par deux buses. Nous avons tout d'abord testé sur les trois obstacles les deux types de buses rondes, à une distance de $3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ de l'obstacle (figure A.III.10.6). Si la symétrie est toujours

bonne pour les plaques car les jets sont alors indépendants, elle ne l'est plus pour les grilles, la différence étant d'autant plus marquée pour les petits diamètres d'orifice de buses, c'est-à-dire les grandes vitesses en sortie de buse (buse à jet conique, orifice $0,3 \cdot 10^{-3}$ m). En effet plus la vitesse des gouttelettes est grande et la maille de la grille large, moins elles sont interceptées par la grille. De plus, dans le cas des grilles et d'un seul jet de gouttelettes, l'effet d'interception par le jet opposé ne joue plus.

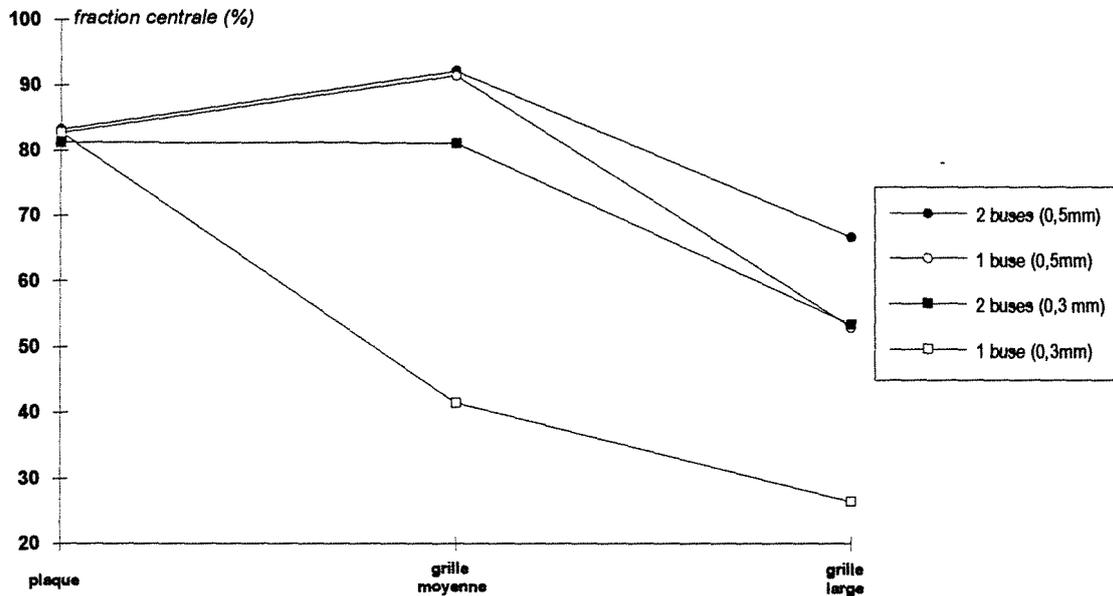


Figure A.III.10.6 Influence du nombre de buses sur la fraction d'eau interceptée par un obstacle central (buses à jets coniques, distance buse-obstacle de 3 cm)

Nous avons ensuite testé l'influence de l'éloignement sur cette symétrie. La distance buse-obstacle a peu d'influence pour la plaque ou la grille moyenne. Par contre l'influence de cette distance devient non négligeable avec la grille large. Plus la buse est proche de la grille moins les gouttelettes sont interceptées. De plus si une seule buse est employée l'effet d'interception par le jet opposé ne joue plus et la fraction d'eau interceptée par l'obstacle diminue (figure A.III.10.7).

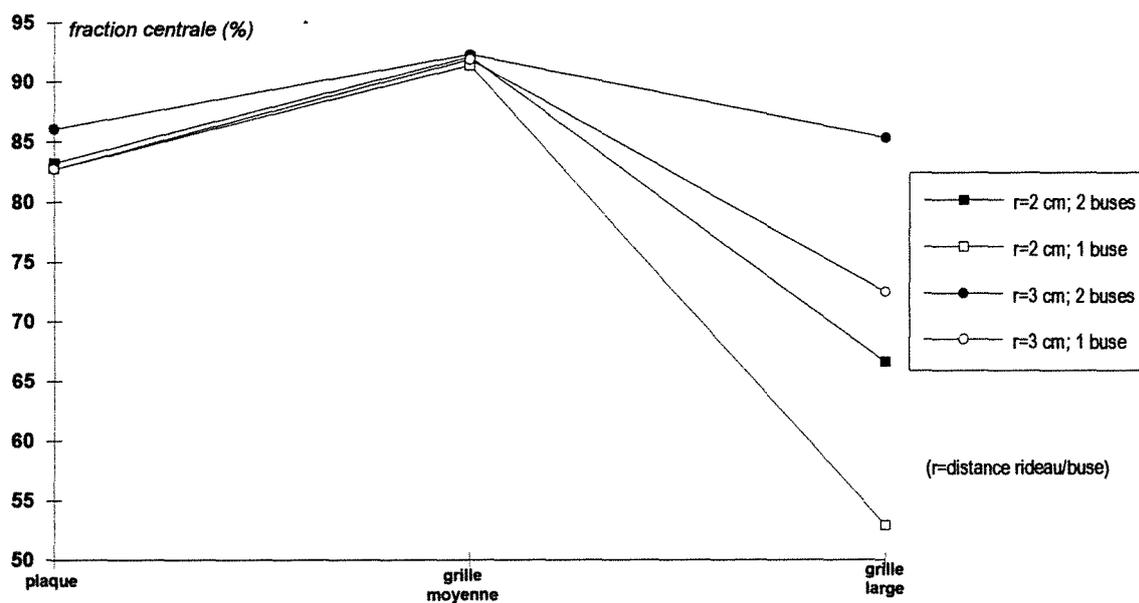


Figure A.III.10.7 Influence de la distance entre l'obstacle et la buse sur la fraction d'eau récupérée au centre

Par ces quelques expériences nous avons pu mettre en évidence l'influence du type de buses utilisé ainsi que celle de la distance de la buse à l'obstacle. Il est néanmoins difficile de les comparer directement au rideau de catalyseur car les obstacles sont demeurés ici fixes et leurs porosités valant respectivement 0 puis 42 et 51% restent inférieures à celle du rideau (estimé à 63%). De plus il s'agit d'une porosité bidimensionnelle quand celle du rideau de catalyseur est tridimensionnelle, le catalyseur ayant en outre la faculté d'adsorber l'eau, ce qui induit une capture presque totale de l'eau par le solide.

ANNEXE III.11

Absorption d'eau par le catalyseur

Nous avons effectué quelques expériences pour évaluer la quantité d'eau maximale absorbable par le catalyseur sec. Pour valider les résultats nous avons utilisé plusieurs protocoles. En effet le critère utilisé pour déterminer le point d'absorption maximale est visuel : ce point est considéré atteint quand le catalyseur prend l'aspect d'un sable humide, sans eau interstitielle qui donnerait alors un aspect pâteux.

1^{ère} expérience

Masse initiale de catalyseur sec : 211,27 g

Masse d'eau ajoutée : 156,9 g

Le mélange alors obtenu a un aspect pâteux et du catalyseur sec est ajouté pour absorber l'eau excédentaire : 17,21 g

La fraction d'eau absorbée est alors égale à $\frac{156,9}{211,27 + 17,21} = 0,69$

2^{ème} expérience

Masse initiale d'eau : 101,51 g

Masse de catalyseur sec ajoutée jusqu'à l'obtention d'un aspect non pâteux : 143,15 g

La fraction d'eau absorbée est alors égale à $\frac{101,51}{143,15} = 0,71$

3^{ème} expérience

Volume initial d'eau : 100 ml

Masse de catalyseur sec ajoutée jusqu'à l'obtention d'un aspect non pâteux : 139 g

Volume final (eau + catalyseur) : 162 ml

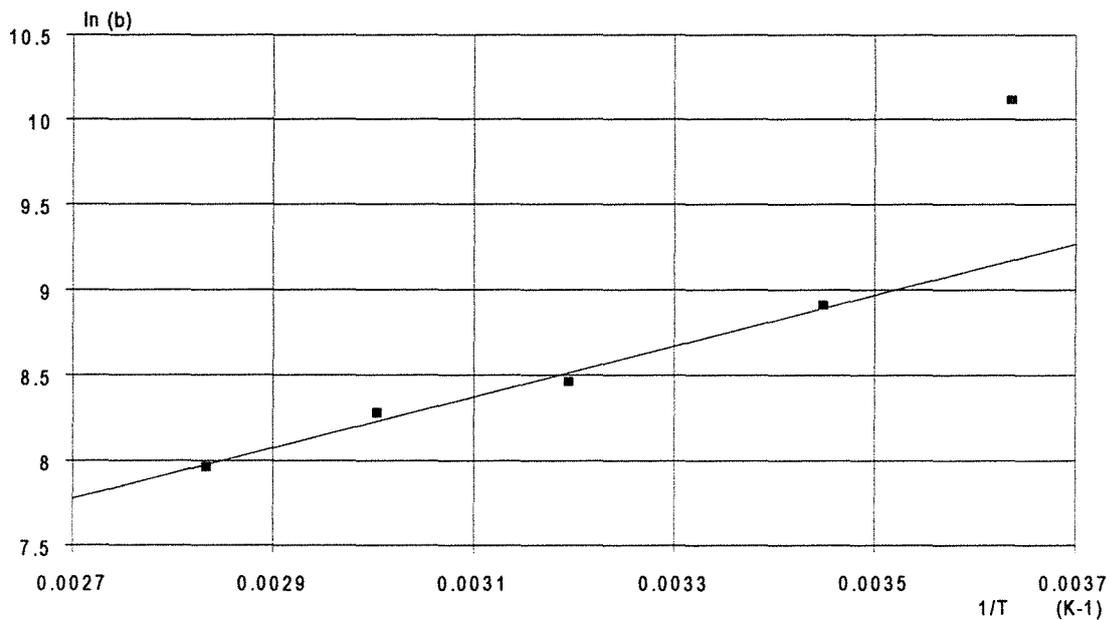
La fraction d'eau absorbée est alors égale à $\frac{100}{139} = 0,72$

La masse volumique vraie du catalyseur est calculée par $\frac{139 \cdot 10^{-3}}{62 \cdot 10^{-6}} = 2240 \text{ kg m}^{-3}$, ce qui correspond à la masse volumique du zéolite composant le catalyseur (2200 kg m^{-3}).

ANNEXE III.12**Cinétique de réaction du carbure de calcium avec l'eau**

L'examen de la cinétique de réaction de grains de carbure de calcium plongés dans de l'eau ($d_p > 2 \cdot 10^{-3}$ m) a permis de montrer que le temps de consommation totale (t_0) est proportionnel au diamètre initial des grains (d_{p0}) : $t_0 = a + b d_{p0}$. De plus on constate que la pente des droites obtenues (b) diminue lorsque que la température augmente. En faisant l'hypothèse d'une consommation de grain en régime chimique on a $b = \frac{B}{\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)}$. On tâche

donc d'estimer l'énergie d'activation en représentant $\ln b$ en fonction de $1/T$.



ANNEXE III.13**Cinétique de la réaction entre le catalyseur humide
et le carbure de calcium**

Une réaction secondaire se produit en fond de réacteur entre le carbure de calcium n'ayant pas encore réagi et le catalyseur ayant subi un impact avec les gouttelettes d'eau donc humide. Cette réaction a une cinétique plus lente que celle du contact direct entre l'eau et le carbure de calcium et nous allons tenter d'en évaluer la cinétique.

I EXPERIENCES

Des expériences ont été réalisées en réacteur fermé pour mesurer la cinétique de la réaction entre le catalyseur humide et le carbure de calcium. Une masse connue de catalyseur (environ $50 \cdot 10^{-3}$ kg) préalablement humidifié et de taux d'humidité f déterminé (de 2 à 8% en masse) est introduite dans un flacon de $0,250 \cdot 10^{-3}$ m³ identique à celui utilisé pour la mesure du potentiel du mélange (figure A.III.13.1). Une certaine masse de carbure de calcium ($0,5$; 1 ; 2 ou $3 \cdot 10^{-3}$ kg) y est ajoutée puis le flacon est hermétiquement fermé. Il est ensuite fortement agité, le chronomètre étant déclenché dès le début de l'agitation. Il est alors possible de relever la quantité d'acétylène produite en fonction du temps. Une valeur limite est ainsi atteinte, caractéristique de l'humidité du catalyseur. Pour connaître la quantité maximale productible d'acétylène de l'échantillon de carbure utilisé, on ajoute à l'aide d'une seringue de l'eau liquide en excès de façon à convertir totalement le carbure restant.

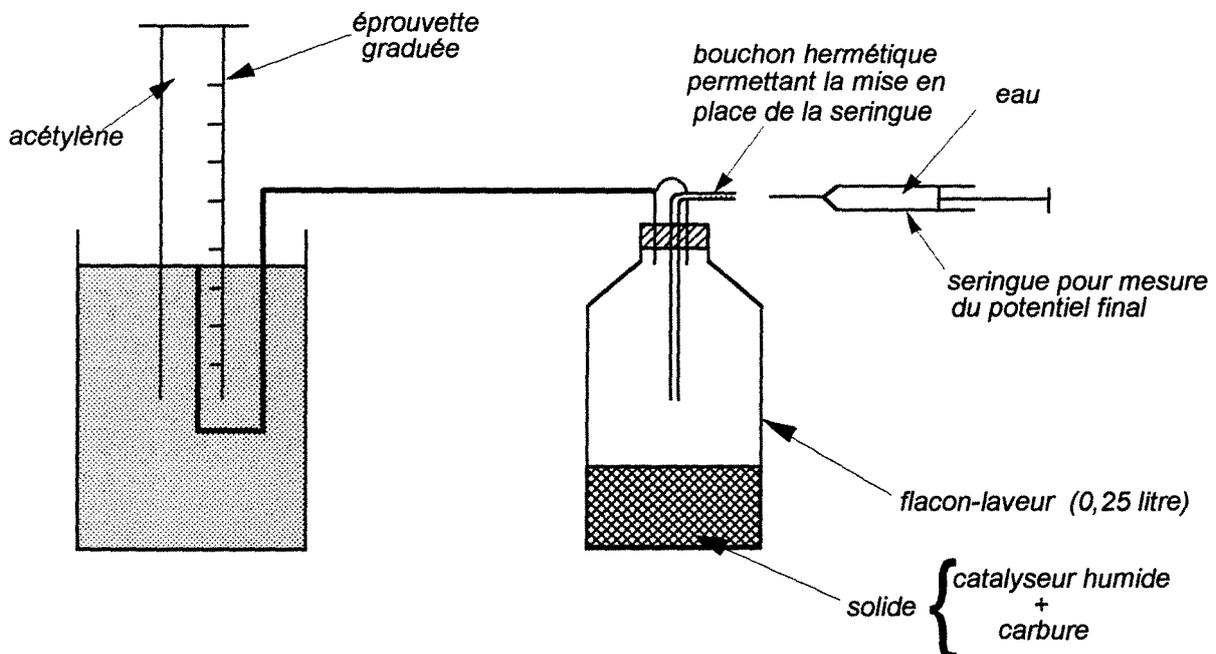


Figure A.III.13.1 montage du réacteur fermé pour la mesure de cinétique

Il est ensuite possible de calculer le taux de conversion du carbure de calcium en fonction du temps par :

$$X_c = \frac{V_{\text{acétylène}}(t)}{V_{\text{acétylène,max}}} \quad [\text{A.III.13.1}]$$

II RESULTATS

Une série de seize expériences a été réalisée pour quatre taux d'humidité différents et quatre masses de carbure de calcium différentes, la masse de catalyseur étant toujours égale à environ $50 \cdot 10^{-3}$ kg. La reproductibilité des mesures est présentée sur la figure A.III.13.2.

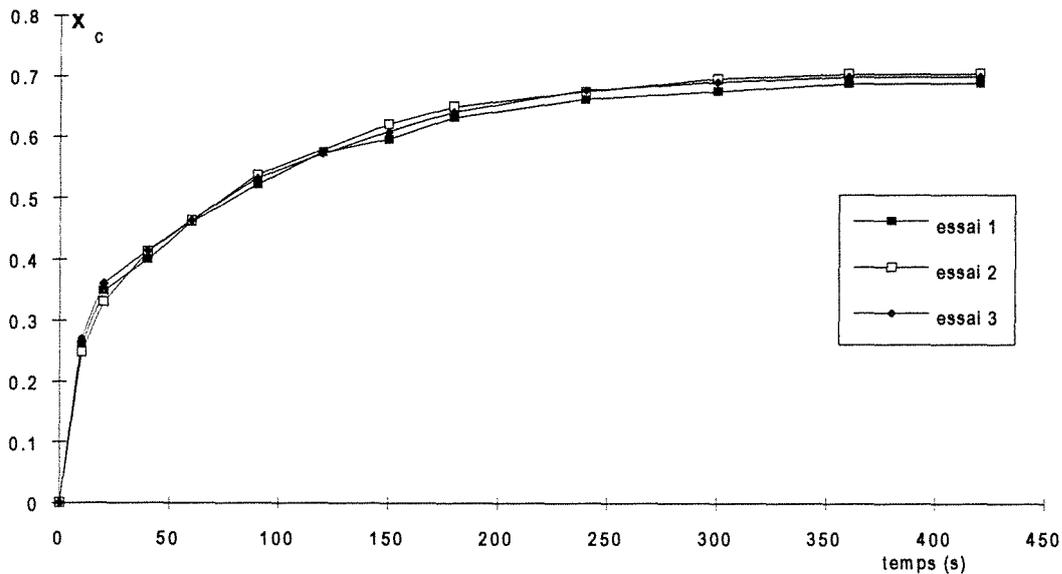


Figure A.III.13.2 *Reproductibilité des mesures de cinétique en réacteur fermé*

Sur les figures A.III.13.3 à A.III.13.6 nous pouvons constater qu'à taux d'humidité constant (c'est-à-dire à quantité d'eau initiale disponible équivalente) le taux de conversion augmente quand la quantité de carbure augmente, excepté pour les expériences à faible taux d'humidité (2,12%). Une explication de ce phénomène peut être donnée par l'exothermicité de la réaction : en faisant réagir une plus grande quantité de carbure, le catalyseur reçoit une plus grande quantité de chaleur ce qui permet à une plus grande quantité d'eau de se désorber et conduit donc à un taux de conversion final plus important. Par contre dans les expériences à faible taux d'humidité nous pouvons constater une progression similaire pour les deux premières masses de carbure utilisées ($0,5$ et $1 \cdot 10^{-3}$ kg) puis le rendement chute assez brusquement lorsque la quantité de carbure augmente. Une limite maximale de désorption est probablement atteinte.

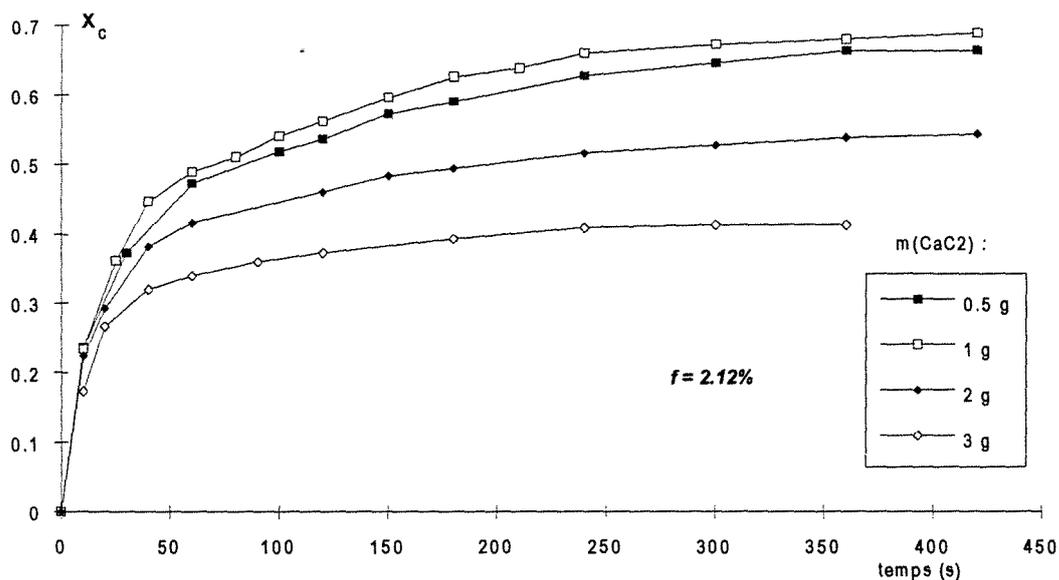


Figure A.III.13.3 Taux de conversion du carbure de calcium pour un taux d'humidité constant ($f=2,12\%$) et une masse de carbure variable

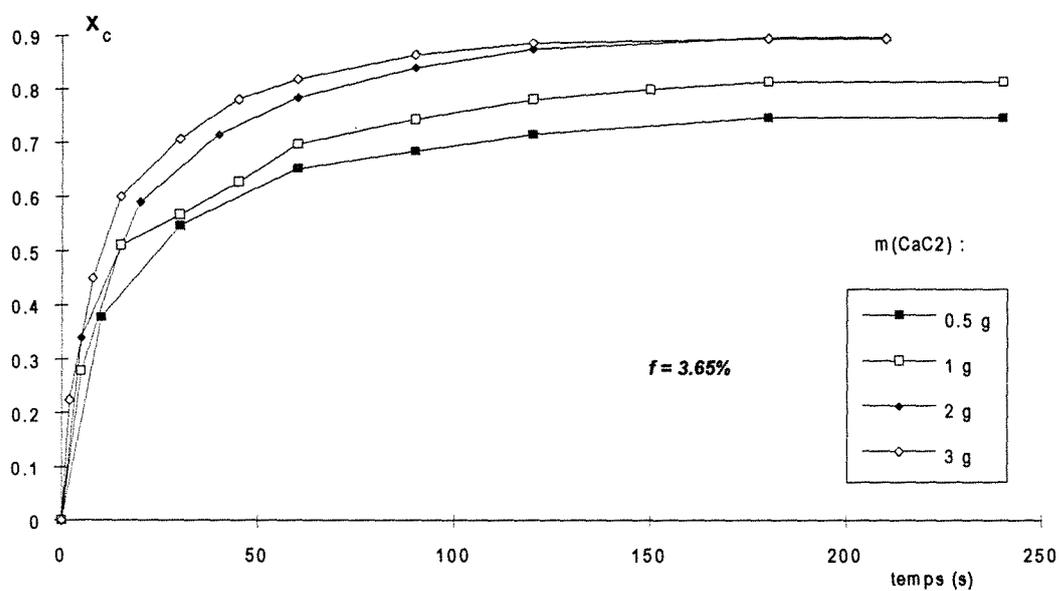


Figure A.III.13.4 Taux de conversion du carbure de calcium pour un taux d'humidité constant ($f=3,65\%$) et une masse de carbure variable

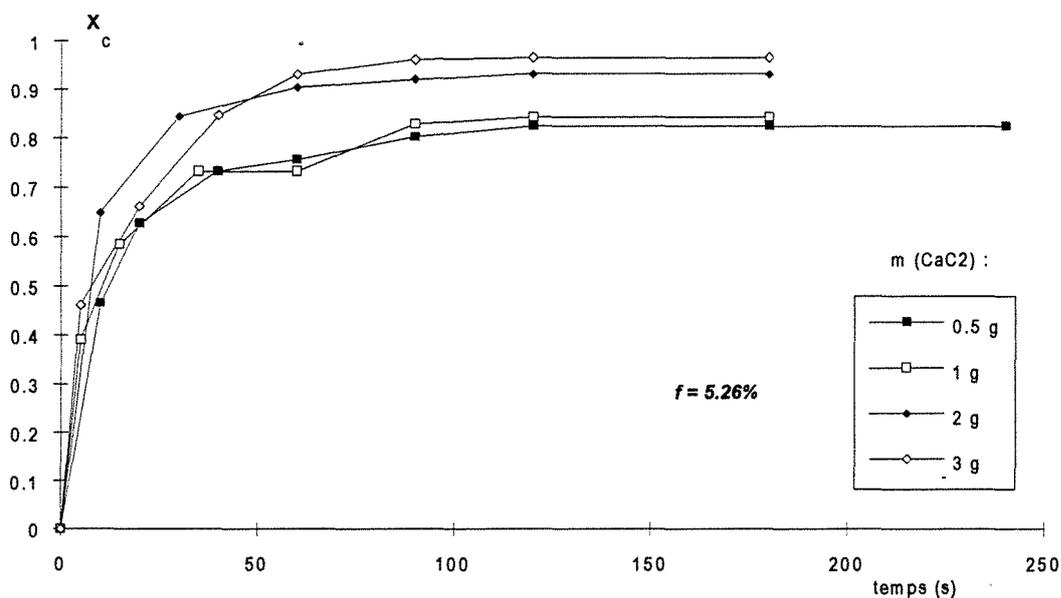


Figure A.III.13.5 Taux de conversion du carbure de calcium pour un taux d'humidité constant ($f=5,26\%$) et une masse de carbure variable

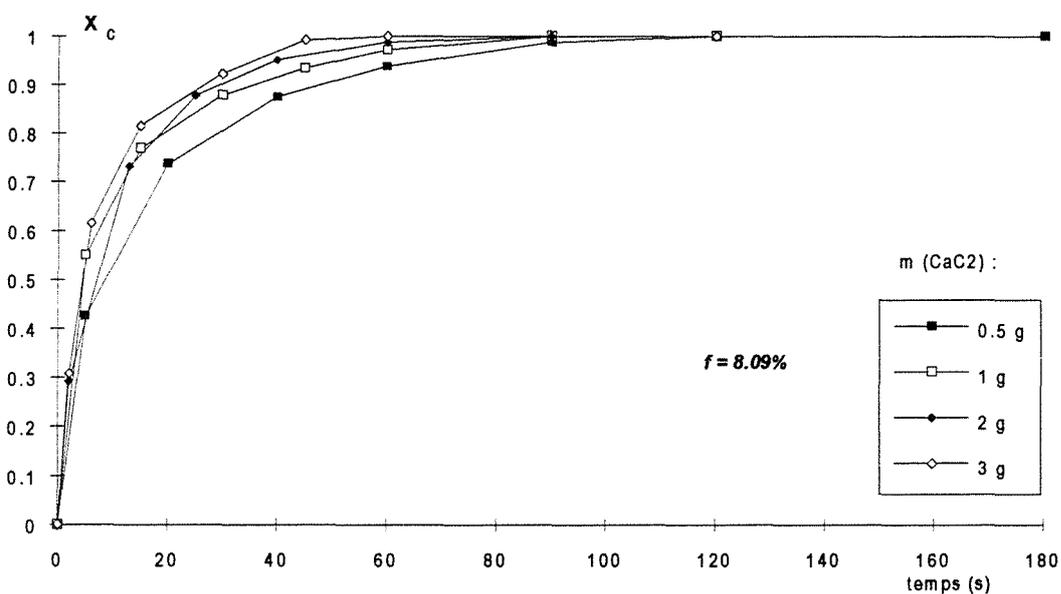


Figure A.III.13.6 Taux de conversion du carbure de calcium pour un taux d'humidité constant ($f=8,09\%$) et une masse de carbure variable

Sur les figures A.III.13.7 à A.III.13.10, les mêmes courbes ont été représentées en considérant une masse de carbure identique et en observant le taux de conversion en fonction du taux d'humidité du catalyseur. Dans tous les cas le taux de conversion augmente avec le taux d'humidité du catalyseur pour atteindre 1 lorsque celui-ci devient suffisamment important.

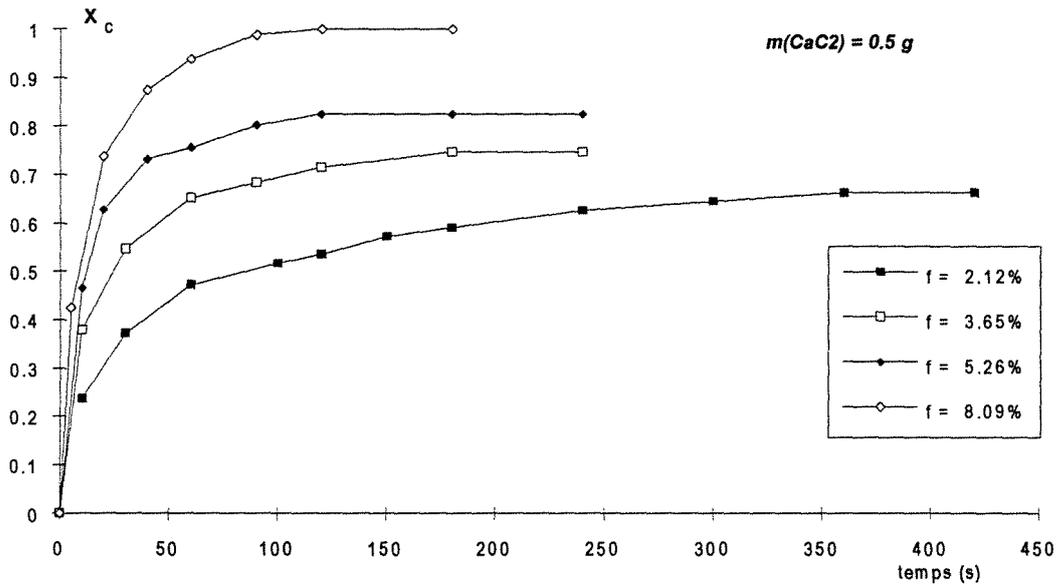


Figure A.III.13.7 Taux de conversion du carbure de calcium pour un taux d'humidité variable et une masse de carbure constante (0,5 g)

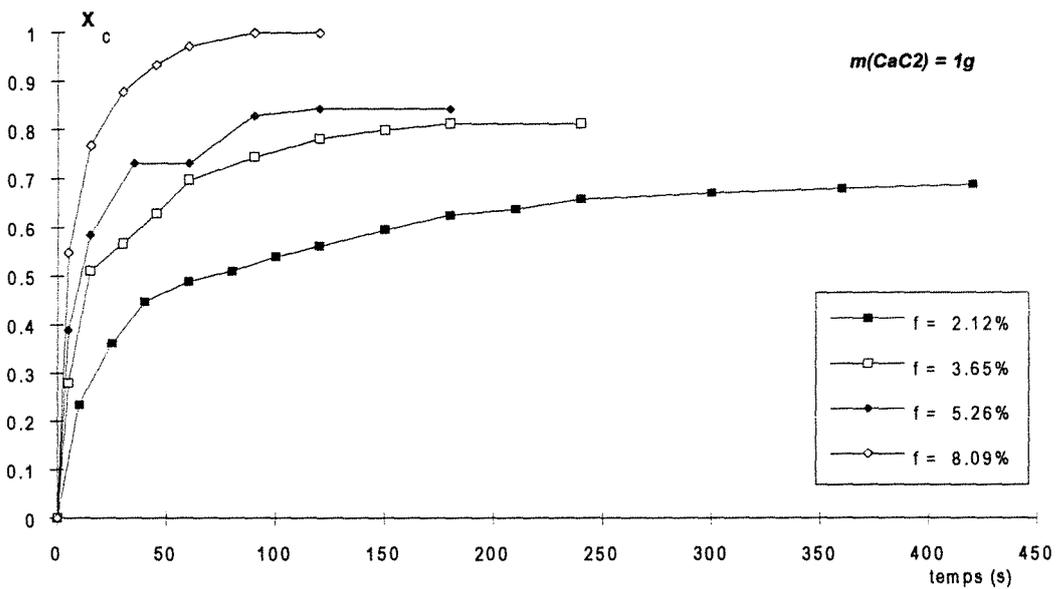


Figure A.III.13.8 Taux de conversion du carbure de calcium pour un taux d'humidité variable et une masse de carbure constante (1 g)

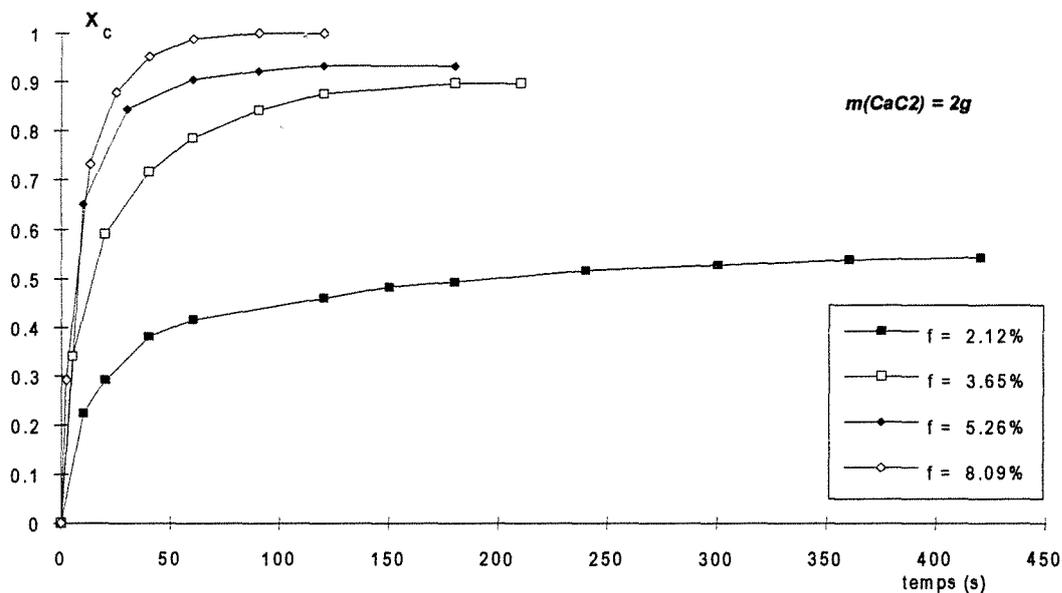


Figure A.III.13.9 Taux de conversion du carbure de calcium pour un taux d'humidité variable et une masse de carbure constante (2 g)

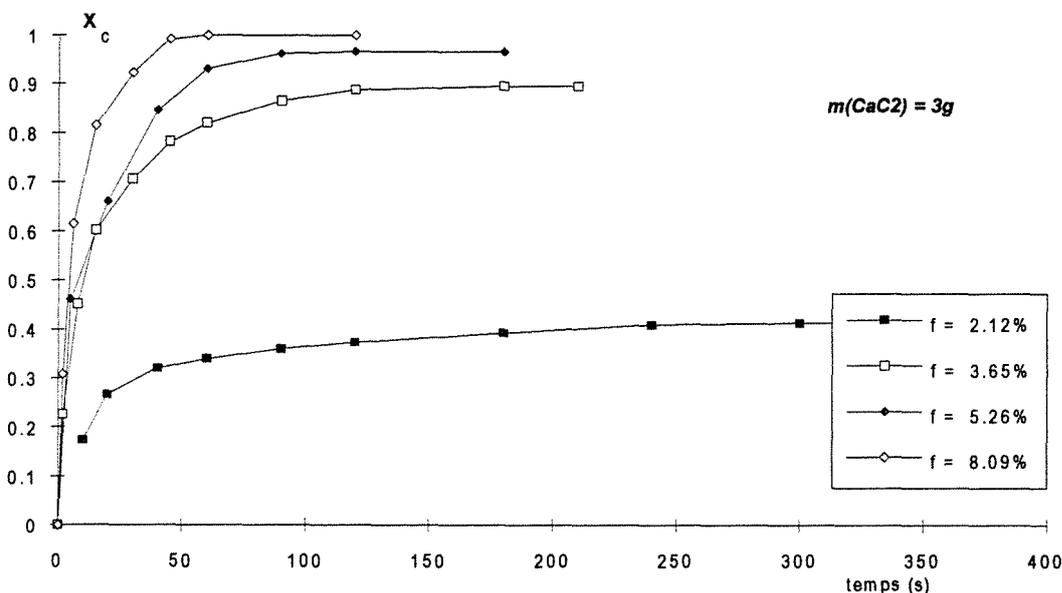


Figure A.III.13.10 Taux de conversion du carbure de calcium pour un taux d'humidité variable et une masse de carbure constante (3 g)

De l'ensemble de ces mesures nous pouvons déduire qu'il existe un taux de conversion maximum X_{max} dépendant à la fois de l'eau disponible dans le catalyseur (taux d'humidité) mais aussi de la quantité initiale de carbure de calcium. Dans un premier temps nous allons chercher à déterminer ce taux de conversion maximum en fonction uniquement des conditions initiales. Par la suite nous en déduirons une loi cinétique.

