

Diagnostic optique simultané de champ de vitesse et de scalaire par technique de marquage moléculaire : application au transfert de masse dans un écoulement diphasique

T.LACASSAGNE^a, M.ELHAJEM^a, M.KUHNI^b, C.MAUGER^a

a. Laboratoire de Mécanique des Fluides et d'Acoustique (LMFA), UMR 5509 – INSA de Lyon – École Centrale de Lyon – Université Claude Bernard Lyon.

cyril.mauger@insa-lyon.fr

b. Centre d'Énergétique et de Thermique de Lyon (CETHIL) – INSA de Lyon – UMR CNRS 5008 – Université Claude Bernard Lyon

Résumé :

Depuis la fin des années 1990 se développe une nouvelle méthode de diagnostic optique appelée marquage moléculaire ou MTV (Molecular Tagging Velocimetry). Le principe de cette technique repose sur l'utilisation de supramolécules qui une fois excitées par impulsion lumineuse dans l'ultraviolet vont phosphorescer dans le visible sur une durée bien plus importante que les temps caractéristiques de la fluorescence (jusqu'à quelques millisecondes). Cette propriété permet de les utiliser comme marqueurs lagrangiens de l'écoulement pour ainsi déterminer le champ de vitesse en tout point de la zone marquée. La dépendance de la phosphorescence à différents scalaires passifs du fluide tels que la température, le pH, la concentration permettent également de déduire le champ de ce scalaire à partir de l'intensité locale de la réponse lumineuse de l'écoulement. L'objectif de cette étude est d'appliquer la technique de MTV à l'observation du transfert de masse en écoulement diphasique gaz-liquide.

Abstract :

Since the end of the 1990's, a new method of optical flow visualisation called Molecular Tagging Velocimetry (MTV) has been under development. Its principle is based on the use of phosphorescent supramolecules which, once excited by an ultraviolet laser pulse, emit a bright visible radiation during a relatively long time compared to fluorescence (up to a few milliseconds). This property is what allows the molecules to be used as Lagrangian tracers for the flow, leading to the determination of the velocity field at each point of the tagged area. Moreover, the dependency of phosphorescence upon several scalar properties of the flow such as temperature, concentration or pH enables the

determination of this specific scalar field through the observation of the the flow's local radiated intensity. The main purpose of this study is to apply the MTV technique to the observation of mass transfer phenomenum in multi-phase flows.

Mots clefs : Marquage moléculaire, Transfert de masse, Écoulements diphasiques

1 Introduction

Le transfert de masse entre une bulle et un liquide est au cœur de nombreuses problématiques industrielles. Il est notamment présent dans les réacteurs basés sur le principe des colonnes à bulles. Dans ces colonnes, l'espèce en phase gazeuse est dispersée sous forme de bulles afin de faciliter l'absorption par la phase liquide. Les colonnes à bulles possèdent de nombreuses applications dans les industries chimiques, agroalimentaires, pharmaceutiques ou environnementales [?]. On les retrouve notamment dans les photobioréacteurs ou bien dans les procédés de production d'eau potable (ozonation), de récupération de dioxyde de carbone, de traitement des eaux (aération). L'optimisation du fonctionnement des colonnes à bulles n'est pas aisée car un grand nombre de paramètres est impliqué et les colonnes à bulles sont le siège d'une multitude de phénomènes complexes et inter-connectés :

- le transfert de masse gaz/liquide ;
- le transfert de quantité de mouvement gaz/liquide ;
- les phénomènes de coalescence ou de rupture des bulles ;
- le mélange du liquide par les bulles.

L'optimisation des réacteurs peut se faire par une approche empirique. Cependant, cette approche atteint rapidement ses limites et son pouvoir prédictif reste faible. En dépit de ses aspects applicatifs, les mécanismes fondamentaux mis en jeu lors du transfert de masse de la bulle vers la phase liquide restent encore mal compris en raison de la nature complexe et très localisée du phénomène et le manque de données expérimentales précises.

