



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *Institut National Polytechnique de Toulouse*  
Discipline ou spécialité : *Dynamique des fluides*

---

Présentée et soutenue par *Yacine HAROUN*  
Le 6 Novembre 2008

**Titre :** *Etude du transfert de masse réactif Gaz-Liquide le long de plans corrugués par simulation numérique avec suivi d'interface*

---

### JURY

<i>Pr. Sébastien CANDEL</i>	<i>Président</i>
<i>Dr. Alain BERLEMONT</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Pr. HUAI ZHI Li</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Pr. Michel ROUSTAN</i>	<i>Examineur</i>
<i>Pr. Dominique LEGENDRE</i>	<i>Directeur des travaux de recherche</i>
<i>Dr. Ludovic RAYNAL</i>	<i>Responsable de thèse IFP</i>

---

**Ecole doctorale :** *MEGEP*

**Unité de recherche :** *Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse*

**Directeur(s) de Thèse :** *Dominique LEGENDRE*

**Rapporteurs :** *Alain BERLEMONT ; Huai Zhi Li*

## Résumé

Ce travail rentre dans le cadre du développement des procédés de traitement de gaz acides et de captage de CO<sub>2</sub>. L'objectif est d'étudier numériquement les phénomènes de transferts de masse réactif dans des configurations proches de celles rencontrées dans les contacteurs de type garnissage structuré. Les écoulements considérés sont du type « film ruisselant » le long d'une géométrie corruguée cisailé par un flux gazeux chargé d'espèces acides. Les espèces acides de la phase gaz s'absorbent dans le film liquide où elles réagissent chimiquement. Des simulations numériques sont menées afin de comprendre l'impact des propriétés physiques et géométriques sur le transfert de masse réactif, pour des gammes proches des conditions industrielles.

L'approche numérique développée dans le code JADIM pour traiter des problèmes d'absorption réactive dans des écoulements diphasique à interface déformable est basée sur la méthode VOF (Volume of Fluid). Dans cette approche, l'équation de conservation des espèces chimiques est résolue en étant couplée avec les équations de Navier-Stokes et l'équation de suivi d'interface. La prise en compte de l'équilibre thermodynamique des espèces chimiques à la traversée de l'interface gaz/liquide est résolue avec une modélisation originale, utilisant la méthode à un seul fluide et la loi de Henry avec un coefficient constant.

Le premier axe d'étude abordé a été celui du transfert avec et sans réaction chimique dans un film liquide tombant sous l'effet de la gravité. Celui-ci s'est divisé principalement en trois parties. La première a porté sur le transfert de matière par absorption dans un film liquide tombant sous l'effet de la gravité. Les résultats obtenus montrent que le transfert dans un film liquide en écoulement laminaire se fait principalement en deux modes. Le premier mode se produit pour les temps de contact relativement courts où le mécanisme de transfert est piloté essentiellement par l'advection de l'interface qui transporte la concentration. Le second mode de transfert se produit pour les longs temps de contact. Le processus de transfert s'opère alors essentiellement par diffusion moléculaire dans un film saturé et le nombre de Sherwood est par conséquent constant ( $Sh=2$ ). La deuxième partie a porté sur l'étude du transfert de masse réactif dans un film liquide tombant. Les résultats obtenus montrent que lorsque le transfert de masse est accompagné d'une réaction chimique irréversible du premier ordre et du deuxième ordre, les résultats des simulations numériques sont globalement en bon accord avec les solutions de Danckwerts (1970) et Brian et al. (1961) respectivement. Finalement, l'effet de la déstabilisation de l'interface sur le transfert de masse dans un film liquide a été considéré. Dans cette partie nous avons montré l'influence de la formation d'onde sur le transfert de matière.

Le second axe d'étude a concerné l'étude du transfert de masse réactif dans un écoulement de film liquide le long d'une paroi corruguée bidimensionnelle proche de celle rencontrée dans les contacteurs à garnissage structuré. Dans un premier temps, nous avons décrit l'hydrodynamique du film liquide. Cette étude nous a permis de comprendre l'impact de la géométrie et des propriétés physiques sur l'évolution du film liquide et sur la structure de l'écoulement. Dans un second temps nous avons étudié l'effet de la géométrie corruguée sur le transfert de masse sans réaction chimique. En s'appuyant sur la description locale du transfert, nous avons pu développer des coefficients de transfert globaux en reliant les paramètres de transfert à des grandeurs facilement maîtrisables en ingénieries tels que le nombre de Schmidt, le nombre de Reynolds et la longueur ou l'amplitude de la corrugation. Nous avons ainsi montré qu'une modélisation issue de la théorie de Higbie reste encore utilisable car l'espèce transférée à l'interface diffuse peu dans le film compte tenu de sa diffusivité. Enfin nous avons considéré un transfert réactif pour ce type de géométrie en considérant une réaction du second ordre. Nous avons montré que l'évolution du facteur d'accélération est peu sensible au garnissage et correspond à celle d'un film plan. La solution implicite de Brian et al. (1961) est par conséquent bien adaptée pour estimer le facteur d'accélération dans la configuration étudiée.

### Abstract

This work is done within the framework of gas treatment and CO<sub>2</sub> capture process development. The main objective of the present work is to fill the gap between classical experiments and industrial conditions by the use of Computational Fluid Dynamics (CFD). The physical problem considered corresponds to the liquid film flow down a corrugate surface under gravity in presence of a gas phase. The chemical species in the gas phase absorb in the liquid phase and react. Numerical calculations are carried out in order to determine the impact of physical and geometrical properties on reactive mass transfer in industrial operating conditions.

The computational approach developed in the JADIM code to study reactive mass transfer in two-phase flow with deforming interface is based on volume of fluid method. The chemical species concentration equation is solved coupled with the Navier-Stokes equations and volume fraction equation. The numerical difficulties arise in imposing jump discontinuity for chemical concentrations at the interface due to different solubility are solved by using a continuum mechanical modelling of two phases flow and Henry's law with constant coefficient. This new modelling allows interpreting jump conditions as continuous effect only active in the interface zone, where diffusive mass flux across the interface remains continuous.

The first study performed focus on mass transfer with and without chemical reaction in falling liquid film flow on vertical wall. This first study is divided in three parts. In the first part we interest to mass transfer by absorption in falling liquid film under effect of gravity. The result shows that the transfer in laminar film flows occurs with two transfer mode. The first mode occurs for short contact time between chemical species and liquid film, the predominant mechanism of mass transfer in this case is the advection of the interface that transports the concentration. The second mode occurs for large contact time, the predominant mechanism of mass transfer in this case is molecular diffusion. The value of Sherwood number in this mode remains constant ( $Sh=2$ ). The second parts focus on reactive mass transfer in falling liquid film. The results show that when the mass transfer is accompanied by first and second order irreversible chemical reaction, the numerical simulation results are in good agreement with Danckwerts (1970) and Brian et al. (1961) solution respectively. Finally the effects of interface destabilisation on mass transfer in liquid film flow are considered. In this part, we show the impact of wave formation on mass transfer.

The second study deals with reactive mass transfer in laminar film flow along corrugate wall that correspond to 2D cross section of structured packing. Initially, we address how the corrugate wall geometry and physical properties of fluid affects the free surface profile and the structure of the film liquid flow. We next study the effect of the corrugate surface geometry on the mass transfer without chemical reaction. Furthermore, by using the local description of the mass transfer, we develop global mass transfer coefficients correlation in function of parameters easily computed such as the Schmidt number, the Reynolds number and the length or the amplitude of the corrugation. We also showed that the Higbie theory remains still usable in the case of liquid side mass transfer in liquid film flow on structured packing. Finally we consider a reactive mass transfer with second order chemical reaction for corrugate geometry. The result shows that the evolution of the enhancement factor is not very sensitive to the corrugate geometry and corresponds to that of a plane film. The implicit solution of Brian et al. (1961) is consequently well adapted to estimate the enhancement factor in the studied configuration.

à Päivi  
à mes parents  
à mes frère et soeurs

# Avant-Propos

Ce travail, co-financé par l'ANRT et l'Institut Français du Pétrole, a été effectué à l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT). Je tiens tout d'abord à remercier le directeur du laboratoire Jacques Magnaudet pour sa mise à disposition de tous les moyens utiles à la réalisation de cette thèse. Je remercie aussi le Professeur François Charru responsable du groupe INTERFACE, pour son accueil et pour l'ambiance conviviale qu'il a su créer au sein du groupe.

Je remercie également Monsieur Luc Nougier, chef du département Génie chimique et technologie de l'IFP dans lequel j'ai eu le plaisir de passer trois mois.

Je tiens à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de recherche. Je suis reconnaissant à Monsieur Alain Berlemont et au Professeur Huai Zhi Li d'avoir rapporté sur ce mémoire de thèse, ainsi qu'au Professeur Sébastien Candel d'avoir présidé mon jury de thèse. Je remercie également le Professeur Michel Roustan d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et de m'avoir offert son livre. Ainsi, exposer mon travail de thèse devant eux a été un très grand honneur.

Je remercie chaleureusement mon responsable de thèse IFP Ludovic Raynal de m'avoir permis de réaliser cette thèse avec l'IFP et pour son accueil chaleureux lors de mes visites et séjours à l'IFP-Lyon. Je le remercie aussi pour l'intérêt et l'enthousiasme qu'il a manifesté envers ce travail pendant les trois années de thèse. Malgré sa charge de chef de projet, il a toujours su trouver le temps pour répondre à mes questions. Ces conseils avisés et son soutien continu m'ont été très précieux pour mener à bien ce travail.

Je tiens à manifester mes sincères remerciements à mon directeur de thèse le Professeur Dominique Legendre. Son encadrement de thèse fut tout simplement exemplaire. Il a su extirper de moi la volonté et la rigueur nécessaire à la compréhension et à la description des concepts et méthodes complexes utilisées en simulation numérique en mécanique des fluides. Toujours intéressé, il a relu de façon minutieuse ce mémoire comme mes autres écrits. Pour cela je le remercie encore.

Je remercie tous les personnels de l'IMFT pour leur participation à la réussite de ce travail, et notamment Gilles Martin et tout le Service Informatique, Marie-Hélène Manzato et Nathalie Jullian, les secrétaires du groupe Interface, et Muriel Sabater du Service Reprographie.

Que tous les permanents, doctorants, post-doctorants, stagiaires qui ont contribué à faire de mon passage à l'IMFT et à l'IFP, un épisode agréable, soient également ici remerciés. Une pensée particulière à mes deux voisins de bureau, Sébastien Tanguy et Frédéric Couderc qui ont permis par leur bonne humeur et leurs qualités, de créer une bonne ambiance. Je conclurai en souhaitant une grande réussite à Frédéric Couderc dans sa noble quête de construire un monde plus juste.

Enfin j'adresse ma profonde reconnaissance à mes parents Mustapha et Zhora, mon frère Youcef et mes sœurs Yasmine et Imene et ma compagne Päivi, pour leur soutien inconditionnel et leur patience.

# Table des matières

<b>Nomenclature</b>	<b>1</b>
---------------------	----------

## Chapitre 1 : Introduction Générale

1.1- Contexte industriel du sujet de thèse .....	6
1.2- Procédés de traitement de gaz .....	7
1.3- Mise en oeuvre de l'absorption en colonne à garnissage structuré.....	8
1.3.1- Les Garnissages .....	9
1.3.2- Les paramètres hydrodynamiques .....	10
1.3.3- Les paramètres de transfert de matière.....	13
1.4- Présentation du transfert de matière gaz-liquide .....	14
1.4.1-Transfert de matière sans réaction chimique « absorption physique ».....	15
1.4.2- Coefficient de transfert dans les colonnes à garnissage structuré.....	18
1.4.3- Transfert de matière avec réaction chimique « absorption réactive » .....	21
1.5- Nombres adimensionnels et ordre de grandeur .....	25
1.6- Objectifs de la thèse .....	26

## Chapitre 2 : Présentation de l'approche numérique utilisée et du code JADIM

2.1- Introduction.....	30
2.2- Présentation rapide des différentes méthodes numériques permettant le suivi d'interface.....	31
2.2.1- Méthodes lagrangiennes.....	31
2.2.2- Méthodes eulériennes .....	32
2.2.3- Méthodes de suivi de front .....	32
2.2.4- Méthodes de suivi en volume .....	34
2.3- Conclusion .....	37
2.4- Mise en équation .....	38
2.5- Le code de calcul JADIM .....	40
2.5.1- Modèle à 1 fluide .....	41
2.5.2- Modélisation de la force capillaire.....	42
2.5.3- Discrétisation spatiale .....	43
2.5.4- Discrétisation temporelle.....	43
2.5.5- Résolution de l'équation du taux de présence.....	45
2.5.6- Algorithme du code de calcul JADIM.....	47
2.6- Conclusion .....	47

### Chapitre 3 : Résolution de l'équation de conservation des espèces chimiques dans une approche Volume Of Fluid « VOF »

3.1- Introduction.....	52
3.2- Equation de conservation des espèces chimiques « écriture phasique » .....	54
3.3- Equation de la concentration diphasique .....	56
3.4- Filtrage de l'équation de conservation des espèces chimiques .....	59
3.4.1- Filtrage des champs phasiques .....	60
3.5- Vérification de la formulation du flux additionnel $\langle \Phi \rangle$ pour une discrétisation de type volumes finis.....	62
3.6- Test illustratif .....	64
3.7- Calcul du coefficient du transfert à l'interface.....	65
3.8- Interpolation numérique de la diffusivité moléculaire dans les cellules contenant l'interface $0 < F < 1$ .....	68
3.8.1- Calcul du coefficient de diffusion .....	69
3.8.2- Comparaison entre l'interpolation linéaire et harmonique .....	71
3.9- Sensibilité au maillage.....	75
3.10- Effet de l'étalement de l'interface sur la prédiction du transfert de masse .....	76
3.11- Validation de l'outil et de l'approche numérique développée .....	80
3.11.1- Diffusion dans un écoulement de film liquide monophasique.....	80
3.11.2- Diffusion réactive dans un fluide monophasique au repos .....	83
3.11.3- Diffusion instationnaire dans un film liquide au repos .....	84
3.11.4- Transfert de masse instationnaire d'une bulle placée dans un liquide au repos.....	88
3.11.5- Transfert de masse dans un film liquide en mouvement.....	92
3.12- Conclusion .....	93

### Chapitre 4 : Etude du transfert de masse réactif dans un film tombant

4.1- Introduction.....	96
4.2- Position du problème et conditions aux limites .....	96
4.3- Résolution de l'écoulement dans le film.....	98
4.4- Analyse du transfert de masse sans réaction chimique dans un film tombant lisse .....	99
4.5- Analyse du transfert de masse réactif dans un film tombant lisse .....	103
4.5.1- Transfert de masse accompagné d'une réaction chimique du pseudo premier ordre.....	104
4.5.2- Transfert de masse accompagné d'une réaction chimique du second ordre.....	106
4.6- Etude du transfert de masse dans un film tombant instable.....	113
4.6.1- Position du problème .....	115
4.6.2- Evolution de l'onde .....	117
4.6.3- Effet de la forme du film sur le transfert de masse.....	120
4.7- Conclusion .....	125

## **Chapitre 5 : Etude du transfert de masse réactif dans un film liquide s'écoulant le long d'une paroi corruguée**

5.1- Introduction.....	128
5.2- Formulation du problème.....	128
5.3- Etude hydrodynamique .....	131
5.3.1- Topologie du film liquide .....	131
5.3.2- Structure de l'écoulement .....	136
5.3.3- Effet de la tension de surface.....	141
5.3.4- Epaisseur du film liquide dans un élément de garnissage structuré.....	146
5.3.5- Synthèse .....	149
5.4- Etude du transfert de masse dans un écoulement de film s'écoulant le long d'une paroi corruguée .....	150
5.4.1- Analyse locale du transfert de masse .....	150
5.4.2- Coefficients de transferts globaux.....	154
5.4.3- Temps d'exposition .....	157
5.4.4- Synthèse .....	160
5.5- Etude du transfert de masse réactif dans un écoulement de film liquide le long d'une paroi bidimensionnelle corruguée.....	160
5.5.1- Analyse locale du transfert de masse réactif .....	161
5.5.2- Analyse globale du transfert de masse réactif .....	164
5.6- Conclusion .....	164
<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>167</b>
<b>Références Bibliographiques</b>	<b>171</b>
<b>Annexe A</b>	<b>179</b>
<b>Annexe B</b>	<b>181</b>

**Nomenclature**

A	Amplitude (m)
$a_g$	Aire spécifique géométrique du garnissage ( $m^2/m^3$ )
$a_{eff}$	Surface interfaciale effective ( $m^2/m^3$ )
C	Concentration ( $mol\ m^{-3}$ )
$C_w$	Concentration à la paroi ( $mol\ m^{-3}$ )
c	Célérité de l'onde ( $m\ s^{-1}$ )
D	Diffusivité massique moléculaire ( $m^2\ s^{-1}$ )
e	Épaisseur (m)
F	Fraction volumique (taux de présence) (-)
g	Accélération de la pesanteur ( $m\ s^{-2}$ )
H	Largeur (m)
$h_L$	La rétention liquide (-)
J	Flux de diffusion ( $mol\ m^2\ s^{-1}$ )
$k$	Nombre d'onde (-)
$k_L$	Coefficient de transfert en phase liquide ( $m\ s^{-1}$ )
$k_G$	Coefficient de transfert en phase gaz ( $m\ s^{-1}$ )
$k_2$	Constante de vitesse de réaction pour les réaction du second ordre ( $m^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$ )
$k_1$	Constante de vitesse de réaction pour les réaction du premier ordre ( $m^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$ )
$n$	Le vecteur unitaire normal à l'interface (-)
U	Vitesse ( $m\ s^{-1}$ )
$U_o$	Vitesse en entrée ( $m\ s^{-1}$ )
$U_I$	Vitesse de l'interface ( $m\ s^{-1}$ )
P	Pression (Pa)
$Q_L$	Débit massique $Q_L = \rho U e$ ( $kg\ m^{-1}\ s^{-1}$ )
$q_L$	Débit volumique $q_L = U e$ ( $m^2/s$ )
t	Temps (s)
W	Taux de production disparition de l'espèce j ( $mol\ m^{-3}\ s^{-1}$ )

