

*Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 92 - 2005
ISBN 2-910239-66-7, Ed. Lavoisier, Paris, France*

Etude locale du phénomène de mouillage partiel d'une monocouche de billes

BAUSSARON Loïc^a, ROUCH Christine^a, JILCOUR-LEBIGUE Carine^a, WILHELM Anne-Marie^a,
BOYER Christophe^b et DELMAS Henri^{a*}

^a Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC)
5 rue Paulin Talabot BP 1301, 31106 Toulouse Cedex 1, France

^b Institut Français du Pétrole (IFP)
Echangeur Solaize 69360 Solaize, France

Résumé

De nombreux facteurs poussent à la réduction des vitesses superficielles de liquide dans les réacteurs catalytiques à lit fixe fonctionnant à co-courant descendant en régime ruisselant. Ces nouvelles conditions hydrodynamiques peuvent entraîner un mouillage partiel des grains de catalyseur. L'objectif de cette étude est d'observer et de quantifier le phénomène de mouillage et les vitesses de liquide à la surface du solide. Les mesures de taux de mouillage, par traitement d'images, et de champ de vitesse, par traitement PIV (Vélocimétrie par Image de Particules), ont été réalisées sur une maquette « bi-dimensionnelle » modèle composée de billes de 6 mm de diamètre. Les résultats montrent que l'affinité liquide-solide tient un rôle important dans la caractérisation des écoulements en réacteurs triphasiques à lit fixe, résultat peu mis en valeur dans la littérature.

Mots-clés : réacteur à lit fixe ruisselant, taux de mouillage, PIV mouillabilité, angle de contact

1. Introduction

Les opérations d'hydrotraitement ou d'hydrocraquage de coupes pétrolières sont réalisées dans des réacteurs catalytiques à lit fixe à co-courant descendant en régime ruisselant (trickle-bed reactors). Les particules de catalyseur, disposées en une couche fixe, sont traversées de haut en bas par les deux phases, liquide et gaz. Les performances de ce type de réacteur sont conditionnées par le couplage de la cinétique de réaction avec l'hydrodynamique du réacteur, les transferts de matière et de chaleur.

Dans le contexte actuel, de nombreux facteurs poussent à la diminution des vitesses de circulation de liquide dans les réacteurs catalytiques (de 10 à 1 mm/s) :

- Le respect des nouvelles spécifications sur le soufre dans les carburants (10 ppm en 2010) conduit à augmenter le temps de séjour dans le réacteur et donc à diminuer les débits de la phase liquide.
- De même, le traitement de charges de plus en plus lourdes demande des temps de séjour plus longs pour atteindre les conversions désirées.
- Enfin, la volonté de réduire le volume de charges des réacteurs pilotes, à même VVH, conduit aussi à une diminution de la vitesse de liquide.

Ces nouvelles conditions hydrodynamiques peuvent entraîner un mouillage partiel des grains de catalyseur, qui ne sont plus parfaitement irrigués par le liquide. Mais qu'entend-on par mouillage partiel ? La figure 1 en montre une représentation. Lorsque le débit de liquide est suffisamment élevé, la particule de catalyseur est complètement recouverte par le film liquide, le mouillage est alors total. En diminuant ce débit, des zones sèches apparaissent, le film liquide se rompt jusqu'à former des filets, des parties des grains de catalyseur ne voyant plus du tout le liquide. Mais des interrogations subsistent : quelle est la

* Auteur à qui la correspondance devrait être adressée : adresse@courriel

stabilité de ces films liquides dans le temps et dans l'espace ? Quelle est leur trajectoire ? Et quand est-il de la rétention statique, c'est-à-dire du liquide stagnant aux points de contact entre particules et qui ne peut-être évacué par drainage (Ortiz-Arroyo et al., 2003) ? Ces différentes questions nous ont conduit à tenter de décrire l'écoulement localement, c'est-à-dire au niveau de quelques grains de catalyseur. En effet, les écoulements dans ces réacteurs triphasiques sont complexes, même en mouillage total, et si le régime ruisselant à mouillage partiel a fait l'objet d'un certain nombre d'études globales, relativement peu d'études phénoménologiques détaillées lui ont été consacrées. Les études globales portent sur la mesure du taux de mouillage par différentes techniques, généralement indirectes, qui font intervenir des définitions de f_w plus ou moins justifiée : Par traçage, en utilisant un ou deux traceurs (Al-Dahhan et Dudukovic, 1995, Burghardt et al., 1990), par suivi d'une réaction chimique en régime diffusonnel sévère (Llano et al., 1997) ou encore à partir d'une mesure de ΔP entre l'entrée et la sortie du lit (Kundu et al., 2003). Khanna et Nigam (figure 2), dans un article plus qualitatif, envisagent que le taux de mouillage n'augmente pas régulièrement avec la mouillabilité, et qu'il diminue même lors de certaines phases de transition du fait de la coalescence des filets liquide (, figure 2, transition B à C). Par ailleurs, ils montrent que le mouillage présente un phénomène d'hystérésis, le taux de mouillage résiduel étant plus élevé lorsque l'on passe des mouillabilités élevées aux mouillabilités plus faibles que l'inverse.