L'écriture des équations de conservation fait apparaître que le transfert de masse est en partie piloté par un terme liant les fluctuations de vitesse aux fluctuations de concentration [?]. Ce terme peut prendre un poids très important dans le processus de transfert de masse et montrent bien la nécessité de le connaître afin de développer et de valider des modèles physiques simplifiés. L'obtention expérimentalement du terme « fluctuations vitesse/concentration » n'est pas chose aisée puisqu'il impose la mesure simultanée de deux variables : la vitesse et la concentration, résolue spatialement et

temporellement et ce proche de l'interface de la bulle.

Ce travail se distingue des approches classiques de visualisation (techniques non intrusives) qui visent à coupler une technique d'ensemencement de l'écoulement par des particules (*PIV* : *Particular Image Velocimetry*) pour la mesure de la vitesse et l'utilisation de la fluorescence induite par laser (*LIF* : *Light Induced fluorescence*) pour la mesure des champs scalaires (concentration). La technique originale présentée ici est basée sur le marquage de molécules (et non de particules) introduites dans l'écoulement (*Molecular Tagging Velocimetry*, *MTV* [?]). Cette technique repose sur l'éclairement d'une région précise de l'écoulement (un plan, par exemple) par une brève impulsion lumineuse de longueur d'onde située dans le domaine des ultraviolets. L'impulsion modifie les propriétés des molécules qui deviennent alors fluorescentes (très courte durée de vie) puis phosphorescentes (longue durée de vie). La propriété phosphorescente des molécules permet de les utiliser comme des traceurs à longue durée (10-20 ms). Il est alors possible de venir « sonder » l'écoulement dans le temps et de suivre le déplacement de la tâche lumineuse. Dans sa version basique (avec un faisceau laser), cette technique ne donne qu'une information locale et unidirectionnelle sur la vitesse. Une version plus élaborée [?] peut être développée en réalisant un réseau de nappes laser formant une grille régulière à l'instant t . La déformation de la grille à l'instant $t + \delta t$ permet de remonter à un champ de vitesse à deux composantes (Figure ??).

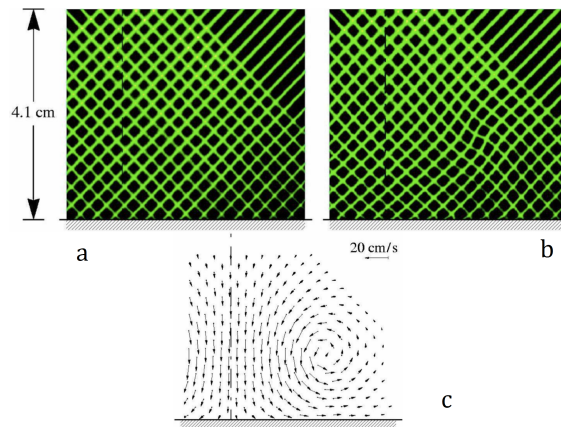


FIGURE 1 – Image d'une grille initiale au temps t (a), image de la grille déformée au temps $t + \delta t$ (b) et champ de vitesse résultant (c) [?].

Le marqueur moléculaire utilisé dans la majorité des écoulements liquides est un composé dont la phosphorescence dépend de l'environnement. Par exemple, la sensibilité de cette molécule à la température offre la possibilité de mesurer simultanément le champ de vitesse (*MTV*) et le champ de température (*Molecular Tagging Thermometry*, *MTT* [?]). Une certaine sensibilité au potentiel hydrogène (pH)

a aussi été mise en évidence [?] sans que toutefois aucune étude n'ait tiré profit de cette particularité, à notre connaissance. Pourtant, une telle propriété offre l'opportunité d'obtenir simultanément des champs de vitesse et de scalaire de pH ou de concentration d'une espèce acide comme c'est le cas pour la dissolution de bulles de CO₂ dans des milieux liquides [?]. Les applications mettant en jeu une telle problématique sont nombreuses. On peut citer le captage industriel du CO₂ et la fabrication de biocarburant par des micro-algues.

Ce travail exploratoire vise à mettre en œuvre cette technique de marquage moléculaire dans un milieu diphasique réactif, en l'appliquant plus particulièrement au cas du transfert de masse d'une espèce acide entre une phase gazeuse et une phase liquide. L'objectif est de démontrer l'intérêt de son utilisation dans ces applications pour la caractérisation simultanée de champs de vitesse et de concentration.