**Nombre sans dimension**

$C^*$	Concentrations normalisées
$Bo$	Nombre de Bond

E	Facteur d'accélération
$E_i$	Facteur d'accélération instantané
Fr	Nombre de Froude
Ha	Nombre de Hatta
He	Constante de Henry
Ka	Nombre de Kapitza
$L_c$	Longueur capillaire
$N_\lambda$	Longueur d'onde adimensionnelle
Pe	Nombre Péclet.
Re	Nombre de Reynolds.
$Re_c$	Nombre de Reynolds critique
Sc	Nombre de Schmidt.
Sh	Nombre de Sherwood.
St	Nombre de Stanton
$t^*$	Temps caractéristique adimensionnelle
We	Nombre de Weber

### Lettre grecques

$\Phi$	Flux de solubilité ( $\text{mol m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$\mu$	Viscosité dynamique (Pa s)
$\nu$	Viscosité cinématique ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$\rho$	Masse volumique ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$\chi$	Fonction indicatrice de phase (-)
$\Gamma$	Flux de masse ( $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )
$\varphi$	Flux d'absorption par unité de surface ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )
$\delta$	Épaisseur du film diffusionnelle (m)
$\tau_k$	Tenseur des taux de déformation de champ de vitesse
$\delta_1$	Distribution de Dirac (-)
$v$	Vitesse de l'interface ( $\text{m s}^{-1}$ )
$\beta$	Épaisseur du film liquide (m)
$\lambda$	Longueur d'onde (m)
$\varepsilon_f$	Fraction volumique du garnissage (-)

$\theta$	Angle de la corrugation ( $^{\circ}$ )
$\alpha$	Angle ( $^{\circ}$ )
$\sigma$	Tension de surface (N/m)
$\xi$	Coordonnée locale décrivant l'interface (m)
$\xi_T$	Longueur totale de l'interface (m)

### Indice

G	Gaz.	-
L	Liquide	
k	phase	



# Chapitre 1 : Introduction Générale

## Sommaire

1.1- Contexte industriel du sujet de thèse .....	6
1.2- Procédés de traitement de gaz .....	7
1.3- Mise en œuvre de l'absorption en colonne à garnissage structuré.....	8
1.3.1- Les Garnissages .....	9
1.3.2- Les paramètres hydrodynamiques .....	10
1.3.3- Les paramètres de transfert de matière.....	13
1.4- Présentation du transfert de matière gaz-liquide .....	14
1.4.1- Transfert de matière sans réaction chimique « absorption physique ».....	15
1.4.2- Coefficient de transfert dans les colonnes à garnissage structuré.....	18
1.4.3- Transfert de matière avec réaction chimique « absorption réactive » .....	21
1.5- Nombres adimensionnels et ordre de grandeur .....	25
1.6- Objectifs de la thèse .....	26

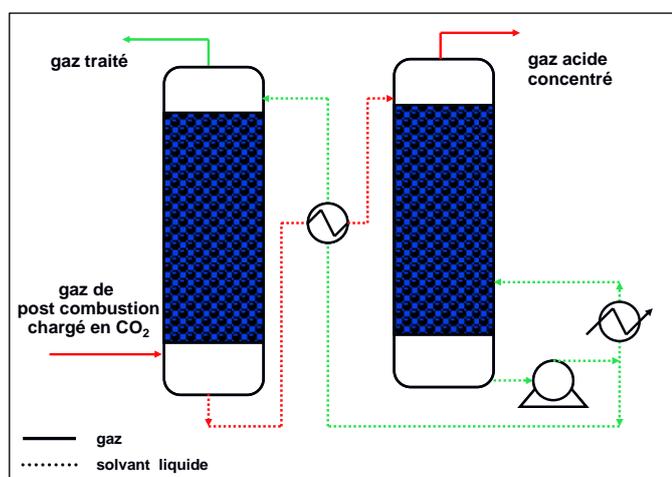
## 1.1- Contexte industriel du sujet de thèse

Dans un contexte réglementaire évolutif qui se traduit par une lutte contre la pollution de l'air et des normes de commercialisation des produits chimiques de plus en plus sévères, la nécessité d'améliorer en permanence les technologies de traitement des gaz acides et des fumées conduit à concevoir des installations dont le coût ne cesse de croître. Ceci pousse à développer des procédés dont l'objectif est d'augmenter les performances d'épuration tout en diminuant le coût d'équipement et d'exploitation.

Les coûts du captage des espèces chimiques acides dépendent de la composition des effluents (combustible utilisé, excès d'air...), du volume d'effluent à traiter (puissance de l'installation) et du type d'installation. A titre d'exemple pour le captage du CO<sub>2</sub>, les analyses économiques réalisées dans le cadre d'unités de production d'électricité montrent que les coûts de capture varient entre 50 et 60 €/t de CO<sub>2</sub> pour une centrale électrique de 500 MW.

### Exemple du procédé de captage du CO<sub>2</sub> aux amines

Dans ce procédé les fumées à traiter sont dirigées vers un contacteur ou absorbeur dans lequel les fumées sont mises en contact d'un solvant amine (MEA). Les molécules de CO<sub>2</sub> s'absorbent dans le solvant. Les fumées sont ensuite rejetées de l'absorbeur (fumées traitées). Près de 90 % du CO<sub>2</sub> des fumées est ainsi capté par le solvant. Le solvant enrichi est ensuite dirigé vers un régénérateur. L'appareil est chauffé à 120° afin de casser les liaisons entre le CO<sub>2</sub> et le solvant. Le CO<sub>2</sub> est alors récupéré, comprimé puis transporté vers son lieu de stockage. Le solvant, revenu à sa forme initiale (solvant dit pauvre ou régénéré), est réinjecté dans l'absorbeur en vue d'un nouveau cycle de traitement.



**Figure 1.1-** Représentation schématique du procédé de captage du CO<sub>2</sub> aux amines.

Dans de nombreux pays producteurs ou consommateurs de combustibles fossiles, les industriels ont déjà intégré l'intérêt de ces nouvelles techniques pour l'avenir de leurs activités (figure 1.2). Les principaux objectifs sont, d'une part, le développement de procédés permettant d'augmenter les performances d'épurations tout en diminuant le coût d'équipement et d'exploitation et d'autre part, l'étude des aspects environnementaux liés aux conditions de stockage à long terme.

Ce travail de thèse rentre pleinement dans cette perspective. L'objectif est d'étudier numériquement les phénomènes de transferts de masse réactif dans des configurations proches de celles rencontrées dans les contacteurs de type garnissage structuré. En se basant sur les résultats numériques, il s'agit de valider ou de construire des modèles locaux de transfert de matière. Ces modèles pourront ensuite être intégrés dans des outils de dimensionnement dans le but de développer des procédés de traitement de gaz et de captage de CO<sub>2</sub> les plus performant possible.



**Figure 1.2-** Exemple d'une centrale électrique muni du procédé de captage de CO<sub>2</sub>

## 1.2- Procédés de traitement de gaz

De nombreux procédés sont utilisés dans le but de transférer des espèces chimiques d'un milieu gazeux vers une phase liquide contenant un ou plusieurs réactifs avec lesquels les espèces dissoutes peuvent réagir. A ce titre nous pouvons citer les procédés en phase liquide comme les hydrogénations, les oxydations, les halogénations ..., ou encore les procédés de lavage de gaz des espèces acides (H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ...), voir Roustan (2003). Selon le procédé utilisé, notamment en fonction des temps caractéristiques de transfert et de réaction, l'absorbant doit être choisi en

fonction de ses performances du point de vue du transfert de matière. En conséquence, les absorbeurs utilisés dans l'industrie ont des formes très diverses.

Dans le cas spécifique du traitement des gaz acides par lavage, l'opération de lavage de gaz et d'absorption consiste à mettre en contact un gaz et un liquide de telle sorte qu'il y ait transfert d'un ou plusieurs composés de l'un vers l'autre. Les contacteurs les plus performants sont ceux qui développent la plus grande aire interfaciale entre les deux fluides et qui retiennent le plus possible la phase dispersée, tout en restant dans des domaines de perte de pression acceptables et permettant de travailler à forts débits.

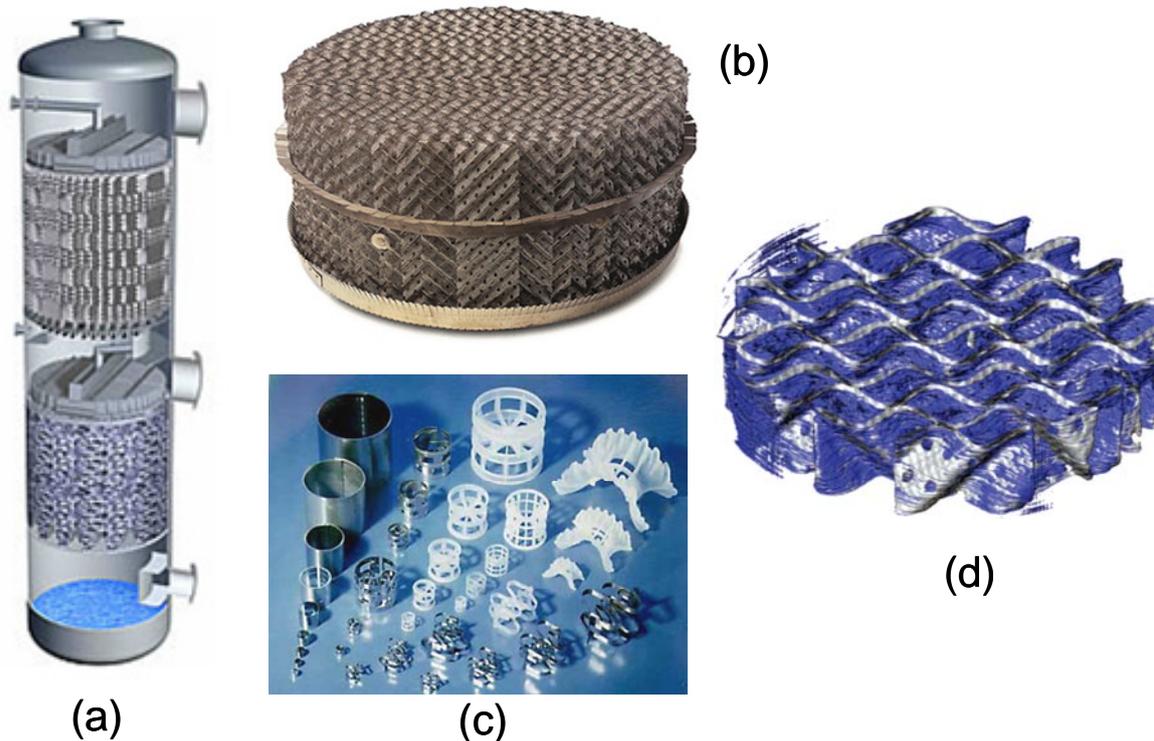
Pour créer une grande aire interfaciale, il faut disperser une phase dans l'autre tout en créant de la turbulence pour améliorer le transfert. Pour ce faire, il existe plusieurs moyens. Les colonnes à plateaux perforés, colonnes à gouttes ou à bulles et les colonnes à garnissage utilisant la force de gravité ; les réacteurs agités fonctionnent par apport d'énergie mécanique ; les centrifugeuses et les cyclones utilisent la force centrifuge ; enfin les jets venturis fonctionnent par détente (Charpentier (1975) ; Roustan (2003)).

Les colonnes à garnissage sont parmi les contacteurs qui développent la plus grande aire interfaciale. Elles possèdent une palette de surface de contact variant de 100 jusqu'à 750 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> (garnissage structuré) avec un taux de vide d'environ 90% ce qui a pour conséquence de faibles pertes de charge. L'efficacité d'un tel procédé dans le traitement des gaz acides est donc directement liée à tous ces avantages.

### **1.3- Mise en œuvre de l'absorption en colonne à garnissage structuré**

La colonne à garnissage structuré peut fonctionner à co-courant comme à contre-courant. Dans les installations industrielles, le fonctionnement à contre-courant est le plus souvent utilisé parce qu'il permet une meilleure efficacité de transfert mais il limite le débit par des problèmes d'engorgement à l'inverse des appareils à co-courant.

Pour un fonctionnement à contre-courant, le liquide arrive en haut de la colonne. Il passe à travers un distributeur chargé de répartir uniformément le liquide sur la section de la colonne, et va ensuite ruisseler sous l'effet de la gravité sur un empilement d'éléments de garnissage (figure 1.3). Ce ruissellement (étalement) du film liquide permet de développer une grande surface d'échange entre la phase liquide et la phase gazeuse. Les espèces chimiques acides présentes en phase gazeuse s'absorbent alors dans la phase liquide.



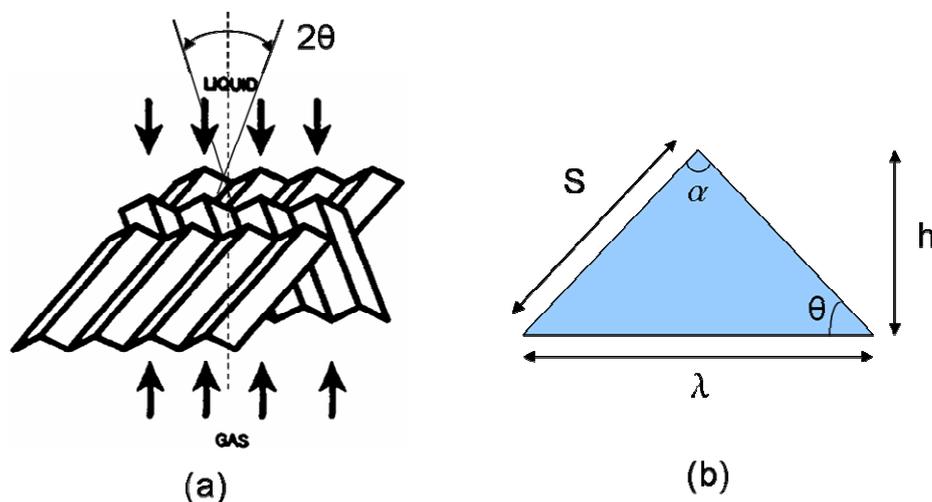
**Figure 1.3-** (a) Schéma d'une colonne à garnissage, (b) Garnissage structuré, (c) Garnissage en vrac, (d) Image d'un ruissellement de film liquide le long d'un garnissage structuré obtenu par tomographie, Green et al. (2007)

### 1.3.1- Les Garnissages

Les garnissages sont classés en deux catégories : les garnissages en vrac et les garnissages structurés (figure 1.3). Les garnissages en vrac sont des éléments plus ou moins tortueux, de taille allant de 10 à 100 mm. On remplit la colonne de manière aléatoire ou en les empilant pour créer une structure enchevêtrée (figure 1.3 (c)). Ils sont les plus anciens et les mieux connus car les plus étudiés. Des d'informations plus détaillées sur les garnissages en vrac peuvent être trouvées dans Laurent & Charpentier (1974), Kister (1992), Stichlmair & Fair (1998) et De Santos et al. (1991).

Dans ce travail de thèse seul le garnissage structuré est considéré. Les garnissages structurés sont plus récents. Ils se présentent sous la forme de plaques métalliques gaufrées et perforées empilées les unes sur les autres en subissant alternativement une rotation d'un angle  $\pm \theta$ , figure 1.4. Les plaques métalliques sont arrangées de telle sorte que les phases liquide et gaz s'écoulent entre les plaques du garnissage. Les caractéristiques géométriques importantes du garnissage structuré sont l'angle du sommet  $\alpha$ , la hauteur des canaux  $h$  et la surface spécifique de garnissage  $a_g$  ( $m^2/m^3$ ) égale au rapport de la surface des éléments de garnissage sur le volume total du garnissage. Ces différents paramètres peuvent être variés selon les constructeurs. La galette de

garnissage structuré est obtenue en plaçant des superpositions de plaques dans un cylindre. Pour former une colonne d'absorption, on empile une succession de galettes orientées d'un angle de  $90^\circ$  les unes par rapport aux autres.



**Figure 1.4-** (a) Exemple d'arrangement des garnissages structurés. (b) Représentation d'un canal d'écoulement dans le garnissage structuré

Le dimensionnement des réacteurs et leur conception nécessitent l'établissement de modèles physiques s'appuyant sur une théorie d'absorption avec réaction chimique bien adaptée à l'objectif visé. Plus précisément, la connaissance de l'hydrodynamique des phases et des paramètres de transfert de matière est indispensable. Ces paramètres sont principalement l'aire interfaciale, la loi de transfert à l'interface, le transport dans les phases, l'équilibre thermodynamique à l'interface et la cinétique des réactions chimiques.

Dans la section suivante nous allons présenter les paramètres physiques importants qui influencent le dimensionnement d'un contacteur à garnissage structuré.

### 1.3.2- Les paramètres hydrodynamiques

Pour caractériser le fonctionnement d'une colonne à garnissage structuré, il existe plusieurs paramètres ou grandeurs physiques. Dans cette section nous allons présenter les paramètres importants à savoir la rétention liquide et les pertes de charge.

### 1.3.2.1- La rétention liquide (holdup)

Les rétentions liquides sont les quantités de fluide contenues dans la section efficace de transfert dans la colonne par unité de volume de colonne vide. C'est la rétention de liquide (liquid holdup) qui est le plus souvent mesurée, puis on en déduit la rétention gazeuse connaissant la porosité du garnissage. La rétention liquide, notée  $h_L$ , joue un rôle important sur les pertes de pression de la colonne en fonctionnement et sur les performances du transfert.

On représente souvent la rétention du liquide en fonction du débit gazeux (figure 1.5). C'est un moyen de connaître la zone d'engorgement d'une colonne pour un débit de liquide donné. La figure 1.5 permet de mettre en relation approximativement les points de charge et d'engorgement déterminés sur les courbes de variation de perte de pression et de rétention de liquide.