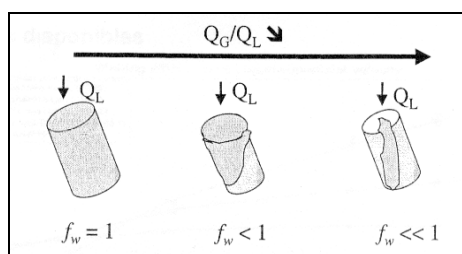


Figure 1 : La phénoménologie du mouillage

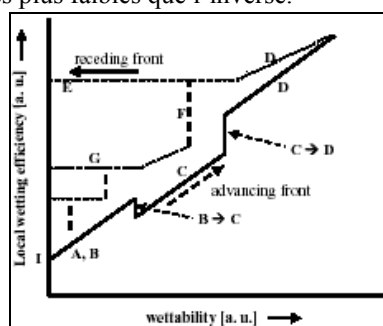


Figure 2 : Evolution de f_w avec la mouillabilité

Mais aucune étude quantitative ne fait intervenir une géométrie complexe, se rapprochant d'un lit, et prend en compte l'influence de l'affinité liquide-solide (traduite ici par l'angle de contact triphasique, θ_c) sur la qualité du mouillage. Cette grandeur semble pourtant être une donnée importante dans la caractérisation de ces écoulements. Afin de mettre en évidence les différents mécanismes mis en jeu dans le phénomène de mouillage, et d'en identifier les paramètres clés, une maquette bidimensionnelle, où l'on accède visuellement au taux de mouillage, a donc été conçue. Ce dispositif permet un contrôle de l'hydrodynamique, la distribution du liquide étant homogène. Le taux de mouillage et la vitesse du film sont déterminés dans diverses conditions opératoires par analyse d'images et traitement PIV.

2. Matériel et Méthodes

2.1 Description de la maquette

Le schéma de la maquette est présenté figure 3. Une plaque de PVC supportant les billes est placée dans une structure en altuglass. Les billes de 6 mm sont maintenues par des tiges métalliques verticales fixées au bas de la plaque en PVC sur des supports cylindriques, pour éviter tout contact entre la paroi et les particules. La boîte peut être inclinée pour simuler plusieurs configurations d'écoulement dans le lit. Le distributeur de liquide est un tube creusé dans une pièce d'altuglass et muni de dix aiguilles qui distribuent le liquide de manière uniforme sur chaque chapelet de billes. Le distributeur peut être déplacé de gauche à droite, pour arroser les billes au sommet ou entre deux billes, et d'avant en arrière. Il est possible d'imposer un débit de gaz, le distributeur de gaz étant creusé dans la même pièce d'altuglass que le distributeur liquide. Les débits de liquide, mesuré par un débitmètre massique Coriolis, sont compris entre 0,5 et 5 l/h (ce qui conduit à des vitesses variant de 0,8 à 5 mm/s en ramenant le débit à la surface d'un rectangle de largeur équivalente au diamètre d'une bille et de longueur équivalente à 10 diamètres) et permettent de couvrir une large gamme de taux de mouillage.