III EXPLOITATION

Des expériences précédentes il apparaît que l'eau est le phénomène limitant. Nous avons défini la concentration en eau adsorbée C_{ads} comme étant le nombre de moles d'eau adsorbée par gramme de catalyseur sec. Le taux d'humidité initial du catalyseur nous permet de déterminer la concentration initiale en eau absorbée, $C_{ads,o}$. De plus à l'aide de la stoechiométrie de la réaction nous pouvons calculer la concentration d'eau finale sur le palier d'équilibre $C_{ads,eq}$. Ce calcul se fait à partir de la quantité d'eau initiale et de la quantité d'acétylène produite.

Sur la figure A.III.13.11 nous pouvons constater que la représentation de $C_{ads,eq}$ en fonction de $C_{ads,o}$ conduit à des droites parallèles pour chaque masse initiale de carbure de calcium. Les quatre droites ont une pente de 0,985 mais une ordonnée à l'origine décroissante quand la masse de carbure augmente.

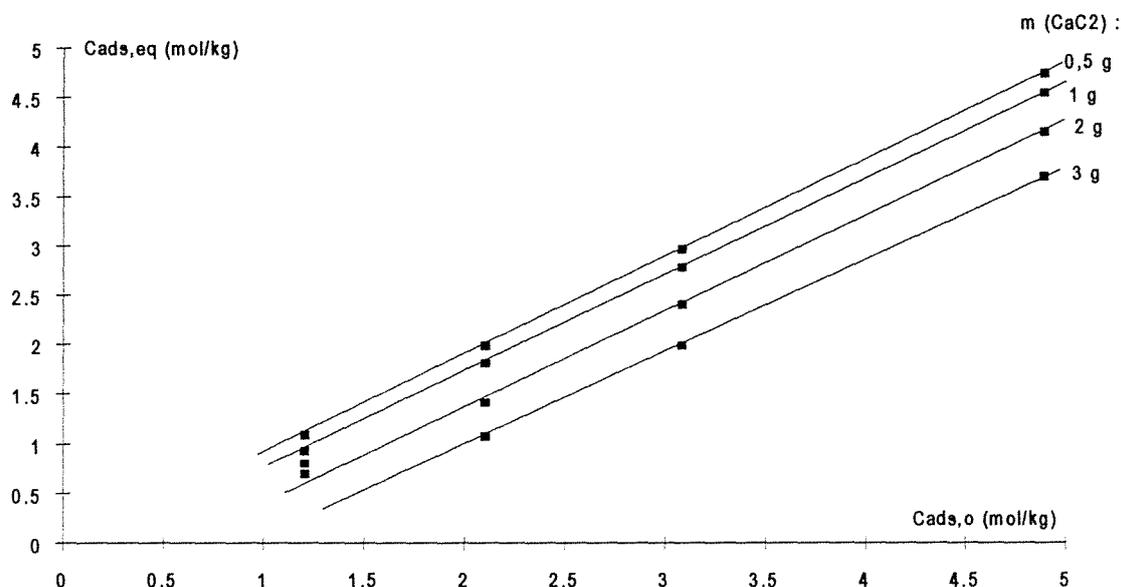


Figure A.III.13.11 Concentration d'eau à l'équilibre en fonction de la concentration initiale et pour des masses de carbure de calcium variables

Nous avons alors tracé $(C_{ads,eq} - 0,985 C_{ads,o})$ en fonction de la concentration initiale en carbure pur $[CaC_2]_0$ définie comme le nombre de mole de carbure de calcium initialement disponible par unité de masse de catalyseur sec (figure A.III.13.12). L'ensemble des points, excepté ceux correspondant à des masses de carbure de 2 et 3 10^{-3} kg pour un taux d'humidité de 2,12%, s'alignent selon une droite de pente -2 et d'ordonnée à l'origine de $8,26 \cdot 10^{-2}$. Nous disposons alors d'une relation permettant de calculer par avance la quantité d'eau qui reste adsorbée sur le catalyseur lorsque la réaction s'arrête :

$$C_{ads,eq,corr} = 0,985 C_{ads,o} - 2 [CaC_2]_0 + 8,26 \cdot 10^{-2} \quad [A.III.13.2]$$

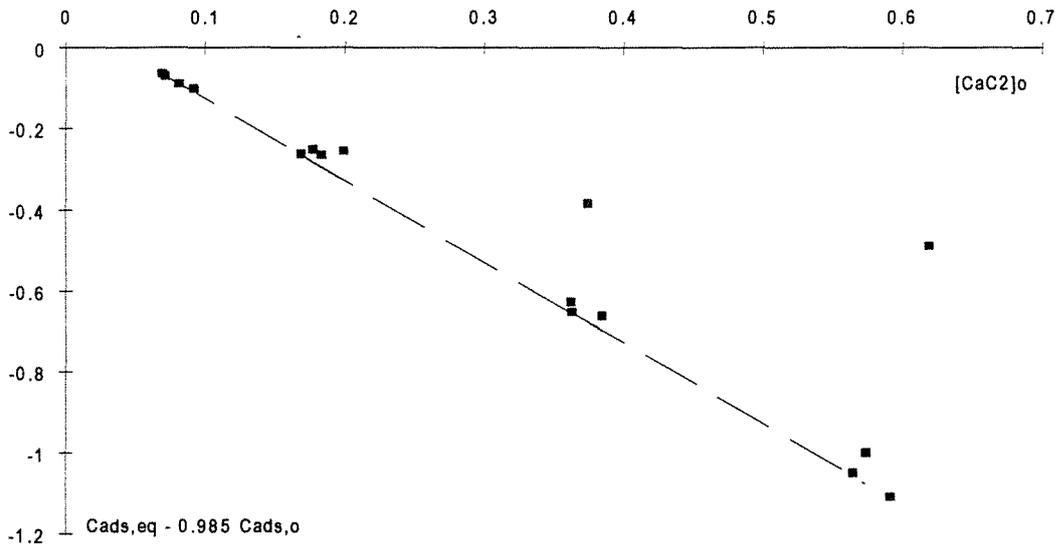


Figure A.III.13.12 Relation entre la concentration d'eau à l'équilibre, la concentration initiale et pour la concentration initiale en carbure de calcium

La figure A.III.13.13 présente les résultats expérimentaux en fonction de la concentration calculée par la corrélation [A.III.13.2]. L'adéquation entre les deux valeurs est bonne tant que $C_{ads,eq}$ ne devient pas trop faible car alors il semble qu'une limite est atteinte en deçà de laquelle il est impossible de descendre. Cette valeur limite est d'environ $0,6 \text{ mol kg}^{-1}$ et a été confirmée en réalisant une expérience avec $20 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ de carbure à $2,12\%$ d'humidité et $3 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ de carbure de calcium. Le taux de conversion alors obtenu est de $0,15$ pour une concentration d'eau adsorbée à l'équilibre de $0,6 \text{ mol kg}^{-1}$.

Pour $C_{ads,eq,corr}$ inférieure à 1 mol kg^{-1} il faut donc utiliser d'autres relations car une limite est atteinte et la corrélation peut donner des valeurs négatives. Les domaines de validité suivants peuvent être définis :

- $C_{ads,eq,corr} > 1 \text{ mol kg}^{-1}$ $C_{ads,eq} = 0,985 C_{ads,o} - 2 [CaC_2]_o + 8,26 \cdot 10^{-2}$ [A.III.13.3]
- $0 < C_{ads,eq,corr} < 1 \text{ mol kg}^{-1}$ $C_{ads,eq} = 0,6 + 0,4 (0,985 C_{ads,o} - 2 [CaC_2]_o + 8,26 \cdot 10^{-2})$ [A.III.13.4]
- $C_{ads,eq,corr} < 0$ $C_{ads,eq} = 0,6$ [A.III.13.5]

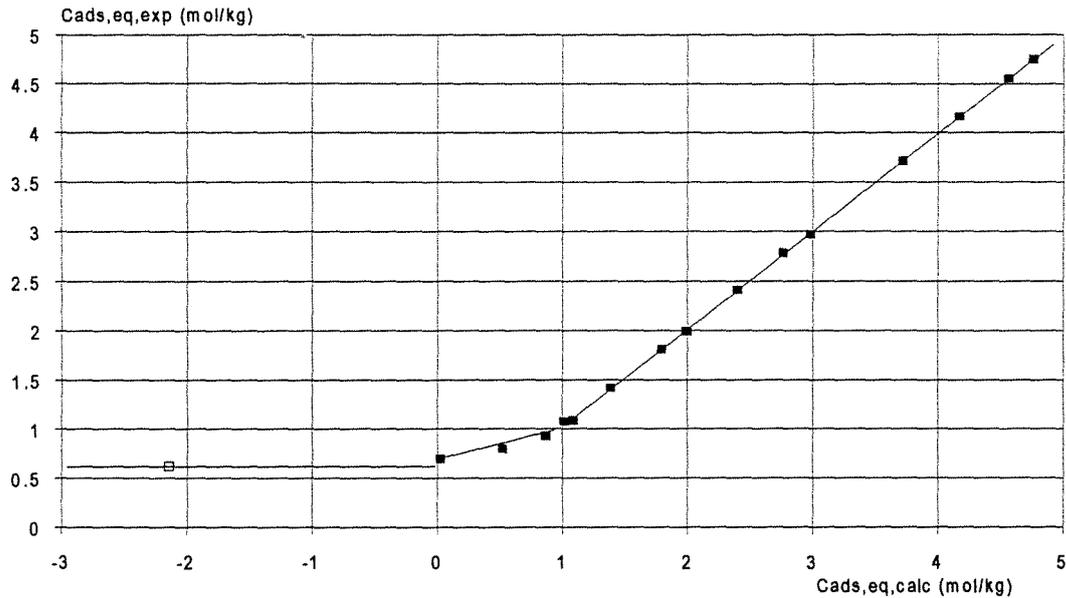


Figure A.III.13.13 Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs données par la corrélation [A.III.13.2]

Le taux de conversion maximal théorique se calcule alors par l'expression suivante dépendant de la concentration d'eau initiale, de la concentration d'eau calculée à l'équilibre par les formules [A.III.13.3] à [A.III.13.5] et la concentration initiale de carbure de calcium, le facteur 2 provenant de la stoechiométrie de la réaction :

$$X_{\text{max,théorique}} = \frac{C_{\text{ads},0} - C_{\text{ads,eq}}}{2[\text{CaC}_2]_0} \quad [\text{A.III.13.6}]$$

Nous avons comparé le taux de conversion maximal théorique calculé à partir des corrélations au taux de conversion maximal expérimental du carbure (figure A.III.13.14). Nous pouvons alors constater qu'il est possible de prédire à 5% près le taux de conversion maximum en fonction des conditions expérimentales initiales.

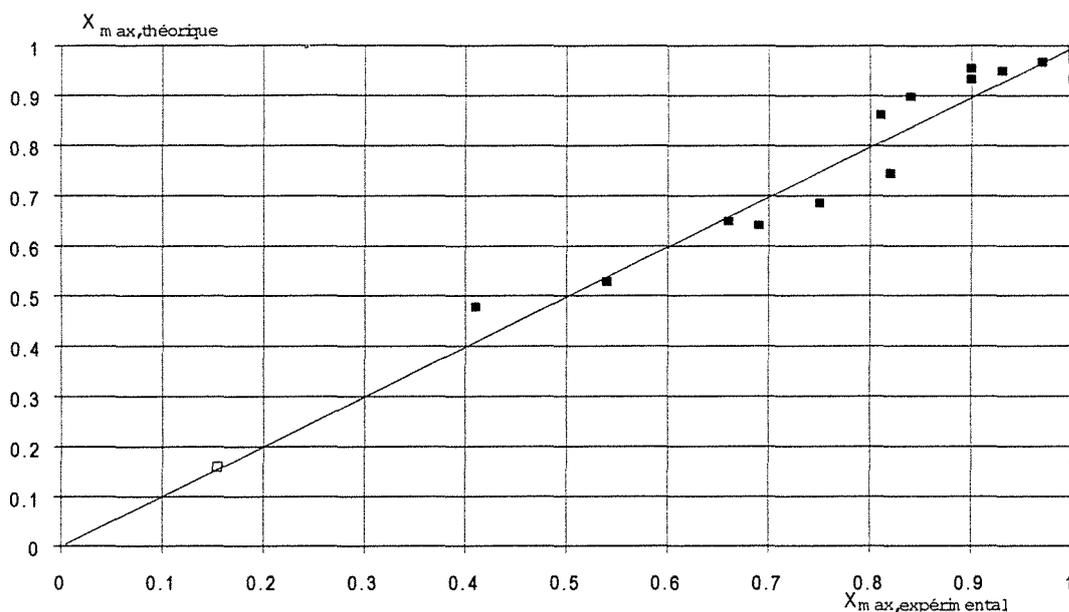


Figure AIII.13.14 Comparaison des taux de conversion expérimentaux et théoriques

IV LOIS CINÉTIQUES

Comme nous disposons de courbes de variation du taux de conversion du carbure en fonction du temps nous pouvons dégager une loi cinétique simple.

Le taux de conversion du carbure de calcium X_c au temps t peut aussi être défini par:

$$X_c = \frac{[\text{CaC}_2]_0 - [\text{CaC}_2]}{[\text{CaC}_2]_0} \quad [\text{A.III.13.7}]$$

Nous avons vu que ce taux de conversion évolue en fonction du temps pour atteindre un taux de conversion maximal X_{max} . Toutefois pour toutes les courbes le taux de conversion maximum n'est pas identique. Pour pouvoir les comparer nous avons donc divisé chaque taux de conversion par le taux de conversion maximum correspondant. Un taux de conversion relatif Y est ainsi défini : $Y = X_c / X_{\text{max}}$. Nous avons choisi d'utiliser une loi cinétique du premier ordre définie par rapport à la concentration de carbure maximale participant à la réaction et égale à $[\text{CaC}_2]_0 X_{\text{max}}$. Nous avons alors l'équation suivante :

$$[\text{CaC}_2]' = [\text{CaC}_2]_0 X_{\text{max}} \exp(-k t) \quad [\text{A.III.13.8}]$$

$$\text{ou encore } 1 - Y = \exp(-k t) \quad [\text{A.III.13.9}]$$

$[\text{CaC}_2]'$ étant une pseudo-concentration en carbure reliée à $[\text{CaC}_2]$ par la relation suivante:

$$[\text{CaC}_2]' = [\text{CaC}_2] - [\text{CaC}_2]_0(1 - X_{\text{max}}) \quad [\text{A.III.13.10}]$$

En représentant $\ln(1-Y)$ en fonction du temps nous obtenons pour chaque série d'expériences à taux d'humidité constant quatre courbes. Pour des raisons de simplicité du

modèle, nous choisissons de représenter chaque série de courbes par une seule droite dont la pente donne la constante cinétique k (figures A.III.13.15 à A.III.13.18).

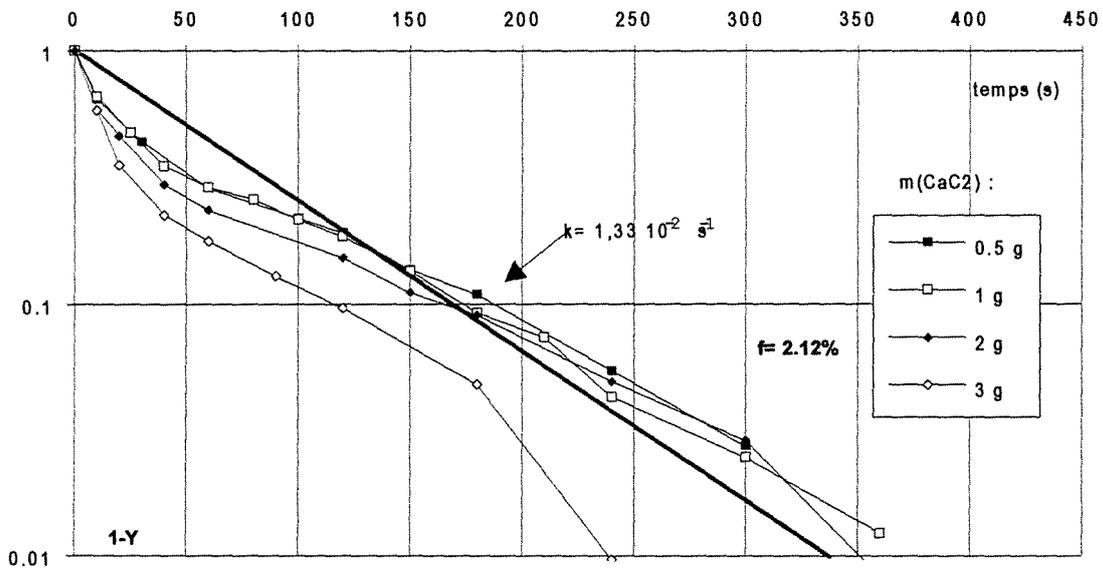


Figure A.III.13.15 Taux de conversion relatif du carbure de calcium pour un taux d'humidité constant ($f=2,12\%$) et une masse de carbure variable

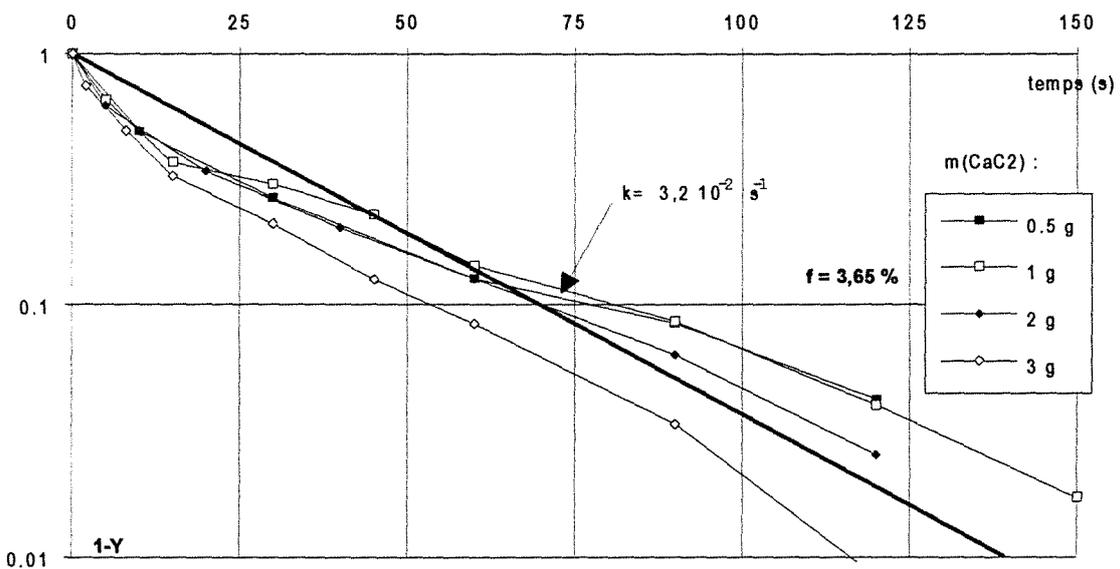


Figure A.III.13.16 Taux de conversion relatif du carbure de calcium pour un taux d'humidité constant ($f=3,65\%$) et une masse de carbure variable

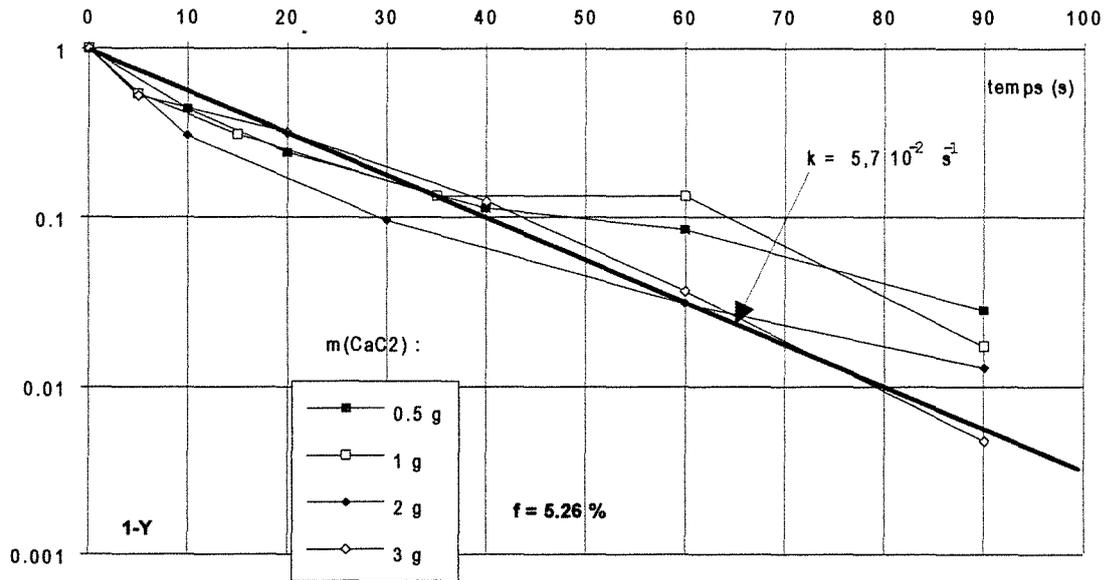


Figure A.III.13.17 Taux de conversion relatif du carbure de calcium pour un taux d'humidité constant ($f=5,26\%$) et une masse de carbure variable

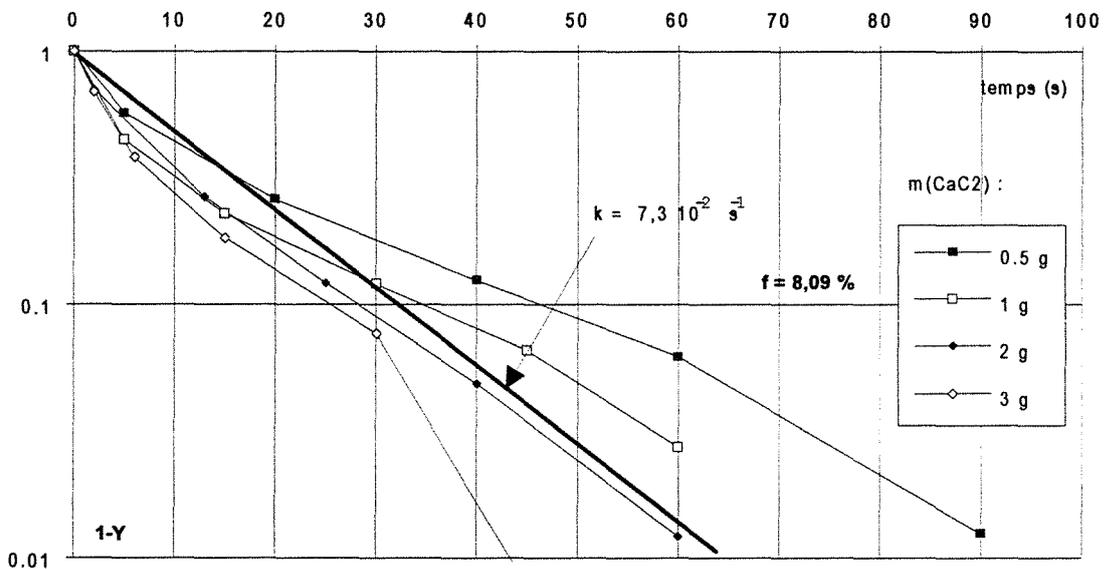


Figure A.III.13.18 Taux de conversion relatif du carbure de calcium pour un taux d'humidité constant ($f=8,09\%$) et une masse de carbure variable

Nous pouvons alors remarquer que la constante cinétique augmente lorsque la concentration initiale en eau adsorbée $C_{\text{ads},0}$ augmente. De plus en traçant k en fonction de $C_{\text{ads},0}$ nous obtenons une droite passant par l'origine et de pente égale à 15,7 (figure A.III.13.19).

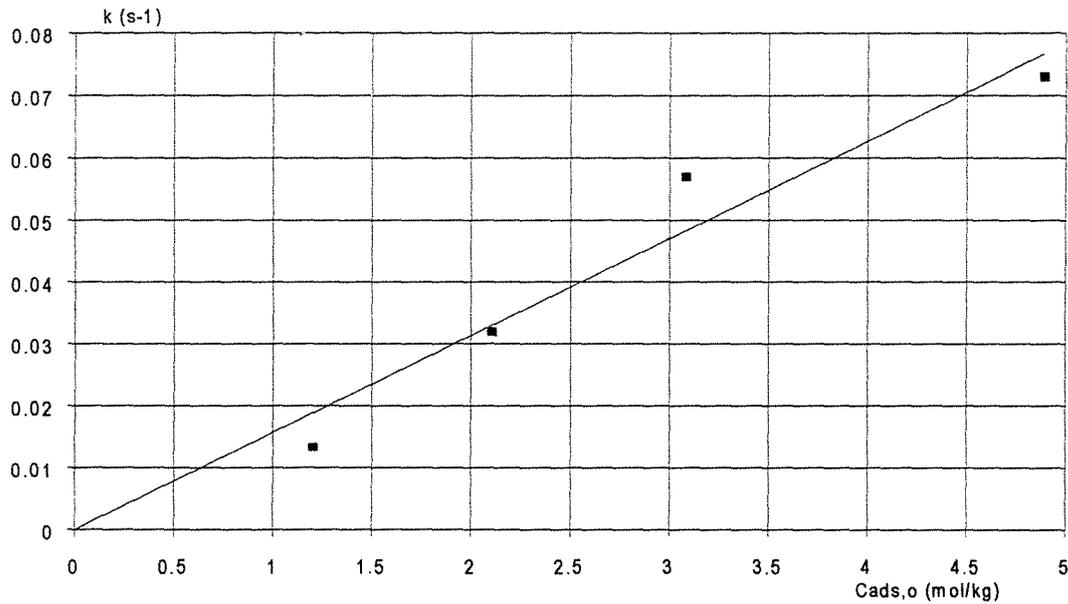


Figure A.III.13.19 constante cinétique k en fonction de la concentration initiale en eau adsorbée

Nous disposons donc d'une loi cinétique du premier ordre par rapport au carbure de calcium et à l'eau adsorbée initiale :

$$R = k [\text{CaC}_2]' \quad [\text{A.III.13.11}]$$

soit $R = k [\text{CaC}_2]_o X_{\text{max}} \exp(-k t) \text{ mol kg}^{-1}\text{s}^{-1} \quad [\text{A.III.13.12}]$

avec $k = k' C_{\text{ads},o} \quad [\text{A.III.13.13}]$

et $k' = 0,0157 \text{ kg mol}^{-1}\text{s}^{-1} \quad [\text{A.III.13.14}]$

Cette cinétique rend compte de la réaction possible en fond de réacteur entre le carbure de calcium n'ayant pas réagi par impact et l'eau adsorbée par le catalyseur au cours de ce même impact. Ceci constitue une source supplémentaire de formation d'acétylène qu'il conviendra d'analyser et d'attribuer ou non à l'efficacité d'impact. Cette cinétique pourra être intégrée dans un modèle, notamment pour l'examen de la dynamique des expériences (montées et chutes de débits).

ANNEXE III.14**Distribution granulométrique du carbure de calcium broyé**

Du carbure de calcium a été broyé et tamisé. De façon à évaluer l'efficacité du tamisage pour des particules dont l'aspect est cohésif, nous avons effectué des mesures de distributions granulométriques (granulomètre laser Malvern). Les résultats sont présentés sur la figure A.III.14.1 et regroupés dans le tableau A.III.14.1. Ils montrent l'inefficacité du tamisage pour un diamètre de coupure inférieure à $200 \cdot 10^{-6}$ m.