2 Dispositif expérimental et méthodologie

2.1 Supra-molécule phosphorescente 1-BrNp • Mβ-CD • ROH

Le marquage de molécules repose sur le principe qu'ont certaines molécules à fluorescer puis à phosphorescer (dans le visible) lorsqu'elles sont excitées par un éclairage ultra-violet (UV). Dans le cas de la phosphorescence, l'excitation par des photons produit un état électronique excité des molécules dont le retour à l'état fondamental se fait via un passage non autorisé par la mécanique quantique, et par conséquent plus long. Les molécules phosphorescentes peuvent alors être utilisées comme des traceurs à longue durée de vie (10-20 ms). Le procédé de marquage se produit au moment de l'impulsion laser (d'une durée de quelques nanosecondes). Le procédé d'excitation / émission est réversible, ce qui signifie que les molécules sont réutilisables. Une des difficultés de cette technique est que les états excités à long terme souffrent d'un phénomène de *quenching* (désactivation) au contact de l'O₂ et du H₂O. Une solution existe toutefois pour limiter le *quenching* [?], qui consiste à mélanger le luminophore (1-bromonaphtalène, 1-BrNp) avec un alcool (ROH) et de l'encapsuler dans une molécule-cage de cyclodextrine (Gβ-CD ou Mβ-CD)¹, comme indiqué Figure ??.

Dans cette configuration, la phosphorescence du 1-BrNp augmente de 4 à 5 ordres de grandeur suivant l'alcool utilisé [?]. La concentration de l'alcool dans la solution

1. Les Gβ et Mβ sont des molécules de β-CD naturellement modifiées (par ajout d'une branche hydrophile à la molécule de base) pour en améliorer la solubilité dans l'eau. Historiquement, c'est la Gβ-CD qui a été utilisée en premier [?] mais les deux le sont aujourd'hui. En effet à notre échelle les propriétés de ces deux variantes sont suffisamment proches pour pouvoir utiliser indifféremment l'une ou l'autre. Pour des raisons de disponibilité du produit c'est la Mβ-CD qui est retenue ici.

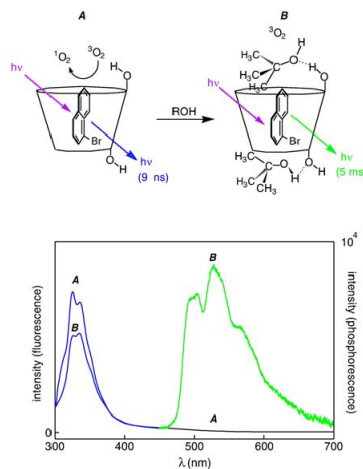


FIGURE 2 – Spectre d'émission d'un complexe phosphorescent sans (A) et avec (B) alcool ajouté [?]. (Pic de fluorescence en bleu et pic de phosphorescence en vert).

influence l'intensité et la durée de vie de la phosphorescence. Le cyclohexanol est l'alcool le plus souvent utilisé pour ce type d'application car il représente le meilleur compromis coût / intensité de phosphorescence [?, ?]. Dans notre application, deux autres espèces ont été ciblées²

- Le néopentanol (ou *neopentyl-alcohol*) dont les propriétés sont similaires au cyclohexanol, le coût supérieur, mais le rendement quantique de phosphorescence (propriété *anti-quenching*) meilleur selon Gendrich et al. [?].
- L'acide Pivalique (*Pivalic Acid* ou PA) dont le rendement est bien plus dépendant du pH que les deux autres espèces et qui permettrait donc une meilleure dynamique sur le champ de concentration [?].

Le champ de concentration instantané est déduit de l'intensité enregistrée par le capteur à l'instant t , en se basant sur une courbe de calibration $[CO_2] = f(I)$ ou $I = f(pH)$ préalablement établie (Figure ??).

Cette phase de calibration sera réalisée pour tous les complexes $1-BrNp \cdot M\beta-CD \cdot ROH$ étudiés en mesurant l'intensité reçue lors de l'éclairement d'échantillon de fluide statique à différentes concentrations de CO_2 données. La répartition d'intensité lumineuse sur l'image enregistrée à l'instant t permet ainsi de remonter au champ de concentration instantané en tout point de la zone observée.