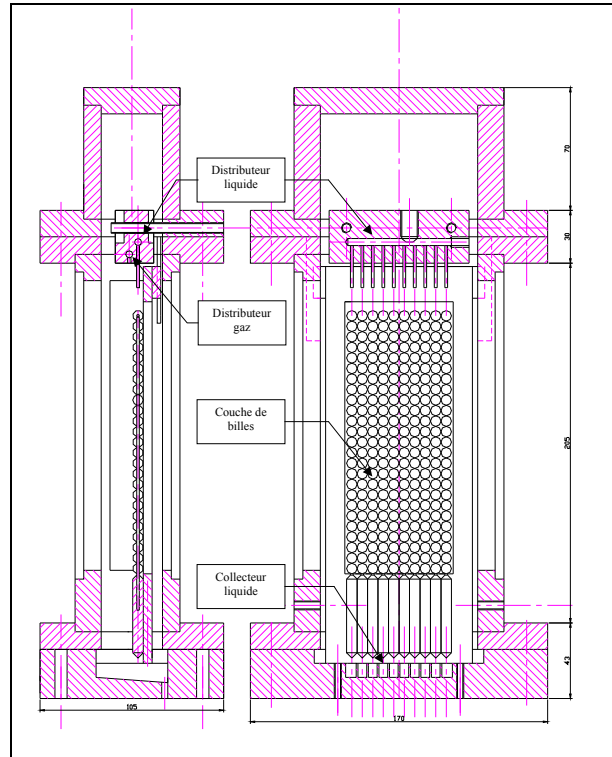


Figure 3 : Schéma de la maquette bidimensionnelle

2.2 Techniques de mesure

Deux techniques de mesure ont été envisagées pour déterminer le taux de mouillage f_w de la monocouche de billes. La colorimétrie, où un colorant est dilué dans la phase liquide pour augmenter le contraste entre les zones mouillées et les zones sèches, et la technique PIV (Vélocimétrie par Image de Particules), où la phase liquide estensemencée de particules microniques agissant comme des traceurs qui vont suivre l'écoulement sans le modifier. Cette dernière a été retenue pour trois raisons. Tout d'abord, la technique de colorimétrie pose le problème de l'adsorption du colorant par les particules et donc du nettoyage de ces dernières, la couche de bille ne pouvant pas être changée entre chaque essai. De plus, si au cours du temps les zones mouillées deviennent des zones sèches, le catalyseur serait marqué par la teinture et la mesure faussée. Enfin, la PIV permet d'une part de discriminer les zones où le liquide est en mouvement des zones où il est à l'arrêt, et d'autre part d'accéder aux champs de vitesses dans le film.

Le système PIV, fourni par la société Lavisision, nécessite une source lumineuse, généralement un laser, des particules d'ensemencement et une caméra. Le principe général consiste à enregistrer des images de particules éclairées par laser à des instants successifs. La phase liquide est iciensemencée de particules fluorescentes microniques (rhodamine/PPMA) de diamètres compris entre 1 et 20 microns, suffisamment grosses pour être visible à la caméra mais assez petites pour ne pas boucher les aiguilles et suivre l'écoulement. La source laser utilisée est un laser impulsif délivrant deux impulsions de plusieurs dizaines de millijoules. Elles sont espacées d'un intervalle de temps dt ajustable suivant la gamme de vitesses à mesurer. La maquette est éclairée de face et la zone illuminée est relativement large, 2 à 3 cm, contrairement à la PIV classique qui emploie plutôt une nappe fine perpendiculaire à la caméra. Le mouvement des particules est filmé par une caméra CCD (12 bits, résolution 1376×1040), la rhodamine réémettant la lumière du laser à une longueur d'ondes connue (580 nm). Pour s'affranchir des problèmes de réflexion laser et du fait que les billes utilisées réémettent également, un filtre interférentiel centré sur la longueur d'onde de la rhodamine a été utilisé. Deux images de l'écoulement séparées de dt sont capturées. La mesure de vitesse en un point résulte d'un traitement statistique du déplacement des particules de rhodamine dans une zone autour de ce point. Cette technique de mesure nous a donc permis d'accéder à deux grandeurs : au taux de mouillage après avoir appliqué différents traitements aux images

brutes obtenues, et aux champ de vitesses sur la plaque afin de différencier les zones stagnantes et dynamiques.

Pour caractériser l'affinité liquide-solide, nous avons choisi l'angle de contact triphasique θ_c , défini par l'équilibre des tensions interfaciales à la ligne de contact (figure 4). Il est déterminé par la méthode de Washburn. Celle-ci permet de mesurer θ_c en utilisant un lit de particules et non un solide plan comme la technique de la goutte posée par exemple. Le lit de particules est mis en contact avec le liquide et la variation de masse due aux forces capillaires est enregistrée au cours du temps,

$t = \left[\frac{\mu_L}{C_{cell} \times \rho_L^2 \gamma \cos \theta_c} \right] \times \Delta m^2$. La grandeur $\frac{\Delta m^2}{t}$ est donc fonction des propriétés physiques du liquide, de

la constante de cellule et de l'angle de contact. Toutes les autres grandeurs étant connues, l'angle de contact peut être déterminé. Cette technique nécessite des essais de référence en utilisant un liquide totalement mouillant pour déterminer la constante de cellule C_{cell} . Pour s'assurer de la cohérence des résultats et limiter les effets de bord, des billes de 2 mm ont été utilisées dans une cellule de 25 mm de diamètre.