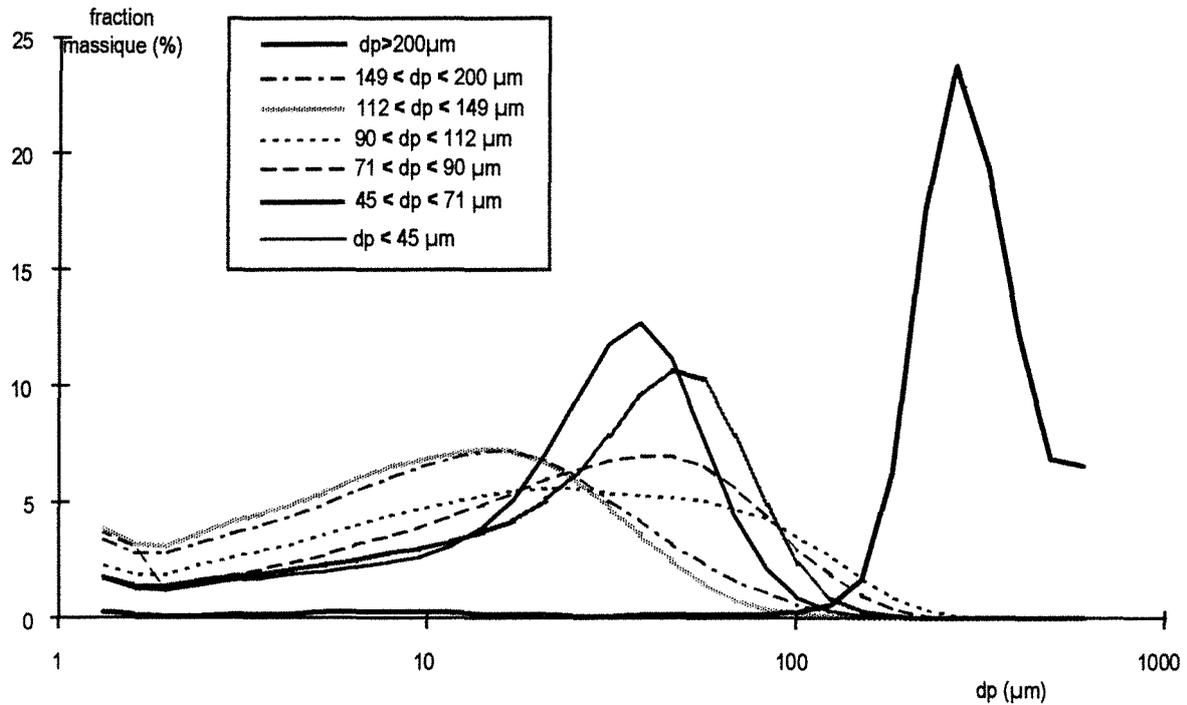


Figure A.III.14.1 Distribution granulométrique pour du carbure de calcium broyé et tamisé

classes (Malvern) (μm)	lots de carbure broyés et tamisés						
	>200 μm	149-200 μm	112-149 μm	90-112 μm	71- 90 μm	45-71 μm	< 45 μm
600	6.6	0	0	0	0	0	0
492	6.9	0	0	0	0	0	0
404	12.2	0	0	0	0	0	0
332	19.4	0	0	0	0	0	0
272	23.8	0	0	0.1	0	0	0
224	17.5	0	0	0.4	0.1	0	0
183	6.3	0	0	0.9	0.4	0.1	0
151	1.7	0.1	0	1.7	1	0.3	0.1
124	0.6	0.3	0.1	2.7	1.9	0.9	0.3
101	0.3	0.6	0.2	3.5	3	2.4	0.9
83.3	0.2	1.1	0.4	4.3	4.4	4.9	2.1
68.3	0.2	1.6	0.8	4.7	5.6	7.9	4.4
56.1	0.2	2.4	1.5	5.1	6.6	10.3	7.8
46	0.2	3.2	2.5	5.2	7	10.7	11.2
37.8	0.2	4.2	3.6	5.3	7	9.6	12.7
31	0.1	5.1	4.8	5.4	6.8	7.9	11.8
25.5	0.1	6.1	5.9	5.6	6.4	6.3	9.5
20.9	0.2	6.8	6.7	5.6	6	5.1	7.1
17.1	0.2	7.2	7.2	5.5	5.4	4.2	5.1
14.1	0.2	7.2	7.3	5.3	4.9	3.7	3.9
11.6	0.3	6.9	7.1	5	4.4	3.3	3.1
9.48	0.3	6.5	6.8	4.7	3.9	3	2.6
7.78	0.3	6	6.5	4.4	3.5	2.8	2.4
6.39	0.3	5.5	6	4	3.2	2.5	2.2
5.24	0.3	4.9	5.4	3.6	2.7	2.3	2
4.3	0.2	4.4	4.9	3.2	2.4	2.1	1.9
3.53	0.2	4	4.5	2.9	2.1	1.9	1.7
2.9	0.2	3.6	4.1	2.6	1.8	1.8	1.6
2.38	0.1	3.2	3.6	2.3	1.5	1.6	1.4
1.95	0.1	2.8	3.1	1.9	1.2	1.4	1.2
1.6	0.2	2.8	3.2	1.9	3.1	1.4	1.3
1.32	0.3	3.4	3.9	2.3	3.7	1.8	1.7

Tableau A.III.14.1 Répartition des fractions massiques de particules selon les classes granulométriques définies par le Malvern pour les différents lots de particules de carbure broyés et tamisés

ANNEXE III.15**Étalonnage du débitmètre Aalborg**

Le problème posé est la mesure du débit d'un mélange de gaz connaissant le débit d'un des composés.

Pour étalonner le débitmètre Aalborg le montage de la figure A.III.15.1 a été réalisé. Les débits d'azote et d'acétylène (fournis par des bouteilles) sont régulés par des débitmètres RDM280. Une lecture d'une indication de débit est effectuée sur le débitmètre Aalborg et une mesure est réalisée à l'aide du compteur à gaz.

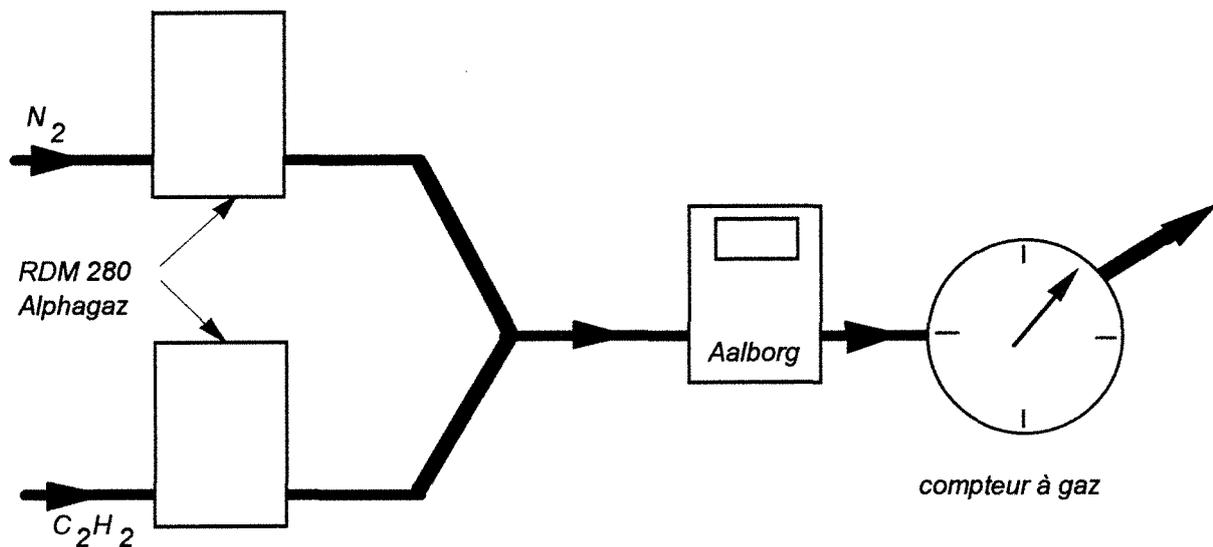


Figure A.III.15.1 Mesure du débit d'un mélange de gaz azote-acétylène

Une première série de mesures est réalisée en alimentant le débitmètre Aalborg avec uniquement de l'azote. Les mesures de débit données par les deux débitmètres massiques sont alors comparées. L'ensemble des points s'aligne selon une droite passant par l'origine mais dont la pente n'est pas rigoureusement égale à un. L'étalonnage des deux débitmètres n'est donc pas tout à fait équivalent (figure A.III.14.2). Nous avons alors la relation suivante :

$$Q_{\text{Aalborg}} = 1,073 Q_{\text{RDM}}$$

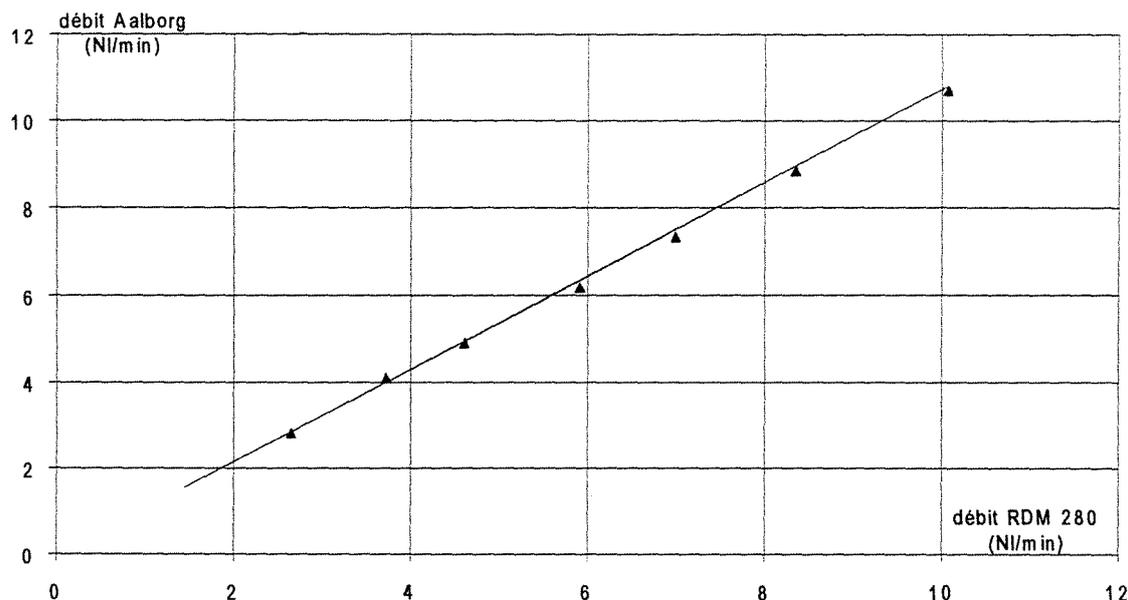


Figure A.III.15.2 Mesure du débit d'azote par le débitmètre Aalborg en fonction du débit d'azote donné par le débitmètre RDM 280

Plusieurs séries d'expériences ont alors été menées en maintenant constant soit le débit d'azote, soit le débit d'acétylène et en faisant varier l'autre débit. Nous disposons alors de trois indications : la mesure du débitmètre régulateur RDM 280 pour chaque débit de gaz, la lecture par le débitmètre massique Aalborg et la mesure du débit total dans les conditions ambiantes par le compteur à gaz. Les résultats sont représentés sur les figures A.III.15.3 et A.III.15.4.

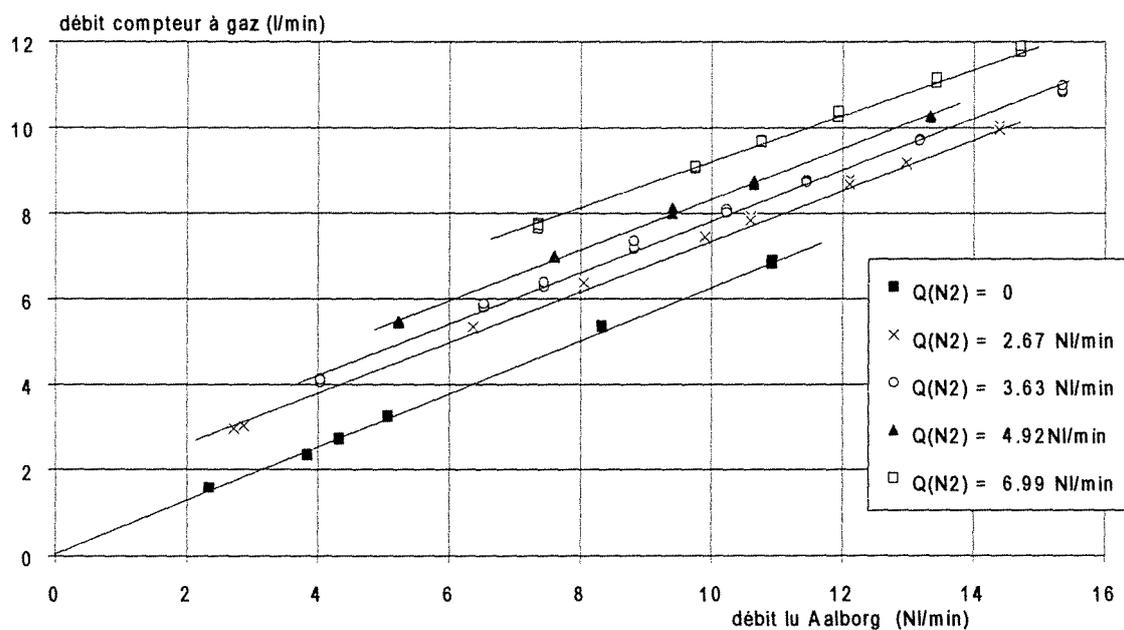


figure A.III.15.3 débit total du mélange azote-acétylène mesuré par compteur à gaz en fonction du débit lu sur débitmètre Aalborg. Variation du débit d'acétylène à débit d'azote constant.

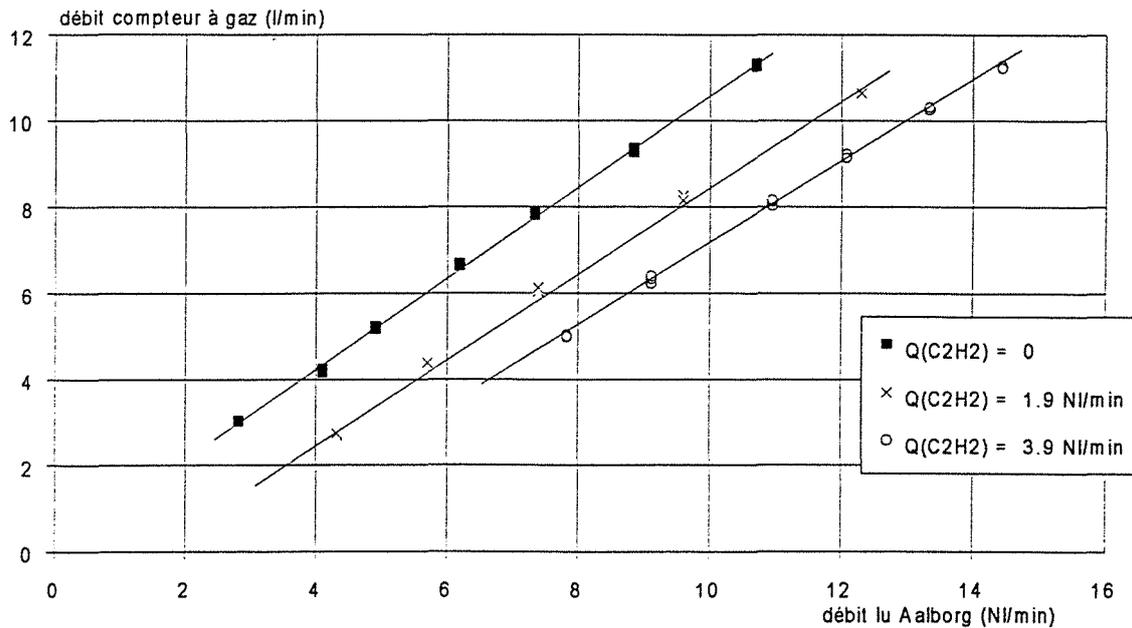


figure A.III.15.4 débit total du mélange azote-acétylène mesuré par compteur à gaz en fonction du débit lu sur débitmètre Aalborg. Variation du débit d'azote à débit d'acétylène constant.

Nous pouvons alors constater que le débit lu par le débitmètre Aalborg est supérieur au débit mesuré par le compteur à gaz. En effet le principe de mesure d'un débitmètre massique est basé sur le transfert de calories par le gaz à travers un tube capillaire chauffé par deux enroulements dont la résistance varie avec la température (figure A.III.15.5). Or le débitmètre Aalborg est étalonné pour de l'azote qui a une capacité calorifique de 1040 J kg^{-1} . Par conséquent, lorsqu'il détecte de l'acétylène qui a une capacité calorifique plus grande (1689 J kg^{-1}), il délivre pour un débit massique équivalent un signal plus important. Il va donc s'agir de relier l'information donnée par le débitmètre Aalborg au débit réel d'acétylène.

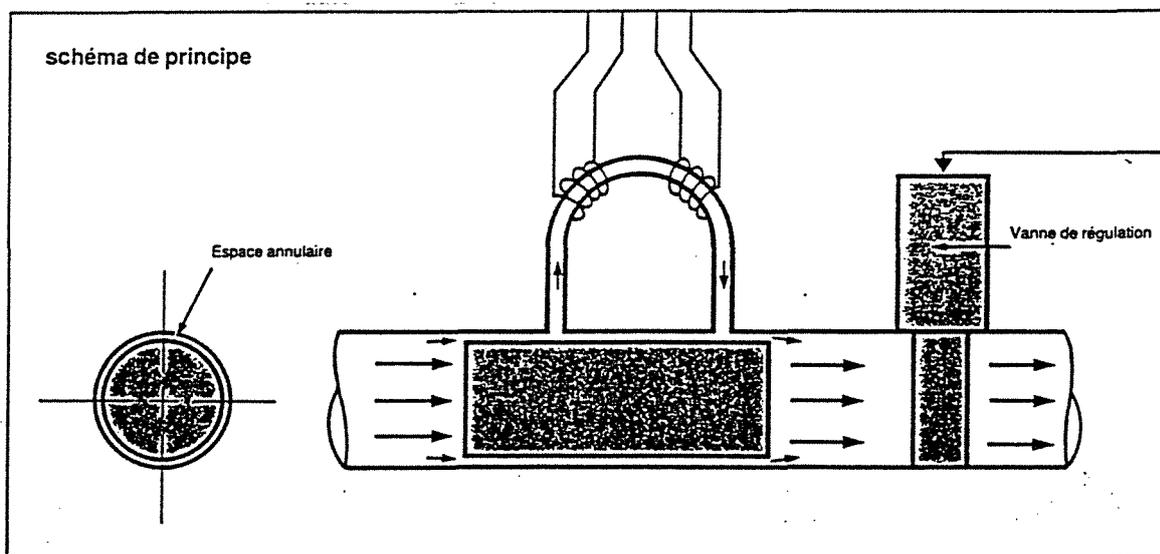


Figure A.III.15.5 Schéma de principe d'un débitmètre massique

Nous disposons de plusieurs informations : le débit d'azote, le débit total de sortie mesuré au compteur à gaz et l'indication du débitmètre Aalborg. Sur les deux dernières nous retranchons le débit d'azote. Il reste alors deux valeurs : le débit d'acétylène mesuré au compteur à gaz (en l/min) et ce que nous appellerons le débit "restant" du débitmètre Aalborg (en NI/min). L'ensemble des points des figures A.III.15.3 et A.III.15.4 sont traités ainsi et nous pouvons constater sur le figure A.III.15.6 qu'ils se rassemblent alors sur une seule droite d'équation :

$$Q_{(C_2H_2), \text{compteur à gaz}} = 0,610 Q_{(C_2H_2), \text{restant Aalborg}}$$

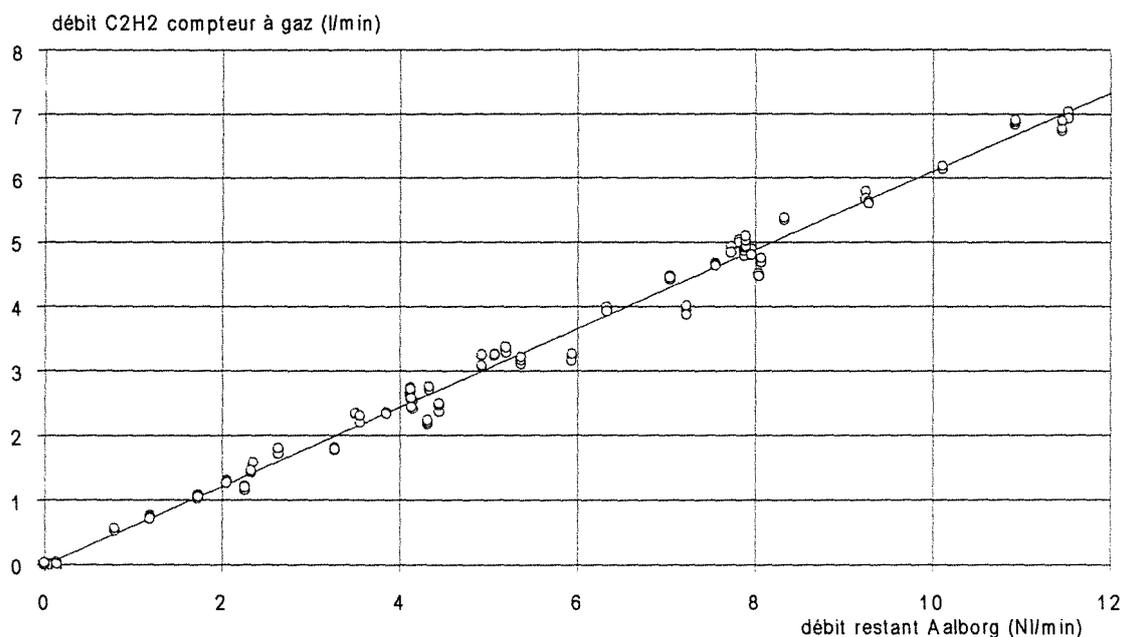


Figure A.III.15.6 Relation entre l'indication du débitmètre Aalborg et le débit réel d'acétylène

Nous pouvons donc remarquer que, connaissant le débit d'azote, la mesure unique du débit de gaz total en sortie par le débitmètre Aalborg permet d'accéder au débit d'acétylène produit.

ANNEXE III.16**Influence des filtres sur les mesures de débits**

De façon à éviter la détérioration du débitmètre par les particules qui pouvaient y pénétrer, des filtres ont été placés sur la ligne d'évacuation des gaz. Il s'agit donc de vérifier que ces filtres qui induisent une certaine perte de charge n'ont pas d'influence sur la mesure des débits de gaz en sortie.

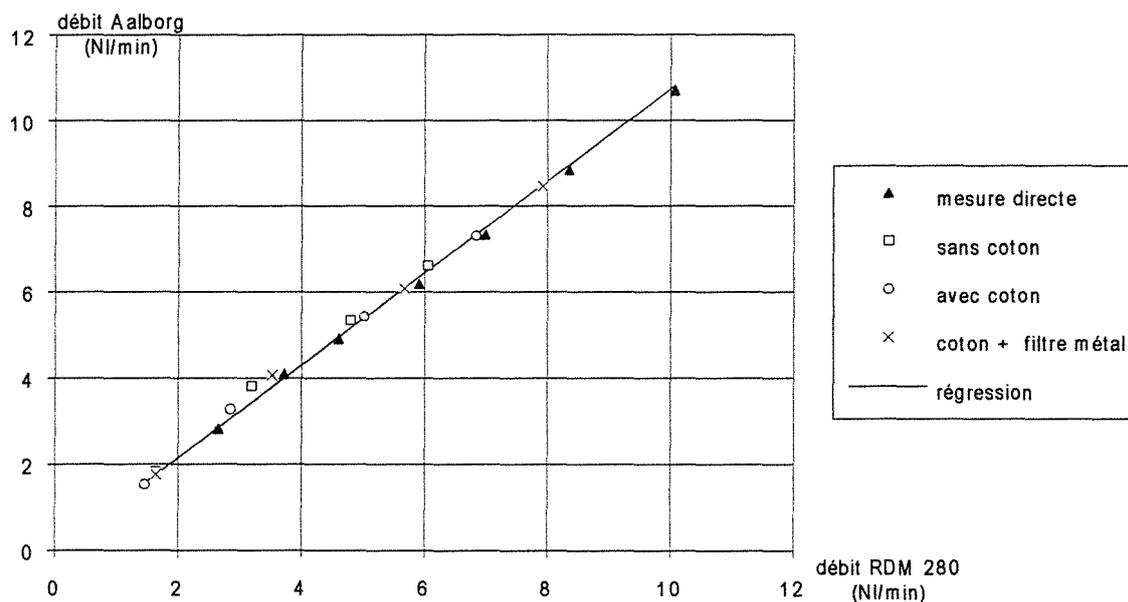


Figure A.III.16.1 Variation du débit de gaz mesuré par le débitmètre Aalborg en fonction du débit alimentant le réacteur.

ANNEXE III.17

Mesure du débit de gaz en sortie **en présence d'écoulements de gaz et de solides**

Différents types d'expériences ont été menés en alimentant le réacteur en azote par l'intermédiaire des buses et en catalyseur par la réserve. L'évacuation des solides peut être continue ou ponctuelle. L'évacuation continue des solides est réalisable en maintenant la vanne V8 légèrement ouverte de façon à laisser les solides s'écouler mais tout en maintenant une certaine quantité de solides en fond de réacteur pour empêcher l'échappement du gaz par cet orifice. L'évacuation ponctuelle est réalisée en ouvrant complètement la vanne V8 pendant des temps très courts. Les enregistrements de variation de débit de gaz en sortie sont présentés sur les figures A.III.17.1 à A.III.17.4.

Les figures A.III.17.1 et A.III.17.2 concernent l'évacuation des solides en continu. Nous pouvons constater que le débit de gaz mesuré en sortie correspond à peu près au débit d'azote injecté par les buses (au facteur de correction entre les deux débitmètres 1,073 près). Néanmoins plus le débit de solides augmente plus la régulation du débit de sortie des solides (c'est-à-dire du niveau de solides maintenus au fond du réacteur) est difficile à obtenir, ce qui se traduit par des variations sur le débit de sortie du gaz.

La figure A.III.17.3 présente une courbe obtenue pour un débit de $5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$ (3 NI min^{-1}) d'azote dans les buses et un débit constant de solides, l'évacuation de ceux-ci se faisant de façon ponctuelle. Nous remarquons que le débit de gaz obtenu en sortie ($6,4 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$) est supérieur à celui injecté par les buses, même en tenant compte du facteur de correction 1,073. Ce débit de gaz supplémentaire provient probablement du gaz s'écoulant avec le solide. Nous observons aussi que, après chaque évacuation de solides, le débit de gaz reprend rapidement sa valeur nominale (1 à 2,5 s).

La figure A.III.17.4 présente une courbe obtenue pour un débit de $5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$ (3 NI min^{-1}) d'azote dans les buses et un débit variable de solides obtenu en faisant varier le débit de gaz alimentant le ciel de la réserve de solides. Les solides ne sont pas évacués. Le débit de gaz mesuré en sortie varie de $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$ à $7,83 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$ ($3,9$ à $4,7 \text{ NI min}^{-1}$) en augmentant avec le débit de solides, ce qui montre que sans évacuation continue du solide il faut tenir compte du débit d'azote entrant avec le solide. Cette quantité peut être calculée à partir de la porosité du lit de solides qui a été mesurée (chapitre I) et qui est égale à 0,63.

Écoulement azote + catalyseur

- débit d'azote (buses) $4,91 \text{ NI min}^{-1}$
- évacuation des solides en continu
- faible débit de solides

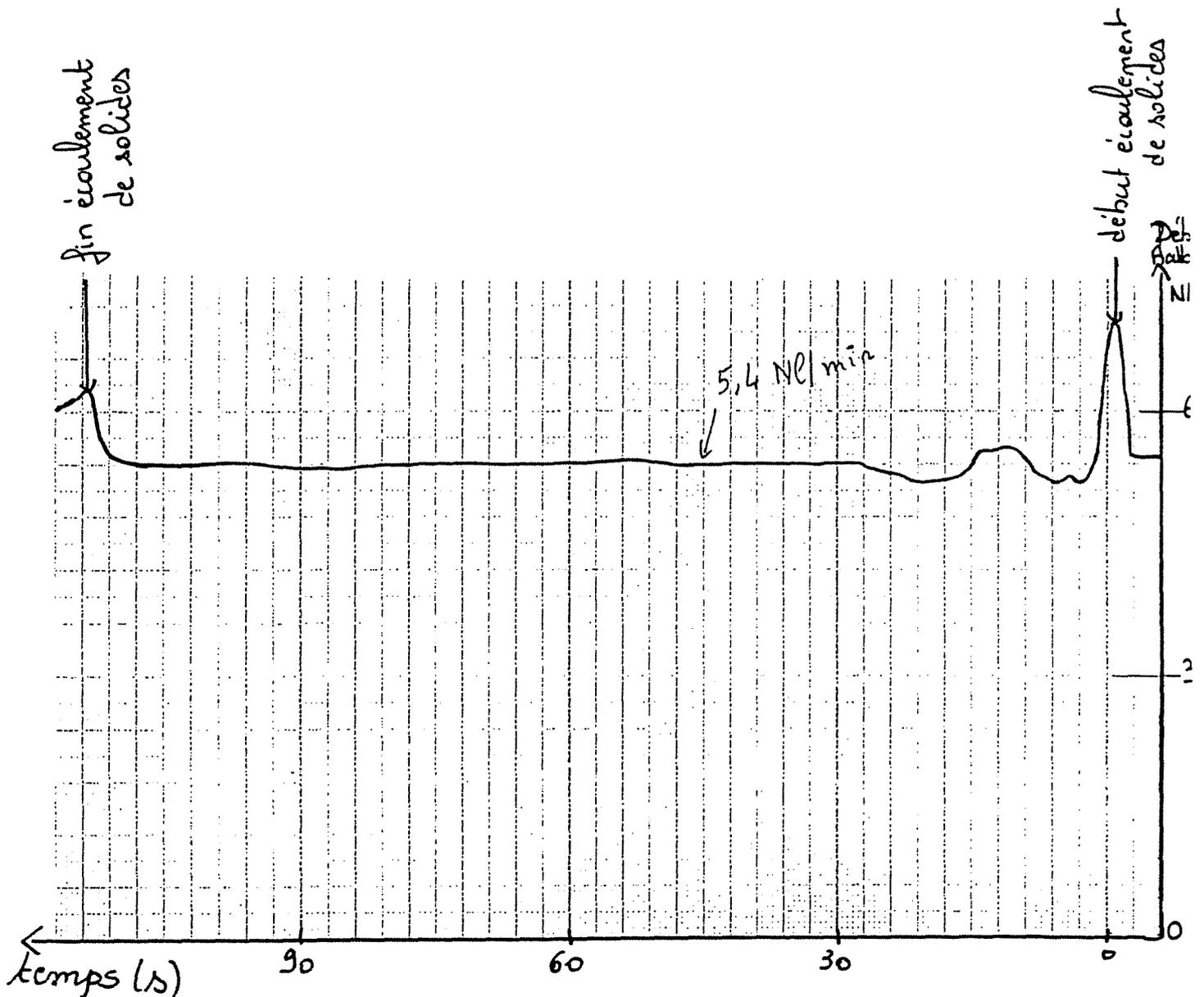


Figure A.III.17.1 Variation du débit de gaz mesuré par le débitmètre Aalborg en fonction du temps

Écoulement azote + catalyseur

- débit d'azote (buses) $4,91 \text{ NI min}^{-1}$
- évacuation des solides en continu
- grand débit de solides

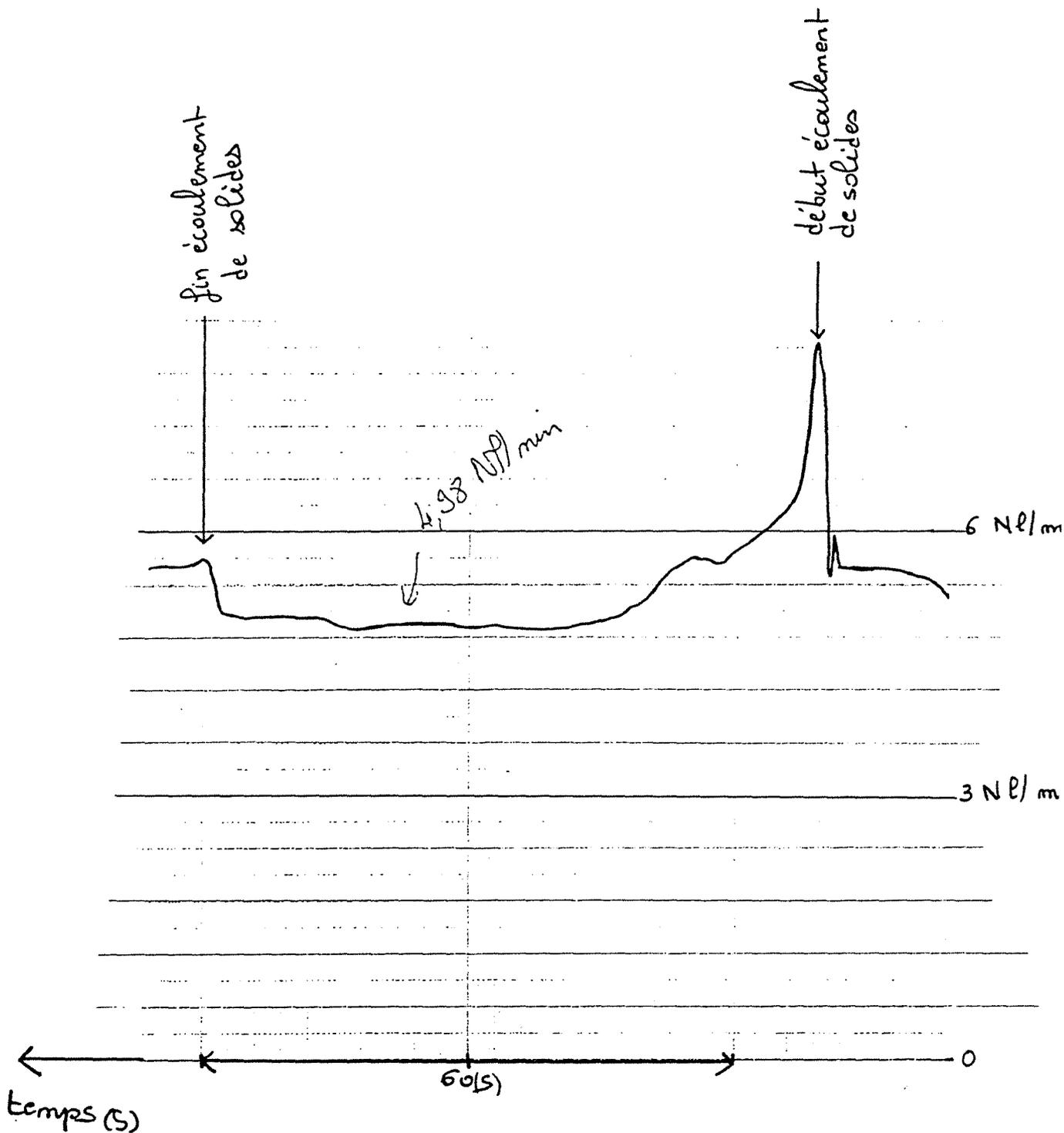


Figure A.III.17.2 Variation du débit de gaz mesuré par le débitmètre Aalborg en fonction du temps