On peut trouver dans la littérature de nombreuses corrélations donnant la rétention liquide en fonction des conditions d'écoulement. A titre d'exemple nous pouvons citer les travaux de Billet et Schultes (1999, 1993) qui ont proposé une corrélation pour la rétention liquide à l'aide d'expériences d'écoulement de film liquide à contre courant :

$$h_L = \left(12\mu_L u_L a_g^2 / g\rho_L\right)^{0.33} \quad (1.1)$$

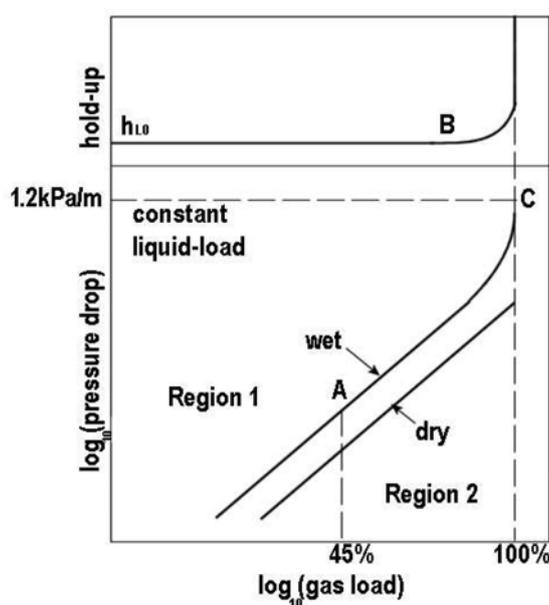
où  $u_L$  est la vitesse la phase liquide,  $\rho_L$  est la masse volumique du liquide et  $g$  est la gravité. Les corrélations développées sont généralement construites à base de mesures expérimentales. Récemment, de nombreuses équipes ont utilisé la CFD pour déterminer la rétention liquide dans les garnissages structurés (Ataki (2006), Raynal (2003)).

### 1.3.2.2 Les pertes de pression dans les garnissages structurés

Le gaz ayant à traverser un milieu très sinueux que constitue le garnissage, il subit une perte de pression proportionnelle à la hauteur de la colonne garnie. Pour un débit de liquide donné et à un faible débit gaz, la variation des pertes de pression est proportionnelle au carré de la vitesse du gaz. Si on augmente encore le débit de gaz, on observe un changement d'allure de la courbe log (perte de pression) = f[log(débit gaz)] (figure 1.5). Cette discontinuité correspond à ce qu'on appelle le point de charge de la colonne. Quand on continue à augmenter le débit de gaz, la perte de pression augmente plus rapidement jusqu'à un deuxième point de discontinuité, appelé point d'engorgement (point C). Pour des valeurs de débit gazeux encore plus élevées, le liquide ne peut plus s'écouler normalement à travers le garnissage et la courbe prend une allure quasi-verticale. La zone comprise entre ces deux points de discontinuité est appelée zone de charge. Grâce à la

turbulence gazeuse en surface du film liquide qui s'écoule le long des éléments de garnissage, cette zone est particulièrement propice au transfert entre phases. Lors de la mise en œuvre de l'absorption en colonne garnie, on cherchera donc à se situer dans cette zone de charge. Celle-ci est par ailleurs décelable par l'observation d'un autre paramètre, la rétention liquide. Les pertes de pression constituent un paramètre très important surtout d'un point de vue du dimensionnement en regard des coûts de fonctionnement. A titre d'exemple, dans le cas du procédé de captage du CO<sub>2</sub> aux amines, la perte de pression est de l'ordre de 50-100 mbar pour une colonne de 30 mètres (environs, 1.5-3 mbar/m). De nombreuses études sont disponibles sur ce sujet, voir Spiegel & Meier (1988, 1992), Bravo et al. (1986), Billet & Schutles (1999, 1993).

Au cours de ces dernières années, la simulation numérique (CFD) a été de plus en plus utilisée pour déterminer les pertes de pression dans les garnissages structurés en complément des mesures expérimentales. A ce titre nous pouvons citer les travaux de Larachi et al. (2003), Raynal et al. (2004), Raynal & Royon-Lebeaud (2007). Dans ce contexte, au cours de la dernière année de thèse, durant une période de trois mois, un travail complémentaire portant sur le calcul de la perte de pression engendrée par un écoulement monophasique (gaz seul) dans un élément périodique 3D de garnissage structuré a été effectué à l'IFP à l'aide du code industriel FLUENT (voir annexe A). Nous avons constaté que l'approche LES monophasique de FLUENT permet d'obtenir des résultats proches des expériences (écart de l'ordre de 10%).



**Figure 1.5-** Comportement de la pression et de la rétention liquide en fonction du débit gaz pour un débit liquide constant, Spiegel & Meier (1992)

### 1.3.3- Les paramètres de transfert de matière

#### 1.3.3.1- Les surfaces mouillées ou efficaces

Le transfert de masse est directement proportionnel à l'aire interfaciale. Dans les colonnes à garnissages, il s'agit de la surface développée par le liquide qui ruisselle le long du garnissage structuré et qui entre en contact avec le gaz. Cette surface est donc liée à la géométrie et à la nature du garnissage, mais aussi aux propriétés physiques des fluides. On définit l'aire spécifique de garnissage  $a_g(\text{m}^2/\text{m}^3)$  comme la surface développée par l'empilement de l'élément de garnissage rapportée au volume total du garnissage. Quand le garnissage est arrosé, même s'il est uniformément distribué en amont, le liquide ne mouille pas toute la surface offerte par le garnissage. La surface volumique mouillée reste inférieure à l'aire spécifique géométrique du garnissage  $a_g(\text{m}^2/\text{m}^3)$ . La surface volumique effectivement utilisée pour le transfert de matière est donc la surface mouillée par le film liquide, cette surface est connue sous le nom de surface interfaciale effective  $a_{\text{eff}}(\text{m}^2/\text{m}^3)$ .

#### 1.3.3.2 Les coefficients de transfert de matière

Le transfert de matière est un paramètre très important dans le dimensionnement des contacteurs à garnissage structuré. Il subit l'influence de nombreux effets comme l'hydrodynamique des phases, l'équilibre thermodynamique des espèces chimiques à l'interface, la cinétique des réactions chimiques et aussi la géométrie du garnissage. Ces paramètres hydrodynamiques, chimiques et géométriques qui caractérisent le transfert se retrouvent dans toutes les corrélations, qu'elles soient totalement ou semi-empiriques. Pour modéliser le transfert de matière, des coefficients de transfert de matière  $k_L$  en phase liquide et  $k_G$  en phase gazeuse sont définis. Nous allons voir dans la section suivante la manière dont on les exprime.

On peut trouver dans la littérature d'autres notions pour caractériser le transfert dans les contacteurs à garnissage structuré. On parle alors de Hauteurs et Nombres d'Unités de Transfert (HUT et NUT) rapportée à une phase. La colonne est en fait assimilée à un empilement d'étages unitaires de hauteur  $HUT$ . L'unité de transfert correspond à une opération fictive considérée comme unitaire et caractérise un appareil donné. La hauteur de l'unité de transfert est d'autant plus grande que le transfert est faible, c'est-à-dire que les coefficients de transfert et l'aire interfaciale sont plus petits.

Dans cette section nous avons d'une part introduit le contexte de notre travail et d'autre part présenté les paramètres physiques importants qui caractérisent le fonctionnement d'une colonne à garnissage structuré. Dans ce qui suit nous exposons l'aspect théorique du transfert de matière gaz-liquide et présentons quelques contributions significatives réalisées dans le but de modéliser le transfert de matière dans les colonnes à garnissage structuré.

#### 1.4- Présentation du transfert de matière gaz-liquide

De nombreux auteurs ont déjà apporté leur contribution à la compréhension des phénomènes de transfert à l'interface. Dans cette section nous allons nous intéresser à quelques modèles d'absorption sans et avec réaction chimique, mis au point pour décrire le transfert au voisinage d'une interface. Nous présenterons brièvement les différents modèles en indiquant les hypothèses sur lesquelles ils s'appuient.

Pour caractériser le transfert de masse au niveau d'une interface gaz-liquide, un coefficient partiel ou local de transfert de matière  $k_L$  en phase liquide et  $k_G$  en phase gazeuse est généralement défini. Ces deux coefficients représentent le rapport entre le flux de transfert et une force motrice caractéristique qui peut être, un gradient de concentration ou de pression. Ici nous l'exprimons en fonction de l'écart de concentration entre l'interface et le milieu loin de celle-ci :

$$k_L = \frac{\varphi}{C_{A,Li} - C_{A,L}} \quad k_G = \frac{\varphi}{C_{A,G} - C_{A,Gi}} \quad (1.2)$$

On note :

$\varphi$  [ $mol\ m^{-2}\ s^{-1}$ ] : flux spécifique moyen d'absorption par unité d'aire interfaciale.

$C_{A,G}, C_{A,Gi}$  [ $mol / m^3$ ] : concentration du composé A, au sein du gaz et à l'interface respectivement.

$C_{A,L}, C_{A,Li}$  [ $mol / m^3$ ] : concentration du composé A, au sein du liquide et à l'interface respectivement.

A l'interface, les concentrations sont à l'équilibre et suivent la loi de Henry (équation 1.3), à savoir qu'il y a proportionnalité entre la concentration du composé A dans la phase gazeuse et la concentration de A dissoute dans la phase liquide :

$$C_{A,Gi} = He \cdot C_{A,Li} \quad (1.3)$$

He [-] : est la constante de Henry. Nous rappelons qu'il existe d'autres façons d'exprimer la solubilité d'un gaz dans un liquide selon les unités utilisées, voir Roustan (2003).

Expérimentalement, il est très difficile d'accéder aux concentrations du soluté A à l'interface. On introduit alors des coefficients de transfert globaux définis par :

$$K_L = \frac{\varphi}{C_L^* - C_L} \quad \text{et} \quad K_G = \frac{\varphi}{C_G - C_G^*} \quad (1.4)$$

où  $C_G^*$ ,  $C_L^*$  désignent les concentrations qui seraient en équilibre avec les concentrations  $C_G$ ,  $C_L$ . La combinaison des équations (1.3) et (1.4) permet de relier les coefficients globaux de transfert aux coefficients de transfert du film par :

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{He}{k_L} \quad (1.5)$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{He k_G} \quad (1.6)$$

Ainsi, l'inverse des coefficients globaux de transfert est assimilé à une résistance globale définie comme la somme des résistances partielles dans les deux couches limites de part et d'autre de l'interface.

### 1.4.1-Transfert de matière sans réaction chimique « absorption physique »

#### Modèle du double film (1924)

La théorie du double film (figure 1.6) de Lewis et Whitman (1924) suppose que la résistance au transfert est localisée dans deux films d'épaisseurs  $\delta_G$  et  $\delta_L$  placés en série de part et d'autre de l'interface où l'on postule l'équilibre thermodynamique. Dans chacun de ces films, on suppose que l'écoulement est laminaire et que le transfert de matière est gouverné par la diffusion moléculaire unidirectionnelle stationnaire. Au delà de ce film, l'écoulement est tel que les compositions sont considérées comme uniformes. La concentration en gaz dissous dans le film décroît jusqu'au bord intérieur du film c'est-à-dire au sein du liquide (figure 1.6).

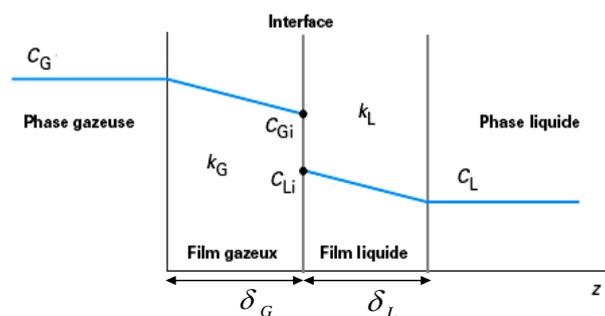


Figure 1.6- Modèle du film

Selon Lewis et Whitman, les coefficients de transfert côté liquide et côté gaz s'écrivent :

$$k_L = \frac{D_A}{\delta_L} \quad ; \quad k_G = \frac{D_A}{\delta_G} \quad (1.7)$$

Le double film se comporte donc comme s'il était constitué de deux résistances en série, une dans chaque film. En pratique, les épaisseurs des films ne peuvent pas être mesurées et l'intérêt du modèle réside dans l'hypothèse d'une proportionnalité entre les coefficients de transfert et les coefficients de diffusion. Cependant, ce modèle reste généraliste car il fournit un coefficient de transfert proportionnel au coefficient de diffusion  $D$ , alors que les résultats expérimentaux donnent des coefficients proportionnels à  $D^n$ , avec  $n$  compris entre 0,5 et 0,7 quand seuls les phénomènes de diffusion limitent le transfert. Lorsque les phénomènes limitant le transfert sont les réactions chimiques à l'interface,  $n$  peut être nul. En général, ce modèle est très utilisé à cause de sa simplicité et parce que les résultats obtenus avec ce dernier, notamment en présence de réaction chimique, sont souvent voisins de ceux obtenus avec les modèles les plus sophistiqués.

### Modèle de pénétration (1935)

La théorie de pénétration proposée par Higbie (1935) suppose que :

- Le cœur de la phase liquide est parfaitement agité.
- Des éléments issus du coeur viennent à l'interface ; ils y séjournent tous un temps identique «  $t_{\text{exp}}$  » au cours duquel ils échangent de la matière avec l'autre phase par des mécanismes de diffusion moléculaire unidirectionnelle, avant de retourner se mélanger avec le coeur de la phase. Le renouvellement est assuré soit par agitation turbulente, soit par la discontinuité de l'écoulement.
- les temps de contact sont tels que le profil stationnaire de concentrations n'est pas établi.
- l'équilibre thermodynamique est vérifié à l'interface.

Le transfert est décrit par la seconde loi de Fick « équation de diffusion » :

$$\frac{\partial C(t,x)}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C(t,x)}{\partial x^2} \quad (1.8)$$

où  $t$  est le temps et  $x$  la distance, dans la direction du transfert. Les conditions aux limites sont :

- $C(t,x=0) = C_{L,i} \quad \forall t \geq 0$  ( $C_{L,i}$  est la concentration à l'interface au sein du liquide)
- $C(t=0,x) = C_o \quad \forall x \geq 0$  ( $C_o$  est la concentration initiale au sein du liquide)
- $C(t,x=\infty) = C_o \quad \forall t \geq 0$  car la profondeur de l'élément est supposée infinie devant la distance concernée par la pénétration du soluté.

L'intégration de l'équation (1.8) en respectant ces conditions aux limites donne :

$$C = C_o + (C_{L,i} - C_o) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{D_A t}} \right] \right\} \quad (1.9)$$

Le flux de matière instantané en est simplement déduit :

$$\varphi = -D_A \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = (C_{L,i} - C_o) \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \quad (1.10)$$

En notant  $t_{\text{exp}}$  le temps d'exposition des éléments à l'interface, le flux moyen est :

$$\langle \varphi \rangle = \frac{1}{t_{\text{exp}}} \int_0^{t_{\text{exp}}} (C_{L,i} - C_o) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} dt \quad \Rightarrow \quad \langle \varphi \rangle = 2(C_{L,i} - C_o) \sqrt{\frac{D}{\pi t_{\text{exp}}}} \quad (1.11)$$

Le coefficient de transfert de masse moyen sur  $t_{\text{exp}}$  s'écrit alors :

$$k_L = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi t_{\text{exp}}}} \quad (1.12)$$

Le modèle de pénétration permet de fournir un coefficient de transfert de masse proportionnel à  $D^{0.5}$ . Il reste donc cohérent avec les résultats trouvés expérimentalement [0.5-0.9].

### Modèle de renouvellement de l'interface (1951)

Danckwerts (1970) a revu la théorie de Higbie et propose un modèle basé sur le renouvellement de l'interface par des paquets de fluide issus du sein du fluide. L'interface est constituée d'une mosaïque d'éléments dont le temps d'exposition n'est pas constant. Pour résumer, Danckwerts suppose que la probabilité de remplacement d'un élément de surface participant à l'échange est indépendante de la durée de son séjour à l'interface. L'expression du flux de matière transféré est donnée par la relation :

$$\varphi = (C_{L,i} - C_o) \sqrt{DS} \quad (1.13)$$

Ce qui donne le coefficient de transfert :

$$k_L = \sqrt{DS} \quad (1.14)$$

où  $S$  [ $s^{-1}$ ] désigne la fréquence de remplacement ou renouvellement des éléments de la surface.

### Autres modèles

D'autres modèles peuvent être cités, cependant, il est important de noter que le champ d'étude traitant ce type de problème est trop vaste et ne peut par conséquent faire l'objet ici d'une revue exhaustive. Pour plus de détail sur l'absorption physique nous renvoyons le lecteur à consulter Danckwerts (1970), Roustan (2003).

### 1.4.2- Coefficient de transfert dans les colonnes à garnissage structuré

Avant de nous intéresser à l'absorption réactive, il est important de noter que dans le cas spécifique des colonnes à garnissage structuré, de nombreuses modélisations très variées ont été réalisées dans le but de calculer des coefficients de transfert représentatifs des conditions opératoires rencontrées dans les colonnes à garnissage structuré. Les corrélations, proposées sont en général sous forme adimensionnelle et font intervenir des nombres adimensionnels spécifiques au transfert de matière.