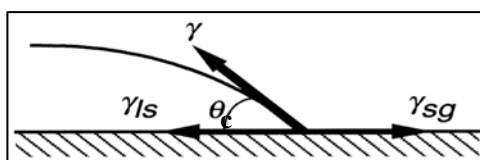


Figure 4 : Angle de contact à l'équilibre. D'après la Loi de Young : $\gamma \cos \theta_c + \gamma_{ls} - \gamma_{sg} = 0$

2.3 Conditions opératoires

L'influence des paramètres suivants a été étudiée (tableau 1): débit de liquide, nature du liquide (eau, et mélanges eau-éthanol), nature du support solide (billes de polypropylène et billes poreuses d'alumine, l'alumine étant un support de catalyseur très utilisé industriellement). Les essais ont été menés à 25 °C.

Table 1 : Conditions opératoires étudiées

Nature du liquide	Eau, Ethanol, mélange eau/éthanol 50%
Nature du solide	Alumine et polypropylène
Angle de contact [°]	51 à 89
Diamètre des particules [mm]	6
Debit [l/h]	0,5 à 5
Vitesse [m/s]	0,6 à 4

2.4 Traitement d'images

Différents traitements ont été appliqués aux images brutes d'écoulement (figure 5a : Eau-Alumine) pour calculer le taux de mouillage. La première étape a consisté à exploiter les données brutes à partir d'opérations classiques de traitement d'images: binarisation (figure 5b), multiplication par l'image de fond binarisée (sans écoulement, figure 6a) pour ne retenir que de la fraction de liquide sur les billes, représentée en blanc, et opération morphologique (fermeture) afin de rendre continue les zones mouillées (figure 6b).

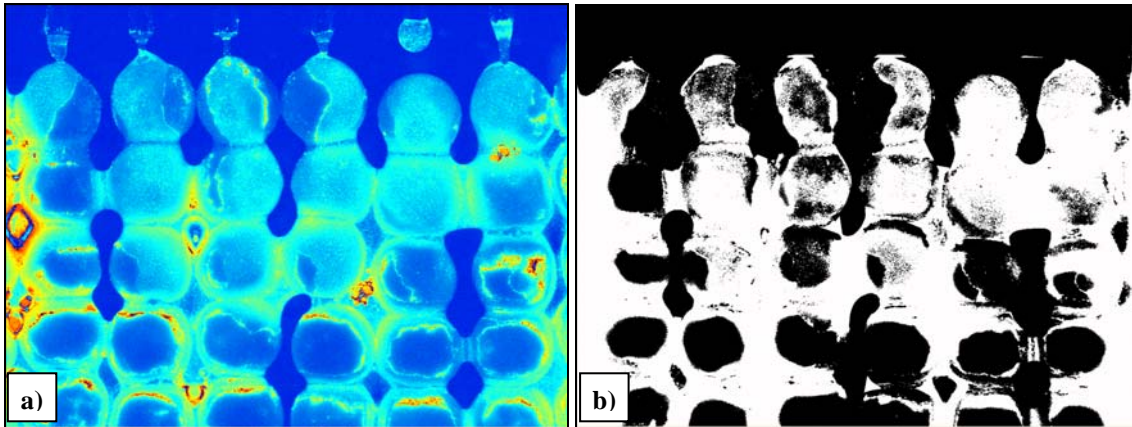


Figure 5 : Images brutes de l'écoulement a) et image de l'écoulement binarisée b)