Écoulement azote + catalyseur

- débit d'azote (buses) 3 NI min^{-1}
- évacuation des solides ponctuelle

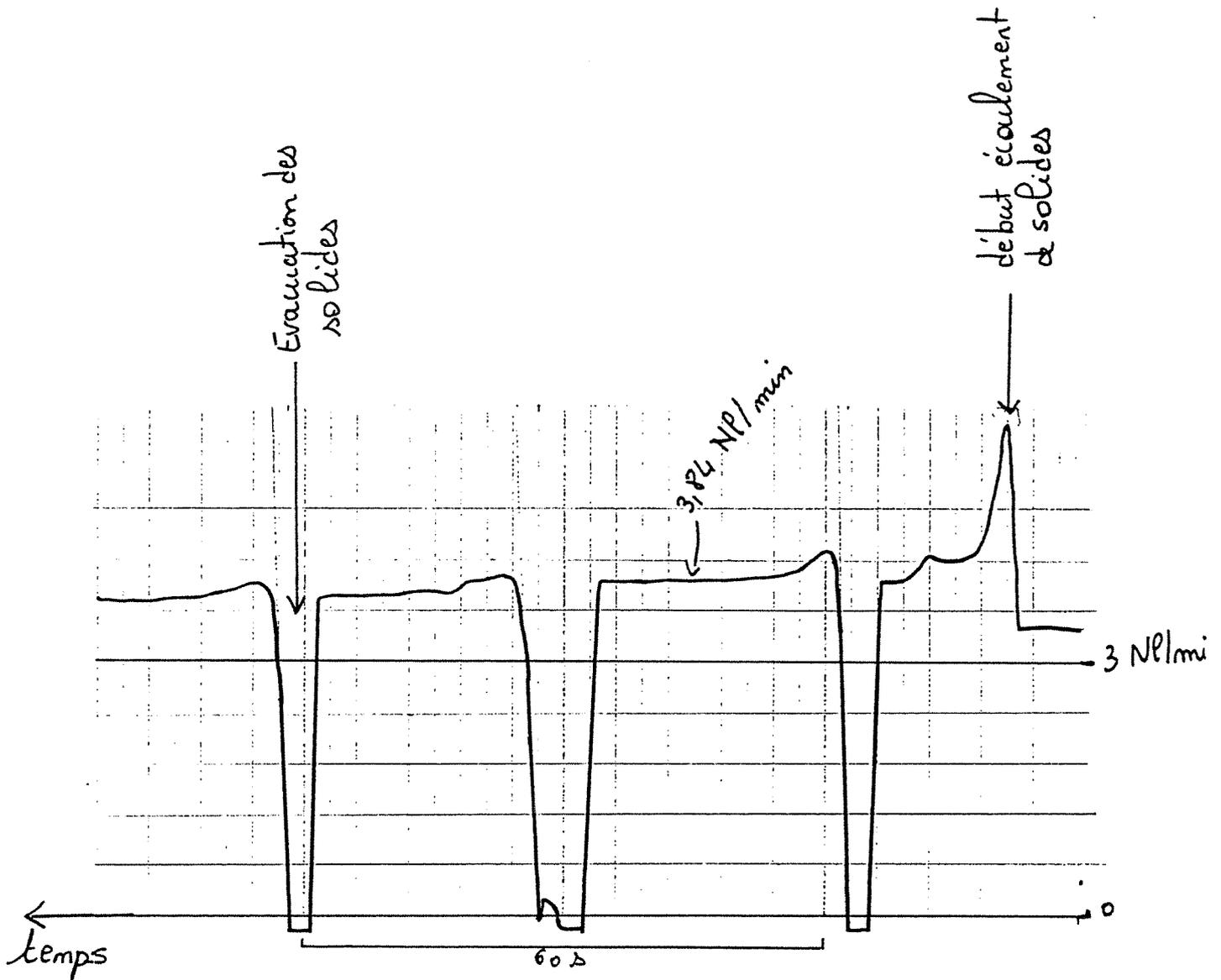


Figure A.III.17.3

Variation du débit de gaz mesuré par le débitmètre Aalborg en fonction du temps

Écoulement azote + catalyseur

- débit d'azote (buses) 3 NI min^{-1}
- pas d'évacuation des solides
- débit de solides variable

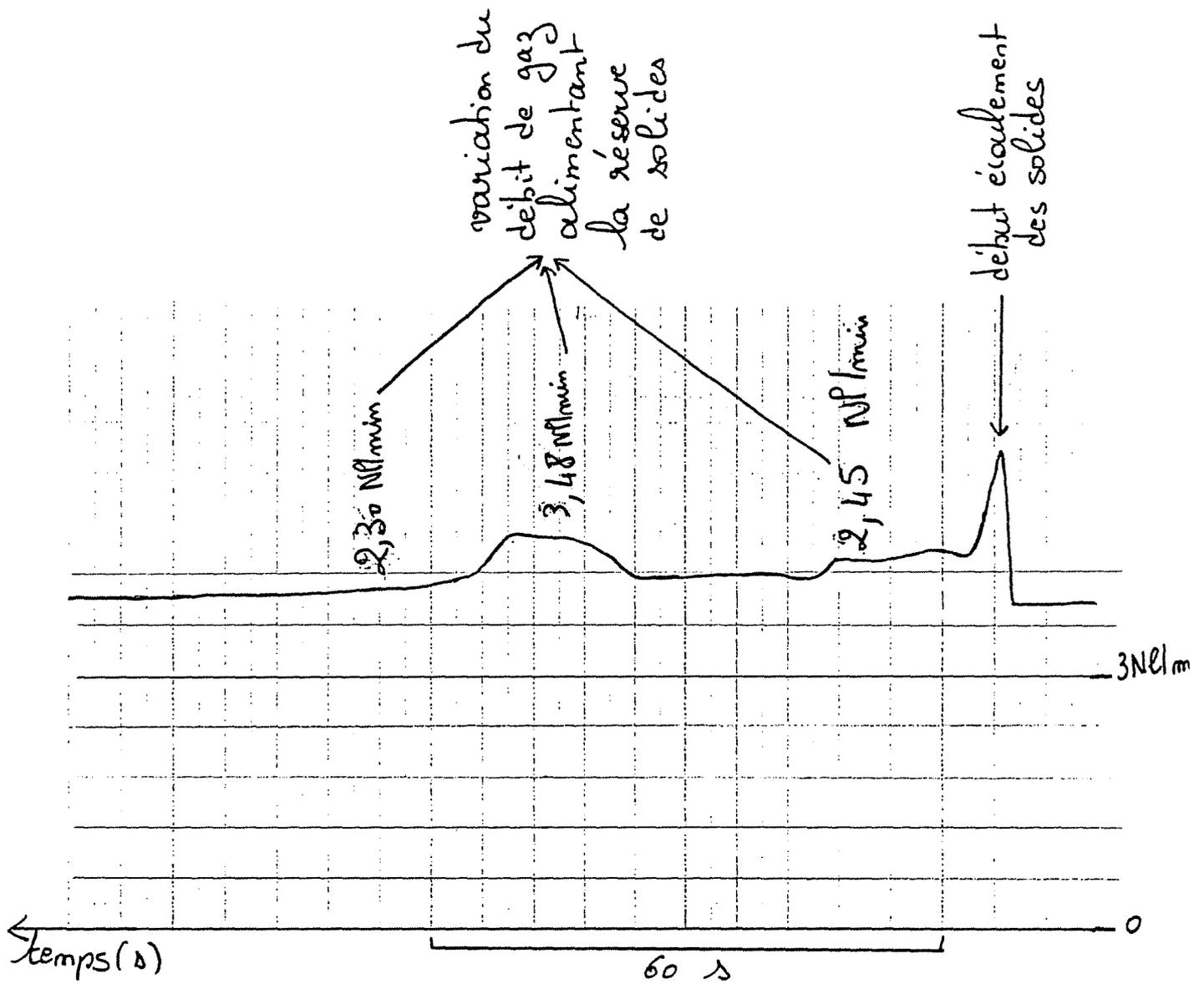


Figure A.III.17.4 Variation du débit de gaz mesuré par le débitmètre Aalborg en fonction du temps

ANNEXE III.18**Mesure du débit de gaz en sortie****en présence d'écoulements de gaz-liquide et de solides**

Le type d'expériences réalisées au paragraphe précédent n'utilise que de l'azote et du catalyseur. Nous allons donc étudier l'influence de l'eau en alimentant les buses par un mélange azote-eau et en alimentant toujours le réacteur en catalyseur. Les courbes de mesure de débits de gaz en sortie sont présentées en annexe III.18.

Les figures A.III.18.1 et A.III.18.2 présentent des expériences effectuées avec un débit d'azote dans les buses de $5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$ (3 NI min^{-1}) et un débit total d'eau d'environ $6,89 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,48 \text{ l h}^{-1}$). Le débit de solides a été changé entre les deux expériences et passe de $9,44 \cdot 10^{-3}$ à $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$ (34 à 47 kg h^{-1}), ce qui fait varier le débit d'azote entrant avec les solides de $1,33 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ($0,8 \text{ l min}^{-1}$) à $1,83 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ($1,1 \text{ l min}^{-1}$). Nous pouvons alors constater que le débit de gaz mesuré en sortie correspond uniquement aux débits d'azote entrés dans le réacteur et que la présence d'eau ne modifie pas le signal obtenu. De plus, lors de ces expériences, plusieurs vidanges de solides ont été effectuées et nous pouvons constater que le retour au régime permanent est rapide (1 à 2 secondes) avec toutefois un léger pic au départ.

La figure A.III.18.3 présente une expérience avec des conditions opératoires similaires aux précédentes (débit d'eau de $7,64 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ et débit de solides de $1,17 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$). Dans ce cas aucune évacuation du solide n'a été réalisée mais l'alimentation des buses en gaz-liquide a été momentanément interrompue. Les chutes et hausses de débits de gaz en sortie de réacteur consécutives à ces arrêts d'alimentation des buses se font plus lentement (3 à 4,5 secondes) que dans le cas des vidanges de solides. De plus nous pouvons constater qu'en alimentant le réacteur uniquement en solides, un débit de gaz ($1,25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) est mesuré en sortie, ce débit étant légèrement inférieur au débit entrant avec les solides ($1,67 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).

La présence d'un écoulement d'eau dans le réacteur ne modifie donc pas la mesure du débit de gaz en sortie. De plus nous avons pu remarquer que le coton utilisé comme filtre à particules n'est que très légèrement humide à la fin de l'expérience. Ceci permet de penser qu'il n'existe que très peu de gouttelettes libres n'ayant pas subi d'impact.

Écoulement (azote + eau) + catalyseur

- débit d'azote (buses) 3 Nl min^{-1}
- débit d'eau $2 \times 1,24 = 2,48 \text{ l h}^{-1}$
- débit de solides 34 kg h^{-1}

soit un débit d'azote s'écoulant avec le solide $0,8 \text{ l min}^{-1}$

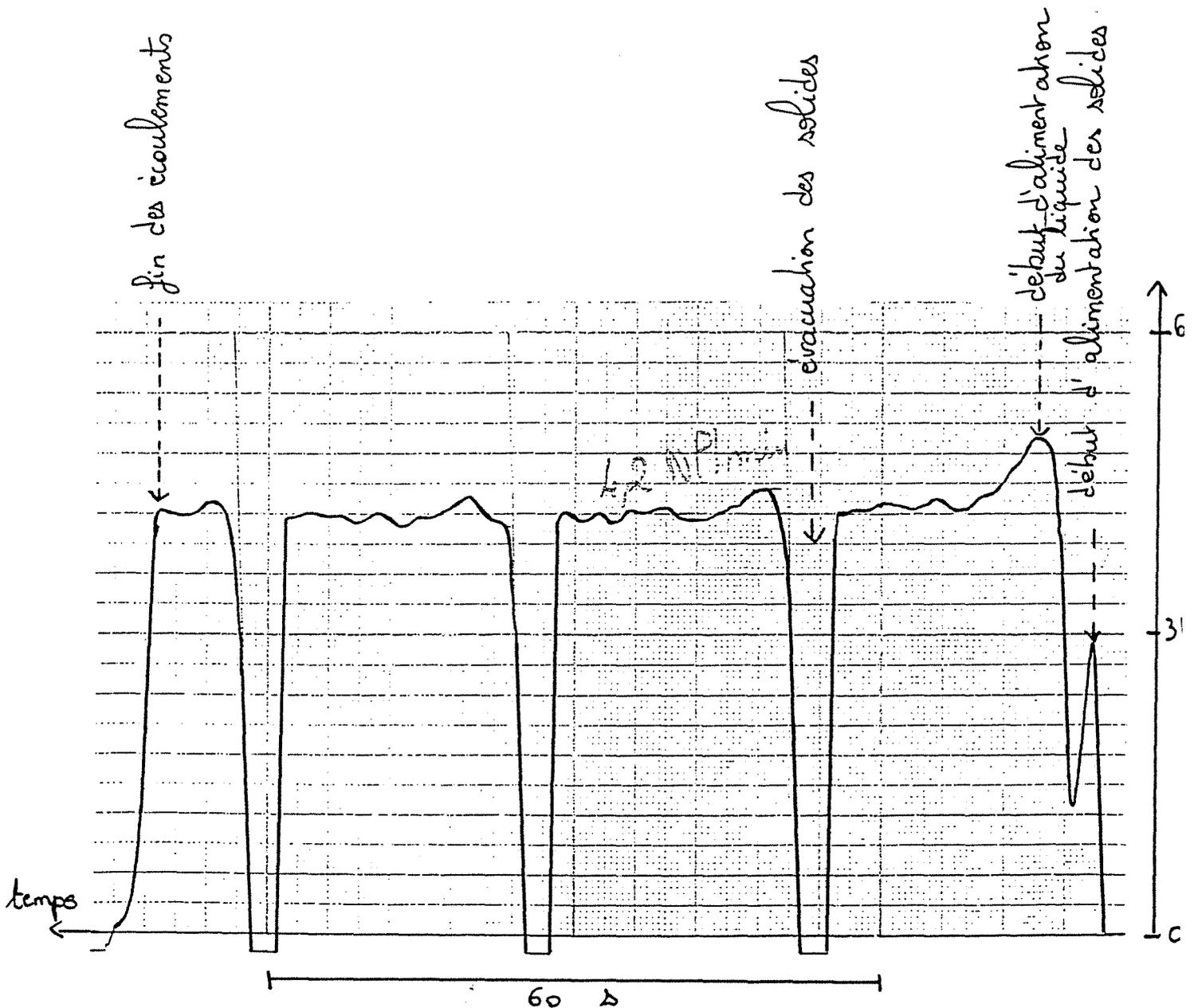


Figure A.III.18.1 Variation du débit de gaz mesuré par le débitmètre Aalborg en fonction du temps

Écoulement (azote + eau) + catalyseur

- débit d'azote (buses) 3 NI min^{-1}
- débit d'eau $2 \times 1,2 = 2,4 \text{ l h}^{-1}$
- débit de solides $47,1 \text{ kg h}^{-1}$

soit un débit d'azote s'écoulant avec le solide $1,11 \text{ l min}^{-1}$

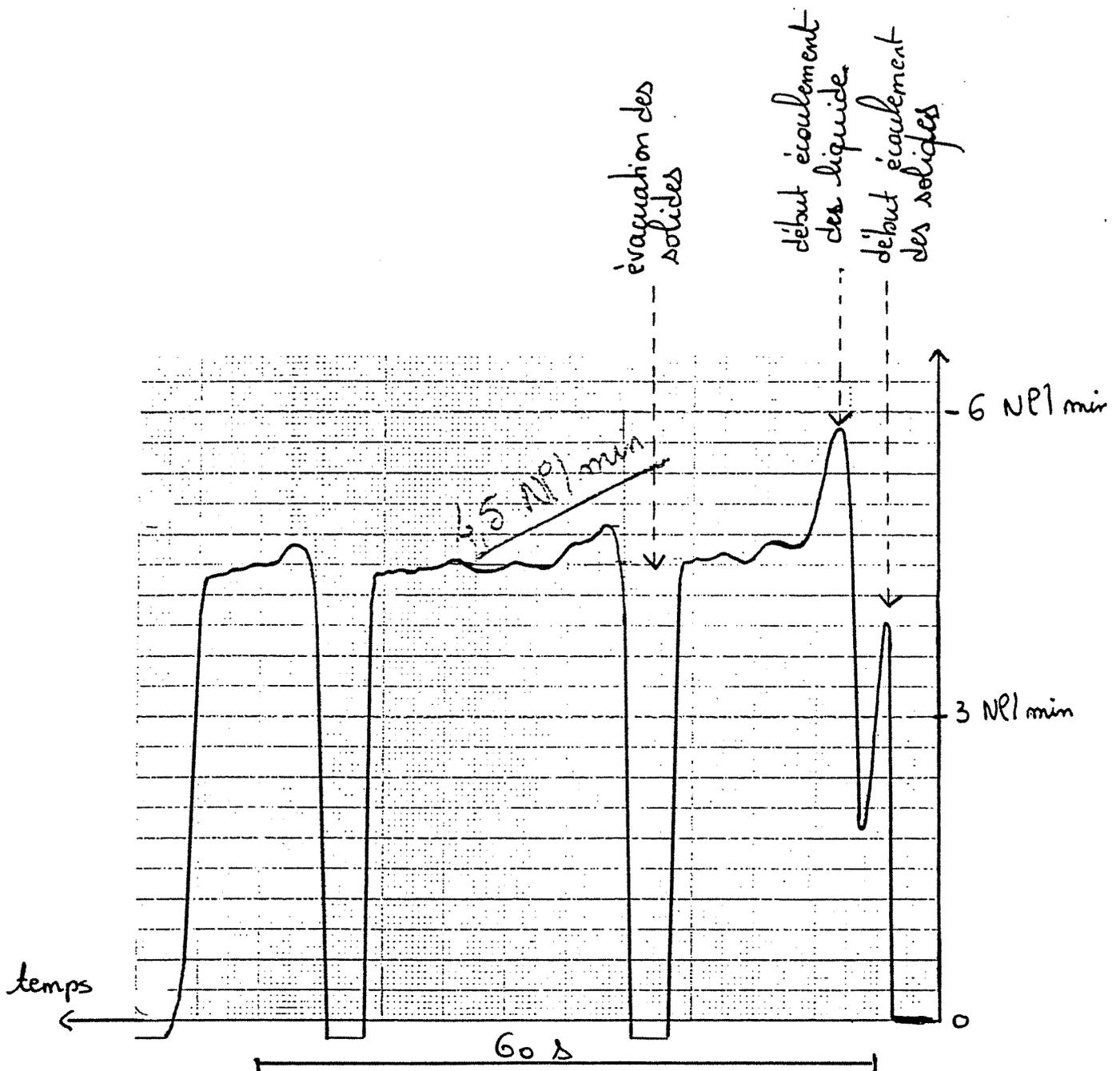


Figure A.III.18.2 Variation du débit de gaz mesuré par le débitmètre Aalborg en fonction du temps

Écoulement (azote + eau) + catalyseur

- débit d'azote (buses) 3 Nl min⁻¹
 - débit d'eau 2 x 1,37 = 2,75 l h⁻¹
 - débit de solides 42 kg h⁻¹
- soit un débit d'azote s'écoulant avec le solide 1 l min⁻¹

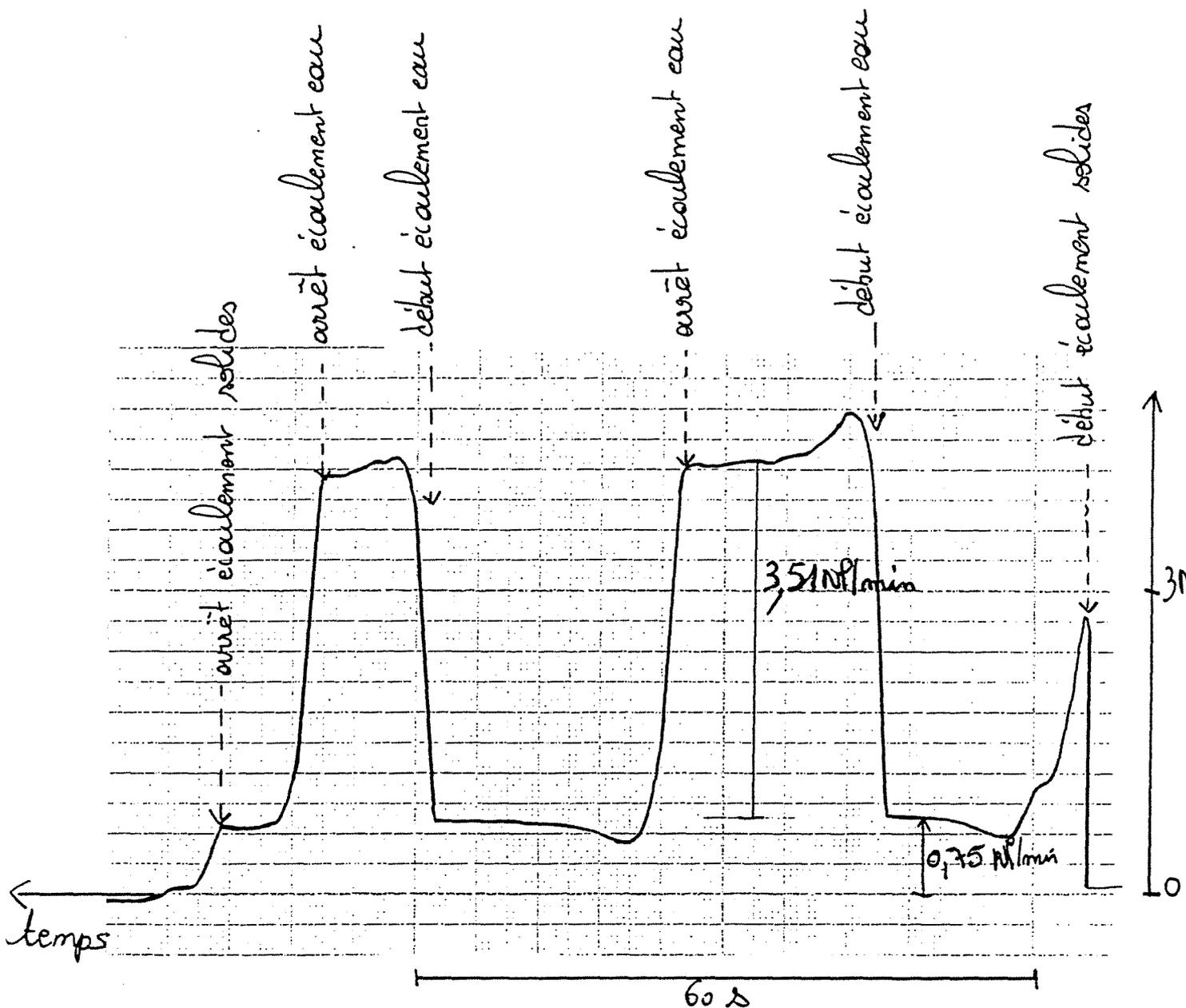


Figure A.III.18.3 Variation du débit de gaz mesuré par le débitmètre Aalborg en fonction du temps

ANNEXE III.19**Mesure du débit de gaz en sortie**
en présence d'écoulements de gaz et de solides avec carbure

Les expériences présentées dans cette annexe ont été réalisées de façon à montrer l'éventuelle influence de la présence de carbure de calcium dans l'écoulement de solides lorsqu'il n'y a pas d'eau injectée par les buses. Le carbure peut alors réagir avec l'humidité atmosphérique et produire de l'acétylène.

Aucune influence notable du carbure de calcium n'a pu être notée. Les débits de gaz mesurés en sortie de réacteur correspondent, comme précédemment, uniquement aux débits d'azote injectés dans le réacteur par les buses et avec le solide. De plus des mesures de potentiels de production d'acétylène avant et après écoulement ont montré qu'il ne varie pas. Néanmoins une plus grande irrégularité peut être remarquée sur les paliers de régime stationnaire ($\pm 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$).

Écoulement azote + (catalyseur + carbure)

- débit d'azote (buses) 3 NI min^{-1}
- débit de solides $29,5 \text{ kg h}^{-1}$
soit un débit d'azote s'écoulant avec le solide $0,7 \text{ l min}^{-1}$
- fraction massique de carbure : non connue
potentiel initial du mélange $10,24 \text{ ml g}^{-1}$
potentiel final du mélange $9,94 \text{ ml g}^{-1}$

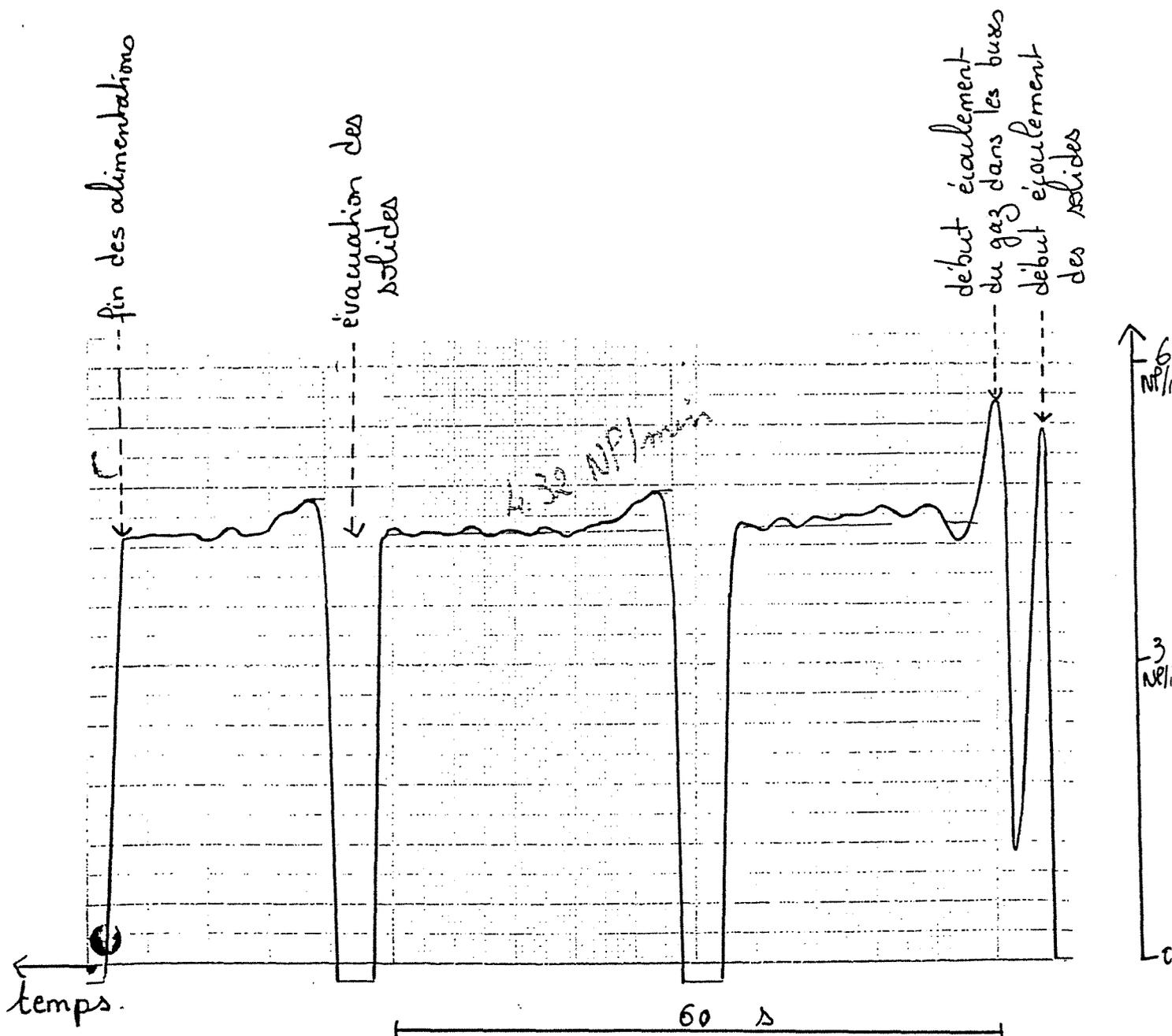


Figure A.III.19.1 Variation du débit de gaz mesuré par le débitmètre Aalborg en fonction du temps

Ecoulement azote + (catalyseur + carbure)

- débit d'azote (buses) 3 NI min^{-1}
- débit de solides $25,7 \text{ kg h}^{-1}$
soit un débit d'azote s'écoulant avec le solide $0,6 \text{ l min}^{-1}$
- fraction massique de carbure : 0,043

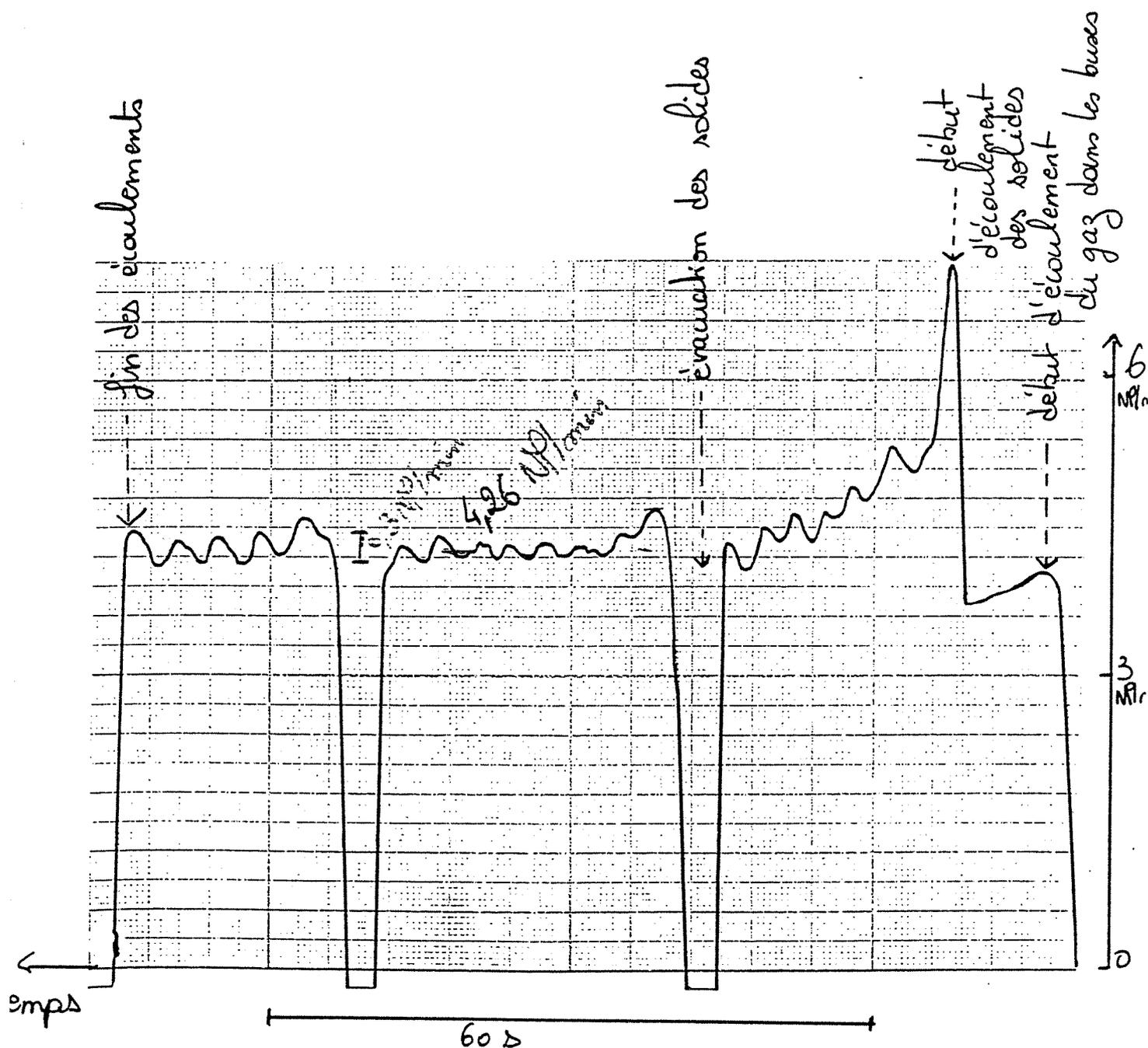
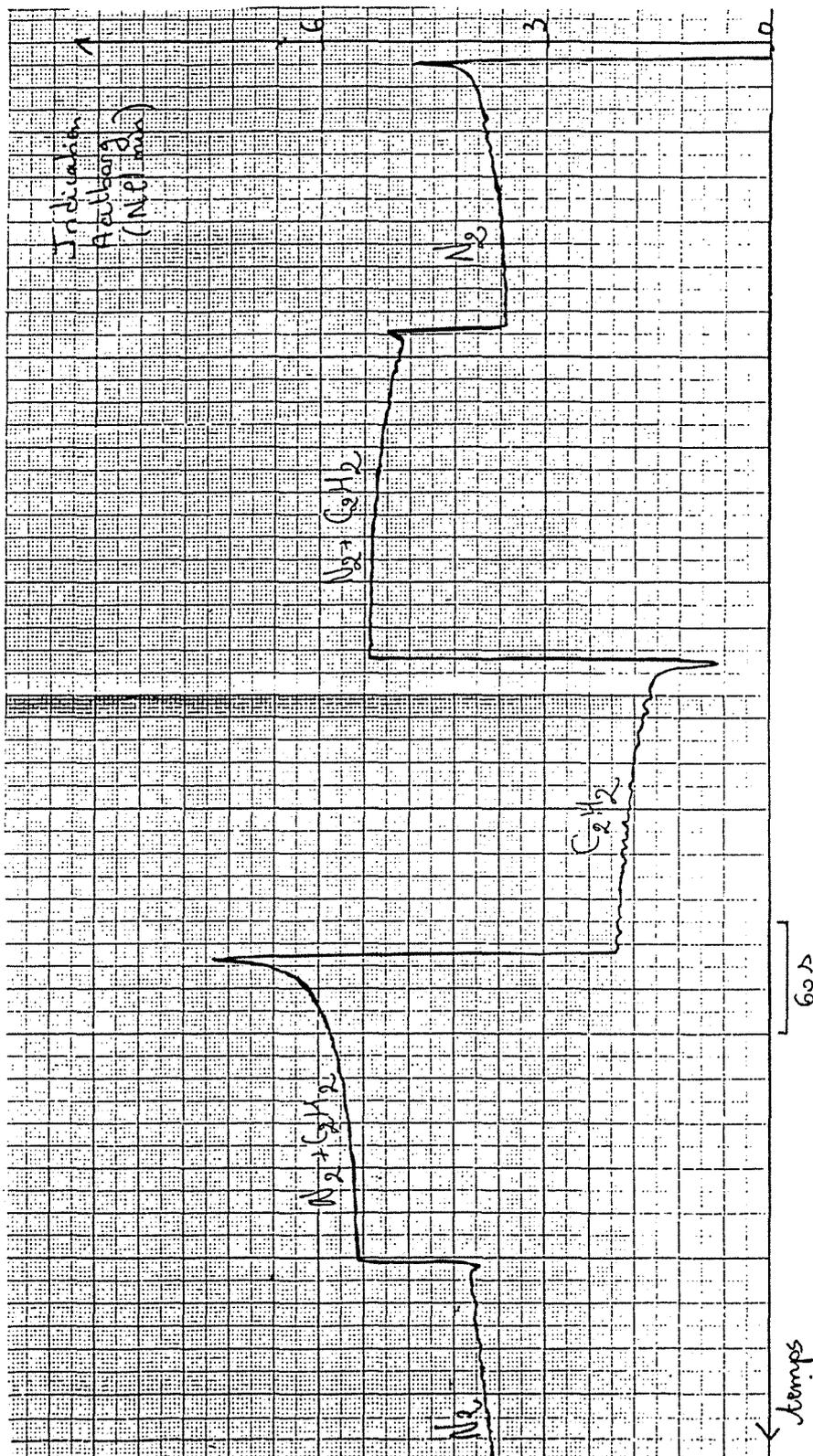