#### Coefficient de transfert côté gaz

Le coefficient de transfert coté gaz dans les colonnes à garnissage structuré est généralement modélisé à partir de la corrélation de Sherwood et al. (1976) qui s'écrit :

$$Sh_G = C_G Re_G^{0.8} Sc_G^{0.33} \quad (1.15)$$

où  $Sh_G$  est le nombre de Sherwood coté gaz :  $Sh_G = k_G d_h / D_G$

$Re_G$  est le nombre de Reynolds coté gaz :  $Re_G = \rho_G S(u_{L,eff} + u_{G,eff}) / \mu_G$

$Sc_G$  est le nombre de Schmidt coté gaz :  $Sc_G = \mu_G / \rho_G D_G$

$u_{L,eff}$  et  $u_{G,eff}$  sont les vitesses effectives du liquide et du gaz,  $D_G$  est le coefficient de diffusion moléculaire coté gaz et  $d_H$  est le diamètre hydraulique.  $C_G$  est une constante qui varie de 0.018 à 0.04. Par exemple,  $C_G=0.0328$  est utilisé par Bravo et al. (1985), De Brito (1991) et Duss et al. (1997). Bravo et al. (1992) et Gualito et al. (1997) ont utilisé une valeur de  $C_G=0.054$ . La vitesse du liquide  $u_{L,eff}$  est calculée à partir de la théorie de Nusselt pour les films tombants en écoulement laminaire avec prise en compte de la géométrie du garnissage.  $u_{L,eff}$  s'écrit :

$$u_{L,eff} = \left( \frac{3q_L}{2\rho_L} \right) \left( \frac{\rho_L g \cos \theta}{3\mu_L q_L} \right)^{1/3} \quad (1.16)$$

où  $q_L$  est le débit liquide. Cette relation a été largement utilisée par Bravo et al. (1985), Fair et Bravo (1990) et de Haan & de Graauw (1991). Mais plus tard Bravo et al. (1992) et Rocha et al. (1993) ont utilisé la relation suivante :

$$u_{L,eff} = \frac{u_L}{\varepsilon_f h_L \sin \theta} \quad (1.17)$$

où  $h_L$  est la rétention liquide,  $\varepsilon_f$  est la fraction volumique du garnissage et  $\theta$  est l'angle de la corrugation (généralement  $45^\circ$  pour les garnissage type Mellapak). La vitesse du gaz  $u_{G,eff}$  est donnée par la relation suivante (Bravo et al. (1992) et Rocha et al. (1993)) :

$$u_{G,eff} = \frac{u_G}{\varepsilon_f (1 - h_L) \sin \theta} \quad (1.18)$$

Billet et Schultes (1993) ont utilisé la théorie de Higbie (1935) pour développer une corrélation donnant le transfert de masse coté gaz dans les garnissages structurés sous la forme :

$$k_G = K_{G,B} (\varepsilon_f - h_L)^{0.5} \left( \frac{a_g^3}{d_H} \right)^{0.5} \left( \frac{D_G}{a_g} \right) \left( \frac{u_G \rho_G}{a_g \mu_G} \right)^{0.75} \left( \frac{\mu_G}{\rho_G D_G} \right)^{0.33} \quad (1.19)$$

où  $K_{G,B}$  est la constante de Billet-Schultes (Billet et Schultes (1993)).

### Coefficient de transfert côté liquide

Concernant le coefficient de transfert côté liquide, le modèle de Higbie est généralement utilisé, dans lequel les effets de la géométrie et de l'hydrodynamique sont rajoutés par l'intermédiaire du temps d'exposition. En effet, dans le cas spécifique du garnissage structuré, le temps d'exposition est très dépendant de la géométrie de garnissage. De nombreux auteurs ont utilisé la longueur de la corrugation pour calculer le temps d'exposition. Bravo et al. (1985), Fair et Bravo (1990) et Gualito et al. (1997) ont défini le temps d'exposition comme le rapport entre la longueur de la corrugation  $S$  et la vitesse du liquide  $u_{L,eff}$  comme suit :

$$t_{exp} = \frac{S}{u_{L,eff}} \quad (1.20)$$

Pour tenir compte des parties de la colonne à garnissage où le renouvellement de l'interface est long, Bravo et al. (1992) ont multiplié le temps d'exposition par un facteur inférieur à 1, généralement 0.9. De Brito et al. (1994) ont calculé le temps d'exposition en se basant sur la rétention liquide et le taux d'arrosage  $Q_L$ . La relation développée pour des garnissages de type Mellapak., s'écrit :

$$t_{exp} = \frac{h_L S}{(Q_L / \cos \theta)} \quad (1.21)$$

Billet et Schultes (1993, 1999) ont modélisé le transfert de masse coté liquide en utilisant la théorie de Higbie et la rétention liquide.  $K_{L,B-S}$  représente la constante de Billet-Schultes :

$$k_L = K_{L,B-S} 12^{1/6} \left( \frac{u_L D_L}{h_L d_H} \right)^{0.5} \quad (1.22)$$

Shetty et Cerro (1997 a,b) ont développé une expression pour le temps d'exposition pour un écoulement de film liquide le long d'un élément de garnissage. L'écoulement du film liquide est résolu en utilisant une expression analytique de l'interface libre. Le temps d'exposition est estimé en intégrant la solution entre deux sommets du garnissage. La vitesse de l'interface est calculée en utilisant un angle d'écoulement égal à l'angle d'inclinaison des corrugations du garnissage (voir Spekuljak (1986)). Dans la résolution de l'équation, la trajectoire de l'écoulement du film entre deux sommets du garnissage est aussi prise en compte. En effet, due à l'inclinaison du garnissage, la trajectoire parcourue par un élément de fluide sur le garnissage structuré est plus grande que la trajectoire entre deux corrugations. Le rapport entre les deux trajectoires est appelé  $L_{ratio}$ . L'expression du temps d'exposition de Shetty et Cerro (1997 a,b) s'écrit sous la forme :

$$t_{exp} = \frac{7.268 L_{ratio} \lambda^2}{\nu_L \sin \theta} \text{Re}_L^{-2/3} \text{Ga}_L^{-1/3} \quad (1.23)$$

où  $\lambda$  est la période de la surface ondulée et  $\nu_L$  est la viscosité cinématique du liquide.  $\theta$  est l'angle de la corrugation et  $\text{Ga}_L = g\lambda^3 / \nu_L^2$  est le nombre de Galilée (rapport entre la force de gravité et la force visqueuse). Par substitution du temps d'exposition dans l'équation de Higbie, Shetty et Cerro (1997 a,b) ont proposé l'expression suivante pour le transfert de masse coté liquide :

$$\frac{k_L a_{eff}}{D_L} = 0.4185 \sqrt{\frac{\sin \theta}{L_{ratio}}} \text{Re}_L^{1/3} \text{Ga}_L^{1/6} \text{Sc}_L^{1/2}$$

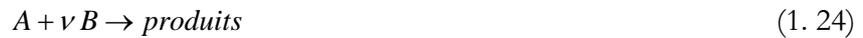
L'inconvénient de ce type de corrélations, semi-empirique, empirique ou mécanistique est qu'elles ont été établies à partir de mesures réalisées avec des propriétés physiques (densité, viscosité des phases liquide et gaz ...) qui ne sont pas toujours représentatives des conditions industrielles. D'autre part, la relation entre les paramètres de transfert de masse et les échelles de l'écoulement dans les géométries complexes telles que la géométrie du garnissage structuré est toujours mal connue. En effet, les études menées étant généralement de nature expérimentales, il leur est bien difficile d'accéder à la dynamique locale de l'écoulement et du transfert au sein du fluide.

L'objectif de la thèse est de pallier ce manque par l'utilisation de la simulation numérique directe (code JADIM) qui offre la possibilité de faire varier chaque paramètres indépendamment les uns des autres (géométrie, conditions opératoires ou propriétés physique des fluides) et d'utiliser les propriétés physiques réelles des fluides, représentatives des cas industriels.

### 1.4.3- Transfert de matière avec réaction chimique « absorption réactive »

Généralement dans les procédés de traitement des gaz acides, lorsqu'un composé dissout dans la phase gazeuse s'absorbe dans la phase liquide, il est souvent associé à des réactions chimiques dans la phase liquide. L'effet de la réaction chimique sur le transfert de matière est pris en compte par l'intermédiaire d'un nombre adimensionnel, appelé facteur d'accélération E. Ce facteur dépend de la vitesse de réaction, de l'hydrodynamique des phases et des concentrations dans le liquide.

On considère une phase gazeuse contenant une espèce chimique A qui s'absorbe dans la phase liquide où elle réagit de façon irréversible avec un réactif B selon la réaction :



$\nu$  est le coefficient stoechiométrique de la réaction. Pour des réactions d'ordre m par rapport à A et n par rapport à B, les vitesses de consommation de A et de B dans la phase liquide sont de la forme :

$$r_A = k_{mn} [C_A]^m [C_B]^n \quad ; \quad r_B = \alpha k_{mn} [C_A]^m [C_B]^n \quad (1.25)$$

où  $k_{mn}$  est la constante cinétique de la réaction chimique.

On considérait dans la suite des réactions chimiques d'ordre 1 par rapport à A et B. Par conséquent,  $k_{mn} = k_2$ . Lorsque le transfert est accompagné d'une réaction chimique en phase liquide, l'expression du flux d'absorption doit être modifiée pour tenir compte de la présence de la réaction chimique. En effet, dans ce cas le transfert résulte de la compétition entre le transfert de masse et la réaction chimique. Le flux de transfert est alors écrit sous la forme :

$$\varphi = Ek_L (C_{A,Li} - C_{A,L}) \quad (1.26)$$

où le facteur d'accélération E est défini par :

$$E = \frac{\text{flux moyen d'absorption dans un liquide en présence de réaction chimique}}{\text{flux d'absorption physique (sans réaction chimique)}} \quad (1.27)$$

Le facteur d'accélération ici traduit en quelque sorte l'effet de pompage de la réaction chimique dans le film liquide et dépend essentiellement d'un nombre sans dimension, le nombre de Hatta :

$$Ha = \frac{\sqrt{k_2 C_{B,L} D_A}}{k_L} \quad (1.28)$$

$C_{B,L}$  est la concentration du co-réactif B au sein de la phase liquide en ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ).

Le critère de Hatta représente le rapport entre la conversion maximale possible dans le film diffusionnel liquide et la quantité maximale traversant le film par diffusion. Il indique ainsi le régime de la réaction chimique. Lorsque  $Ha^2 \ll 1$ , le taux de conversion dans le film diffusionnel liquide est négligeable, la réaction a lieu dans le volume du liquide. Si  $Ha^2 \gg 1$  la réaction a lieu dès la diffusion de l'espèce dans le liquide. Suivant la valeur du nombre de Hatta on distingue ainsi différents régimes de réaction. Chaque régime est caractérisé par des propriétés particulières. Dans le cadre du modèle du film de Whitman (1923), les principaux régimes de réaction sont ainsi répertoriés :

### Réaction lente « $Ha \leq 0.3$ »

La cinétique de réaction est très lente, la réaction a lieu au sein de la phase liquide et le réactif A n'est pratiquement pas consommé dans le film liquide. Dans ce cas le transfert n'est pas influencé par la réaction chimique et le facteur d'accélération vaut 1.

### Réaction modérément rapide « $0.3 < Ha < 3$ »

Dans ce régime la réaction est suffisamment rapide pour qu'une partie de la réaction ait lieu dans le film diffusionnel liquide et l'autre au sein du liquide. Le facteur d'accélération est supérieur 1.

### Régime de réaction rapide « $Ha > 3$ »

Lorsque  $Ha > 3$  la réaction a lieu uniquement dans le film diffusionnel liquide où le réactif A est totalement consommé. Le facteur d'accélération est nettement supérieur à un et pour le calculer on peut soit utiliser l'abaque de Van Krevelen & Hoftijzer (1948) (cf figure (1.7)), ou bien l'équation (1.33). Il existe cependant un cas particulier pour ce régime de réaction rapide, celui de réaction du pseudo-premier ordre. Dans ce cas le facteur d'accélération correspond à :

$$E = Ha \quad (1.29)$$

Le flux de matière prend alors la forme suivante :

$$\varphi = \sqrt{k_2 D_{A,L} C_{B,L}} (C_{A,Li} - C_{A,L}) \quad (1.30)$$

On remarque aussi que le flux est alors indépendant de  $k_1$ .

### Régime instantané, « $Ha > 3$ » et « $Ha > 10 E_i$ »

Les réactifs A et B ne peuvent coexister et se répartissent de part et d'autre de l'interface, où la réaction se produit. Le facteur d'accélération est égal au facteur d'accélération instantané  $E_i$  :

$$E = E_i = 1 + \frac{D_{B,L} C_{B,L}}{\alpha D_{A,L} C_{A,L}^i} \quad (1.31)$$

Le flux de matière prend alors la forme suivante :

$$\varphi = k_L E_i C_{A,L}^i \quad (1.32)$$

### Régime instantané de surface, Ha infiniment grand

Dans ce régime particulier, le plan de réaction est situé au niveau de l'interface où le composé A réagit instantanément. A l'interface, la concentration de l'espèce chimique absorbée est alors égale à zéro. Dans ce cas la résistance au transfert est localisée dans la phase gazeuse. (voir Roustan (2003)).

### Expression du facteur d'accélération

Selon la théorie et le régime de réaction, on distingue différentes expressions pour le facteur d'accélération. On synthétise dans le tableau 1.1 les expressions analytiques établies dans le cadre des théories du double film de Lewis & Whitman (1924), de la théorie de pénétration de Higbie (1935) et de la théorie du renouvellement d'interface de Danckwerts (1970). Pour les cinétiques du deuxième ordre, on utilise généralement une solution approchée proposée par Brian et al. (1961), présentée soit sous forme d'une équation implicite équation (1.33) soit sous forme d'abaque (Diagramme de Van Krevelen et Hoftijzer (1948)), voir figure 1.9.

$$E = \frac{Ha \sqrt{\frac{E_i - E}{E_i - 1}}}{\tanh \left[ Ha \sqrt{\frac{E_i - E}{E_i - 1}} \right]} \quad (1.33)$$

D'autres expressions du facteur d'accélération existent. Cependant, il est important de noter que le champ d'étude traitant ce type de problème est trop vaste et ne peut par conséquent faire l'objet ici d'une revue exhaustive. Pour plus de détail sur l'absorption réactive nous renvoyons le lecteur à consulter Danckwerts (1970).

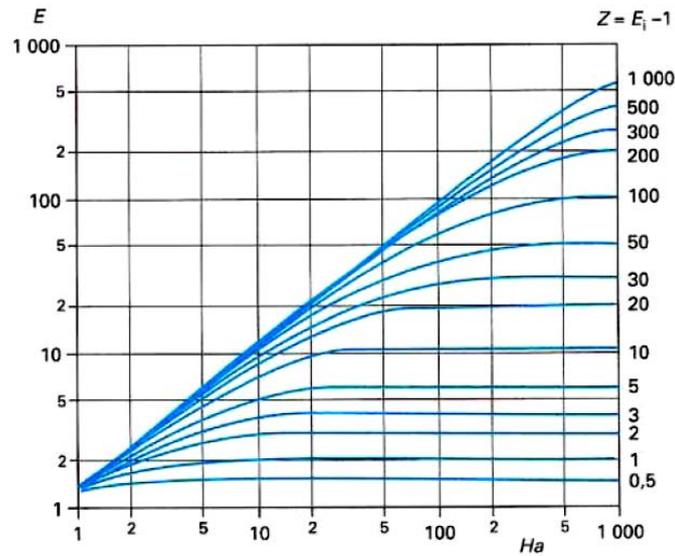


Figure 1.7- Diagramme de Van Krevelen et Hoftijzer (1948), pour les réactions du deuxième ordre.

Régime de réaction	Théorie du double film (1924)	Théorie de pénétration (1935)	Théorie de renouvellement de l'interface (1951)
Réaction lente ( $Ha \leq 0.3$ )	$E = 1$		
Réaction modérément rapide ( $0.3 \leq Ha \leq 3$ )	$E = \frac{Ha}{th(Ha)}$	$E = Ha \left[ 1 + \frac{\pi}{8Ha^2} \operatorname{erf} \left( \frac{2Ha}{\sqrt{\pi}} \right) + \frac{1}{2} e^{-\left( \frac{4Ha^2}{\pi} \right)} \right]$	$E = \sqrt{1 + Ha^2}$
Réaction rapide ( $Ha \geq 3$ )	$E = Ha$		
Réaction instantanée $Ha \geq 3$ et $Ha > 10$	$E = 1 + \frac{D_{B,L} C_{B,L}}{\alpha D_{A,L} C_{A,L}^i}$	$E = (1 + E_i) \sqrt{\frac{D_{A,L}}{D_{B,L}}}$	

Tableau 1.1 – Expression du facteur d'accélération, selon les différentes théories.

### 1.5- Nombres adimensionnels et ordre de grandeur

Une analyse dimensionnelle d'un phénomène de transfert de masse à l'interface gaz/liquide d'un film liquide fait apparaître de nombreux nombres adimensionnels. Les paramètres physiques indépendants sont les masses volumiques des fluides  $\rho_L$  et  $\rho_G$ , les viscosités dynamiques  $\mu_L$  et  $\mu_G$ , la tension de surface  $\sigma$ , l'accélération de gravité  $g$ , les longueurs caractéristiques coté gaz et coté liquide  $d_G$ ,  $d_L$ , les vitesses des phases gaz et liquide  $u_L$  et  $u_G$ , les coefficients de transfert  $k_L$ , et  $k_G$ , les coefficients de diffusion  $D_L$  et  $D_G$  et la concentration de l'espèce chimique transférée de part et d'autre l'interface  $C_L^i$ ,  $C_G^i$ . Les nombres adimensionnels généralement utilisés pour décrire ce type de problème sont :

$$\frac{\rho_L}{\rho_G} ; \frac{\mu_L}{\mu_G} ; \frac{D_L}{D_G} ; He = \frac{C_L^i}{C_G^i} ; \frac{d_L}{d_G} ; Pe_L = \frac{u_L d_L}{D_L} ; Pe_G = \frac{u_G d_G}{D_G} ; St_L = \frac{k_L}{U_L} \quad (1.34)$$

$$St_G = \frac{k_G}{U_G} ; Re_L = \frac{\rho_L u_L d_L}{\mu_L} ; Re_G = \frac{\rho_G u_G d_G}{\mu_G} ; Fr = \frac{u_L}{\sqrt{g d_L}} ; We = \frac{\rho_L u_L^2 d_L}{\sigma}$$

*He* est le nombre de Henry qui exprime l'équilibre thermodynamique de l'espèce chimique à la traversée de l'interface. *Pe* est le nombre de Péclet, il caractérise l'importance du transfert de matière par advection par rapport au transfert par diffusion moléculaire. *St* est le nombre de Stanton qui est le rapport entre le coefficient de transfert de masse et la vitesse du fluide  $u$ . *Re* est le nombre de Reynolds, il représente le rapport entre les forces d'inerties et les forces visqueuses. *Fr* est le nombre de Froude qui compare l'inertie à la force de pesanteur. Et finalement le nombre de Weber qui est le rapport entre l'inertie et la force capillaire. Le nombre de Sherwood représente le rapport entre le flux à l'interface est le flux moléculaire, Il s'écrit :

$$Sh_L = \frac{k_L d_L}{D_L} ; Sh_G = \frac{k_G d_G}{D_G} \quad (1.35)$$

Le nombre de Péclet peut aussi s'exprimer comme le produit du nombre de Reynolds et le nombre de Schmidt  $Pe=Re Sc$ . Le nombre de Schmidt est le rapport entre la viscosité cinématique et de la diffusivité massique. Il permet de comparer la diffusion de la concentration à la diffusion de la quantité de mouvement et nous renseigne ainsi sur l'évolution relative des couches limites hydrodynamique et massique, il s'écrit :

$$Sc_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_L} ; Sc_G = \frac{\mu_G}{\rho_G D_G}$$

L'effet de la réaction chimique sur le transfert de matière est pris en compte par l'intermédiaire d'un nombre adimensionnel, appelé facteur d'accélération  $E$ . A ce nombre se rajoute le nombre de Hatta  $Ha$  qui représente le rapport entre la conversion maximale possible dans le film liquide et la quantité maximale traversant le film par absorption physique.