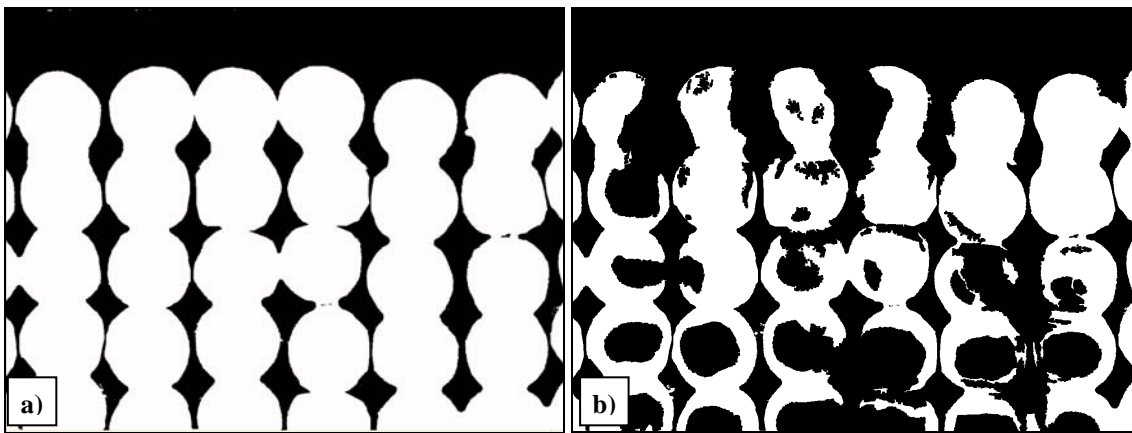


Figure 6 : Images binarisées du fond a) et de l'écoulement après traitement b)

La seconde étape du traitement a permis de tenir compte de la sphéricité des particules. Les demi-sphères réelles sont reconstruites (figure 7a) à partir de la surface projetée des billes en pondérant cette dernière par des couronnes successives de poids α_j croissant du centre vers l'extérieur, α_j correspondant au rapport entre l'aire réelle de la couronne et son aire projetée. L'image de fond est ainsi complètement reconstruite en 3D. Un compromis doit être trouvé au niveau du nombre de couronnes, qui ne doit être ni trop faible, pour éviter une trop grande imprécision, ni trop élevé, pour ne pas avoir un nombre trop important de demi-pixel qui conduirait également à une erreur de calcul. Cette méthode de reconstruction, qui doit bien évidemment se faire sphère à sphère, a été validée en retrouvant l'aire d'une sphère à partir d'un disque de diamètre connu. Un traitement semi-automatique de reconnaissance d'objets a également été écrit afin de replacer les sphères sur l'image.

L'image binarisée avec écoulement (figure 6) est ensuite multipliée par le masque 3D comme présenté sur la figure 7b. Le taux de mouillage réel (f_w) est finalement calculé en rapportant l'aire des surfaces mouillées, correspondant à la somme des α_j de l'image 3D avec écoulement, à l'aire des hémisphères, correspondant à la somme des α_j de l'image de fond.

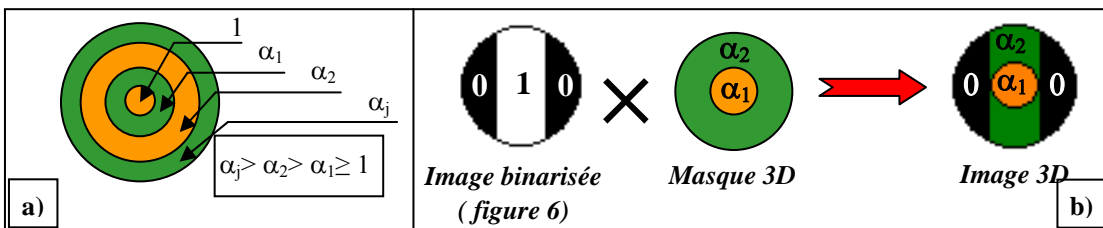


Figure 7 : Traitement 3D

3. Résultats

Une séquence d'acquisition comprend 30 couples d'images et représente environ 10 secondes physiques. Les premières observations ont permis de répondre à une partie des questions posées précédemment. Pour ce qui est de la stabilité de l'écoulement, très peu de variation dans le temps et l'espace de la position des ruisselets a été observée, les filets de liquide suivant généralement la trajectoire prise au moment de l'alimentation. En outre, si l'alimentation du liquide est discontinue, le front de liquide se déplace tout au long de la plaque sous forme de gouttes, ces dernières avançant uniquement lorsque leurs poids est supérieur aux forces capillaires. La position de l'alimentation sur la bille a également un rôle important sur la valeur du taux de mouillage, notamment pour les liquides peu mouillants. Les essais rapportés par la suite ont été réalisés avec une injection au sommet de la bille. Enfin, aucun effet du débit de gaz n'a été relevé sur l'épaisseur ou la vitesse du film liquide mais les débits de gaz appliqués étaient relativement faibles, et la plaque de verre avant de la maquette a dû être retirée pour améliorer la qualité des acquisitions.