Figure A.III.19.2 Variation du débit de gaz mesuré par le débitmètre Aalborg en fonction du temps

ANNEXE III.20

**Mesure du débit d'un mélange de gaz en sortie du réacteur
(attente de l'équilibre)**



ANNEXE III.22

Adsorption de l'acétylène par le catalyseur
mesure avec écoulement d'acétylène uniquement

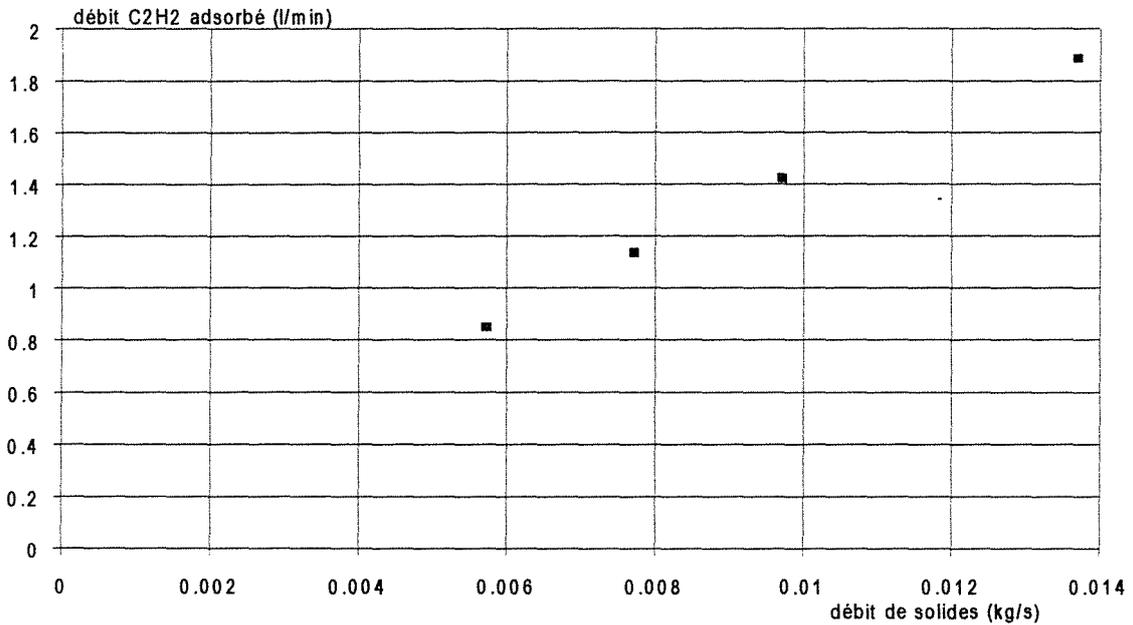


Figure A.III.22.1 Débit d'acétylène absorbé en fonction du débit de catalyseur

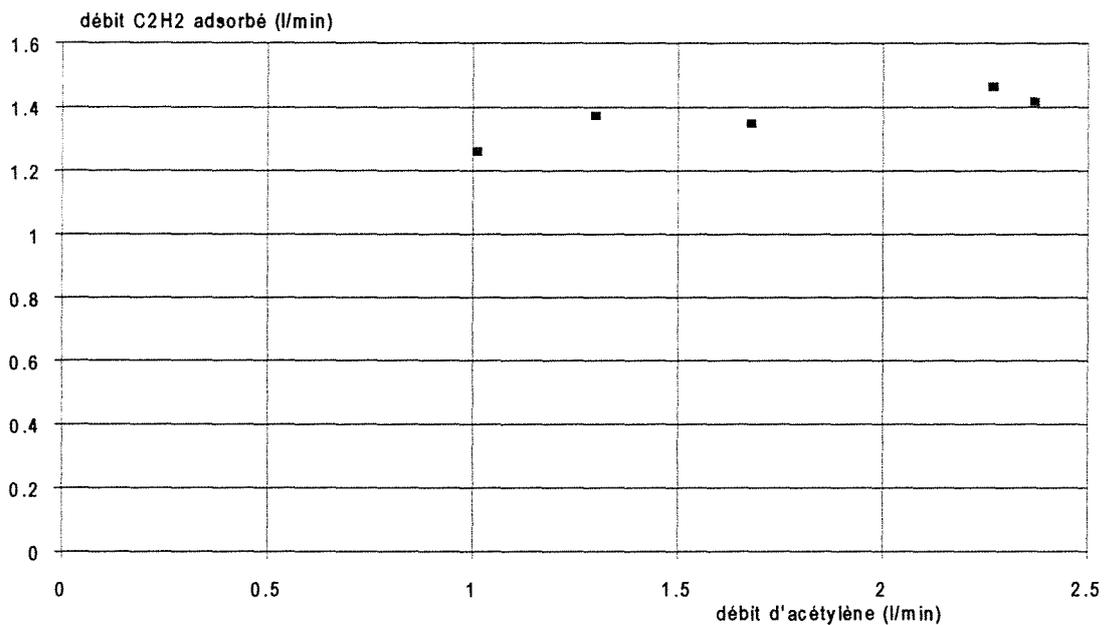


Figure A.III.22.2 Débit d'acétylène absorbé en fonction du débit d'acétylène

ANNEXE III.23**Adsorption de l'acétylène par le catalyseur**
mesures avec écoulement azote-acétylène

débit de solides (g/min)	débit azote avec catalyseur (l/min)	débit d'azote (Nl/min)	débit d'acétylène (l/min)	débit calculé pour les buses (l/min)	débit total calculé (l/min)	débit mesuré Aalborg (Nl/min)
632	0.90	3.11	1.52	5.83	6.73	6.06
478	0.68	3.11	1.25	5.39	6.06	5.82
744	1.06	3.14	1.52	5.86	6.92	5.7
700	0.99	3.03	1.52	5.74	6.74	6
776	1.10	2.2	1.3	4.49	5.59	4.5
679	0.96	4	1.29	6.41	7.37	6.3

Tableau A.III.23.1

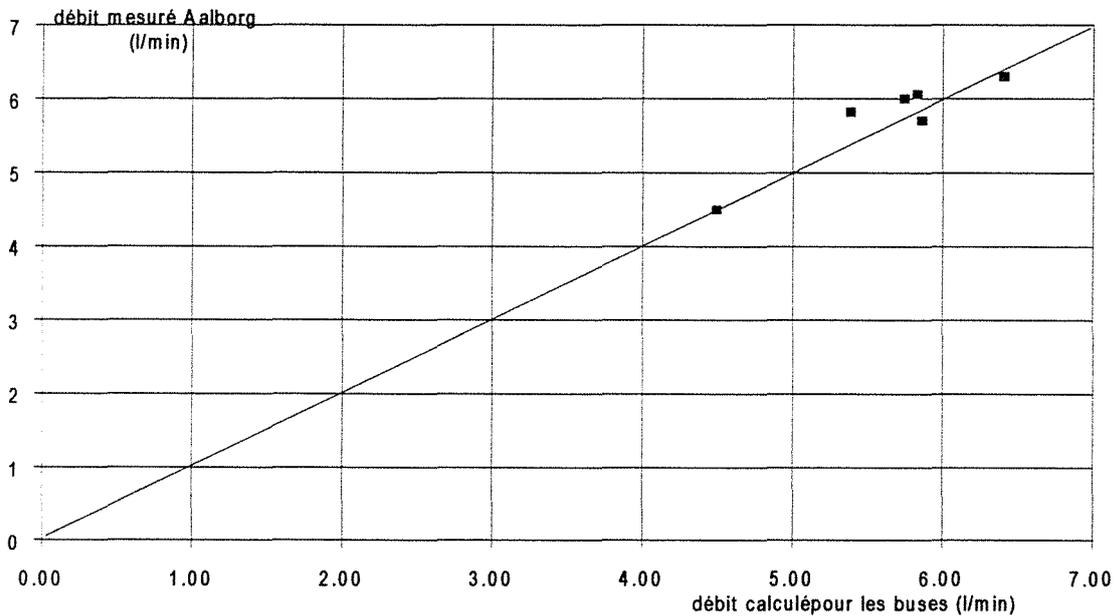


Figure A.III.23.1

Comparaison des débits de gaz mesurés en sortie et des débits de gaz (azote et acétylène) injecté par les buses, sans prise en compte du débit d'azote injecté avec le catalyseur.

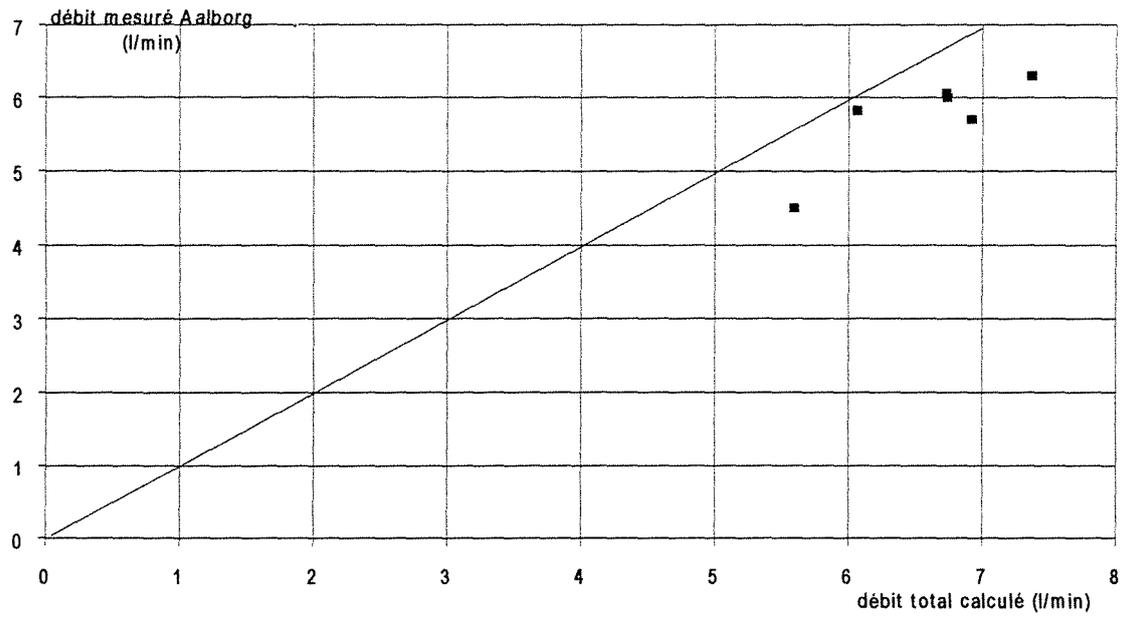


Figure A.III.23.2 Comparaison des débits de gaz mesurés en sortie et des débits de gaz (azote et acétylène) injecté par les buses, avec prise en compte du débit d'azote injecté avec le catalyseur.

ANNEXE III.24
Vaporisation de solvants

Nous avons constaté qu'une injection d'eau en l'absence de solides dans un flacon initialement sec conduisait à un déplacement de volume de gaz supérieur au volume d'eau injectée. Ce volume supplémentaire a pu être relié à la tension de vapeur saturante de l'eau. Pour vérifier cette hypothèse nous allons effectuer des mesures en utilisant des composés de tensions de vapeur très différentes.

En effet si y_i est la fraction molaire du composé i dans la phase gazeuse, P_i sa pression partielle, égale à la tension de vapeur saturante, et P la pression totale on a :

$$P_i = y_i P$$

Or en phase gazeuse la fraction molaire d'un composé est égale à sa fraction volumique, d'où

$$\frac{V_i}{V_T} = \frac{P_i}{P}, \text{ avec } V_T \text{ volume du flacon (soit ici 1 litre).}$$

L'expérience a été réalisée avec plusieurs liquides de tensions de vapeur saturante variables (tableau A.III.24.1) : acétone, éthanol, eau et glycérol.

La tension de vapeur saturante de l'acétone, de l'eau et de l'éthanol est donnée par l'équation d'Antoine (Hala et coll., 1968)

$$\log P^\circ = A - \frac{B}{T + C} \quad \text{avec } P^\circ \text{ en mmHg}$$

T en °C

	A	B	C
acétone	7,23967	1279,870	237,500
eau	7,96681	1668,210	228,000
éthanol	8,16290	1623,220	228,980

Tableau A.III.24.1 Coefficients de l'équation d'Antoine

Pour le glycérol nous n'avons pas obtenu les coefficients de l'équation d'Antoine mais nous savons que la tension de vapeur saturante de 1 mmHg est atteinte à 125,5°C, ce qui signifie qu'à température ambiante elle est quasiment nulle.

Les résultats de vaporisation dans le flacon obtenus sont présentés dans le tableau A.III.24.2.

nature du liquide	volume injecté (ml)	volume lu dans l'éprouvette (ml)	V_i/V_T	P_i/P (à 25°C)
acétone	5	305	0,3	0,304
éthanol	5	72	0,067	0,078
eau	5	34	0,029	0,031
glycérol	60	60	0	0

Tableau A.III.24.2 Vaporisation de solvants dans le flacon

Nous pouvons alors constater que la perturbation sur les volumes lus est bien due à la vaporisation du liquide.

ANNEXE III.25**Expériences utilisant la réaction test**

Dans les tableaux A.III.25.1 à A.III.25.4 nous avons regroupé les conditions de débits de solides et de liquides utilisées lors des expériences avec la réaction test entre le carbure de calcium. Pour chaque condition opératoire nous avons indiqué les rendements moyen, maximum et minimum obtenus par l'exploitation des régimes quasi-stationnaires.

date	débit total de		débit de solides		Solides/ Liquide (kg kg ⁻¹)	rendement acétylène	rendement maximum	rendement minimum
	liquide (l h ⁻¹)	(kg s ⁻¹)	(kg h ⁻¹)	(kg h ⁻¹)				
23/05/95	2,63	7,31 10 ⁻⁴	23,28	6,47 10 ⁻³	8,85	0,38	0,47	0,35
24/05/95-1	3,21	8,92 10 ⁻⁴	19,46	5,41 10 ⁻³	6,06	0,60	0,66	0,47
24/05/95-2	2,81	7,81 10 ⁻⁴	10,01	2,78 10 ⁻³	3,56	0,82	0,99	0,55
29/05/95	3,36	9,33 10 ⁻⁴	26,88	7,47 10 ⁻³	8	0,47	0,537	0,387
30/05/95-1	1,68	4,67 10 ⁻⁴	17,83	4,95 10 ⁻³	10,61	0,42	0,476	0,304
30/05/95-2	2,75	7,64 10 ⁻⁴	18,34	5,09 10 ⁻³	6,67	0,61	0,876	0,596
31/05/95-1	2,75	7,64 10 ⁻⁴	14,57	4,05 10 ⁻³	5,3	0,48	0,598	0,394
31/05/95-2	3,31	9,19 10 ⁻⁴	32,37	8,99 10 ⁻³	9,78	0,37	0,44	0,28
01/06/95-1	3,06	8,5 10 ⁻⁴	23,57	6,55 10 ⁻³	7,70	0,65	0,77	0,59
01/06/95-2	3,21	8,92 10 ⁻⁴	32,71	9,09 10 ⁻³	10,19	0,39	0,61	0,34
01/06/95-3	2,29	6,36 10 ⁻⁴	28,51	7,92 10 ⁻³	12,45	0,42	0,65	0,29
02/06/95-1	3,51	9,75 10 ⁻⁴	30,9	8,58 10 ⁻³	8,80	0,39	0,46	0,33

Tableau A.III.25.1 rendements en acétylène pour des jets de liquide horizontaux et un rideau de catalyseur perpendiculaire à l'axe des buses

date	débit total de		débit de solides		Solides/ Liquide (kg kg ⁻¹)	rendement acétylène	rendement maximum	rendement minimum
	liquide (l h ⁻¹)	(kg s ⁻¹)	(kg h ⁻¹)	(kg h ⁻¹)				
08/06/95-1	1,83	5,08 10 ⁻⁴	18,95	5,26 10 ⁻³	10,36	0,52	0,79	0,35
08/06/95-2	2,78	7,72 10 ⁻⁴	11,22	3,12 10 ⁻³	4,04	0,68	0,77	0,64
09/06/95-1	2,11	5,86 10 ⁻⁴	23,33	6,48 10 ⁻³	11,06	0,56	0,71	0,47
09/06/95-2	2,29	6,36 10 ⁻⁴	24,96	6,93 10 ⁻³	10,90	0,57	0,76	0,5
09/06/95-3	2,2	6,11 10 ⁻⁴	7,8	2,17 10 ⁻³	3,55	0,81	0,9	0,74
12/06/95-1	1,98	5,5 10 ⁻⁴	28,09	7,8 10 ⁻³	14,19	0,39	0,67	0,33
12/06/95-2	2,44	6,78 10 ⁻⁴	21,49	5,97 10 ⁻³	8,81	0,52	0,83	0,4
12/06/95-3	2,29	6,36 10 ⁻⁴	30,4	8,44 10 ⁻³	13,28	0,35	0,45	0,31
13/06/95-1	2,75	7,64 10 ⁻⁴	22,22	6,17 10 ⁻³	8,08	0,59	0,84	0,48
13/06/95-2	2,81	7,81 10 ⁻⁴	19,15	5,32 10 ⁻³	6,81	0,57	0,68	0,52
13/06/95-3	2,47	6,86 10 ⁻⁴	15,46	4,29 10 ⁻³	6,26	0,84	1	0,71
13/06/95-4	2,08	5,78 10 ⁻⁴	12,05	3,35 10 ⁻³	5,79	0,69	0,82	0,63
15/06/95-2	1,68	4,67 10 ⁻⁴	50,51	1,4 10 ⁻²	30,07	0,41	0,53	0,27
15/06/95-3	2,14	5,94 10 ⁻⁴	21,38	5,94 10 ⁻³	9,99	0,55	0,67	0,47
15/06/95-4	2,29	6,36 10 ⁻⁴	13,5	3,75 10 ⁻³	5,90	0,61	0,67	0,56
20/06/95	2,14	5,94 10 ⁻⁴	26,84	7,46 10 ⁻³	12,54	0,33	0,42	0,27
21/06/95-1	1,98	5,5 10 ⁻⁴	26,72	7,42 10 ⁻³	13,49	0,30	0,32	0,27
21/06/95-2	2,75	7,64 10 ⁻⁴	38,3	1,06 10 ⁻²	13,93	0,47	0,5	0,44
07/07/95-1	2,9	8,06 10 ⁻⁴	22,4	6,22 10 ⁻³	7,72	0,42	0,53	0,34
25/07/92-1	2,6	7,22 10 ⁻⁴	19,89	5,53 10 ⁻³	7,65	0,55	0,61	0,5
25/07/95-2	2,05	5,69 10 ⁻⁴	27,44	7,62 10 ⁻³	13,39	0,84	0,91	0,72
26/07/95-1	1,83	5,08 10 ⁻⁴	27,55	7,65 10 ⁻³	15,05	0,75	0,8	0,67

Tableau A.III.25.2 rendement en acétylène pour des jets de liquide vers le bas et un rideau de catalyseur perpendiculaire à l'axe des buses

date	débit total de		débit de solides		Solides/ Liquide (kg kg ⁻¹)	rendement acétylène	rendement maximum	rendement minimum
	liquide (l h ⁻¹)	(kg s ⁻¹)	(kg h ⁻¹)	(kg h ⁻¹)				
26/07/95-2	2,2	6,11 10 ⁻⁴	23,63	6,56 10 ⁻³	10,74	0,55	0,75	0,5
07/08/95-1	3,21	8,92 10 ⁻⁴	29,46	8,18 10 ⁻³	9,18	0,44	0,56	0,36
08/08/95-1	1,98	5,5 10 ⁻⁴	26,66	7,41 10 ⁻³	13,46	0,50	0,64	0,37
08/08/95-2	2,75	7,64 10 ⁻⁴	31,4	8,72 10 ⁻³	11,42	0,70	0,75	0,65
09/08/91-1	3,33	9,25 10 ⁻⁴	28,19	7,83 10 ⁻³	8,47	0,55	0,58	0,54
09/08/95-2	3,06	8,5 10 ⁻⁴	33,91	9,42 10 ⁻³	11,08	0,51	0,58	0,44

Tableau A.III.25.3 rendement en acétylène pour des jets de liquide vers le bas et un rideau de catalyseur parallèle à l'axe des buses

date	débit total de		débit de solides		Solides/ Liquide (kg kg ⁻¹)	rendement acétylène	rendement maximum	rendement minimum
	liquide (l h ⁻¹)	(kg s ⁻¹)	(kg h ⁻¹)	(kg h ⁻¹)				
17/08/95-1	2,44	6,78 10 ⁻⁴	43,2	1,2 10 ⁻²	17,70	0,39	0,43	0,37
17/08/95-2	1,98	5,5 10 ⁻⁴	34,66	9,63 10 ⁻³	17,51	0,33	0,4	0,29
21/08/95-1	2,14	5,94 10 ⁻⁴	27,59	7,66 10 ⁻³	12,89	0,48	0,52	0,43
21/08/95-2	2,44	6,78 10 ⁻⁴	28,56	7,93 10 ⁻³	11,70	0,48	0,51	0,41
22/08/95-1	2,11	5,86 10 ⁻⁴	23,35	6,49 10 ⁻³	11,07	0,53	0,6	0,47
22/08/95-2	2,14	5,94 10 ⁻⁴	32,96	9,16 10 ⁻³	15,40	0,44	0,48	0,37

Tableau A.III.25.4 rendement en acétylène pour des jets de liquide vers le bas et un rideau de catalyseur cylindrique

ANNEXE III.26

Courbes expérimentales et modélisée pour les expériences de contact

date : 08-06-95 (2)

fente perpendiculaire à l'axe des buses
buses orientées vers le bas

débit d'eau : $7,72 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,78 \text{ kg h}^{-1} = 4,29 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $3,12 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($11,22 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($8,715 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$)

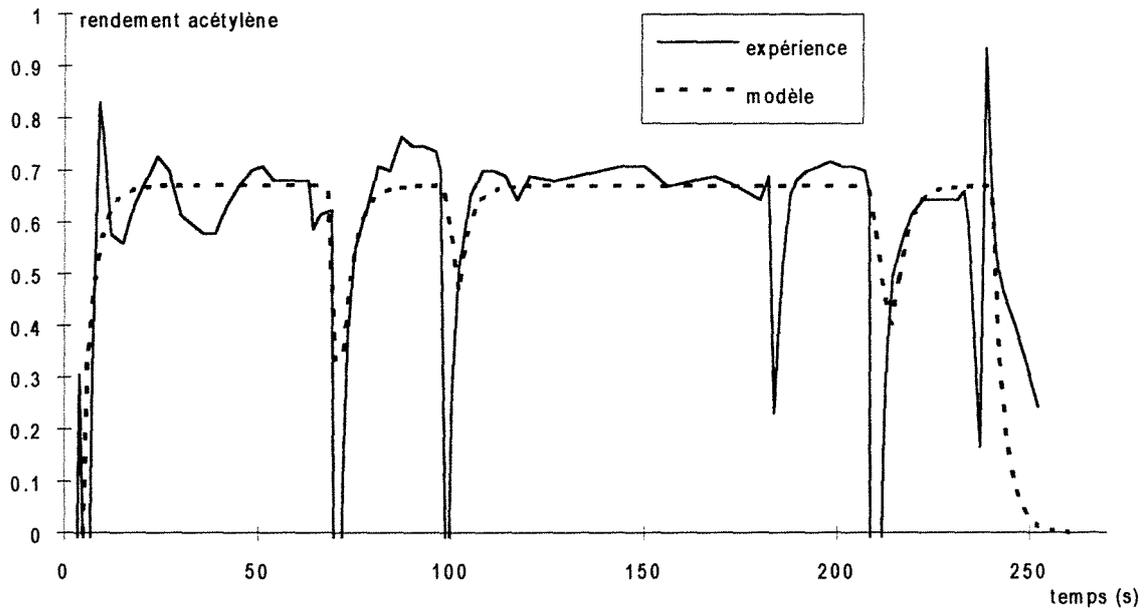
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,67$

$\eta = 0,5$

comparaison modèle-expérience :



date : 09-06-95 (1)

débit d'eau : $5,86 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,11 \text{ kg h}^{-1} = 3,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $6,48 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($23,33 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $1,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($1,27 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

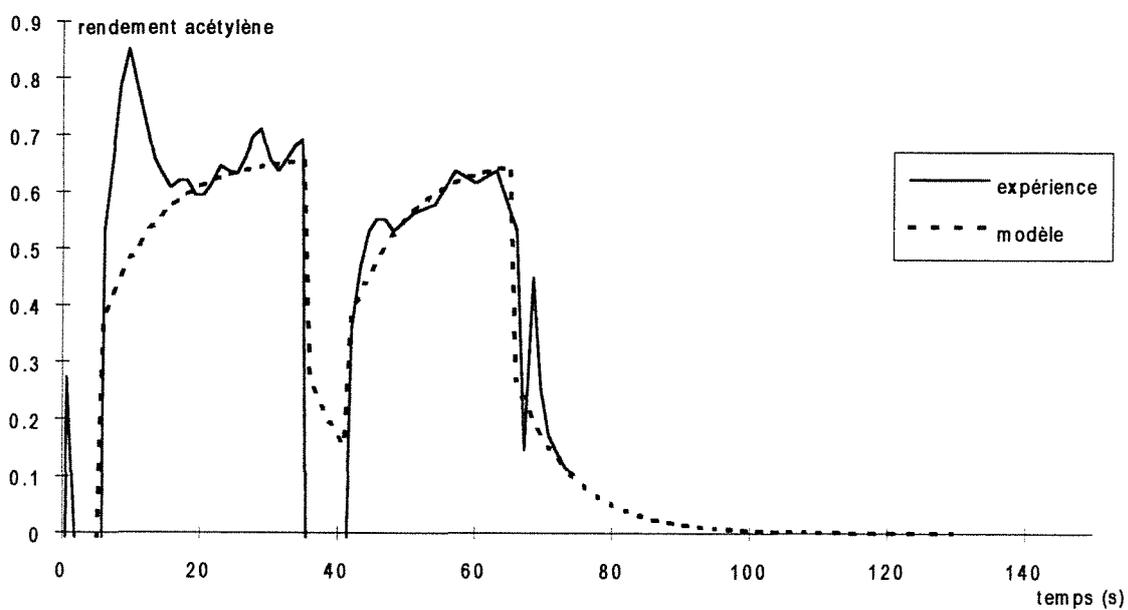
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,63$

$\eta = 0,6$

comparaison modèle-expérience :



date : 09-06-95 (2)

débit d'eau : $6,36 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,29 \text{ kg h}^{-1} = 3,53 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $6,93 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($24,96 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $2,49 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($1,6 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

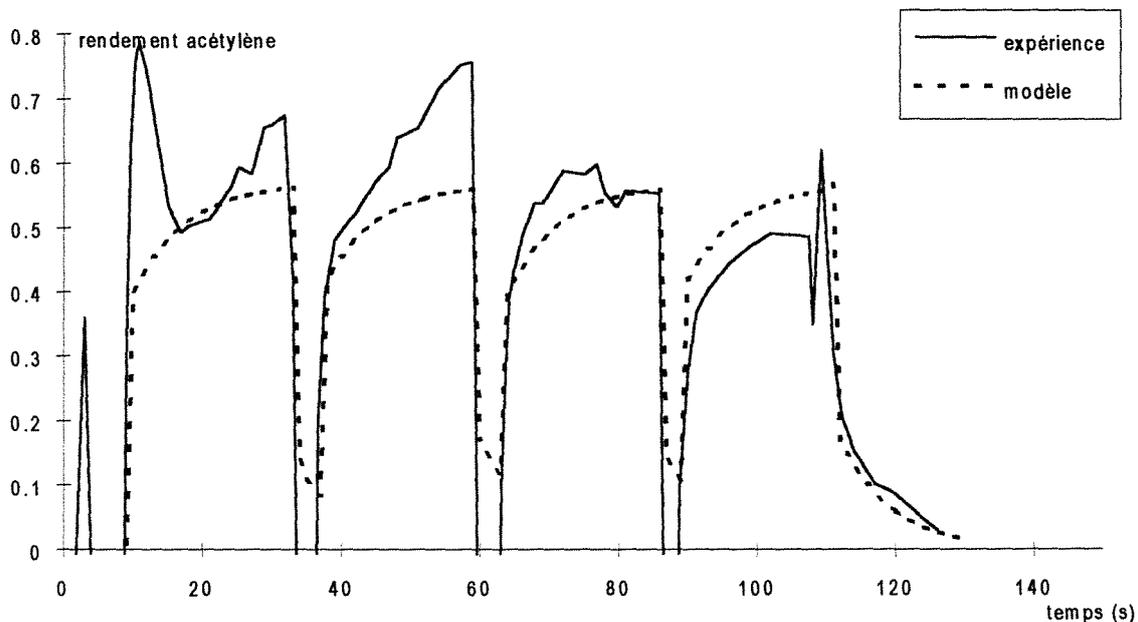
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,57$

$\eta = 0,7$

comparaison modèle-expérience :



date : 12-06-95 (1)

fente perpendiculaire à l'axe des buses

buses orientées vers le bas

débit d'eau : $2,72 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($0,98 \text{ kg h}^{-1} = 1,51 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $7,80 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($28,09 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $3,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($2,16 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