Les ordres de grandeur de ces nombres dans une colonne à garnissage structuré en fonctionnement sont :

$$\begin{array}{llll}
 \frac{\rho_L}{\rho_G} \approx 1000 & Pe_L = \frac{u_L d_L}{D_L} \approx 10^4 - 10^6 & We = \frac{\rho_L u_L^2 d_L}{\sigma} \approx 0.6 - 3 & Sc_G \approx \frac{\mu_G}{\rho_G D_G} \approx 1 \\
 \frac{\mu_L}{\mu_G} \approx 20 - 100 & Re_L = \frac{\rho_L u_L d_L}{\mu_L} \approx 20 - 200 & Sh_L = \frac{k_L d_L}{D_L} \approx 40 & E \approx 5 - 15 \\
 \frac{D_L}{D_G} \approx 10^{-04} & Re_G = \frac{\rho_G u_G d_G}{\mu_G} \approx 10^3 - 6 \cdot 10^3 & Sh_G = \frac{k_G d_G}{D_G} \approx 20 & Ha \approx 5 - 15 \\
 He \approx 0.03 - 1 (eau) & Fr = \frac{u_L}{\sqrt{g d_L}} \approx 5 - 15 & Sc_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \approx 400 - 10^3 & 
 \end{array}$$

On peut tirer de ces ordres de grandeurs quelques informations utiles sur le mode de fonctionnement d'une colonne à garnissage structuré. Le nombre de Reynolds de la phase liquide ( $Re_L \approx 100$ ) montre que l'écoulement du film liquide est laminaire. Par contre pour le gaz, le nombre de Reynolds est d'un ordre de grandeur supérieur indiquant que le régime peut être turbulent. Le nombre de Weber indique que l'inertie du liquide peut être inférieure à la force capillaire expliquant ainsi la prise en compte de la tension de surface dans la modélisation des paramètres physiques caractérisant le fonctionnement d'une colonne à garnissage structuré. Les nombres de Péclet montrent que le transfert par advection est prépondérant par rapport au transfert par diffusion moléculaire. Et enfin, le nombre de Hatta et le facteur d'accélération montrent que le régime de réaction est rapide.

## 1.6- Objectifs de la thèse

Malgré le nombre important de travaux réalisés pour modéliser le transfert de masse réactif dans les colonnes à garnissage structuré, la relation entre les paramètres de transfert de masse et les échelles de l'écoulement dans les géométries complexes telles que la géométrie du garnissage structuré est toujours mal connue. En effet, les études menées étant généralement de nature expérimentales, il leur est bien difficile d'accéder à la dynamique locale de l'écoulement et d'isoler les mécanismes contrôlant le transfert au sein du fluide.

L'objectif principal de notre travail est donc de progresser dans la compréhension des mécanismes physiques qui décrivent le transfert de masse dans des configurations d'écoulement

proches de celles rencontrées dans les contacteurs à garnissage structuré en utilisant la voie numérique.

L'utilisation de la CFD pour l'analyse et la conception dans le domaine du génie chimique est en plein essor. Au cours des dernières années, plusieurs auteurs ont déjà utilisé la simulation numérique comme outil d'analyse et de conception, par exemple, pour la conception de systèmes de distribution gaz-liquide de réacteur d'hydrotraitement ou pour déterminer des gammes opératoires pour une géométrie de garnissage donnée. En effet, ces calculs ont permis non seulement, de déterminer la forme que prend le film liquide cisailé par un courant de gaz sur un plan corrugué, mais aussi de calculer les débits de liquide adéquats pour tirer profit de la géométrie du garnissage (Raynal et al. (2004), Szulczewska et al. (2000)).

L'objectif de la thèse rentre pleinement dans cette perspective. Il vise à compléter ce type de calcul en intégrant le transfert des espèces chimiques entre le gaz et le liquide et la prise en compte des réactions chimiques en phase liquide à l'échelle locale. Pour cela nous allons résoudre une équation de transport pour chaque espèce chimique dans les deux phases, couplée aux équations de conservation de la masse et de quantité de mouvement. Nous pourrons ainsi comprendre l'impact des propriétés physiques (densité, viscosité des phases liquide et gaz) et géométriques sur le transfert de masse et déterminer numériquement des corrélations donnant les coefficients de transfert de masse, pour des gammes représentatives des conditions industrielles et difficilement accessibles par les installations expérimentales classiques.

Nous tenterons de relier les paramètres de transfert aux échelles caractéristiques de l'écoulement, notamment en revenant sur les définitions du coefficient de transfert coté liquide dans la théorie de Higbie (1935). Nous déterminerons ainsi les échelles pertinentes pour décrire le transfert, sachant que ces échelles sont mal connues dans les géométries complexes telles que la géométrie du garnissage structuré.

Les écoulements que nous voulons étudier sont de type film ruisselant avec des déformations de l'interface dues à la géométrie du garnissage et aussi à l'écoulement environnant. Par conséquent l'approche numérique que nous allons utiliser doit être capable de décrire correctement le mouvement d'une interface dans un champ de vitesse donné et de transporter correctement le champ de concentration des espèces chimiques en respectant l'équilibre thermodynamique et la continuité des flux à l'interface gaz/liquide. Dans l'approche développée dans le code JADIM, l'équation de conservation des espèces chimiques est résolue en étant couplée avec les équations de Navier-Stokes et l'équation de suivi d'interface. La prise en compte

de la solubilité des espèces chimiques est résolue avec une modélisation originale, utilisant la méthode à un seul fluide et la loi de Henry avec un coefficient constant.

La méthode de suivi d'interface utilisée dans notre approche est de type *Volume Of Fluid* (VOF), plus précisément une méthode VOF sans reconstruction de l'interface. La méthode VOF a été initialement lancée par Nichols & Hirt (1973) et Noh & Woodward (1976), puis prolongée par Hirt & Nichols (1981). Depuis, elle a subi de nombreux développements au cours de ces dernières années (Scardovelli & Zaleski (1999)). La localisation de l'interface est assurée par un transport correct de la fonction de taux de présence ce qui permet d'assurer la conservation de la masse de chaque phase.

Ce mémoire de thèse est structuré en cinq chapitres. Le chapitre 2 est constitué de deux parties. Dans la première partie nous présentons une rapide revue des différentes méthodes numériques mises au point pour le suivi d'interface déformable. La seconde partie sera consacrée à la présentation générale du code JADIM utilisé dans nos travaux de recherche et de ses schémas numériques. Le chapitre 3 présente l'un des points originaux de notre travail. Il concerne l'écriture correcte de l'équation de transport des espèces chimiques dans le cadre du modèle à un fluide en mettant en évidence les difficultés et les hypothèses qui sont à la base de ce modèle. Nous présentons aussi dans ce chapitre la démarche qui nous a permis de définir une nouvelle formulation pour la solubilité permettant la prise en compte de l'équilibre thermodynamique des espèces chimiques à l'interface gaz/liquide. Cette modélisation originale sera validée à travers quelques cas-tests. Le quatrième chapitre s'intéresse à l'étude du transfert de masse dans un film liquide tombant. Le chapitre sera constitué principalement en trois parties. Dans la première, le transfert sans réaction chimique est étudié. Dans la seconde partie, nous nous intéressons au transfert de masse accompagné d'une réaction chimique en phase liquide. La dernière partie de ce chapitre portera sur l'étude du transfert de masse dans un film liquide dont l'interface est déstabilisée par la propagation d'une onde. Enfin dans le chapitre 5, nous nous intéressons au transfert de masse réactif dans un film liquide ruissellant le long d'une paroi corruguée proche de celles rencontrées dans les contacteurs à garnissage structuré. Ce dernier chapitre est constitué principalement en trois parties. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'influence de la géométrie du garnissage et des propriétés physiques sur l'écoulement du film liquide. Dans un second temps, l'influence de l'hydrodynamique du film liquide sur le transfert de masse est étudiée. Enfin, nous nous intéresserons au cas où le transfert de masse est accompagné d'une réaction chimique irréversible du deuxième ordre en phase liquide. Nous présenterons enfin une conclusion générale de ce travail et nous indiquerons les perspectives qu'il ouvre.

## Chapitre 2 : Présentation de l'approche numérique utilisée et du code JADIM

### Sommaire

2.1- Introduction.....	30
2.2- Présentation rapide des différentes méthodes numériques permettant le suivi d'interface .	31
2.2.1- Méthodes lagrangiennes.....	31
2.2.2- Méthodes eulériennes .....	32
2.2.3- Méthodes de suivi de front .....	32
2.2.4- Méthodes de suivi en volume .....	34
2.3- Conclusion .....	37
2.4- Mise en équation .....	38
2.5- Le code de calcul JADIM .....	40
2.5.1- Modèle à 1 fluide .....	41
2.5.2- Modélisation de la force capillaire .....	42
2.5.3- Discrétisation spatiale .....	43
2.5.4- Discrétisation temporelle .....	43
2.5.5- Résolution de l'équation du taux de présence.....	45
2.5.6- Algorithme du code de calcul JADIM.....	47
2.6- Conclusion .....	47

## 2.1- Introduction

L'utilisation de la CFD pour l'analyse et la conception dans le domaine du génie chimique est en pleine ascension (voir par exemple Vivek V. Ranade (2002)). En effet, la simulation numérique (CFD) permet d'avoir un grand nombre d'informations dans des configurations parfois difficilement accessible expérimentalement. Dans le cas spécifique des colonnes à garnissage structuré, la simulation numérique (CFD) peut être un très bon outil pour la compréhension et la modélisation des écoulements diphasiques réactifs. Ainsi, avec le développement des méthodes numériques de suivi d'interface, la perspective de simuler directement le transfert réactif couplé avec l'évolution de la topologie de l'interface gaz-liquide dans un écoulement diphasique est devenue possible.

Au cours des dernières années, plusieurs auteurs ont déjà utilisé des méthodes de suivi d'interface pour simuler des écoulements diphasiques dans des garnissages structurés. A ce titre on peut citer les travaux de Raynal et al. (2004) qui ont réalisé des simulations 2D d'un écoulement gaz-liquide le long d'un plan corrugué similaire à la surface d'un garnissage structuré avec une approche de type Volume Of Fluid (VOF). Les résultats obtenus ont permis de déterminer la rétention liquide (liquid hold-up). Valluri (2004) ont étudié numériquement l'écoulement d'un film liquide le long d'un plan ondulé en utilisant une méthode VOF. En utilisant la même méthode, Ataki (2006) s'est intéressé au mouillage dans un élément de garnissage structuré et il a trouvé que la surface mouillée du garnissage simulée était en bon accord avec les mesures expérimentales.

Notons cependant que ces investigations sont restreintes à l'étude de l'hydrodynamique seule et qu'à notre connaissance, il n'existe pas encore de contribution CFD concernant le transfert de masse réactif dans des écoulements gaz-liquide le long d'un élément de garnissage structuré.

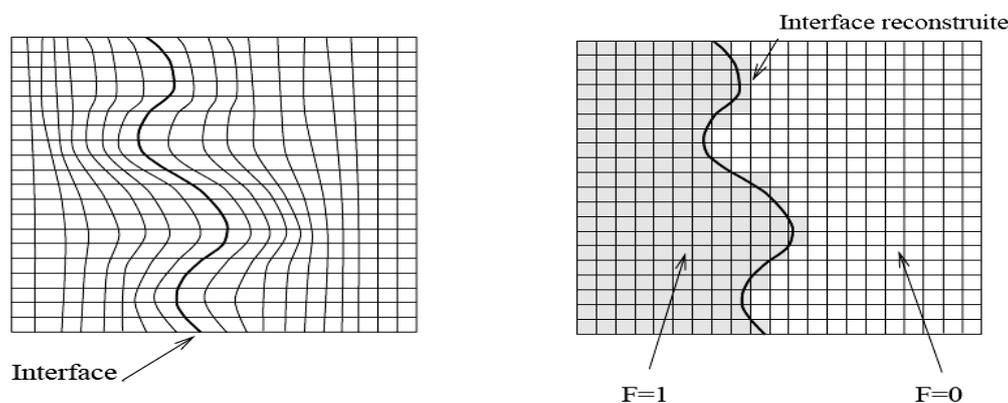
Malgré les stratégies numériques très diverses qui ont été développées pour le suivi d'interface, le mouvement d'une interface dans un écoulement diphasique continue de poser de nombreux problèmes. En effet, une bonne méthode numérique de suivi d'interface doit être capable d'une part de décrire correctement le mouvement d'une interface dans un champ de vitesse donné (dans les problèmes physiques que nous allons aborder cet aspect est très important pour un calcul correct des flux de masse) et d'autre part de localiser précisément l'interface dans le domaine de calcul, ce qui n'est pas une tâche facile vu la complexité de la physique qui décrit le mouvement des interfaces.

Dans ce chapitre nous présentons le code de calcul utilisé dans nos travaux de recherche. Ce chapitre se compose en deux parties. Dans la première partie nous présentons rapidement les

différentes méthodes numériques développées pour le suivi d'interface. Les équations régissant le problème étudié dans ce travail sont ensuite présentées. La seconde partie est consacrée à la présentation générale du code JADIM et de ses schémas numériques mis en œuvre pour la résolution de l'hydrodynamique. Les développements numériques réalisés dans ce travail pour la résolution du transfert réactif fait l'objet du chapitre 3.

## 2.2- Présentation rapide des différentes méthodes numériques permettant le suivi d'interface

Les méthodes de suivi d'interface peuvent être classées en deux grandes catégories, selon le maillage utilisé : les méthodes lagrangiennes (maillage mobile adaptatif) et les méthodes eulériennes (maillage fixe), figure 2.1.



**Figure 2.1-** Schéma expliquant les deux grandes familles des méthodes pour le suivi d'interface  
 a) Méthode lagrangienne (maillage mobile)  
 b) Méthode eulérienne (maillage fixe)

### 2.2.1- Méthodes lagrangiennes

La particularité des méthodes lagrangiennes est caractérisée par l'utilisation de maillages mobiles qui permettent de suivre l'évolution de l'interface de manière très précise. Le maillage est reconstruit à chaque pas de temps de manière à s'adapter à la nouvelle forme et position de l'interface. Ce type d'approche offre l'avantage de pouvoir suivre l'interface avec précision, ce qui permet d'imposer facilement et avec rigueur les conditions aux limites (tangente et normale à l'interface). En revanche, ces méthodes manquent de flexibilité lorsque il s'agit de traiter des problèmes physiques complexes où l'interface subit de grandes déformations, parce que, cela conduit à des maillages trop déformés. Les résultats de Ramaswamy et al (1987) sur l'effondrement d'une colonne d'eau montre que l'on arrive à ce type de problème assez rapidement. De plus, la

tâche est encore plus difficile lorsque il s'agit de traiter des problèmes de rupture ou de reconnection de l'interface.

### 2.2.2- Méthodes eulériennes

A la différence des méthodes lagrangiennes, les méthodes eulériennes nécessitent un maillage fixe, sur lequel l'interface évolue librement. La localisation de l'interface dans ces méthodes se fait à l'aide d'indicateur (fonction de présence).

Les méthodes eulériennes peuvent être classées en deux catégories :

- les méthodes de suivi de front.
- les méthodes de suivi en volume.

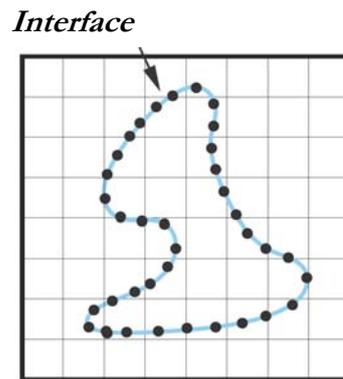
### 2.2.3- Méthodes de suivi de front

Le principe des méthodes de suivi de front consiste à représenter l'interface par un ensemble de points fictifs appelés marqueurs. A chaque pas de temps, une équation d'évolution est résolue pour déterminer la nouvelle position des marqueurs c'est-à-dire la position de l'interface.

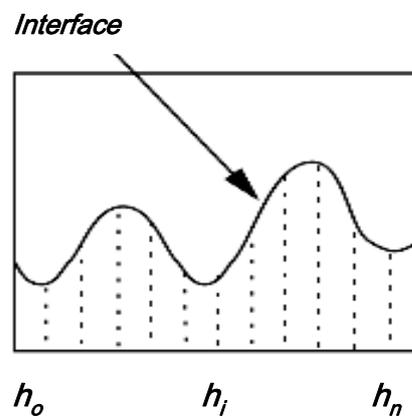
Différentes méthodes ont été réalisées pour marquer l'interface. Daly et al (1969) ont proposé une méthode pour le suivi d'une interface libre sur maillage fixe en marquant l'interface avec des particules sans masse (figure 2.2). Le champ de vitesse local est utilisé pour advecter les marqueurs par une méthode lagrangienne. Dans cette méthode le transport de l'interface est très sensible à l'écartement entre les marqueurs. Quand l'espacement entre les marqueurs est important, le transport de l'interface manque de précision, il est donc nécessaire de contrôler la distribution des marqueurs. De plus l'espacement entre marqueurs n'est pas conservé, ce qui nécessite de gérer la position des marqueurs durant la simulation.

Pour le calcul de l'angle de courbure de l'interface, les particules doivent être bien rangées, ce qui nécessite de rénuméroter et de ranger continuellement les marqueurs. Finalement, ce modèle ne permet pas de traiter les cas où il y a des ruptures et des connections de l'interface.

Hirt & Nichols (1981), ont étendu l'idée des marqueurs en reliant les points présents sur l'interface à des points présents sur un plan de référence. La position de l'interface est donnée alors par une fonction de distance ou fonction de hauteur. Cependant, cette méthode reste incapable de retrouver la forme correcte de l'interface dans des configurations complexe.