L'effet du débit et de l'angle de contact sur le taux de mouillage ont été étudiés, pour les différents systèmes, en deux zones de la maquette, juste après l'alimentation (figure 8a) et juste en dessous (figure 8b). Trois séries d'essais sont présentées pour le système Eau-polypropylène afin de montrer la bonne reproductibilité de nos résultats. Entre la deuxième et la première série, le distributeur de liquide et la plaque ont été retirés de la maquette puis replacés. Entre la troisième et la deuxième, le liquide s'étant accumulé entre les billes a simplement été évacué par un très léger filet d'air comprimé tout en évitant soigneusement de déplacer les billes. Le taux de mouillage augmente de façon linéaire mais modéré avec le débit. Les valeurs de f_w sont plus faibles dans la deuxième zone, le liquide circulant préférentiellement dans l'espace inter-particulaire. L'effet du débit est également moins marqué quand le support solide est poreux, le liquide circulant sous forme de ruisselets plus épais. La littérature est assez partagée quand à l'impact du débit de liquide sur le taux de mouillage, certains travaux montrant que ce dernier augmente rapidement avec le débit (Al-Dahhan et Dudukovic, 1995) et d'autres moins (Ring et Missen, 1991).

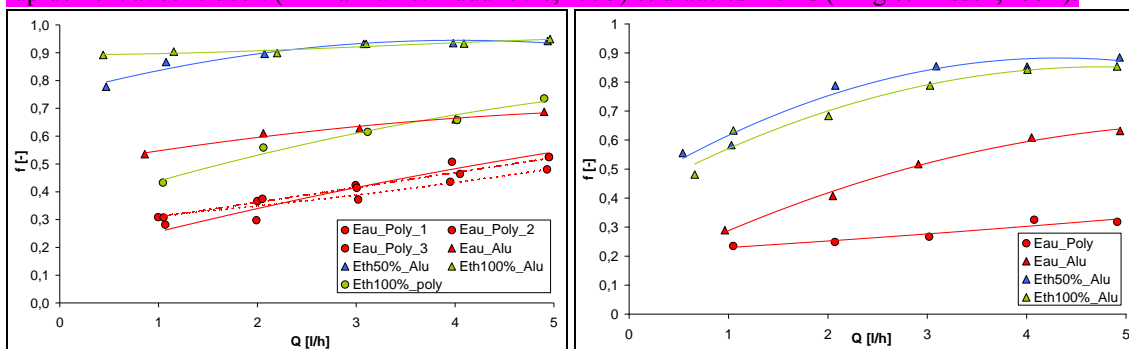


Figure 8 : Evolution de f_w avec le débit au sommet a) et au centre b) de la plaque

Bien plus important que l'effet du débit de liquide, l'affinité entre le liquide et le solide apparaît ici comme un facteur clé. En effet, le taux de mouillage, pour les particules d'alumine, augmente de 30 à 50% lorsque l'on passe de l'éthanol ($\theta_c = 51^\circ$) à l'eau ($\theta_c = 83^\circ$) (figure 8a et 8b). De même, pour l'eau, le taux de mouillage double entre le polypropylène ($\theta_c = 89^\circ$) et l'alumine, l'eau ayant beaucoup plus d'affinité pour cette dernière. La veine de liquide est logiquement beaucoup plus épaisse lorsque l'angle de contact augmente. Par contre, pour les systèmes Ethanol-Alumine ($\theta_c = 51^\circ$) et Eau/Ethanol-Alumine ($\theta_c = 65^\circ$), le taux de mouillage est très proche de 1 et les différences sont moins marquées. Il existe donc une valeur limite de l'angle de contact à partir de laquelle le mouillage sera quasiment total. Mais un autre facteur tient un rôle important dans l'amélioration du mouillage entre le polypropylène et l'alumine, c'est la porosité interne. En effet, le mouillage interne des billes d'alumine, total par effet des forces capillaires, crée des ponts entre le liquide intra et extra particulaire et favorise le mouillage en surface. La répartition et l'hétérogénéité du mouillage sur la plaque ont également été étudiés en calculant un taux de mouillage locale pour chaque bille. La distribution du mouillage est toujours plus serrée quand le débit et le taux de mouillage sont élevés. La figure 10 compare deux systèmes différents pour un même taux de mouillage

moyen sur la plaque et un même débit. La distribution est plus serrée pour le système eau-alumine, certainement sous l'effet de la porosité qui favorise, comme nous l'avons vu, l'étalement du film et donc une répartition plus homogène du mouillage. Ces résultats doivent malgré tout être nuancés, la géométrie de notre maquette étant relativement éloignée de celle d'un lit où les points de contacts entre particules sont beaucoup plus nombreux et favorisent certainement le mouillage et augmente l'effet de l'hydrodynamique.