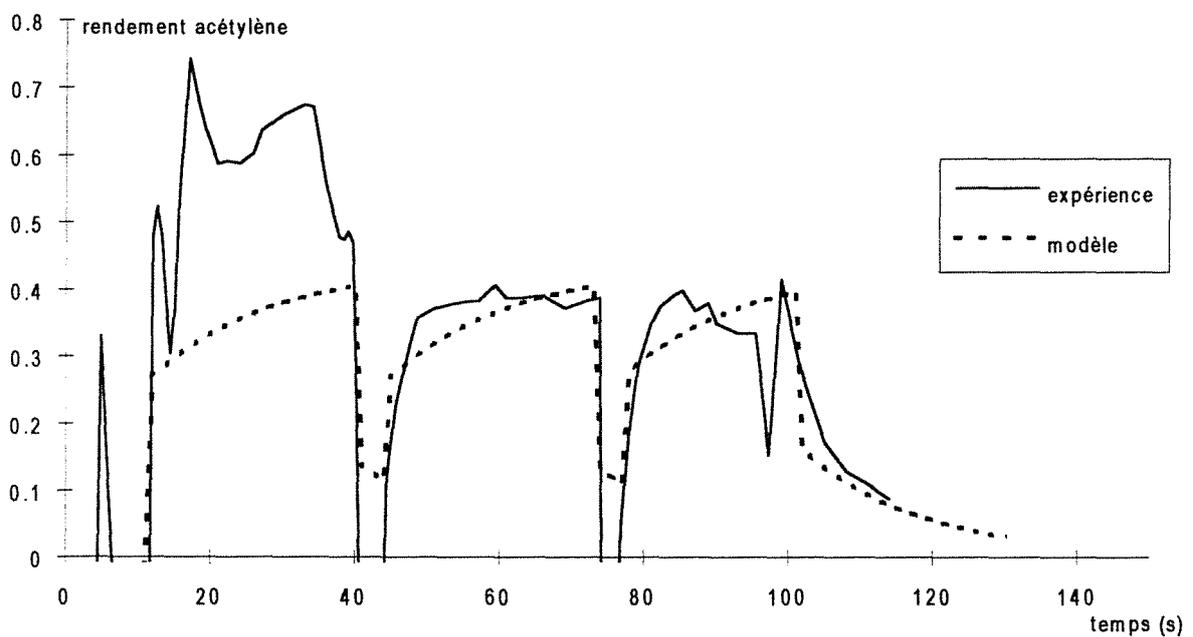
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,45$

$\eta = 0,6$

comparaison modèle-expérience :



date : 12-06-95 (2)

fente perpendiculaire à l'axe des buses

buses orientées vers le bas

débit d'eau : $6,78 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,44 \text{ kg h}^{-1} = 3,761 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $5,97 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($21,49 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $2,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($1,69 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

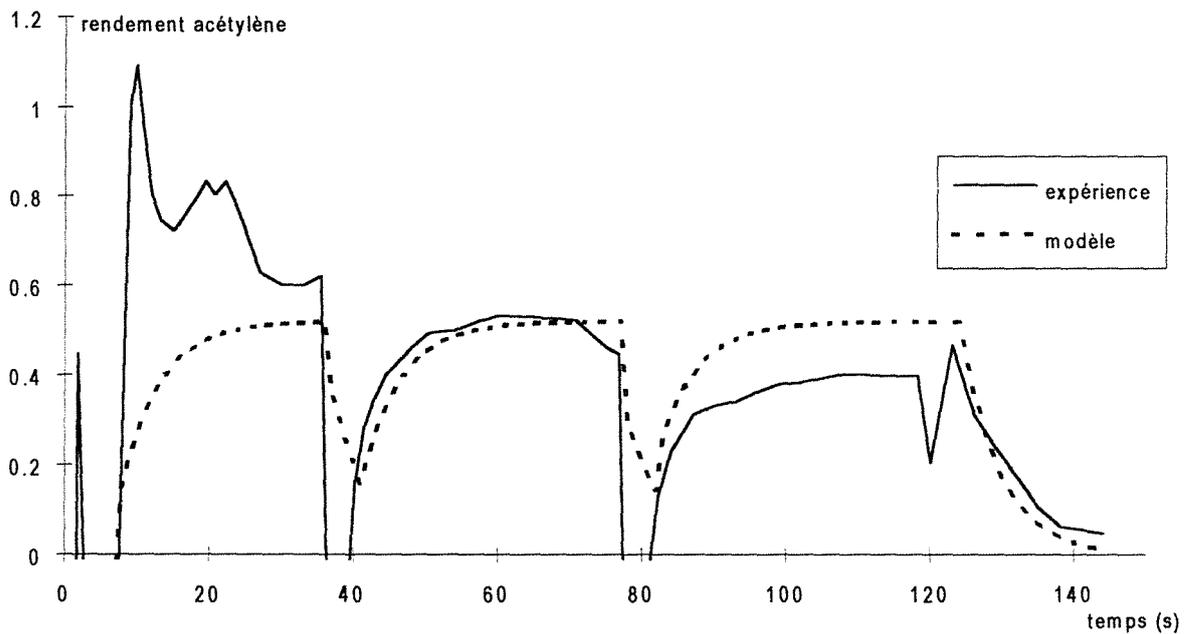
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,52$

$\eta = 0,3$

comparaison modèle-expérience :



date : 12-06-95 (3)

fente perpendiculaire à l'axe des buses

buses orientées vers le bas

débit d'eau : $6,36 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,29 \text{ kg h}^{-1} = 3,53 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $8,44 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($30,4 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $3,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($2,14 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

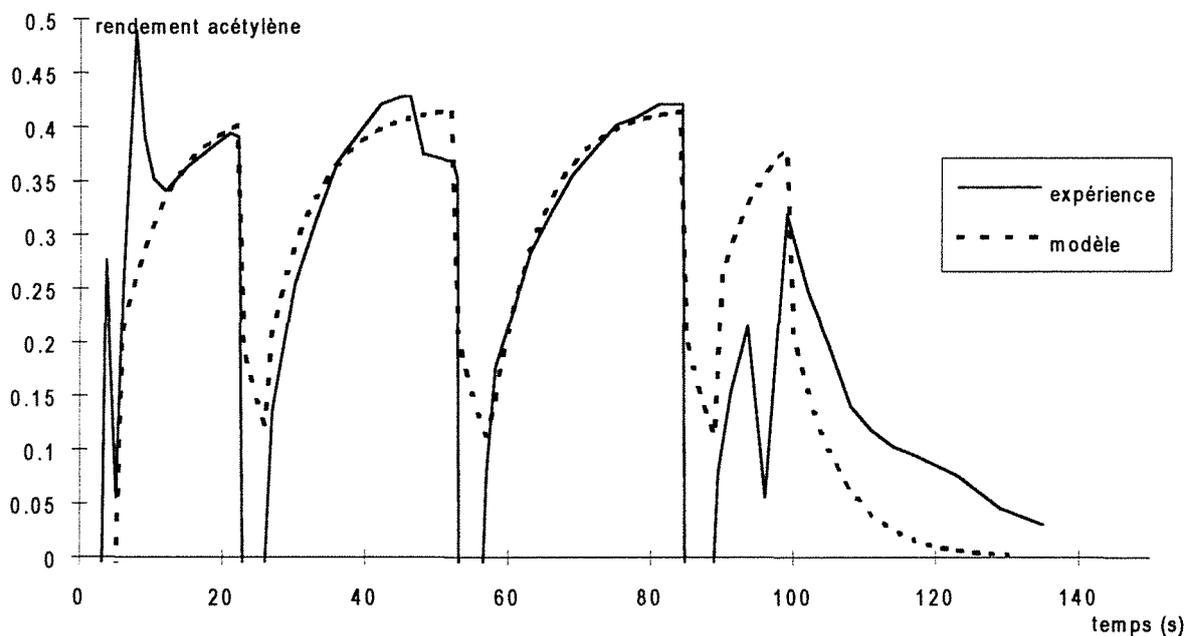
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,42$

$\eta = 0,5$

comparaison modèle-expérience :



date : 13-06-95 (1)

fente perpendiculaire à l'axe des buses
buses orientées vers le bas

débit d'eau : $7,64 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,75 \text{ kg h}^{-1} = 4,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $6,17 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($22,22 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $2,47 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($1,58 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

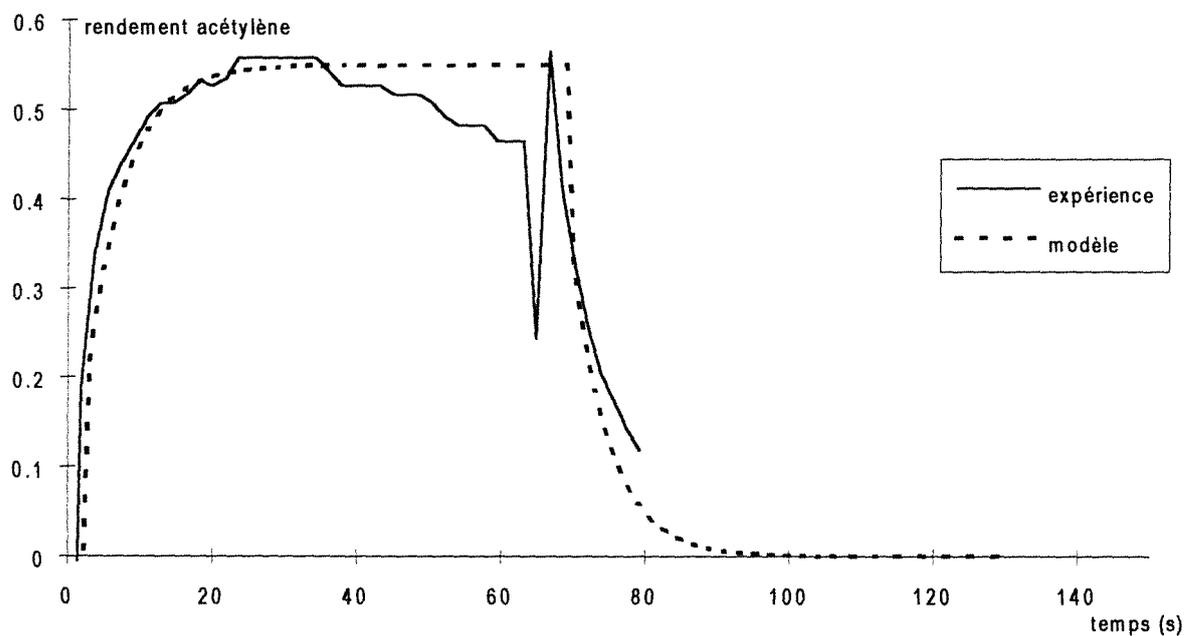
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,55$

$\eta = 0,4$

comparaison modèle-expérience :



date : 13-06-95 (2)

fente perpendiculaire à l'axe des buses

buses orientées vers le bas

débit d'eau : $7,8 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,81 \text{ kg h}^{-1} = 4,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $5,32 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($19,15 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $1,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($1,07 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

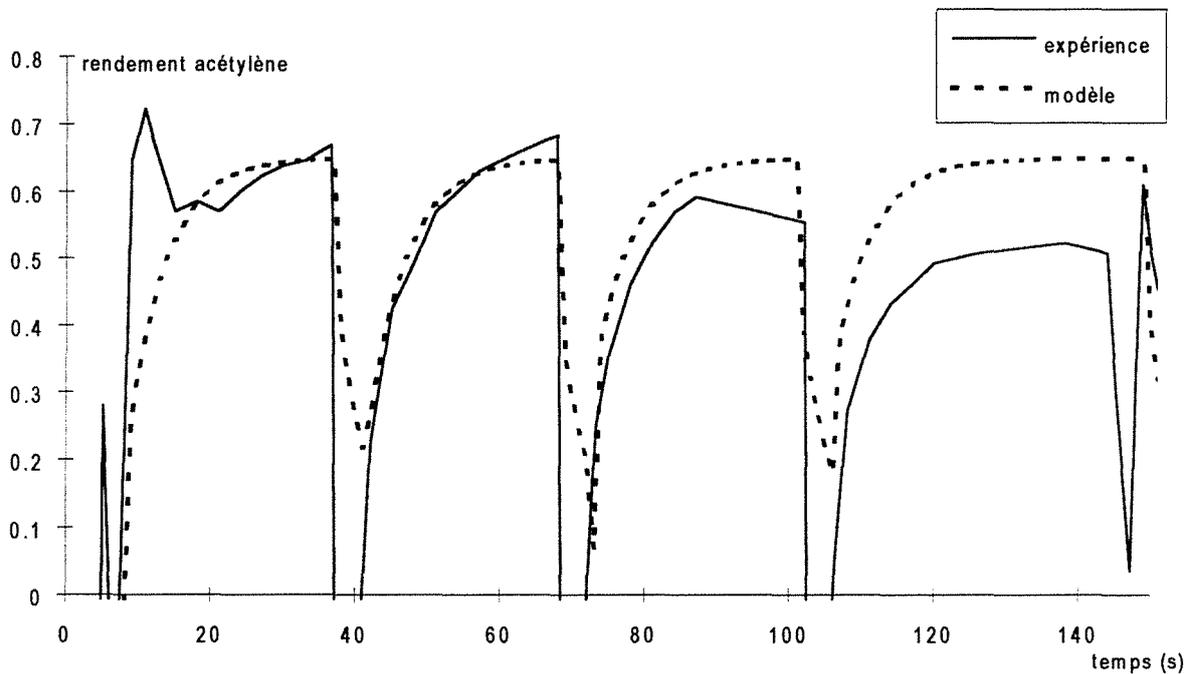
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,65$

$\eta = 0,4$

comparaison modèle-expérience :



date : 13-06-95 (3)

fente perpendiculaire à l'axe des buses

buses orientées vers le bas

débit d'eau : $6,86 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,47 \text{ kg h}^{-1} = 3,81 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $4,29 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($15,46 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($9,61 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$)

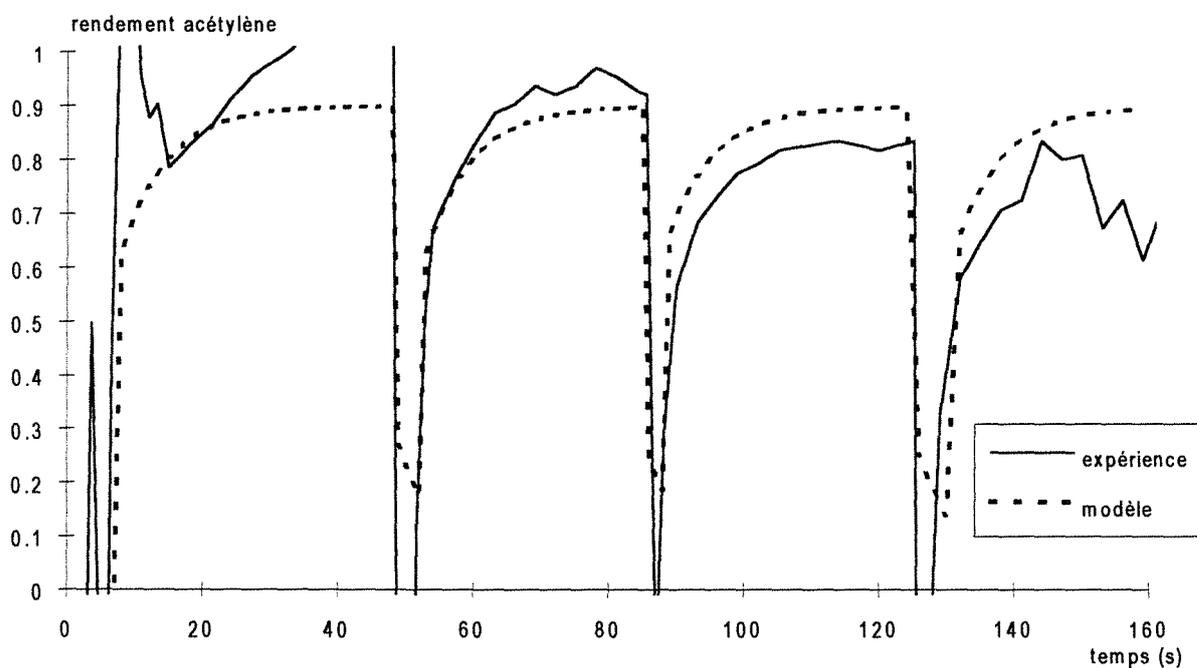
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,9$

$\eta = 0,7$

comparaison modèle-expérience :



date : 13-06-95 (4)

fente perpendiculaire à l'axe des buses

buses orientées vers le bas

débit d'eau : $5,78 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,08 \text{ kg h}^{-1} = 3,21 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $3,35 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($12,05 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $9,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol s}^{-1}$ ($6,27 \cdot 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$)

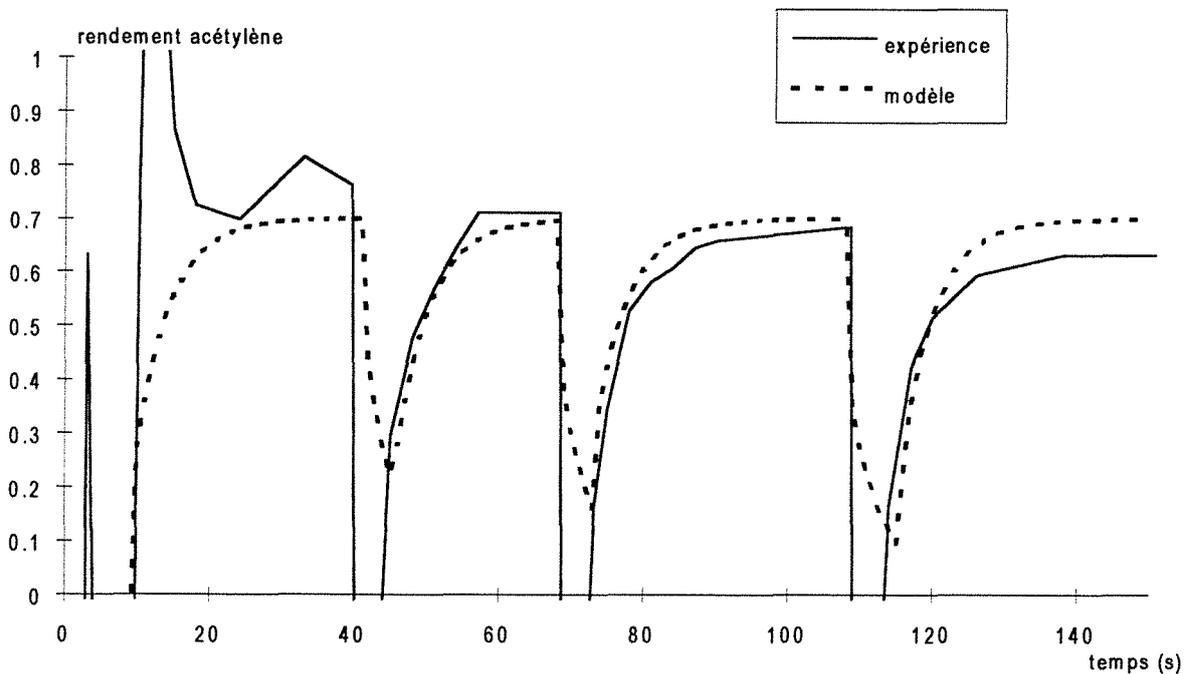
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,7$

$\eta = 0,4$

comparaison modèle-expérience :



date : 15-06-95 (2)

fente perpendiculaire à l'axe des buses
buses orientées vers le bas

débit d'eau : $4,67 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($1,68 \text{ kg h}^{-1} = 2,59 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ kg s}^{-1}$ ($50,51 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $5,93 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($3,8 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

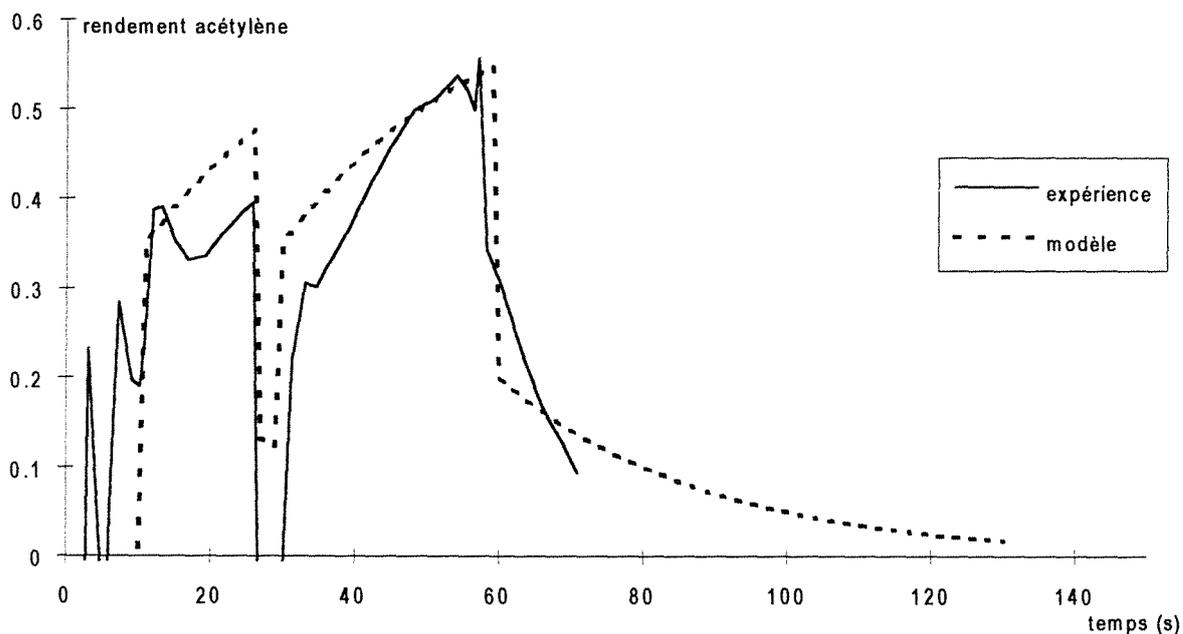
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,7$

$\eta = 0,5$

comparaison modèle-expérience :



date : 15-06-95 (3)

fente perpendiculaire à l'axe des buses
buses orientées vers le bas

débit d'eau : $5,94 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,14 \text{ kg h}^{-1} = 3,30 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $5,84 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($21,38 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $2,51 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($1,61 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

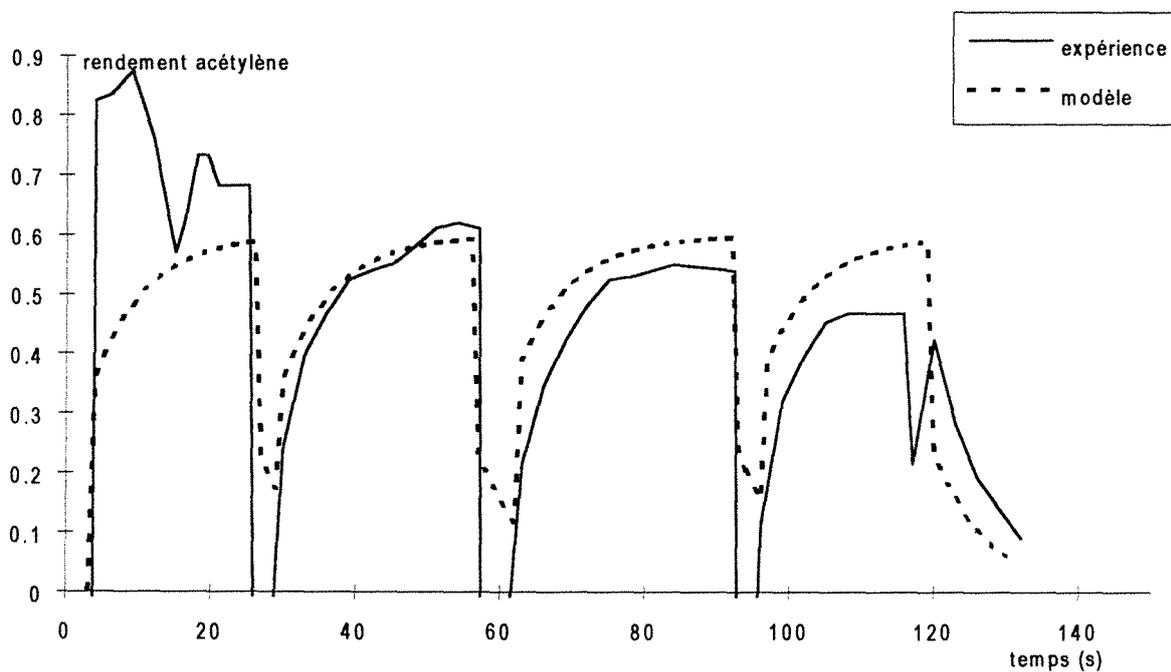
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,6$

$\eta = 0,6$

comparaison modèle-expérience :



date : 15-06-95 (4)

fente perpendiculaire à l'axe des buses

buses orientées vers le bas

débit d'eau : $6,36 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,29 \text{ kg h}^{-1} = 3,53 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $3,75 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($13,5 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $2,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($1,57 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

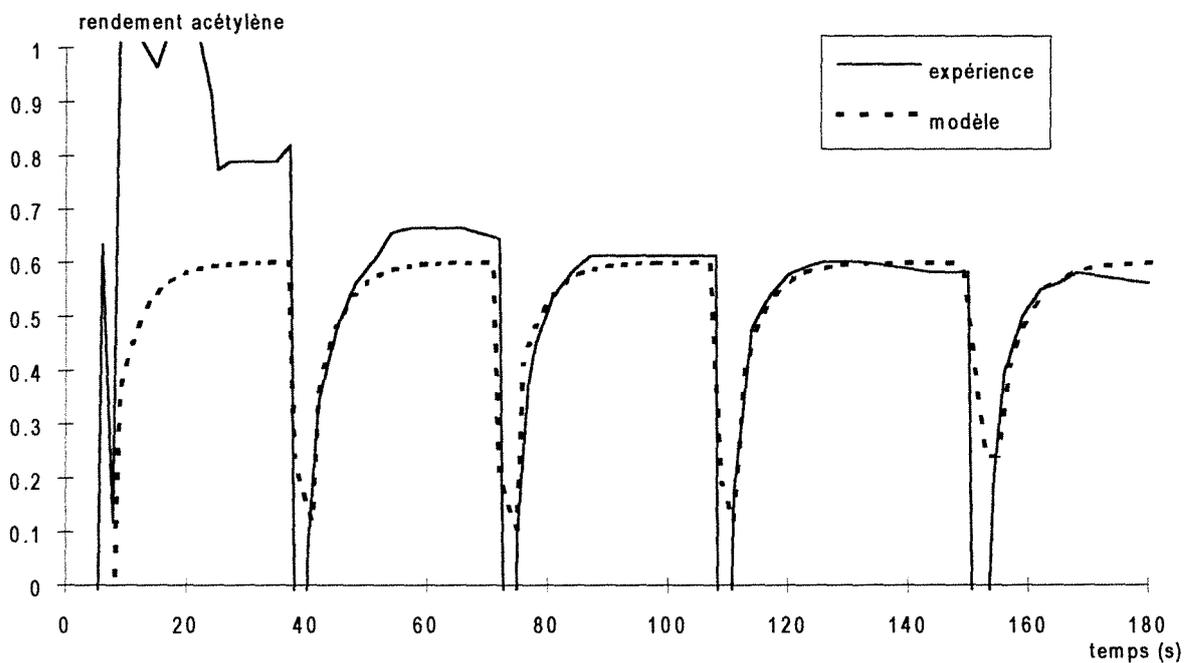
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,6$

$\eta = 0,6$

comparaison modèle-expérience :



date : 20-06-95 (1)

fente perpendiculaire à l'axe des buses

buses orientées vers le bas

débit d'eau : $5,94 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,14 \text{ kg h}^{-1} = 3,30 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $7,45 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($26,84 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $2,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($1,82 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

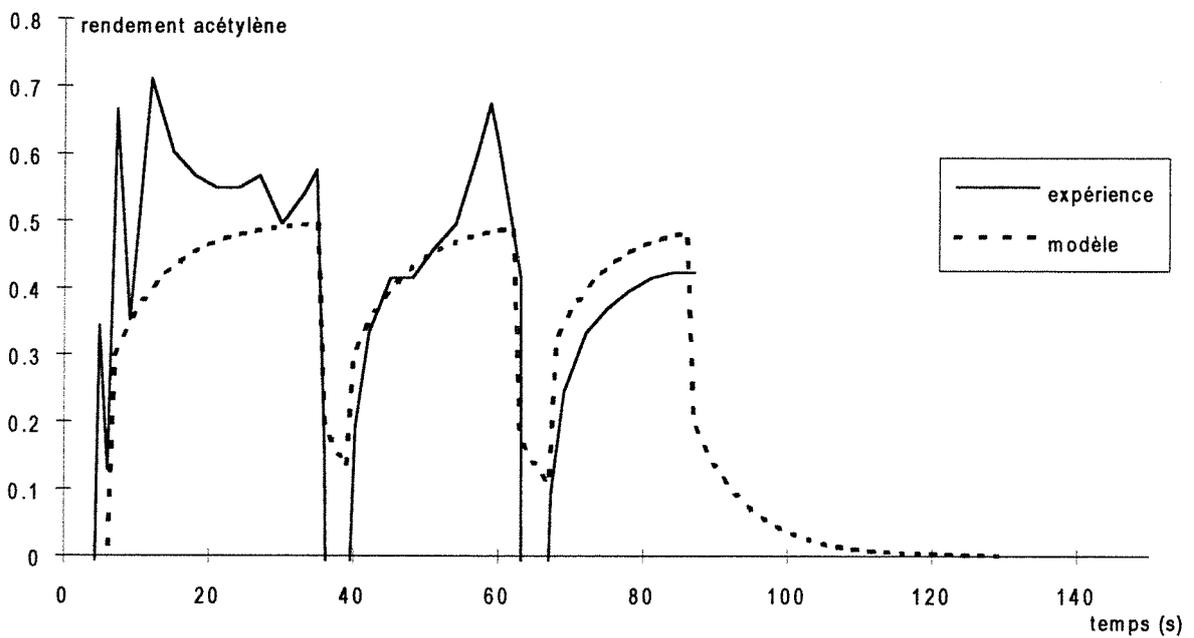
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,5$

$\eta = 0,6$

comparaison modèle-expérience :



date : 25-07-95 (1)

fente perpendiculaire à l'axe des buses
buses orientées vers le bas

débit d'eau : $7,22 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,6 \text{ kg h}^{-1} = 4,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $5,52 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($19,89 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $2,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($1,51 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

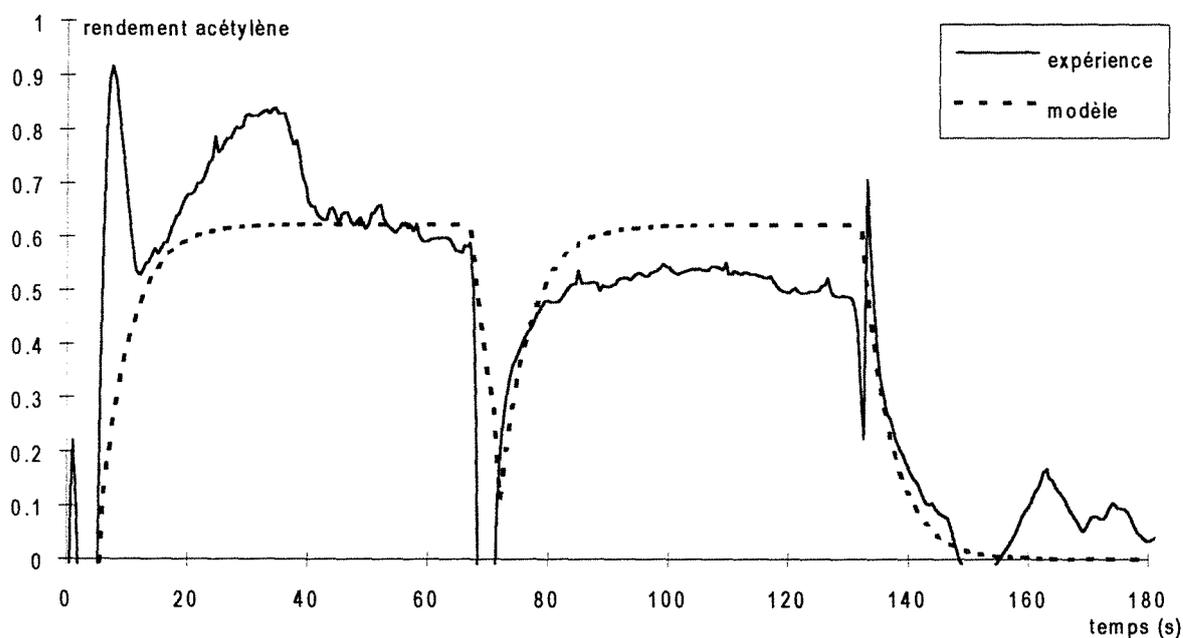
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,55$

$\eta = 0,2$

comparaison modèle-expérience :



date : 25-07-95 (2)

fente perpendiculaire à l'axe des buses
buses orientées vers le bas

débit d'eau : $5,69 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,05 \text{ kg h}^{-1} = 3,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $7,62 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($27,44 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($1,28 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