2. Les trois espèces d'alcool ainsi que le bromonaphtalène ont été achetés chez Alfa Aesar. La Cyclodextrine a quant à elle été achetée chez Chemos GmbH.

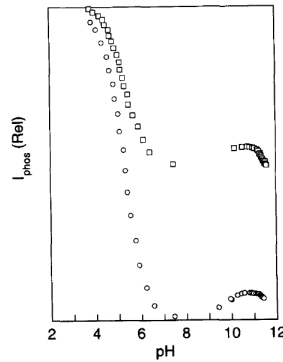


FIGURE 3 – Exemple de courbe d'intensité relative de phosphorescence perçue en fonction du pH pour des complexes 1-BrNp • M β -CD • t-BuAA (□) et 1-BrNp • M β -CD • PA (○) titrés à l'hydroxide de sodium [?].

2.2 Dispositif expérimental

Initialement utilisé pour imprimer une ligne phosphorescente dans l'écoulement, le marquage de molécule permettait de déterminer une seule composante de vitesse, normale à la ligne. D'Arco et al. [?] furent parmi les premiers à suggérer l'utilisation d'un marquage en forme de grille pour accéder à deux composantes de vitesse. De nombreuses études ([?, ?]) ont depuis repris cette idée. La difficulté réside dans la mise en forme d'un faisceau laser 1D en une grille 2D suffisamment fine, homogène et énergétique pour exciter l'écoulement. La voie privilégiée pour réaliser ce marquage consiste à former une nappe rectangulaire au moyen d'un système de lentilles convergente puis divergente. Elle sera ensuite séparée en deux par un cube séparateur (*beam splitter*). Des bloqueurs de faisceau (*beam blocker* Figure ??) viendront alors occulter chaque nappe afin d'obtenir deux réseaux de faisceaux. Ces deux réseaux seront enfin croisés, orthogonalement de préférence, pour former la grille. Un schéma de principe du montage optique est présenté Figure ??.

La seconde harmonique $\lambda = 532$ nm d'un laser Nd-YAG est utilisée comme source lumineuse. Cette source est une seconde fois doublée au moyen d'un cristal doubleur de fréquence³ afin d'obtenir un éclairage pulsé UV à $\lambda = 266$ nm. Les éléments optiques devront par conséquent être fabriqués en quartz pour laisser passer l'UV, et présenter une atténuation la plus faible possible à la longueur d'onde utilisée.⁴ Cette caractéristique est d'autant plus importante que la perte énergétique du faisceau au passage du cristal est de l'ordre de 70%. Il faut donc minimiser au maximum les pertes

3. Cristal non linéaire permettant de doubler la fréquence et donc de diviser par deux la longueur d'onde d'un rayonnement lumineux polarisé incident.

4. Les lentilles et dispositifs optiques utilisés ont été achetés chez Thorlabs Inc.

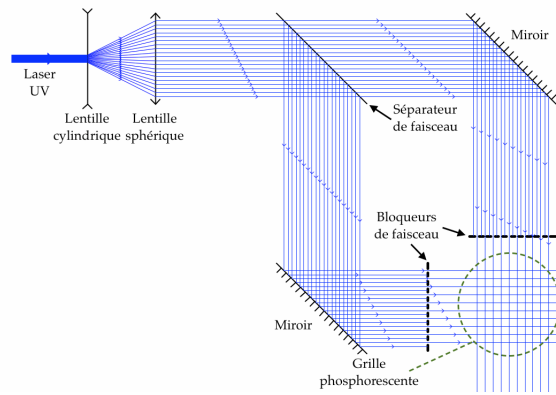
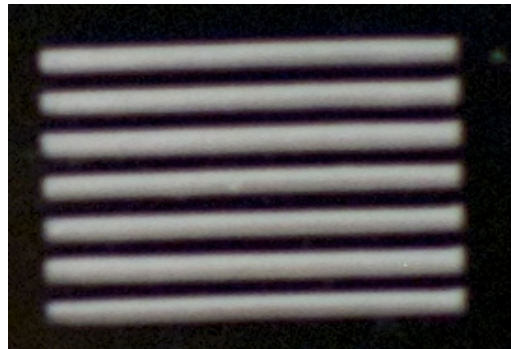


FIGURE 4 – Schéma de principe du montage optique pour générer une grille de marquage.