**Figure 2.2-** Illustration de la méthode des marqueurs d'interface



**Figure 2.3-** Illustration de la méthode fonction de distance

Unverdi & Tryggvason (1992) ont apporté un nouveau concept à la méthode suivi de front par un maillage mobile non structuré, utilisé pour représenter l'interface. La différence avec les autres méthodes de suivi de front est que cette méthode attribue une épaisseur fixe le long du calcul à l'interface, de l'ordre de 2 ou 3 mailles, afin d'assurer la stabilité du calcul Navier-Stokes. Le transport du maillage de l'interface s'effectue d'une manière lagrangienne. Cette nouvelle méthode permet d'éviter de nombreux problèmes numériques, comme la diffusion numérique de l'interface et d'autres problèmes comme des oscillations qui peuvent apparaître à cause d'une variation trop brutale de la masse volumique et de la viscosité. Cependant, cette méthode reste délicate à mettre en œuvre lorsque la topologie de l'interface évolue beaucoup aux cours du calcul. Enfin, l'extension de ce type de méthode aux écoulements tridimensionnels est délicate, ce qui limite son application dans de telles configurations.

## 2.2.4- Méthodes de suivi en volume

Dans les méthodes de suivi en volume, on ne suit plus l'interface, c'est plutôt le volume des phases qui est transporté en utilisant une fonction de présence ou taux de présence. C'est le principal défaut de cette approche puisque l'interface n'est pas connue explicitement. Pour cela, généralement l'interface est reconstruite par la suite. Cependant, certaines méthodes évitent l'étape de reconstruction de l'interface, il faut alors un schéma numérique performant pour transporter le taux de présence de manière à contrôler l'épaisseur numérique de l'interface.

La méthode des marqueurs de volume (Marker And Cells) mise au point par Harlow & Welch (1965) utilise des marqueurs à l'intérieur du fluide pour déterminer les régions occupées par ce fluide. Ainsi les cellules qui ne contiennent pas de marqueurs sont considérées comme vides. La cellule qui contient des marqueurs et qui est adjacente à une cellule vide est traversée par l'interface. Toutes les autres cellules qui contiennent des marqueurs sont considérées comme pleines, voir figure 2.4. Les marqueurs sont advectés par l'écoulement par une méthode lagrangienne.

Cette méthode est très intéressante car elle permet d'avoir des formes correctes de l'interface dans des configurations complexe. Par contre elle nécessite un nombre très important de marqueurs pour fournir une représentation précise de l'interface. De plus, pour conserver une bonne précision durant le calcul, il faut constamment redistribuer les marqueurs dans les zones où l'écoulement a provoqué leur dispersion.

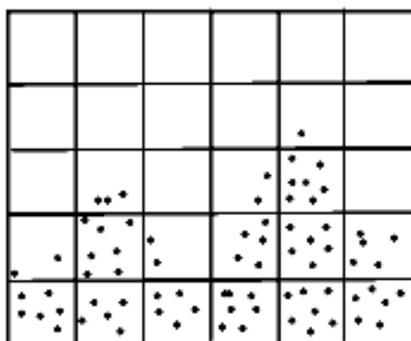


Figure 2.4- Méthode MAC

### 2.2.4.1- Méthode Volume Of Fluid (VOF)

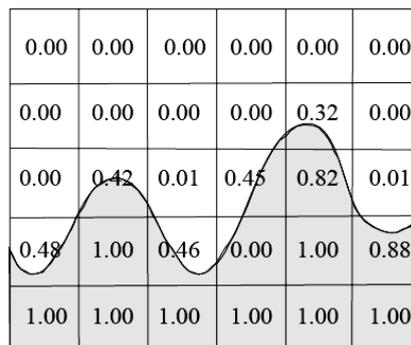
DeBar (1974), Hirt et Nichols (1981) ont introduit un nouveau concept : le fluide n'est plus repéré par des marqueurs mais par la fraction volumique de l'un des deux fluides à l'intérieur de chaque cellule, d'où le nom de la méthode VOF (Volume Of Fluid). Cette méthode a un sérieux

avantage par rapport à la méthode MAC puisque il n'est plus nécessaire de stocker une quantité considérable d'information dans chaque cellule, une seule information suffit (le taux de présence).

Cette méthode VOF est actuellement utilisée dans de nombreux codes industriels (FLUENT, STAR-CCM+, ...). Elle consiste à résoudre une équation de transport pour une fonction scalaire qui représente le taux de présence que nous noterons  $F$  pour ne pas confondre avec  $C$  la concentration des espèces chimiques qui sera notée  $C$ . L'équation s'écrit :

$$\frac{\partial F}{\partial t} + U \cdot \nabla F = 0 \quad (2.1)$$

Le taux de présence varie entre 0 et 1 pour repérer les deux phases. Il vaut  $F=1$  si la cellule de calcul est remplie et  $F=0$  si la cellule est vide. L'interface est alors dans les cellules où  $0 < F < 1$ , voir figure 2.5. Cette méthode est particulièrement bien adaptée pour simuler des écoulements diphasiques à topologie d'interface complexe.

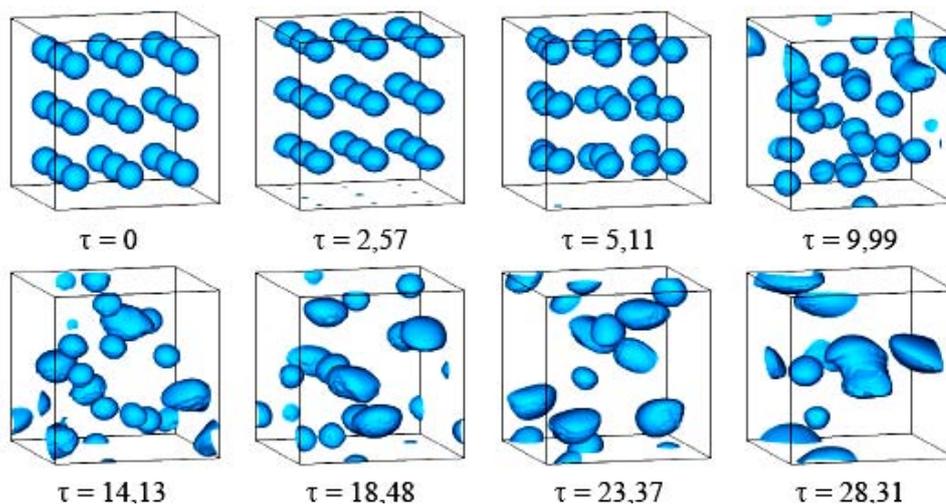


**Figure 2.5**-Fraction volumique associée à une interface sur un maillage discret

Les méthodes VOF peuvent être classées en deux grandes familles : méthode VOF avec reconstruction de l'interface et méthode VOF sans reconstruction de l'interface. Les méthodes VOF avec reconstruction d'interface localisent l'interface d'une manière satisfaisante en la reconstruisant maille par maille, tout en assurant un transport correct de la fonction taux de présence (nous renvoyons le lecteur à la thèse de Li (1996)). Ce choix n'est pas été retenu dans le code JADIM pour pouvoir simuler d'une manière plus souple des situations avec changement complexe de topologie d'interface comme les ruptures et les coalescences d'interface.

La méthode VOF de JADIM a été initialement développée par Legendre & Magnaudet (1996) pour l'étude de l'injection de jet gazeux dans un écoulement liquide. Benkenida (1999) l'a ensuite mise au point à l'aide de nombreux cas-tests pour mettre en œuvre des simulations de

bulles de Taylor. Cranga (2002) l'a ensuite étendue à la simulation d'écoulements triphasiques tel que la traversée de deux couches de fluides différents par une bulle de gaz. Elle a plus récemment été utilisée par Bonometti (2005) pour simuler l'ascension tridimensionnelle d'un nuage de bulles (figure 2.6) et Dupont (2007) pour l'étude du mouillage.



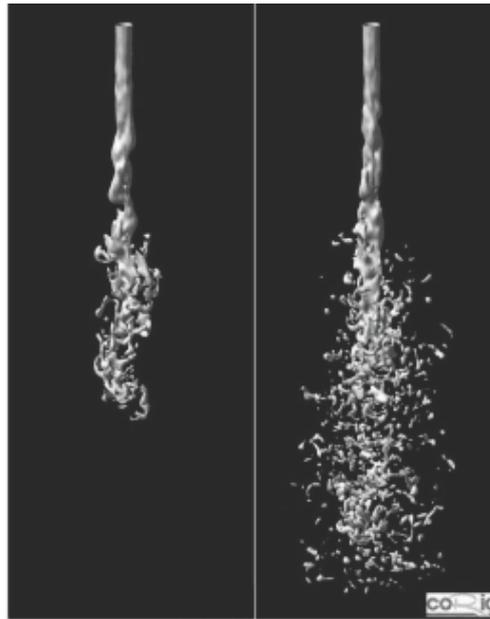
**Figure 2.6-** Ascension d'un nuage de bulles.  $\tau=t(g/d)^{1/2}$ . Iso-surface  $F=0,5$  ;  $Re \approx 280$ ,  $Bo=1$ ,  $\rho_l/\rho_g=100$ ,  $\mu_l/\mu_g=100$ . maillage  $100^3$ . Bonometti (2006)

La principale difficulté numérique qui se pose dans cette méthode réside dans la résolution de l'équation (2.1) car la fonction de taux de présence  $F$  varie brutalement au passage de l'interface. De ce fait, avec l'utilisation des schémas numériques classiques, cette discontinuité va être difficile à traiter. Par exemple, un schéma UPWIND, entraîne trop de diffusion, alors que les schémas d'ordre plus élevés (LAXWENDROFF) génèrent des oscillations (dispersions) dues à la forte discontinuité à l'interface. Parmi les schémas utilisés pour remédier à ces difficultés numériques, nous pouvons citer les schémas FCT (Flux-Corrected Transport), les schémas TVD (Total Variation Diminishing), les schémas ENO (Essentially Non-Oscillatory). A la base, certains de ces schémas remontent aux années 70, ils ont été mis au point pour traiter des écoulements en présence d'onde de choc. C'est la similitude entre la présence de discontinuité générée par les ondes de choc dans les écoulements monophasiques compressibles et par l'interface dans les écoulements diphasiques qui a conduit à l'utilisation de ce type de schémas.

#### 2.2.4.2- Méthode de lignes de niveau (Level Set)

La méthode Level Set est utilisée dans divers domaines allant de l'imagerie médicale pour l'aide au diagnostic jusqu'au suivi d'interface dans les écoulements diphasiques. Pour plus de détails

le lecteur peut consulter le livre de Sethian (1999). Le principe de base de cette méthode est de définir une fonction interface (Level Set) dans le domaine de calcul. Cette fonction est positive dans une phase et négative dans l'autre et la courbe de niveau zéro décrit la position de l'interface. La résolution de l'équation d'advection de la fonction Level Set permet alors de prédire les mouvements de l'interface dans un champ de vitesse donnée. L'absence de discontinuité de la fonction Level Set permet d'utiliser des schémas numériques classiques pour résoudre l'équation d'advection de la fonction Level Set. Cependant, cette méthode souffre d'un problème : la conservation de la masse est faussée au cours du temps. Une tentative pour remédier à ce problème a été proposée par Sussman (1992) sous la forme d'un algorithme de redistanciation de la fonction Level Set qui a permis d'améliorer ce défaut. Depuis les premiers développements de cette méthode par Osher & Sethian (1988), son utilisation s'est largement répandue pour la simulation des écoulements diphasiques. Une illustration de cette méthode tirée de Menard et al. (2007) est reportée sur la figure 2.7.



**Figure 2.7-** Simulation numérique réalisées par Menard et al. (2007) de l'atomisation d'un jet turbulent de diesel par une méthode Level-Set;  $\rho_L = 696 \text{ kg.m}^{-3}$ ;  $\rho_G = 25 \text{ kg.m}^{-3}$ ;  $V_L = 100 \text{ m.s}^{-1}$ ;  $V_G = 0 \text{ m.s}^{-1}$ . Maillage  $64 \times 64 \times 256$ .

### 2.3- Conclusion

Différentes techniques de suivi d'interface classées en deux grandes familles, ont été rapidement présentées dans ce chapitre. Il est important de noter que le champ d'étude traitant ce type de problème est très vaste et ne peut faire l'objet ici d'une revue exhaustive. Nous avons juste survolé les principales stratégies numériques de la littérature tout en citant les avantages et les

inconvenients des différentes approches. Finalement, rappelons que l'approche numérique utilisée dans le code JADIM est la méthode VOF sans reconstruction de l'interface.

## 2.4- Mise en équation

La formulation des équations du problème physique abordé dans notre travail doit permettre l'étude d'un écoulement de film ruisselant mince, cisailé par un écoulement de gaz chargé d'espèces chimiques. Ces espèces vont s'absorber dans le film liquide et réagir avec d'autres espèces chimiques. Les équations qui régissent tous ces phénomènes physiques sont les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de la concentration des espèces chimiques.

Les équations de conservations pour la phase k et pour l'espèce chimique j sont écrites suivant un référentiel absolu et suivant une description eulérienne de l'écoulement pour un fluide incompressible et newtonien :

Equation de conservation de la masse

$$\nabla \cdot U_k = 0 \quad (2.2)$$

Equation de conservation de la quantité de mouvement

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_k U_k) + \nabla \cdot (\rho_k U_k U_k) = -\nabla P_k + \rho_k g + \nabla \cdot (2\mu_k \tau_k) \quad (2.3)$$

Equation de conservation de l'espèce chimique j

$$\frac{\partial C_{jk}}{\partial t} + \nabla \cdot (U_k C_{jk}) = -\nabla \cdot (J_{jk}) + W_{jk} \quad (2.4)$$

$\rho_k, \mu_k, U_k, P_k, g_k$  sont respectivement la masse volumique, la viscosité, la vitesse, la pression, les forces volumiques extérieures s'appliquant sur la phase k et  $\tau_k$  est le tenseur des taux de déformation du champ de vitesse de la phase k :

$$\tau_k = \frac{1}{2}(\nabla U_k + \nabla^T U_k) \quad (2.5)$$

$C_{j,k}$  est la concentration de l'espèce chimique j dans la phase k,  $J_{jk}$  est le flux de diffusion de l'espèces j dans le fluide k,  $D_{jk}$  le coefficient de diffusion de l'espèce j dans le fluide k et finalement  $W_{j,k}$  est le taux de production/consommation de l'espèce j.

Pour rendre compte totalement du comportement d'un écoulement diphasique, il faut résoudre les équations (2.2, 2.3 et 2.4) en chaque phase en tenant compte des conditions de raccord à l'interface. Ces conditions sont :

La conservation de la masse à l'interface :

$$\rho_1(U_1 - U_I) \cdot n = \rho_2(U_2 - U_I) \cdot n = \Gamma \quad (2.6)$$

où  $U_k$  et  $\rho_k$  sont la vitesse et la masse volumique de la phase  $k$ ,  $U_I$  est la vitesse de l'interface et  $\Gamma$  l'échange interfacial de masse. Cette relation traduit la conservation de la masse à la traversée de l'interface. Puisque il n'y a pas d'accumulation de masse possible à l'interface, toute la quantité de matière qui sort d'une phase va entièrement dans l'autre phase.

Dans le but de savoir si le transfert d'une espèce chimique à l'interface gaz/liquide influence la dynamique de l'interface, nous avons calculé le terme  $\Gamma$  pour un cas d'absorption du  $CO_2$  dans une solution de soude ( $NaOH$ ) (Voir Annexe B). Les résultats trouvés montrent que la valeur de  $\Gamma$  est très faible, voir négligeable. Dans notre travail nous supposons alors que le transfert des espèces chimiques à l'interface n'a pas d'impact sur la dynamique de l'interface, soit  $\Gamma=0$ . Cette écriture nous permet d'exprimer la continuité des vitesses normales à la traversée de l'interface :

$$U_1 \cdot n = U_2 \cdot n = U_I \cdot n \quad (2.7)$$

Cette relation entraîne un champ de vitesse continu dans tout le domaine de calcul

La conservation de la quantité de mouvement à l'interface :

$$(P_1 I + 2\mu_1 \tau_1) \cdot n - (P_2 I + 2\mu_2 \tau_2) \cdot n = (\sigma (\nabla \cdot n) - \nabla_s \sigma) \cdot n \quad (2.8)$$

L'équation (2.8) correspond à l'échange interfacial de quantité de mouvement. La projection du bilan interfacial (2.8) sur la normale  $n = n_1$  à l'interface, donne une généralisation de l'équation de Laplace pour des fluides en mouvement :

$$p_1 - p_2 = (2\sigma H - \nabla_s \sigma) + n \cdot (\mu_1 \tau_1 - \mu_2 \tau_2) \cdot n \quad (2.9)$$

où  $n$  désigne la normale et  $\nabla_s$  représente le gradient surfacique.  $2H = \text{div}(n)$  désigne la courbure moyenne locale de l'interface,  $\sigma$  est la tension interfaciale. L'équation (2.9) traduit la déformation de l'interface sous l'effet des contraintes (pression, contraintes visqueuses) exercées sur l'interface. La projection de (2.8) dans le plan tangent «  $t$  » à l'interface met en évidence l'effet Marangoni :

$$\nabla_s \sigma = n \cdot (\mu_1 \tau_1 - \mu_2 \tau_2) \cdot t \quad (2.10)$$

Cette condition associée au raccordement des vitesses tangentiels contrôle le mouvement tangent à l'interface. Lorsque la tension de surface n'est pas uniforme sur une surface, à cause d'une inhomogénéité de température ou d'une concentration non homogène de tensioactifs, il se crée à l'interface un gradient de tension superficielle. Ce gradient est équilibré par le cisaillement des

fluides ce qui génère leur mouvement. C'est ce qui est appelé effet Marangoni. Notons que dans le cadre de ce travail nous considérons que l'interface est propre (pas d'impuretés ou de tensioactifs), ce qui se traduit par une tension interfaciale constante, soit :

$$\nabla_s \sigma = 0 \quad (2.11)$$

Cette relation entraîne la continuité des contraintes tangentielles.