Le phénomène d'hystérésis de mouillage a également été mis en évidence (figure 9a et 9b). Le taux de mouillage est toujours plus élevé à débit décroissant qu'à débit croissant. En effet, du liquide s'accumule entre les particules lorsque le film se rompt, le débit étant trop faible. Le liquide stagne alors sur les particules et le taux de mouillage global est plus fort. L'hystérésis de mouillage est plus marqué pour les billes de polypropylène. En effet, les ménisques de liquide qui se forment entre les sphères à faibles débits sont plus volumineux, la mouillabilité du système Eau-polypropylène étant plus faible, et le liquide recouvre une surface plus importantes des particules (Ortiz-Arroyo et al., 2003).

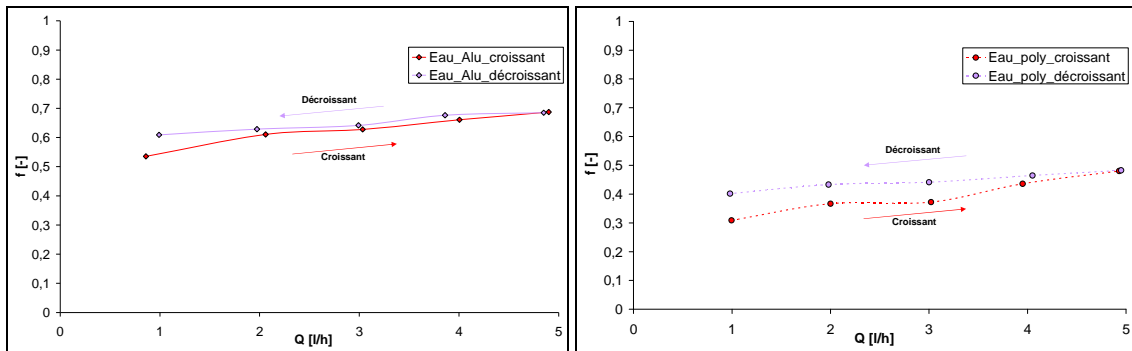


Figure 9 : Phénomène d'hystérésis pour les systèmes Eau-Alumine a) Eau-Polypropylène b)

Les champs de vitesses ont pu être calculés pour les systèmes Eau-Alumine (figure 11) et Eau-Polypropylène, le film liquide étant beaucoup trop fin et le nombre de particules de rhodamine trop faible pour les essais menés avec l'éthanol. Nous avons pu observer le gradient de vitesse entre le centre et le bord de la veine de liquide. Nous avons également pu constater qu'il n'existait aucune zone où le liquide était complètement immobile. Par contre, les vitesses sont 10 à 20 fois plus élevées dans l'espace inter-rangée et à la surface des particules (zones A, 3 à 5 mm/s) qu'au point de contact entre deux sphères placées l'une au dessus de l'autre (zones B, 0,1 à 0,3 mm/s). Dans ces zones, le film liquide a tendance à s'épaissir, le liquide s'accumulant légèrement et les vitesses étant beaucoup moins élevées. Il existe donc des gradients de vitesses importants en écoulement ruisselant qui peuvent jouer sur l'efficacité des transferts dans ce type d'écoulement.