FIGURE 5 – Exemple de prototype de *beam blocker*, taille des fentes : 250 μm .

sur le reste du montage optique pour avoir un éclairage suffisamment énergétique de l'écoulement.

Les écoulements seront réalisés dans une cuve de petit volume (120 x 120 x 200 mm³) dont deux des faces sont également en quartz. Dans un premier temps, un écoulement simple (tourbillon généré par agitateur magnétique, par exemple) sera utilisé pour mettre en place le marquage moléculaire.

Le champ de vitesse pourra alors être déduit de deux images correspondant à deux visualisations successives de la grille à t et $t + \delta t$ par un procédé de corrélation [?]. La déformation de la grille entre ces deux images est interprétée en terme de déplacements des molécules marquées, déplacement à partir desquels il est aisé de remonter au champ de vitesse « instantané ». La réponse lumineuse de l'écoulement sera observée au moyen d'une caméra rapide (avec capteur CCD ou CMOS).

3 Conclusion et perspectives

Le projet présenté ici n'a débuté que récemment et en est encore au stade d'installation du banc de mesure. Une fois la technique validée pour l'écoulement monophasique proposé, l'écoulement diphasique pourra être mis en place. Des bulles de CO₂ seront alors introduites dans la cuve [?] au moyen d'une conduite plongée au fond de la cuve et alimentée par une bouteille de CO₂.

Ce travail est réalisé dans le cadre d'un projet BQR2015-0023 de l'INSA de Lyon.

Références

- [1] Jacques Villiermaux. *Genie de la reaction chimique : conception et fonctionnement des reacteurs*. Techniques & Documentation (Lavoisier), 1985.
- [2] J.Y Vincont, S. Simoens, M. Ayrault, and J.M. Wallace. Passive scalar dispersion in a turbulent boudary layer frome a line source at the wall and downstream of an obstacle. *Journal of Fluid Mechanics*, 424 :127–167, 2000.
- [3] C.P. Gendrich, M.M. Koochesfahani, and D.G. Nocera. Molecular tagging velocimetry and other applications of a new phosphorescent supramolecul. *Experiments in fluids*, 23(5) :361–372, 1997.
- [4] A. DARco, J-C Charmet, and M. Cloitre. Nouvelle technique de marquage d'ecoulement par utilisation de molecules photochromes. *Revue de Physique Appliquee*, 17(2) :89–93, 1982.
- [5] H. Hu and M. Koochesfahani. Molecular tagging velocimetry and thermometry and its application to the wake of a heated cyrcular cylinder. *Measurement Science and Technology*, 17(6) :1269, 2006.
- [6] H. Hu, Z. Jin, D. Nocera, C. Lum, and M. Koochesfahani. Experimental inverstigations of a micro-scale flow and heat transfer phenomena by using molecular tagging techniques. *Measurement Science and Technology*, 21(8), 2010.
- [7] P.Valiorgue, N. Souzy, M. El Hajem, B. H. Hamda, and S. Simoens. Concentration measurement in the wake of a free rising bubble using planar laser-induced fluorecence (plif) with a calibration taking into account fluorecence extinction variations. *Experiments in fluids*, 54(4) :1–10, 2013.
- [8] A. Ponce, P. A. Wong, J. J. Way, and D.G. Nocera. Intense phosphorescence triggered by alcohol upon formation of a cyclodextrin ternary complex. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(42) :11137–11142, 1993.
- [9] W. K. Hartmann, M. H.B Gray, A. Ponce, D. G. Nocera, and P. A. Wong. Substrate induced phosphorescence from cyclodextrin lumophore host-guest complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 243 :239–248, 1996.
- [10] C. Gendrich and M. Koochesfahani. A spatial correlation technique for estimating velocity fields using molecular tagging velocimetry (mtv). *Experiments in fluids*, 22(1) :67–77, 1996.