La conservation et l'équilibre, thermodynamique de l'espèce chimique j à la traversée de l'interface

:

$$J_{1,j} \cdot n = J_{2,j} \cdot n \quad (2.12)$$

$$C_{1,j} = He_j C_{2,j} \quad (2.13)$$

On note  $He_j$  la constante de Henry pour l'espèce chimique j. La relation (2.12) traduit la conservation de l'espèce chimique j à la traversée de l'interface, puisqu'il n'y a pas d'accumulation d'une espèce chimique possible à l'interface, toute ce qui sort d'une phase va entièrement dans l'autre phase. L'équation (2.13) traduit la condition d'équilibre thermodynamique de l'espèce chimique j à la traversée de l'interface décrite par la loi de Henry. Globalement ces équations indiquent que les flux sont continus à l'interface alors que les concentrations des espèces chimiques sont discontinues à la traversée de l'interface.

## 2.5- Le code de calcul JADIM

Le code JADIM est un code de recherche développé depuis une quinzaine d'années au sein du groupe INTERFACE de l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT). Le noyau du code permet la résolution numérique directe (DNS) des équations de Navier-Stokes en 3D instationnaire et incompressible ainsi que l'équation d'advection-diffusion pour un scalaire passif en géométries curvilignes orthogonales (Calmet (1995), Legendre (1996)). Au noyau central se sont greffés plusieurs modules qui permettent la simulation des grandes échelles de la turbulence (LES), le suivi lagrangien des bulles et enfin le module de suivi d'interface mobile (Benkenida (1999), Cranga (2002), Bonometti (2005)) que nous allons utiliser au cours de nos travaux. Dans ce qui suit, seul le module suivi d'interface mobile (ou la version VOF de JADIM) est présenté. En ce qui concerne les spécifications techniques du code JADIM version VOF, on peut retenir que les calculs s'effectuent avec une approche de type volumes finis. La description des écoulements

diphases est de type Euler et se fait par un modèle à un seul fluide (Benkenida (1999), Bonometti (2005)).

### 2.5.1- Modèle à 1 fluide

Dans notre étude nous considérons des fluides incompressibles, non miscibles, newtoniens et isothermes et que la tension de surface est constante. L'évolution de l'écoulement diphasique est décrite par les équations de conservation de la masse (éq. 2.14), de conservation de quantité de mouvement (éq. 2.15), et par l'équation de transport du taux de présence (éq. 2.16). Le transport des espèces chimiques se fait par une équation d'advection-diffusion (éq. 2.17). L'écriture de ce système d'équations sous une formulation à un seul fluide est obtenue par sommation des lois de conservation de la masse, de quantité de mouvement et de conservation des espèces chimiques, éq. (2.2, 2.3, 2.4), dans chaque phase en tenant compte des bilans locaux aux interfaces, éq. (2.6, 2.8, 2.12, 2.13). Elles sont ensuite filtrées sur un volume caractéristique dont la taille est celle de la cellule de calcul. Pour plus de détails sur la dérivation du modèle à un fluide, le lecteur est invité à ce reporter à Benkenida (1999). Dans ce travail cette même dérivation a été appliquée pour la résolution de l'équation de la concentration. Elle est décrite d'une manière détaillée dans le chapitre 3. Le système résolu s'écrit :

$$\nabla \cdot U = 0 \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} + U \cdot \nabla U = -\frac{1}{\rho} \nabla P + g + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot (2\mu\tau) - \left\langle \frac{\sigma}{\rho} (\nabla \cdot n) n \delta_I \right\rangle \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} F + U \cdot \nabla F = 0 \quad (2.16)$$

$U$ ,  $P$ ,  $g$ ,  $\tau$ ,  $\rho$ ,  $\mu$ ,  $\sigma$  et  $F$  sont respectivement la vitesse, la pression, la gravité et le tenseur des contraintes visqueuses, la masse volumique, la viscosité dynamique et la tension de surface.  $n$  est le vecteur unitaire normal à l'interface et  $\delta_I$  est la distribution de Dirac. La définition précise de ces grandeurs sera donnée au chapitre suivant.

Ainsi dans l'approche que nous utilisons, nous représentons l'écoulement de deux fluides incompressibles par un modèle à un seul fluide. Ceux-ci demeurent localement incompressibles mais la densité et les propriétés physiques varient de manière abrupte à la traversée des interfaces en fonction du taux de présence  $F$ . La densité étant une variable extensive, nous pouvons l'écrire comme une pondération linéaire du taux de présence :

$$\rho = F \rho_1 + (1 - F) \rho_2 \quad (2.17)$$

Par contre, pour la viscosité Benkenida (1999) a montré qu'il est nécessaire d'écrire différemment la viscosité selon que l'on considère le raccord des contraintes normales ou des contraintes tangentielles :

$$\mu_{\perp} = F \mu_1 + (1 - F) \mu_2 \quad ; \quad \mu_{\parallel} = \frac{\mu_1 \mu_2}{F \mu_2 + (1 - F) \mu_1}$$

### 2.5.2- Modélisation de la force capillaire

Le terme capillaire  $\langle \sigma(\nabla \cdot n) n \delta_I \rangle$  est calculé avec le modèle CSF « Continuum Surface Force » introduit par Brackbill et al. (1992). Ce terme permet de représenter la force capillaire sous forme d'une contribution volumique. Pour être simple la normale  $n$  est identifiée à  $\nabla F / \|\nabla F\|$  et la distribution  $n \delta_I$  à  $\nabla F$ , le terme capillaire peut alors être directement exprimé en fonction du gradient de  $F$  :

$$\sigma(\nabla \cdot n) n \delta_I = \sigma \nabla \left( \frac{\nabla F}{\|\nabla F\|} \right) \nabla F \quad (2.18)$$

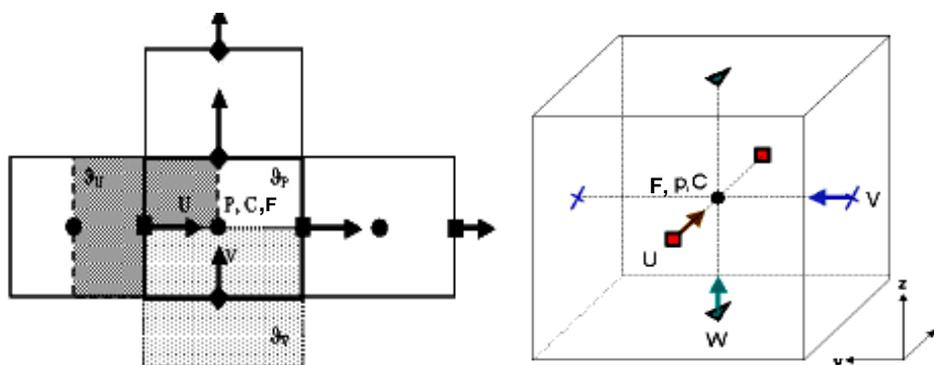
Le problème inhérent de cette modélisation est la génération de courants parasites (Lafaurie et al. (1994), Scardovelli & Zaleski (1999)). En effet, les erreurs de discrétisation spatiale du terme capillaire plus exactement du calcul du gradient de la fraction volumique  $F$ , conduisent à des erreurs sur le calcul de la courbure et de la normale. Ces erreurs, injectées dans le second membre du bilan de quantité de mouvement, créent des vitesses numériques qu'on appelle généralement courants parasites. Dans le but de s'en débarrasser, différents remèdes ont été proposés. La méthode CSF propose de lisser le calcul de la fraction volumique  $F$  pour calculer la courbure et la normale. D'autres solutions sont proposées telles qu'une correction via un gradient de pression correcteur (Popinet et Zaleski (1999)) ou bien une écriture sous forme conservative de la force capillaire (Lafaurie et al. (1994)). Dans le code de calcul JADIM, pour atténuer au maximum ces courants parasites et reproduire correctement le saut de pression à l'interface, une étape de lissage est appliquée au taux de présence  $F$  lors du calcul de la force capillaire. Le but est de rendre plus lisse l'interface de manière à minimiser la variation de la valeur de la courbure. Le lissage est défini par une loi de pondération, écrite en 2D comme suit :

$$\hat{F}_{i,j} = \frac{3}{4} F_{i,j} + \frac{1}{16} (F_{i+1,j} + F_{i-1,j} + F_{i,j+1} + F_{i,j-1}) \quad (2.19)$$

Cette procédure est effectuée uniquement pour le calcul de la force capillaire. En pratique le nombre de lissages successifs est de l'ordre d'une dizaine. Nous verrons dans le chapitre suivant

qu'un tel lissage pour le calcul de  $\nabla F$  est également nécessaire pour limiter les oscillations du film à l'interface.

### 2.5.3- Discrétisation spatiale



**Figure 2.8-** Position des nœuds de pression ( $P$ ), des vitesses ( $U, V, W$ ), de taux de présence ( $F$ ) et de la concentration ( $C$ ).

Les équations (2.14, 2.15) sont discrétisées sur un maillage à variables décalées par une méthode volumes finis du second ordre. Chaque facette des mailles est équidistante des points de pression où est également localisés le taux de présence  $F$  et la concentration des espèces chimiques  $C$ . Les variables de vitesse sont définies au centre de ces facettes et non au centre des mailles (figure 2.8). L'avantage de ce type de maillage est la précision des calculs des flux sur les facettes des volumes d'intégration ainsi que la qualité du couplage vitesse-pression. Ce type de maillage sur une cellule de calcul est présenté sur la figure 2.8.

### 2.5.4- Discrétisation temporelle

L'avancement en temps dans JADIM est assuré par un schéma numérique dont la précision temporelle est d'ordre 2, les termes advectifs sont résolus par un schéma de type Runge-Kutta à trois pas fractionnaires. Ce schéma fournit une condition de stabilité très avantageuse  $CFL \leq \sqrt{3}$ . Les termes visqueux sont calculés par un schéma semi-implicite de type Crank-Nicolson, qui permet d'assurer une stabilité inconditionnelle avec une précision d'ordre 2. Le pas de temps numérique est calculé en tenant compte des différents critères afin d'assurer la stabilité du calcul. Chaque contribution explicite impose une contrainte sur le pas de temps, celles-ci sont présentées dans le tableau 1. Il est important de noter aussi que dans le cas des maillages irréguliers, c'est le pas de temps le plus contraignant qui est choisi, en appliquant les critères du tableau 1 sur toutes les mailles du domaine de calcul.

Contribution	Contrainte sur le pas de temps
Inertie	$\Delta t \leq \Delta x/U$
Viscosité	Schéma explicite : $\Delta t \leq \Delta x^2/\nu$
	Schéma semi-implicite : $\Delta t \leq \infty$
Gravité	$\Delta t \leq \sqrt{\Delta x/g}$
Capillarité	$\Delta t \leq \sqrt{(\rho_1 + \rho_2)\Delta x^3/8\sigma}$

**Tableau 1-** Critères de stabilités

Pour satisfaire la condition d'incompressibilité dans le code JADIM, la méthode de projection est utilisée, voir Calmet (1995). Elle repose sur la décomposition de Helmholtz qui dit que tout champ de vitesse peut être décomposé en une contribution rotationnelle et une contribution potentielle. Le schéma d'avancement en temps permet d'obtenir la partie rotationnelle de la vitesse en résolvant :

$$\frac{U^{n,i} - U^{n,i-1}}{\Delta t_k} g = -\frac{1}{\rho} \nabla P^{n-\frac{1}{2}} g + \text{Gravité} + \text{Advection} + \text{Diffusion} + \text{Effet capillaire} \quad (2.20)$$

où  $i$  représente les trois pas fractionnaires de la méthode Runge-Kutta ( $i=1,2$  et  $3$ ). Après ces trois pas fractionnaires la vitesse  $U^{n,3}$  contient toute la vorticité de la solution correspondant à l'instant  $n+1$  mais n'est pas à divergence nulle. Afin d'assurer la condition d'incompressibilité, on introduit un potentiel auxiliaire  $\phi$  qui relie  $U^{n,3}$  à  $U^{n+1}$  par la relation :

$$\rho \frac{U^{n+1} - U^{n,3}}{\Delta t} = -\nabla \phi^{n+1} \quad (2.21)$$

Sachant que  $\nabla \cdot U^{n+1} = 0$ , le potentiel  $\phi^{n+1}$  doit vérifier la condition :

$$\nabla \cdot \left( \frac{1}{\rho} \nabla \phi^{n+1} \right) = \frac{1}{\Delta t} \nabla \cdot U^{n,3} \quad (2.22)$$

Une fois l'équation (2.22) résolue, le champ de vitesse à l'instant  $n+1$  s'obtient à partir de

$$\text{l'équation :} \quad U^{n+1} = U^{n+1,0} = U^{n,3} - \frac{\Delta t}{\rho} \nabla \phi^{n+1} \quad (2.23)$$

La pression  $P^{n+1/2}$  est déterminée de façon à conserver le second ordre de précision en temps :

$$P^{n+\frac{1}{2}} = P^{n-\frac{1}{2}} + \phi^{n+1} \quad (2.24)$$

Notons que la pression est calculée par une inversion directe (algorithme de Cholesky) pour les cas 2D, et par une méthode itérative de type Gradient Conjugué Préconditionné pour les cas 3D (Azaiez et al. (2003)).

### 2.5.5- Résolution de l'équation du taux de présence

Nous allons dans cette section présenter les grandes lignes de la résolution de l'équation de transport du taux de présence  $F$ , pour plus de détails le lecteur est renvoyé à Benkenida (1999), Bonometti (2006). L'évolution de  $F$  suit l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial t} F(x,t) + V(x,t) \cdot \nabla F(x,t) = 0 \quad (2.25)$$

Rappelons que  $F$  représente la fraction volumique de fluide dans une maille de calcul et varie donc entre 0 et 1 au passage de l'interface. De ce fait, il faut gérer la discontinuité du champ de  $F$ . Ainsi comme nous l'avons expliqué dans la section 2.2.4.1, selon le schéma numérique adopté, deux types d'erreurs numériques sont observés, diffusion ou dispersion, qui ont pour conséquence d'étaler ou de déstabiliser l'interface. Si nous discrétisons simplement l'équation (2.25) avec un schéma numérique classique de type centré du deuxième ordre, des oscillations numériques parasites vont apparaître dans le champ de  $F$  autour du saut. Ces oscillations peuvent compromettre grandement la stabilité générale du calcul car elles peuvent engendrer des valeurs négatives de  $F$ . Il est alors nécessaire de trouver un moyen de les supprimer. Comme indiqué précédemment, deux grandes classes de schémas sont généralement utilisées pour remédier à ces effets. Les schémas de type WENO «Weighted Essentially Non Oscillatory» et les schémas de type FCT «Flux Corrected Transport» développé par Boris & Book (1973). Au sein du code JADIM c'est le schéma FCT qui est utilisé. Initialement ce type de schéma a été développé pour traiter des problèmes de choc en dynamique des gaz.

L'équation (2.25) peut s'écrire aussi sous forme conservative :

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \nabla \cdot (FV) = FV \cdot V \quad (2.26)$$

L'équation (2.26) est résolue par un schéma issu du schéma de Zalesac (1979) qui fait partie de la famille des schémas FCT. Benkenida (1999) a montré qu'avec un schéma de Zalesak standard les fronts sont très distordus et que pour obtenir un bien meilleur résultat il faut découpler la résolution tridimensionnelle de l'équation (2.26) en trois étapes mono-dimensionnelles successives.

Trois équations de transport monodimensionnelles sont alors résolues successivement, en prenant comme condition initiale la solution de l'équation précédente. L'ordre des équations change à chaque pas de temps par permutation circulaire afin de ne privilégier aucune direction. La méthode FCT étant identique dans toutes les directions, nous allons considérer dans la suite uniquement l'équation monodimensionnelle suivant la direction  $x$ . Cette équation est ainsi discrétisée en :

$$\frac{F_i^{n+1} - F_i^n}{\Delta t} \mathcal{G} + \frac{(FV)_{i+1/2}^n - (FV)_{i-1/2}^n}{\Delta x} \mathcal{G} = F_i^{n-1} \frac{V_{i+1/2}^n - V_{i-1/2}^n}{\Delta x} \mathcal{G} \quad (2.27)$$

où l'indice  $n+1$  désigne le nouveau pas de temps et les indices  $i+1/2$  et  $i-1/2$  correspondent aux facettes Est et Ouest de la maille de pression. En notant  $L = F V \Delta t / \Delta x$  le flux à travers l'une des frontières de la cellule de calcul, l'équation peut être réécrite de la façon suivante :

$$F_i^{n+1} = F_i^n - \left( L_{i+1/2}^n - L_{i-1/2}^n \right) + F_i^{n-1} \frac{V_{i+1/2}^n - V_{i-1/2}^n}{\Delta x} \quad (2.28)$$

Les difficultés de la résolution numérique viennent du terme d'advection faisant intervenir ces flux ( $L$ ), car ces flux conditionnent le caractère dissipatif ou dispersif du schéma. Dans le cadre de la méthode FCT, les flux  $L$  sont calculés en combinant linéairement un flux d'ordre faible  $LL$  et un flux d'ordre élevé  $LH$ . Cette combinaison linéaire peut s'écrire :

$$L_{i+1/2}^n = m_{i+1/2} LH_{i+1/2}^n + (1 - m_{i+1/2}) LL_{i+1/2}^n \quad (2.29)$$

avec :

$$LL_{i+1/2}^n = \frac{\Delta t}{\Delta x} \frac{\left( V_{i+1/2}^n - |V_{i+1/2}^n| \right) F_{i+1}^n + \left( V_{i+1/2}^n + |V_{i+1/2}^n| \right) F_i^n}{2} \quad (2.30)$$

et :

$$LH_{i+1/2}^n = \frac{\Delta t}{\Delta x} V_{i+1/2}^n \left[ \frac{533}{840} (F_{i+1}^n + F_i^n) - \frac{139}{840} (F_{i+2}^n + F_{i-1}^n) \right. \\ \left. + \frac{29}{840} (F_{i+3}^n + F_{i-2}^n) - \frac{1}{840} (F_{i+4}^n + F_{i-3}^n) \right] \quad (2.31)$$

$m_{i+1/2}$  est un coefficient compris entre 0 et 1 qui dépend de  $F$  et de ses variations. Cette méthode permet ainsi de transporter la fraction volumique  $F$  de manière à garder au maximum la raideur du front. Cependant, Bonometti (2005) a montré que l'utilisation du schéma numérique sous la forme

actuelle provoque une érosion de la raideur du front dès que l'interface subit de fort cisaillement. Il y a alors un écartement important des iso-contours extrêmes,  $F=0,01$  et  $F=0,99$ . Pour éviter cet étalement de l'interface, la vitesse utilisée pour transporter l'interface est mise localement constante dans la région  $0 < F < 1$  et correspond à la vitesse de l'iso- $F$   $F=0.5$  (Bonometti & Magnaudet (2007)). Cette stratégie permet de maintenir l'épaisseur de la région de transition  $0 < F < 1$  sur trois cellules. Bien entendu, Le champ de vitesse modifié est employé seulement pour le transport de la fraction volumique  $F$ .