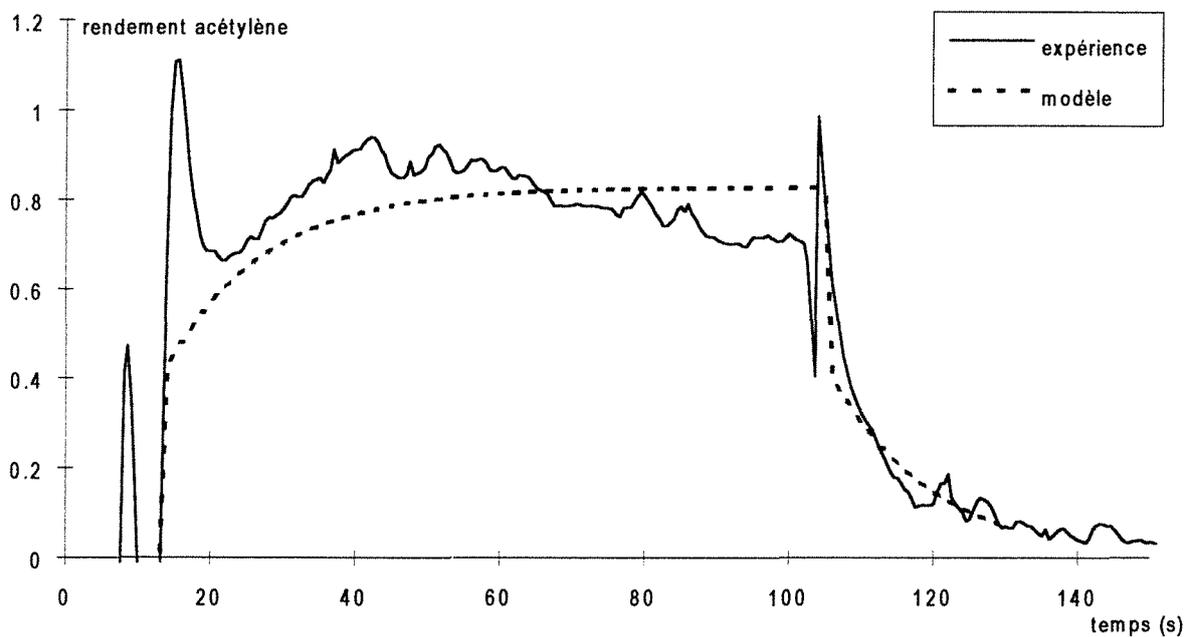
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,85$

$\eta = 0,5$

comparaison modèle-expérience :



date : 26-07-95 (1)

fente perpendiculaire à l'axe des buses
buses orientées vers le bas

débit d'eau : $5,08 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($1,83 \text{ kg h}^{-1} = 2,82 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $7,65 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($27,55 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($2,08 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

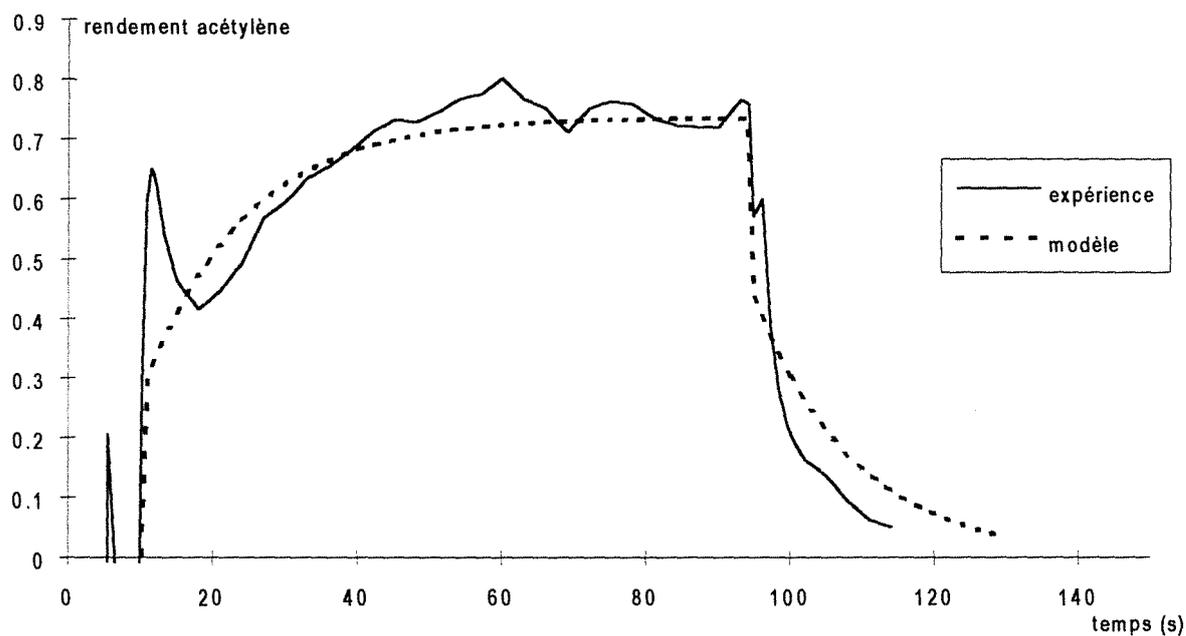
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,75$

$\eta = 0,4$

comparaison modèle-expérience :



date : 26-07-95 (2)

fente parallèle à l'axe des buses

buses orientées vers le bas

débit d'eau : $6,11 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,2 \text{ kg h}^{-1} = 3,39 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $6,56 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($23,63 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $2,59 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($1,66 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

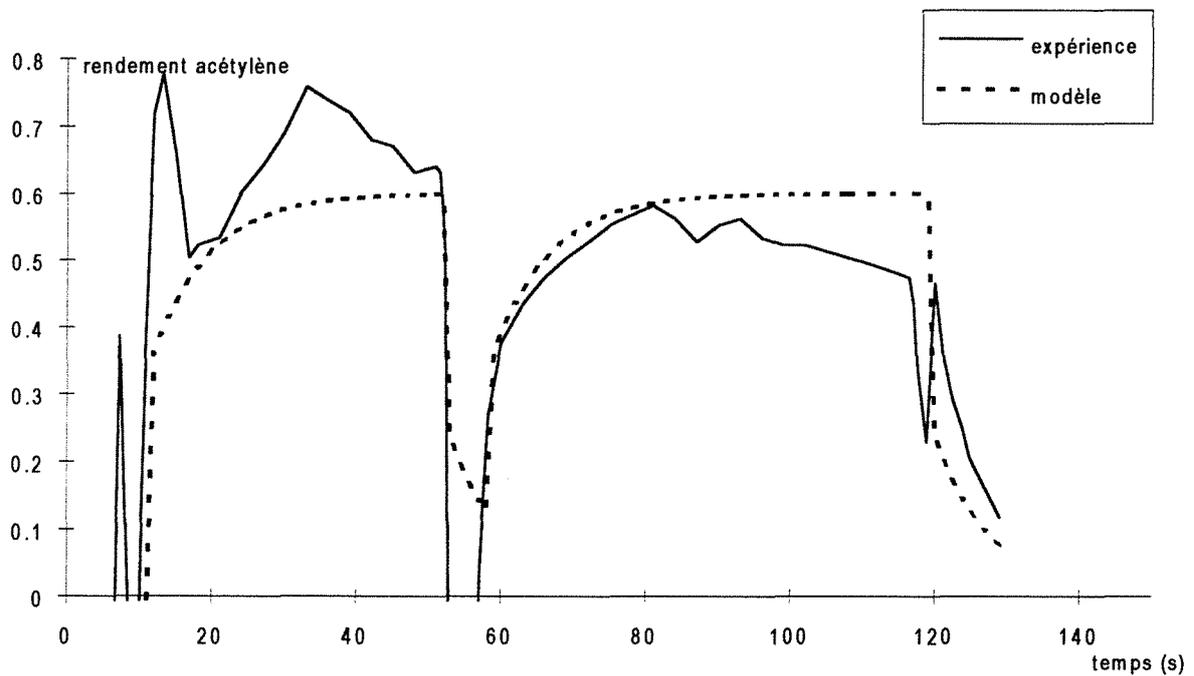
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,6$

$\eta = 0,6$

comparaison modèle-expérience :



date : 07-08-95 (1)

fente parallèle à l'axe des buses

buses orientées vers le bas

débit d'eau : $8,92 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($3,21 \text{ kg h}^{-1} = 4,95 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $8,18 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($29,46 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $3,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($2,07 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

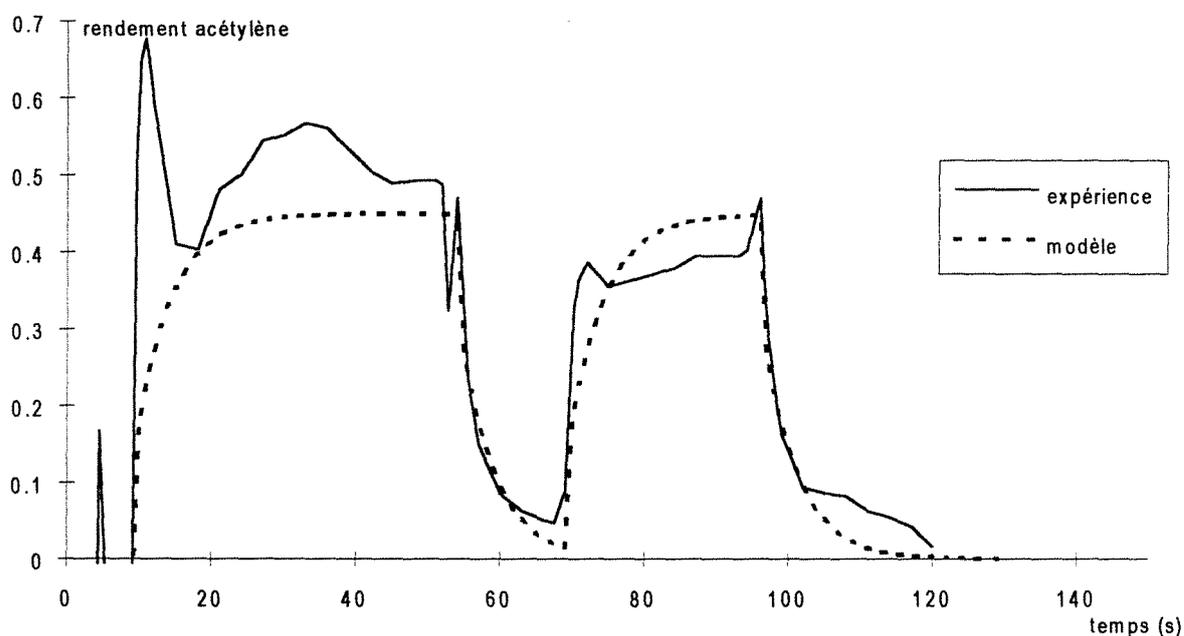
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,45$

$\eta = 0,4$

comparaison modèle-expérience :



date : 08-08-95 (1)

fente parallèle à l'axe des buses
buses orientées vers le bas

débit d'eau : $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($1,98 \text{ kg h}^{-1} = 3,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $7,40 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($26,66 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $2,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($1,83 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

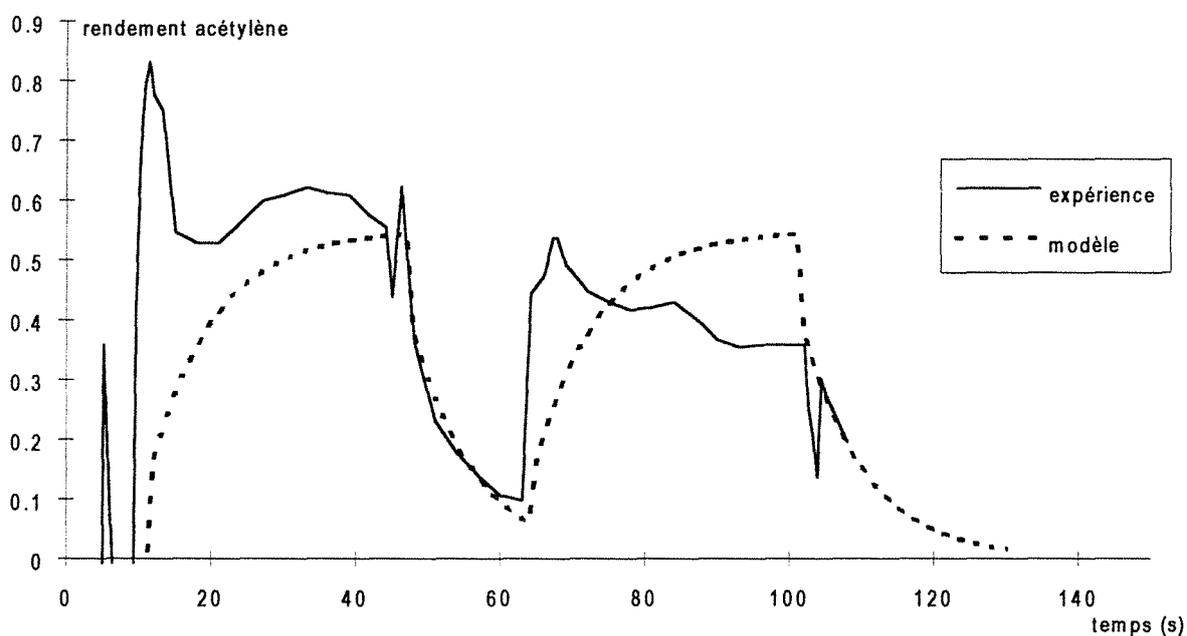
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,55$

$\eta = 0,3$

comparaison modèle-expérience :



date : 08-08-95 (2)

fente parallèle à l'axe des buses
buses orientées vers le bas

débit d'eau : $7,64 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,75 \text{ kg h}^{-1} = 4,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $8,72 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($31,4 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $3,48 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($2,23 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

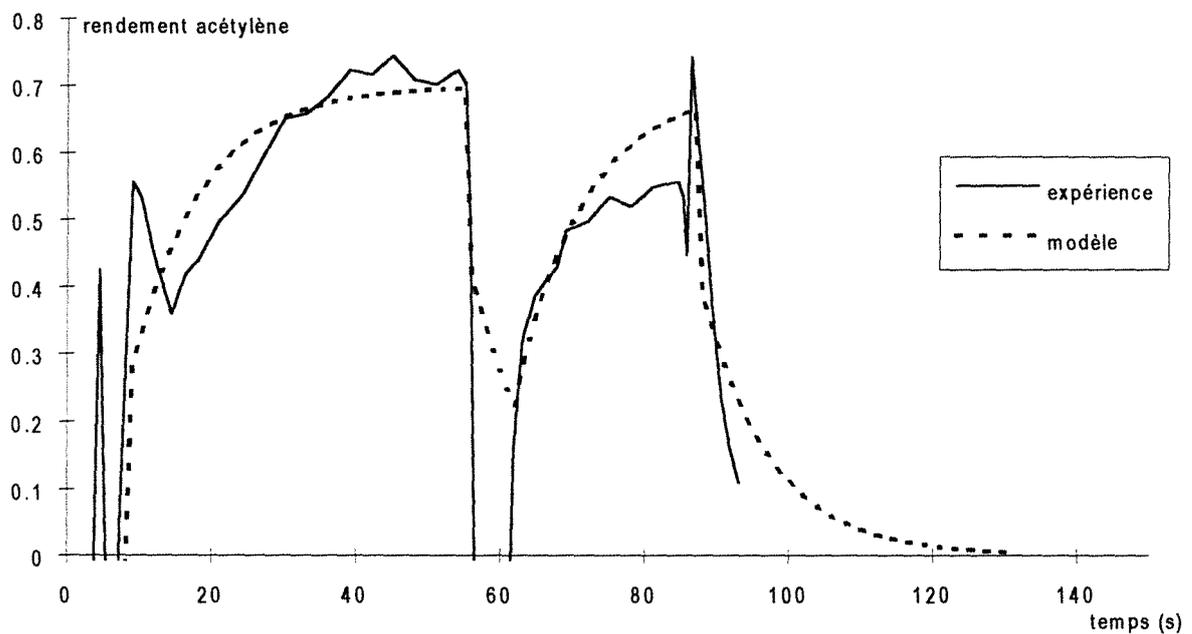
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,7$

$\eta = 0,4$

comparaison modèle-expérience :



date : 09-08-95 (1)

fente parallèle à l'axe des buses

buses orientées vers le bas

débit d'eau : $9,25 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($3,33 \text{ kg h}^{-1} = 5,14 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $7,83 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($28,19 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $3,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($2,02 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

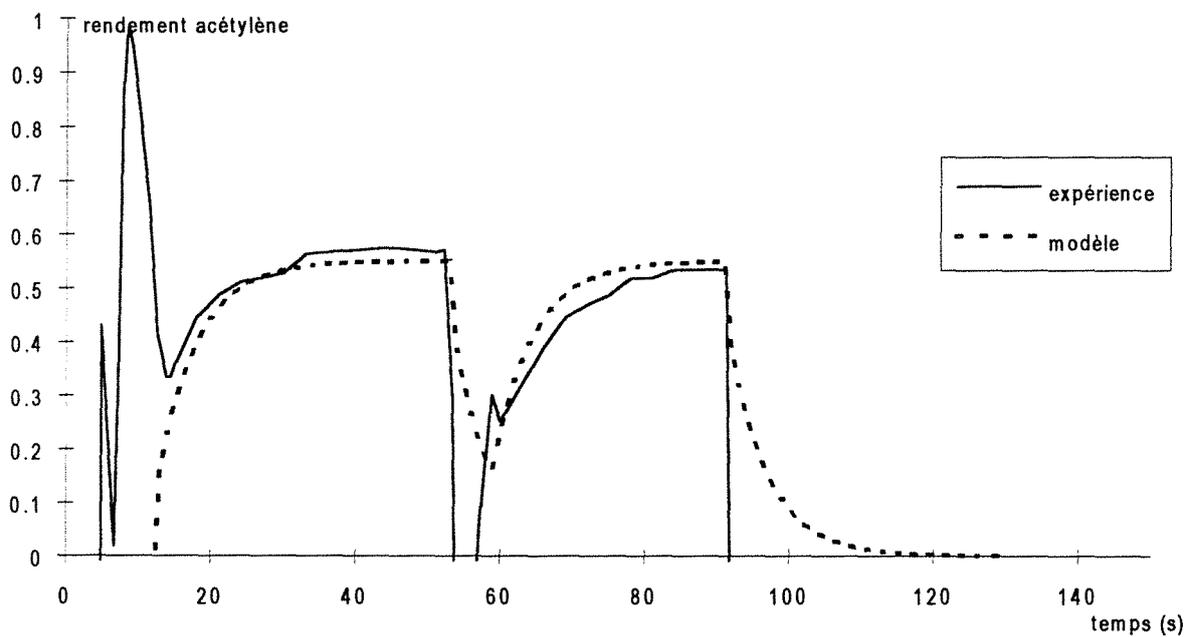
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,55$

$\eta = 0,3$

comparaison modèle-expérience :



date : 09-08-95 (2)

fente parallèle à l'axe des buses

buses orientées vers le bas

débit d'eau : $8,5 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($3,06 \text{ kg h}^{-1} = 4,72 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $9,42 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($33,91 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $3,79 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($2,43 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

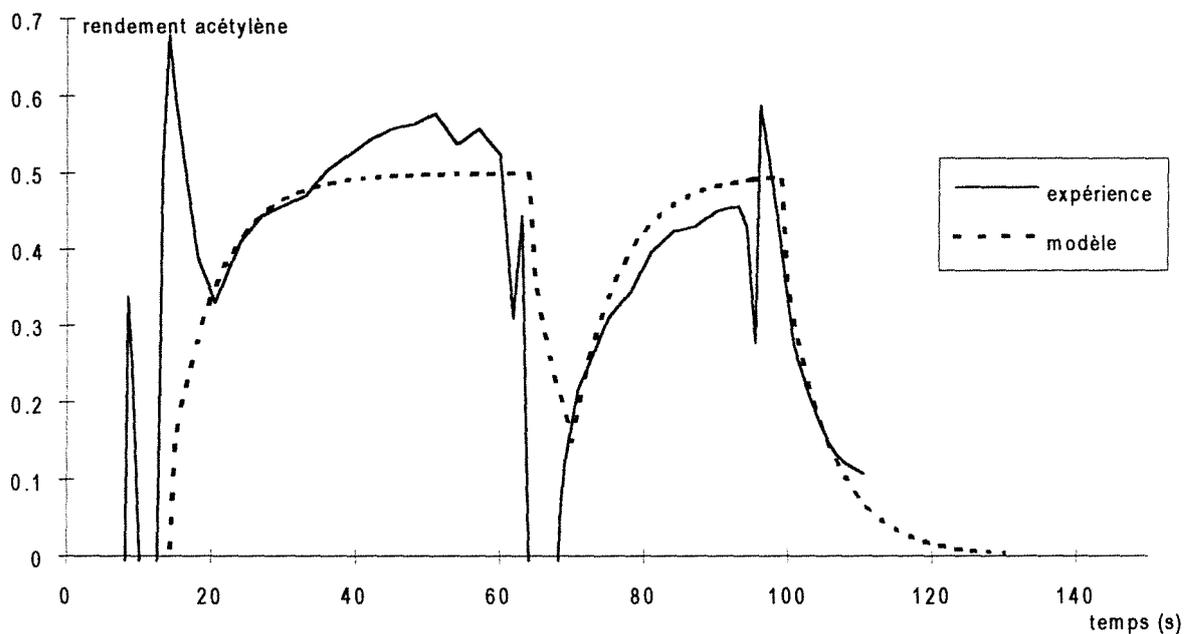
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,5$

$\eta = 0,3$

comparaison modèle-expérience :



date : 17-08-95 (1)

alimentation cylindrique de solides
buses orientées vers le bas

débit d'eau : $6,78 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,44 \text{ kg h}^{-1} = 3,76 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $12 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($43,2 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $4,92 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($3,15 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

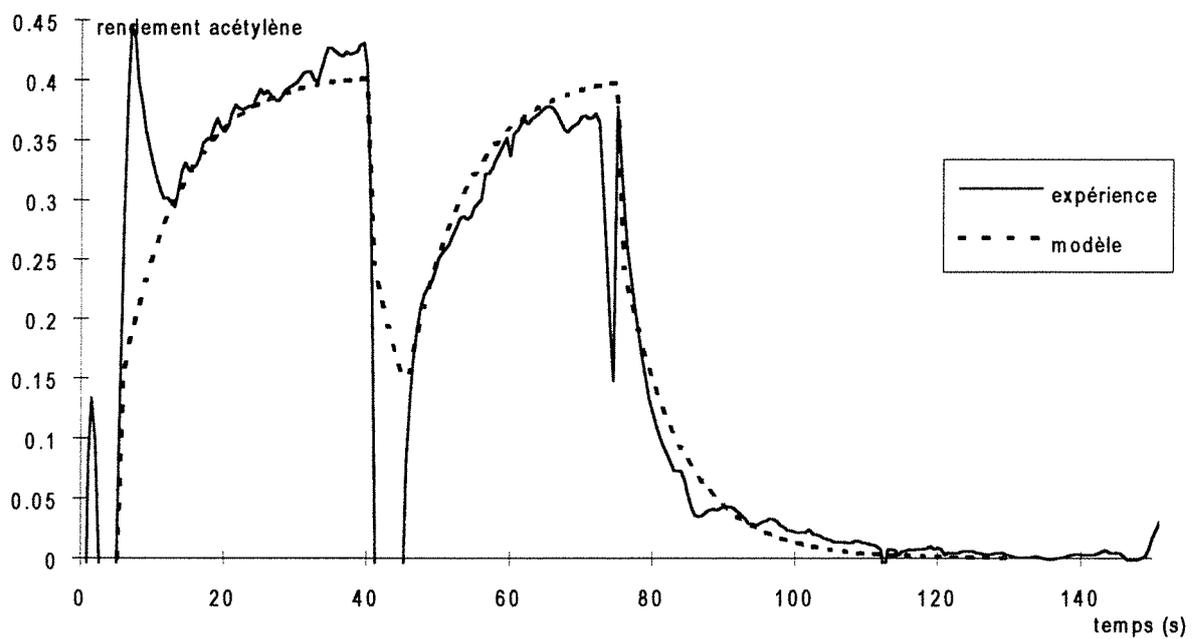
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,39$

$\eta = 0,4$

comparaison modèle-expérience :



date : 17-08-95 (2)

alimentation cylindrique de solides

buses orientées vers le bas

débit d'eau : $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($1,98 \text{ kg h}^{-1} = 3,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $9,63 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($34,66 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $3,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($2,28 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

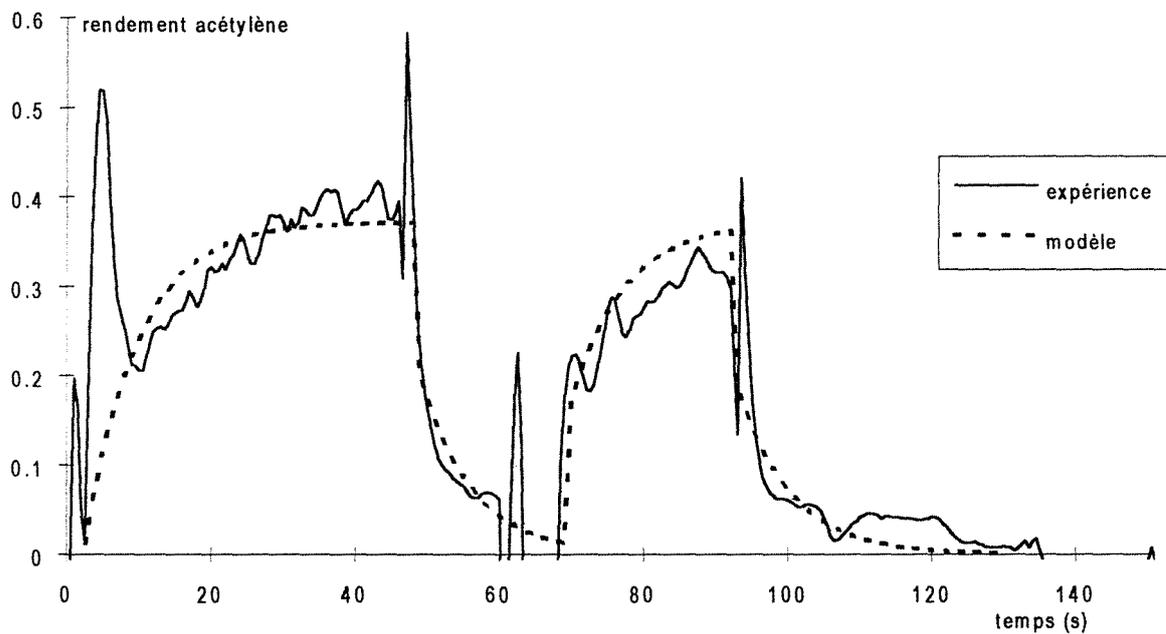
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,35$

$\eta = 0,5$

comparaison modèle-expérience :



date : 21-08-95 (1)

alimentation cylindrique de solides

buses orientées vers le bas

débit d'eau : $5,94 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,14 \text{ kg h}^{-1} = 3,30 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $7,66 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($27,59 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $2,73 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($1,75 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

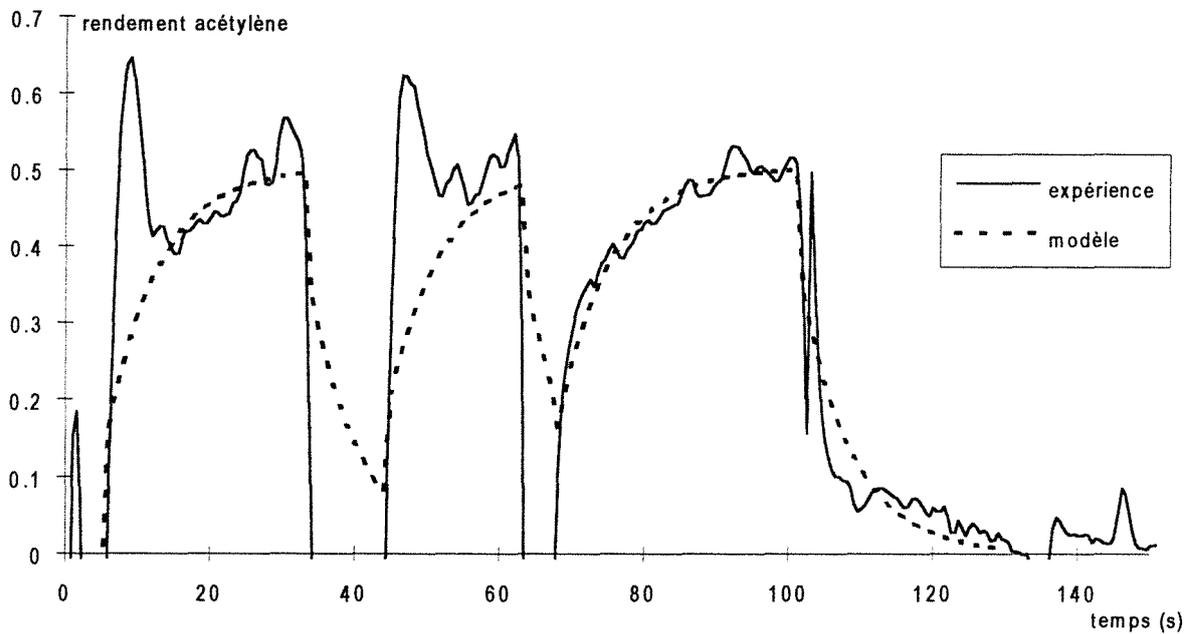
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,47$

$\eta = 0,35$

comparaison modèle-expérience :



date : 21-08-95 (2)

alimentation cylindrique de solides

buses orientées vers le bas

débit d'eau : $6,78 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,44 \text{ kg h}^{-1} = 3,76 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $7,93 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($28,56 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $2,88 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($1,84 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

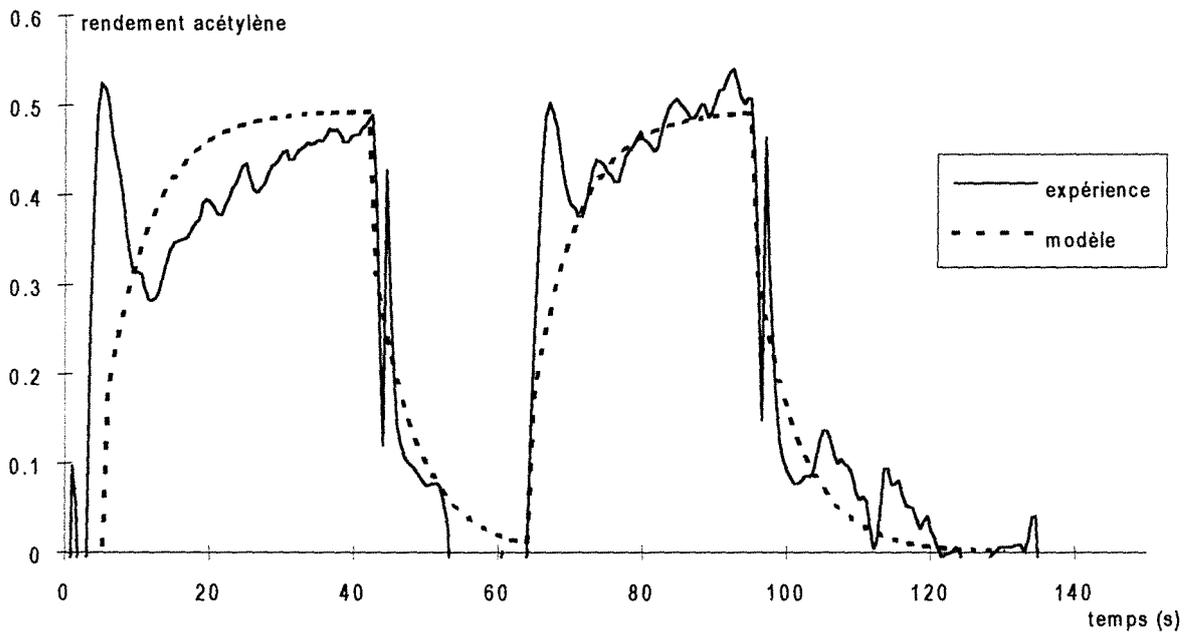
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,45$

$\eta = 0,4$

comparaison modèle-expérience :



date : 22-08-95 (1)

alimentation cylindrique de solides
buses orientées vers le bas

débit d'eau : $5,86 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,11 \text{ kg h}^{-1} = 3,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $6,49 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($23,35 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $2,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($1,43 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