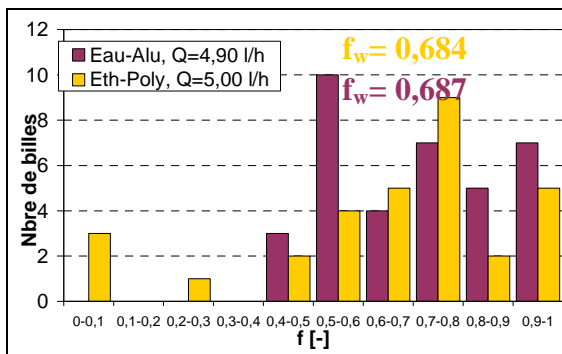


Figure 10 : Répartition du mouillage

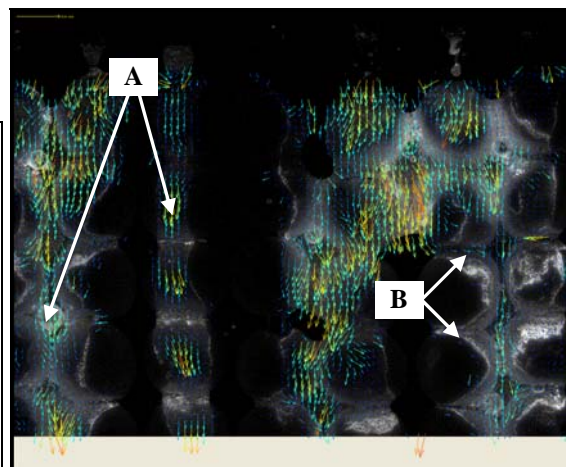


Figure 11 : Champ de vitesse, système Eau-Alumine

4. Conclusions

Des mesures de taux de mouillage et de champ de vitesses de liquide ont été réalisées sur une maquette bidimensionnelle permettant de représenter l'écoulement dans un réacteur à lit fixe. Des particules fluorescentes microniques (rhodamine/PPMA) excitées par un laser ont été utilisées pour tracer la phase liquide et permettre la visualisation de l'écoulement sur les billes. Le taux de mouillage réel a pu être calculé par application de différents traitements d'images, classiques ou plus originaux comme la reconstruction 3D. Les champs de vitesse ont été mesurés par traitement PIV.

Nous avons montré que l'affinité liquide-solide, traduite ici par l'angle de contact triphasique à l'équilibre, tenait un rôle important dans la caractérisation des écoulements dans les réacteurs à lit fixe. Par exemple, le taux de mouillage double quasiment entre les systèmes Eau-alumine ($\theta_c = 83^\circ$) et Ethanol-Alumine ($\theta_c = 51^\circ$). La porosité interne des particules tient également un rôle important puisqu'elle limite l'effet du débit mais augmente la valeur du taux de mouillage. Les mesures de vitesse liquide nous ont permis de constater que de fortes différences de vitesse existaient dans ces empilements de particules, ce qui peut avoir un impact important sur la qualité des transferts de matière et de chaleur.

Nomenclature

C_{cell}	Constante de cellule, m^{-5}	α_j	Facteur de correction, [-]
d_p	Diamètre de particule, m	μ_L	Viscosité du liquide, Pa.s
dt	Intervalle de temps entre deux impulsions laser, s	ρ_L	Masse volumique du liquide, kg/m^3
f_w	Taux de mouillage externe, [-]	θ_c	Angle de contact triphasique, degrés
m	Masse de liquide montée par capillarité, [kg]	γ	Tension de surface, N/m
Q_L	Débit de liquide, m^3/s		
t	Temps, s		
V_{LS}	Vitesse superficielle de liquide, m/s		

Références

- Al-Dahhan M.H. et M.P. Dudukovic, 1995, Catalyst wetting efficiency in trickle-bed reactors at high pressure, *Chem. Eng. Sci.*, Vol 50, n°15, pp 2377-2389
- Burghardt A., Kolodziej et M. Jaroszynski, 1990, Experimental studies of liquid-solid wetting efficiency in trickle-bed reactors, *Chem. Eng. Process.*, Vol 28, pp 35-49
- Colombo A.J., G. Baldi, et S. Ssicardi, 1976, Solid-liquid contacting effectiveness in trickle bed reactors, *Chem. Eng. Sci.*, Vol 31, pp 1101-1108
- Khanna R. et K.D.P. Nigam, 2002, Partial wetting in porous catalysts: wettability and wetting efficiency, *Chem. Eng. Sci.*, 57, pp 3401-3405
- Kundu A., K.D.P. Nigam et R.P. Verma, 2003, Catalyst wetting characteristics in trickle bed reactors, *AIChE J.*, Vol 49, n°9
- Llano J. J., R. Rosal, H. Sastre et F.V. Diez, 1997, Determination of wetting efficiency in trickle bed reactors by a reaction method, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 36, pp 2616-2625
- Ortiz-Arroyo A., F. Larachi et I. Iliuta, 2003, Method for inferring contact angle and for correlating static liquid holdup in Packed bed, *Chem. Eng. Sci.*, 58, pp 2835-3855
- Ring, Z.E. et R.W. Missen, 1991, Trickle-bed reactors: Tracer study of liquid holdup and wetting efficiency at high temperature and pressure, *The Can. J. of Chem. Eng.*, Vol 69

Remerciements

Nous voudrions remercier Alain Muller, pour son apport technique, Martine Auriol pour ces mesures d'angle de contact et Sébastien Cazin pour son aide dans le traitement d'images ainsi que pour leur disponibilité.