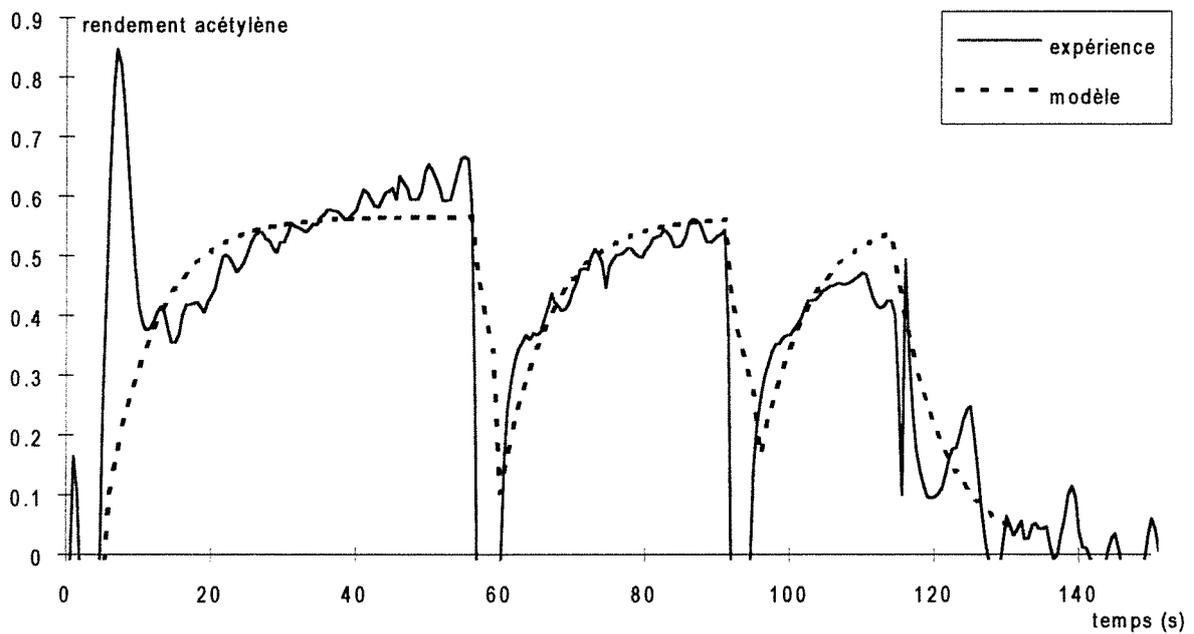
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,52$

$\eta = 0,2$

comparaison modèle-expérience :



date : 22-08-95 (2)

alimentation cylindrique de solides

buses orientées vers le bas

débit d'eau : $5,94 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$ ($2,14 \text{ kg h}^{-1} = 3,30 \cdot 10^{-2} \text{ mol s}^{-1}$)

débit de solides : $9,15 \cdot 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ ($32,96 \text{ kg h}^{-1}$)

débit de carbure de calcium (pur) : $3,49 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$ ($2,23 \cdot 10^{-4} \text{ kg s}^{-1}$)

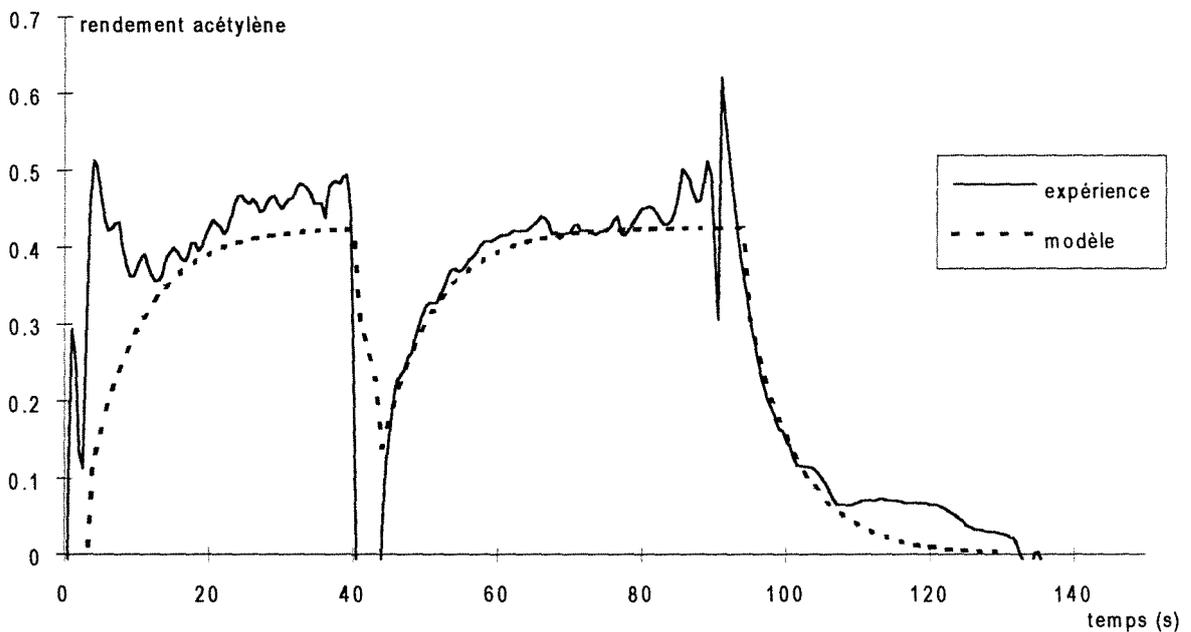
débit d'azote dans les buses : $2 \times 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$

paramètres du modèle global :

$\alpha = 0,4$

$\eta = 0,3$

comparaison modèle-expérience :



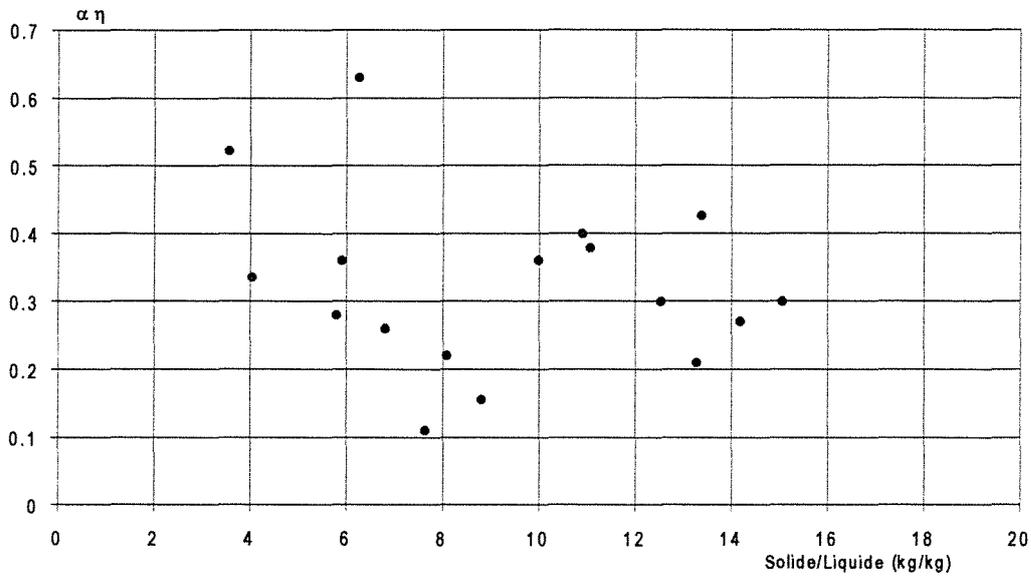
ANNEXE III.27**Evaluation des paramètres α et η du modèle global**

Figure A.III.27.1 Evolution du produit $\alpha \eta$ pour des jets de liquide vers le bas et un rideau de catalyseur perpendiculaire à l'axe des buses (modèle global)

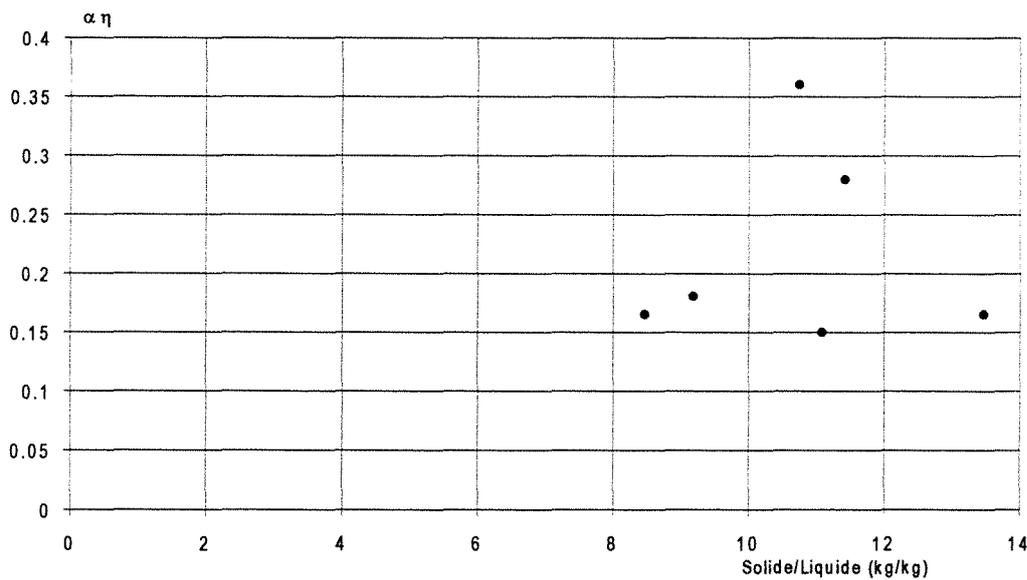


Figure A.III.27.2 Evolution du produit $\alpha \eta$ pour des jets de liquide vers le bas et un rideau de catalyseur parallèle à l'axe des buses (modèle global)

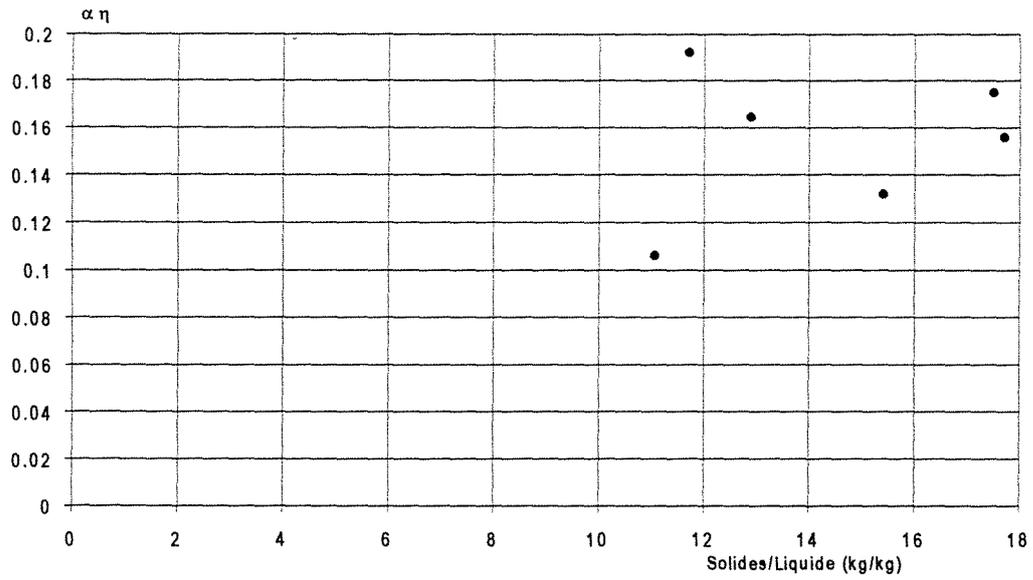


Figure A.III.27.3 Evolution du produit $\alpha \eta$ pour des jets de liquide vers le bas et un rideau cylindrique de catalyseur (modèle global)

ANNEXE III.28**Evaluation du paramètre η par l'équation [III.47]**

L'évaluation du taux de conversion du carbure de calcium dans le réacteur parfaitement agité d'impact dépend du rapport des diamètres des particules de carbure et de calcium. Nous avons donc représenté la variation de η en fonction des conditions expérimentales pour plusieurs valeurs du rapport des diamètres (figures A.III.28.1 à A.III.28.3)

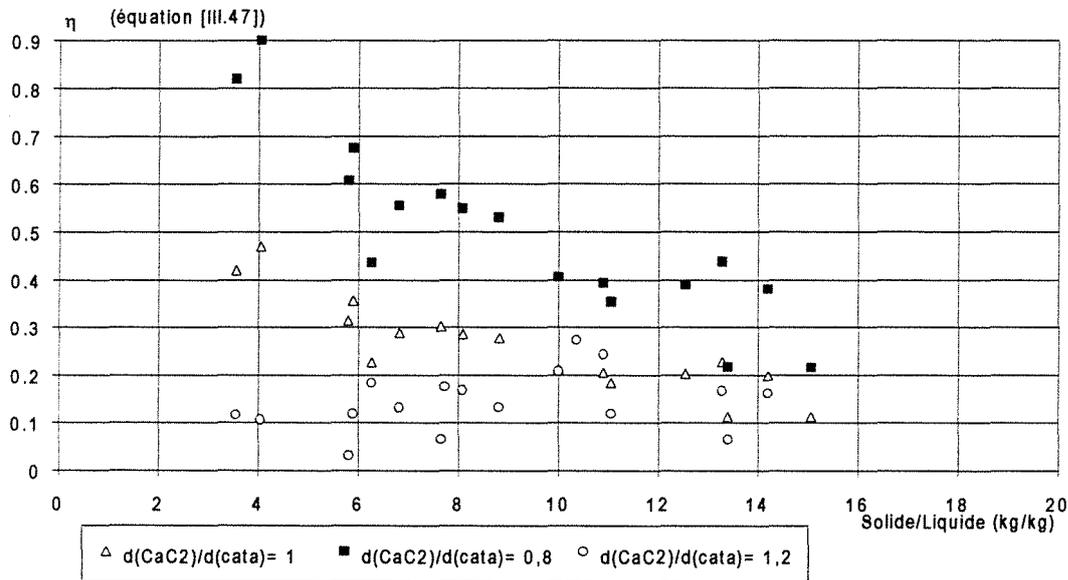


Figure A.III.28.1 Evolution du paramètre η pour des jets de liquide vers le bas et un rideau de catalyseur perpendiculaire à l'axe des buses (équation [III.47])

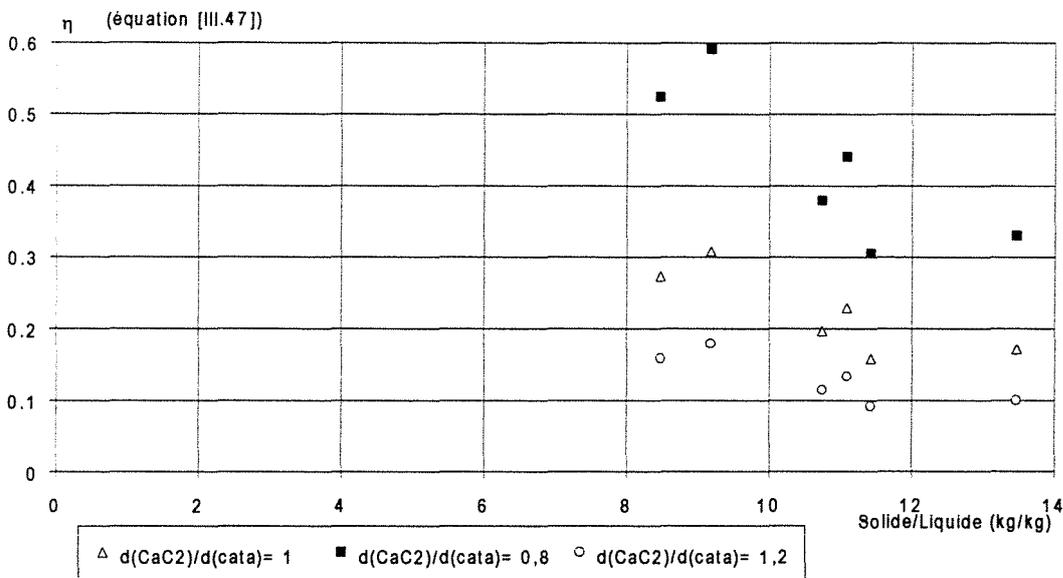


Figure A.III.28.2 Evolution du paramètre η pour des jets de liquide vers le bas et un rideau de catalyseur parallèle à l'axe des buses (équation [III.47])

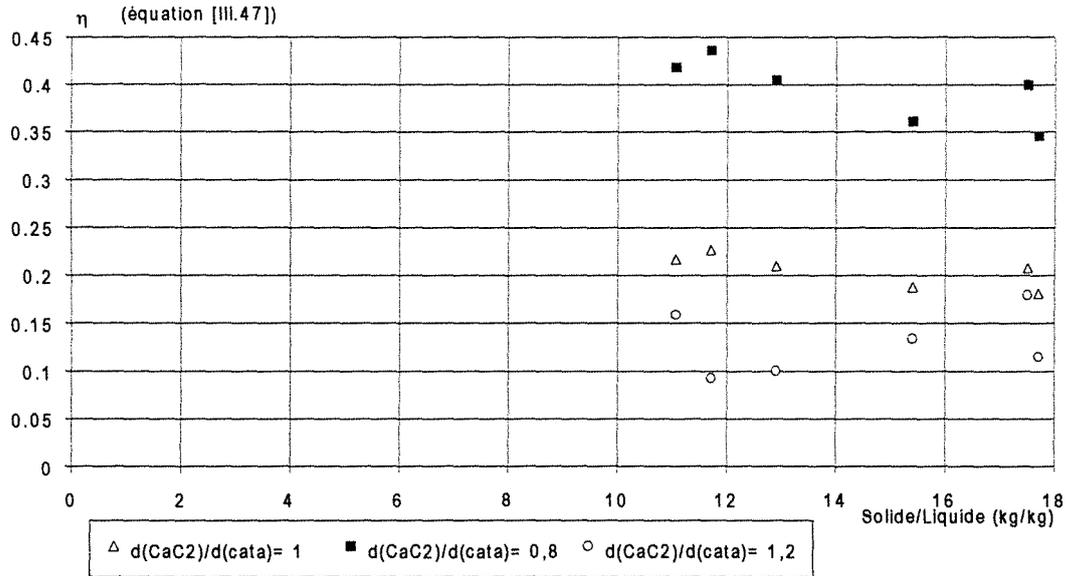


Figure A.III.28.3 Evolution du paramètre η pour des jets de liquide vers le bas et un rideau cylindrique de catalyseur (équation [III.47])

Sur les figures A.III.28.4 à A.III.28.6 nous avons représenté les valeurs de η obtenues par l'équation [III.47] en fonction de celles obtenues par le modèle global.

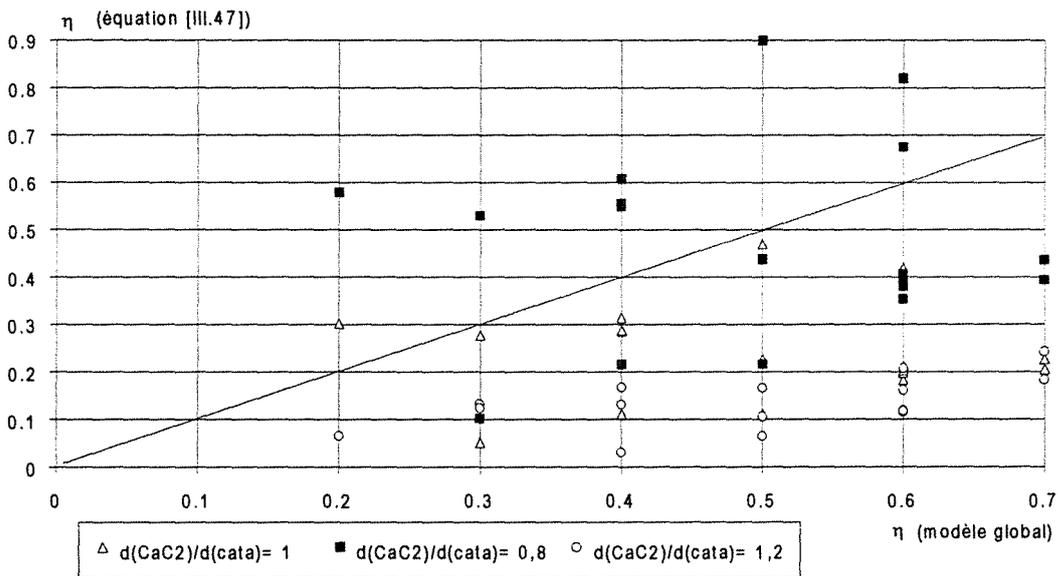


Figure A.III.28.4 Comparaison des valeurs du paramètre η pour des jets de liquide vers le bas et un rideau de catalyseur perpendiculaire à l'axe des buses

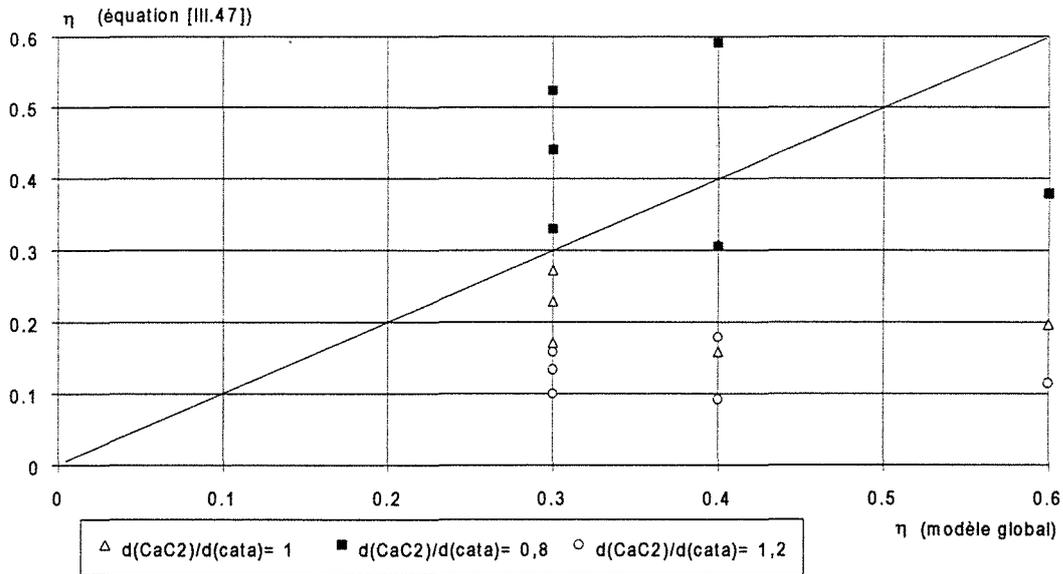


Figure A.III.28.5 Comparaison des valeurs du paramètre η pour des jets de liquide vers le bas et un rideau de catalyseur parallèle à l'axe des buses

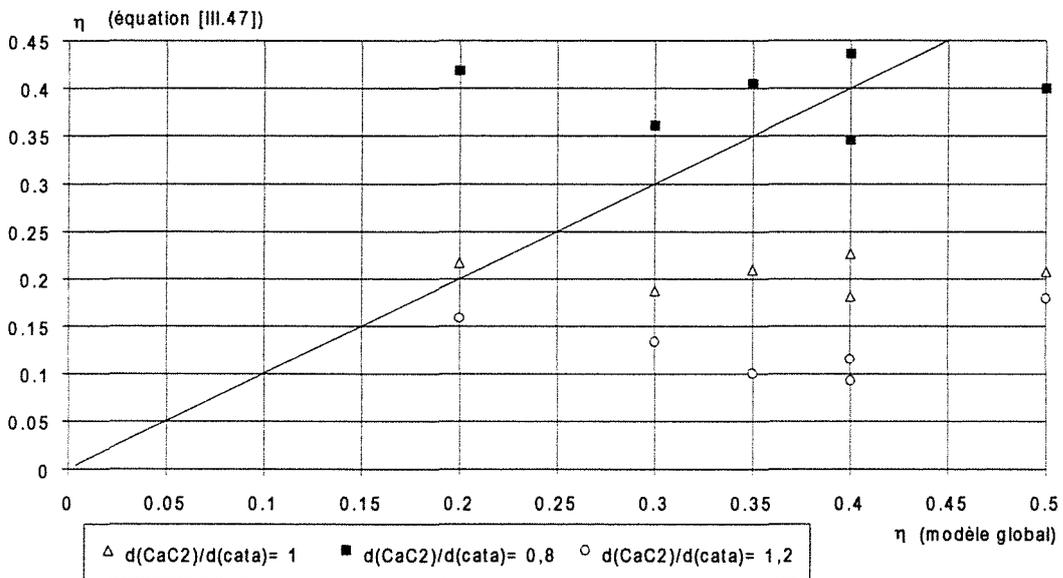


Figure A.III.28.6 Comparaison des valeurs du paramètre η pour des jets de liquide vers le bas et un rideau cylindrique de catalyseur

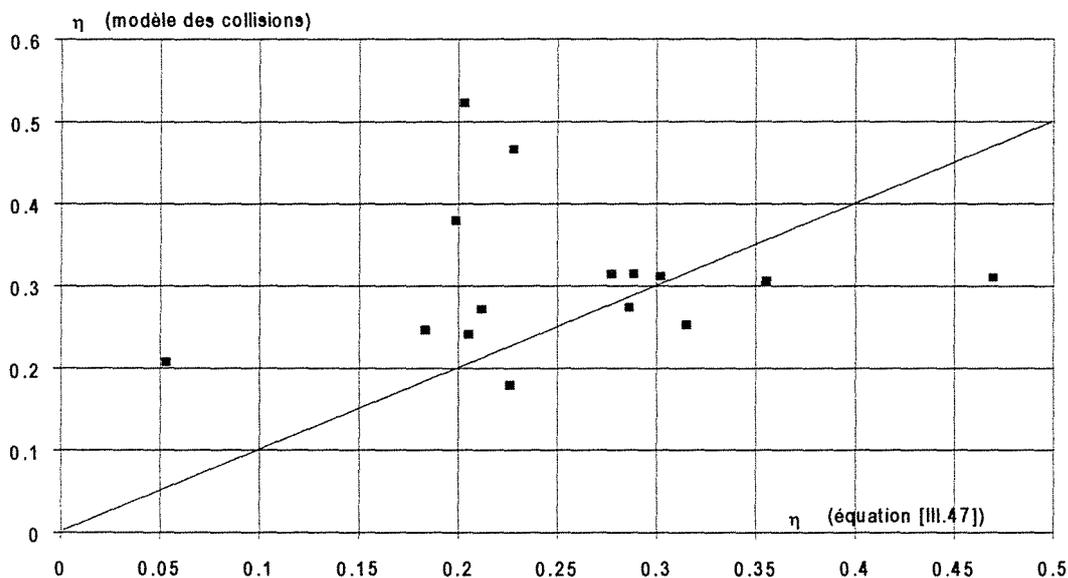
ANNEXE III.29**Comparaison des paramètres η évalués par l'équation [III.47]
et par le modèle des collisions**

Figure A.III.29.1 Comparaison du taux de conversion η obtenu par l'équation [III.47] et par le modèle des collisions (fréquence de collision = 200 s^{-1}). Rideau de solides perpendiculaire à l'axe des buses

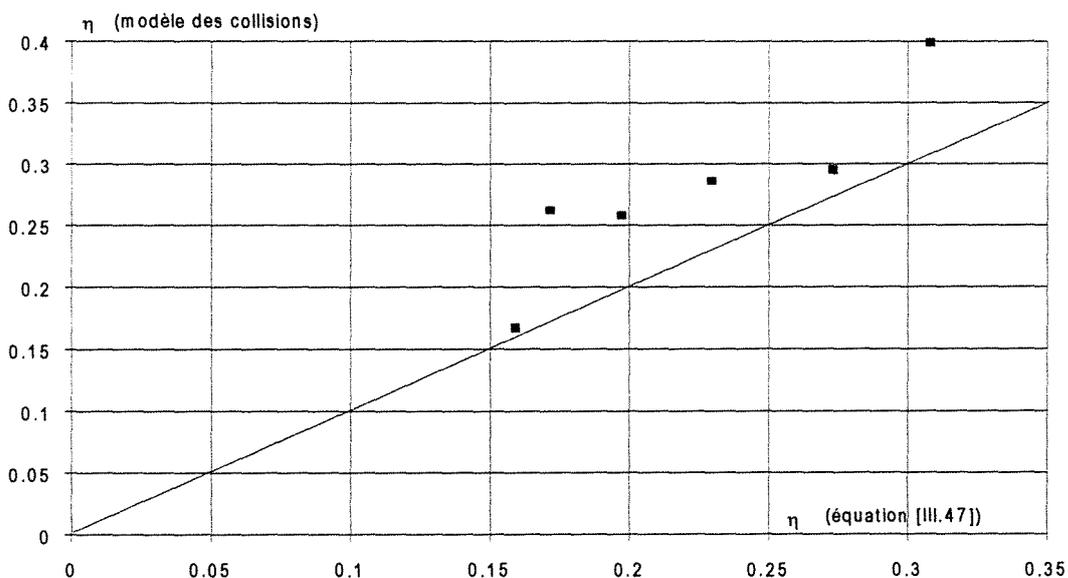


Figure A.III.29.2 Comparaison du taux de conversion η obtenu par l'équation [III.47] et par le modèle des collisions (fréquence de collision = 200 s^{-1}). Rideau de solides parallèle à l'axe des buses

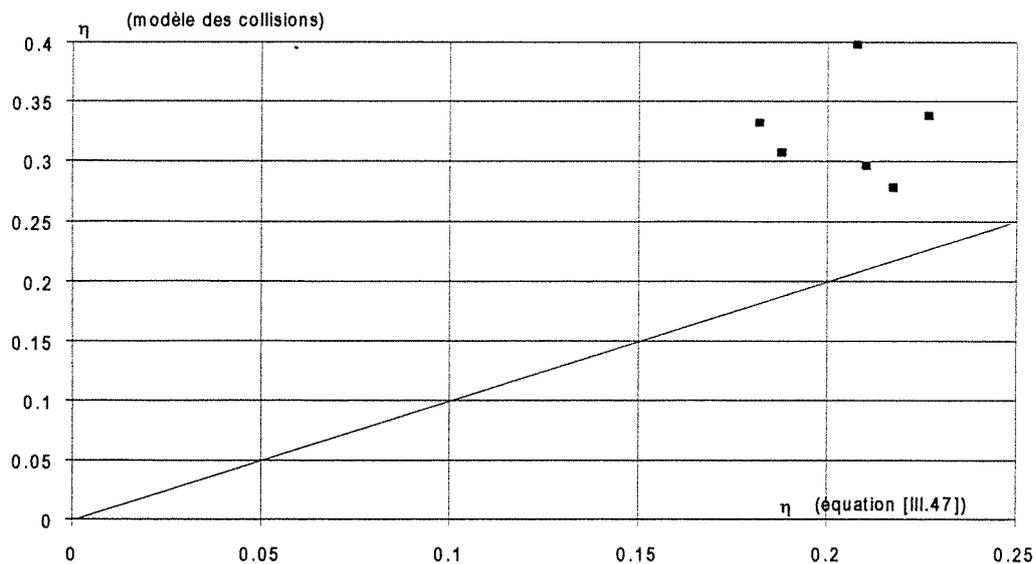


Figure A.III.29.3 Comparaison du taux de conversion η obtenu par l'équation [III.47] et par le modèle des collisions (fréquence de collision = 200 s^{-1}). Alimentation en solides cylindrique

RÉSUMÉ

Les réacteurs à impact de jets, contenant ou non des phases dispersées, constituent une classe mal connue de réacteurs. Dans le cas du procédé de craquage catalytique trois phases sont mises en jeu: du gaz, des particules de catalyseur et des gouttelettes de charge pétrolière. La zone de mise en contact initiale des jets de réactifs semble particulièrement déterminante pour le rendement global de la réaction. L'objet de ce travail est donc l'étude expérimentale du comportement global des phases continues ou dispersées au cours de leur mise en contact qui s'effectue en des temps de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes. A partir de mesures de distributions de temps de séjour sur des maquettes froides le comportement hydrodynamique de la phase continue est déterminé, l'éventuelle influence de la présence des solides étant aussi envisagée. Une étude sur l'efficacité des transferts de chaleur au cours de la mise en contact des particules et de la phase gazeuse est ensuite menée. Par ailleurs l'efficacité de la mise en contact des phases dispersées est caractérisée par l'étude des interactions entre des particules modèles, réactives ou non, et des gouttelettes d'eau. Une réaction test est mise au point et un modèle simple décrivant le comportement des phases dans le réacteur y est associé. L'existence d'une fraction de solides ne participant pas à l'impact des particules et des gouttelettes a ainsi pu être mise en évidence. Ce phénomène est quantifié par certains paramètres dont l'évolution est étudiée en fonction des conditions expérimentales. Il en ressort un certain nombre de conclusions mais aussi de possibilités d'études futures pour une meilleure connaissance des phénomènes.

SUMMARY

Impinging jet reactors, including or not dispersed phases, are a class of reactors for which there is very little detailed knowledge. For catalytic cracking process three phases are considered: gas, catalyst particles and oil droplets. Their initial impingement seems to be very important for the final yield of the reaction. The aim of this work is an experimental study of the general behaviour of continuous and dispersed phases while they are brought into contact. The duration of the event is some ten of milliseconds. Measurements of residence time distributions are performed from which the hydrodynamics of the continuous phase is determined. The results are derived with and without particles. The efficiency of heat transfer between gas and particles is then studied. In order to characterize the initial impingement efficiency of dispersed phases, interactions between water droplets and different types of particles are studied. A model solid/liquid reaction is carried out (calcium carbide and water) from which a simple model is derived to describe the behaviour of phases in the reactor. One of the main conclusion is that a fraction of the particles is more or less by passed and do not undergo interaction with the droplets. This impact efficiency is characterized by empirical parameters. Extended studies are finally recommended in order to improve the knowledge of such very short residence time multiphase reactors.