De nombreux tests de validation ont été réalisés pour valider cette méthode de résolution. Les cas-tests typiques sont par exemple la rupture de barrage, l'onde de gravité-capillarité, les oscillations d'une bulle pour valider le code sur des phénomènes capillo-gravitaire. Pour valider le code JADIM sur des problèmes d'écoulements diphasique pour lesquelles les effets visqueux jouent un rôle central, des cas comme l'écoulement de poiseuille diphasique ou bien la sédimentation d'un réseau de sphères ont été réalisés. D'autres cas-tests peuvent être cités aussi comme l'ascension d'une bulle isolée dans un liquide initialement au repos ou la coalescence de deux bulles. Pour plus de détails le lecteur est invité à se reporter à Benkenida (1999), Bonometti et Magnaudet (2007), Bonometti (2005).

Afin de compléter cette liste de cas tests de référence, les résultats numériques du mouvement d'un film liquide sous l'effet de la gravité ont été comparés aux solutions analytiques correspondante. Les comparaisons qui sont très bonnes (écart inférieur à 1%) sont présentés dans les chapitres 3 et 4 consacrés au transfert entre ces films et une phase gazeuse.

### **2.5.6- Algorithme du code de calcul JADIM**

L'algorithme général du code JADIM est présenté sur la figure 2.9. A noter que sont également reportées les étapes correspondant aux calculs du champ de concentration (cf chapitre 3).

## **2.6- Conclusion**

Ce chapitre a été consacré à la description du code JADIM qui a été utilisé dans le cadre de ce travail. Il est composé de deux parties. Dans la première partie nous avons présenté les différentes méthodes numériques mises au point pour le suivi d'interface. Ensuite dans la seconde partie nous avons décrit l'approche VOF sans reconstruction d'interface implémentée dans JADIM.

Nous rappelons que le module transport réactif des espèces chimiques a été développé au cours de nos travaux pour l'étude du transfert de masse réactif gaz/liquide. Dans le chapitre suivant, nous allons décrire d'une manière détaillée la procédure qui permet d'établir l'équation de conservation des espèces chimiques sous la forme du modèle à un fluide. Cette procédure sera suivie d'un éclairage sur la formulation utilisée pour introduire la loi d'Henry pour le calcul de la concentration d'équilibre des espèces chimiques à l'interface et de nombreux cas tests de validation.

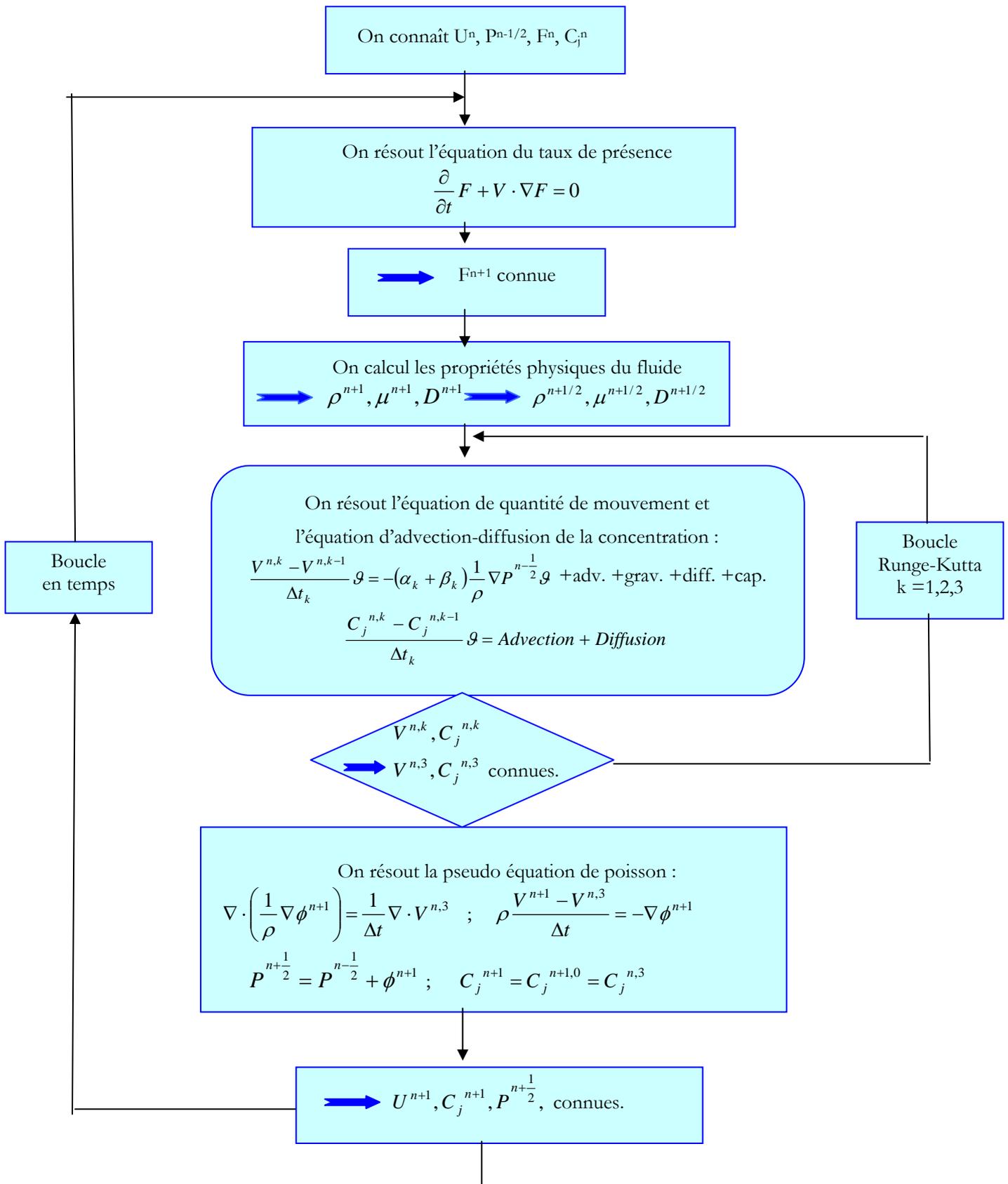


Figure 2.9- Algorithme du code JADIM



# Chapitre 3 : Résolution de l'équation de conservation des espèces chimiques dans une approche Volume Of Fluid « VOF »

## Sommaire

3.1- Introduction.....	52
3.2- Equation de conservation des espèces chimiques « écriture phasique ».....	54
3.3- Equation de la concentration diphasique .....	56
3.4- Filtrage de l'équation de conservation des espèces chimiques .....	59
3.4.1- Filtrage des champs phasiques .....	60
3.5- Vérification de la formulation du flux additionnel $\langle \Phi \rangle$ pour une discrétisation de type volumes finis.....	62
3.6- Test illustratif .....	64
3.7- Calcul du coefficient du transfert à l'interface.....	65
3.8- Interpolation numérique de la diffusivité moléculaire dans les cellules contenant l'interface $0 < F < 1$ .....	68
3.8.1- Calcul du coefficient de diffusion .....	69
3.8.2- Comparaison entre l'interpolation linéaire et harmonique .....	71
3.9- Sensibilité au maillage.....	75
3.10- Effet de l'étalement de l'interface sur la prédiction du transfert de masse .....	76
3.11- Validation de l'outil et de l'approche numérique développée .....	80
3.11.1- Diffusion dans un écoulement de film liquide monophasique.....	80
3.11.2- Diffusion réactive dans un fluide monophasique au repos .....	83
3.11.3- Diffusion instationnaire dans un film liquide au repos .....	84
3.11.4- Transfert de masse instationnaire d'une bulle placée dans un liquide au repos.....	88
3.11.5- Transfert de masse dans un film liquide en mouvement.....	92
3.12- Conclusion .....	93

### 3.1- Introduction

Depuis les années 20, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont été réalisées dans le but de comprendre et de modéliser le transfert de masse réactif gaz-liquide (Whitman (1923), Higbie (1935), Danckwerts (1970), Tavares da Silva (1967)). Elles ont initiée une littérature abondante (expériences, modélisation, corrélations empiriques et semi-empirique ...). Cependant, la plupart des travaux sont basés sur des paramètres ajustables ou des solutions théoriques basées sur des hypothèses simplificatrices qui ne prennent pas en compte toute la complexité des phénomènes de transfert de masse (réaction chimique détaillée, hydrodynamique complexe). Récemment, avec le développement des méthodes de suivi d'interface (voir chapitre 2), la perspective d'une investigation directe du transfert de masse réactif avec l'écoulement diphasique est devenu possible. Par cette approche, la prédiction du transfert de masse peut être envisagée de manière simultanée avec celle de l'hydrodynamique des phases et de la déformation de la topologie de l'interface gaz-liquide. Il est ainsi possible de mesurer directement à l'interface le flux échangé entre les deux fluides.

Au cours de ces dernières années, de nombreuses équipes se sont intéressées à l'utilisation des méthodes de suivi d'interface pour étudier le transfert de masse dans des écoulements diphasiques à interface déformable. Cependant, à notre connaissance, les études réalisées se sont restreintes au transfert sans réaction chimique. L'une des premières investigations dans ce contexte est celle réalisée par Ohta & Suzuki (1996) qui ont utilisé une approche VOF pour étudier le transfert de masse dans des gouttes, appliqué aux procédés d'extraction. Ils ont rapporté que le transfert de masse dépendait significativement des propriétés physiques des phases et que l'évolution de la concentration était fortement connectée à la topologie de l'écoulement. Sato et al. (2000) ont utilisé une méthode de suivi de front pour réaliser des simulations tridimensionnelles d'une goutte en mouvement avec transfert de masse. Ils ont reporté un bon accord avec des corrélations empiriques pour des faibles nombres de Schmidt. Davidson & Rudman (2002) ont utilisé une méthode VOF pour étudier le transfert de masse dans des bulles en ascension et un bon accord entre les calculs et les solutions analytiques a été obtenu. Notons cependant que ces investigations se sont restreintes au simple cas où la concentration de l'espèce chimique est continue à la traversée de l'interface sans tenir compte de l'équilibre thermodynamique des concentrations à l'interface qui peut se traduire par un saut de concentration à l'interface (équation 2.13). Plus récemment, en considérant l'équilibre thermodynamique des espèces chimiques à la traversée de l'interface, Bothe et al. (2003) ont simulé le transfert de l'oxygène d'une bulle en

ascension dans une solution aqueuse avec une approche VOF. Avec la même méthode Onea (2006) a étudié le transfert de masse dans un écoulement à bulles dans des micro-canaux. Avec une méthode Level Set, Chao Yang & Zai-Sha Mao (2005), ont simulé le transfert de masse d'une goutte dans un liquide, les deux liquides étant non miscibles. L'avantage de ces investigations est qu'elles tiennent compte de l'équilibre thermodynamique des espèces chimiques à l'interface gaz/liquide. En revanche, ces méthodes manquent de rigueur quant il s'agit de calculer un flux de transfert local continue à l'interface gaz/liquide.

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode numérique développée pour traiter des problèmes de transfert de masse réactif, avec une approche Volume Of Fluid. Dans cette méthode, l'équation de conservation des espèces chimiques est résolue en étant couplée avec les équations de Navier-Stokes et l'équation du taux de présence. La prise en compte de la solubilité des espèces chimiques est résolue avec une modélisation originale, utilisant la méthode à un seul fluide et la loi de Henry avec un coefficient constant. Notons que notre méthode est différente de la méthode de Bothe et al. (2003) et Onea (2006) dans le traitement de la discontinuité de la concentration due à la solubilité. En effet, dans la méthode de Bothe et al. (2003) et Onea (2006), le traitement de la discontinuité de la concentration à l'interface est réalisé en considérant un nouveau scalaire défini par  $C^* = C_L$  dans le liquide et  $C^* = He C_G$  dans le gaz, où  $He$  est la constante de Henry. Cette nouvelle variable  $C^*$  est par définition continue à l'interface. Ainsi, la difficulté liée au traitement numérique de la discontinuité de la concentration est évitée. Cependant l'inconvénient majeur de cette transformation est que la continuité du flux de concentration à l'interface n'est plus respectée. Il est donc très délicat de déterminer précisément le flux transféré à l'interface, ce qui est l'objet principal de notre travail. Dans l'approche que nous avons développée, la continuité du flux de masse à la traversée de l'interface est bien respectée et la discontinuité de la concentration à l'interface gaz/liquide est résolue à partir des variables primitives.

Ce chapitre sera structuré comme suit. Dans un premier temps, la procédure développée dans cette thèse qui permet d'établir l'équation de conservation des espèces chimiques sous la forme du modèle à un fluide sera exposée. Cette présentation sera suivie d'un éclairage sur la formulation utilisée pour introduire la loi de Henry pour le calcul de la concentration à l'équilibre des espèces chimiques à l'interface. Nous nous attacherons particulièrement, au-delà des équations, à mettre en évidence les hypothèses qui sont à la base des différents passages délicats des démonstrations. Enfin, une série de tests est présentée permettant de valider l'approche développée dans ce travail.

### 3.2- Equation de conservation des espèces chimiques « écriture phasique »

L'équation phasique de conservation de l'espèce chimique  $j$  dans la phase  $k$  ( $k=L$ , pour la phase liquide et  $k=G$  pour la phase gaz) décrivant le transfert de masse par advection, diffusion et par réaction chimique pour un fluide incompressible et newtonien s'écrit :

$$\frac{\partial C_{j,k}}{\partial t} + \nabla(U_k C_{j,k}) = -\nabla(J_{j,k}) + W_{j,k} \quad (3.1)$$

$$J_{kj} = -D_{kj} \nabla C_{kj} \quad (3.2)$$

Avec :

$C_{j,k}$  : la concentration de l'espèce chimique  $j$  dans la phase  $k$

$J_{j,k}$  : le flux de diffusion de l'espèces  $j$  dans la phase  $k$  exprimé selon la loi de Fick, éq.(3.2).

$D_{j,k}$  : le coefficient de diffusion de l'espèce  $j$  dans la phase  $k$ .

$W_{j,k}$  : le taux de production/disparition de l'espèce  $j$  dans la phase  $k$ .

Si l'espèce chimique  $j$  est consommée par la réaction chimique le terme source  $W_{j,k}$  est négatif et si l'espèce est produite le terme  $W_{j,k}$  est positive. Dans les procédés de traitement de gaz acides, lorsqu'un composé dissout dans la phase gazeuse s'absorbe dans la phase liquide, ce dernier est souvent associé à des réactions chimiques dans la phase liquide. Dans le cas spécifique du procédé de captage du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) aux amines, le solvant généralement utilisé est la mono-éthano-amine (MEA), voir Danckwerts (1970). Nous verrons que la réaction chimique en phase liquide permet alors d'augmenter le gradient de concentration de l'espèce chimique traitée à l'interface gaz/liquide et donc d'augmenter le flux d'absorption. Pour une réaction chimique irréversible du deuxième ordre, le terme source s'écrit :

$$W_{j,k} = \pm k_{2,k} C_{A,k} C_{B,k} \quad (3.3)$$

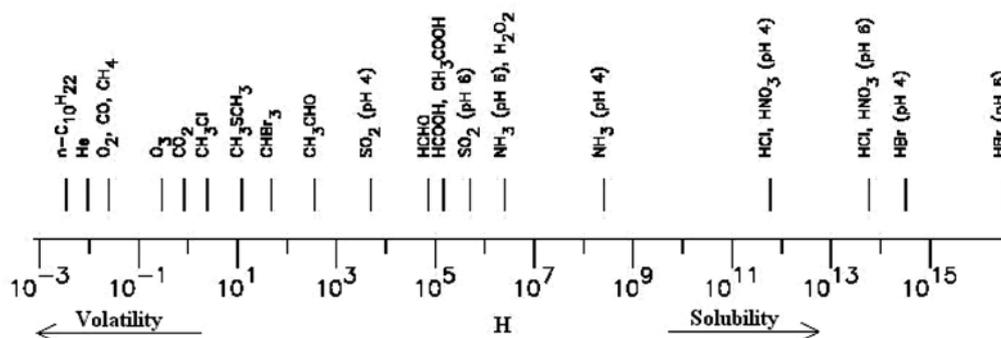
où  $k_{2,k}$  est la constante de vitesse de réaction dans la phase  $k$ . Les conditions de saut à la traversée d'une interface s'expriment par :

$$\sum_k J_{j,k} = 0 \quad (3.4)$$

$$C_{j,L}^i He_j = C_{j,G}^i \quad (3.5)$$

avec  $C_{j,L}^i$  la concentration de l'espèce  $j$  à l'interface coté liquide et  $C_{j,G}^i$  la concentration de l'espèce  $j$  à l'interface coté gaz.  $He_j$  est la constante de Henry pour l'espèce chimique  $j$ .

La relation (3.4) traduit la continuité du flux de diffusion moléculaire de l'espèce chimique  $j$  à la traversée de l'interface. Puisqu'il n'y a pas d'accumulation de matière possible à l'interface, toute la quantité de matière qui sort d'une phase va entièrement dans l'autre phase. L'équation (3.5) traduit la solubilité des espèces chimiques dans la phase liquide. Physiquement cette relation donne la concentration du corps A à l'interface côté liquide lorsque le liquide est en équilibre thermodynamique avec le gaz A à une température et une pression données. Pour un composé donné, les conditions thermodynamiques d'équilibre sont obtenues lorsque les potentiels chimiques sont les mêmes dans les deux phases. Avec des hypothèses simplificatrices (température et pression constantes, gaz parfait, liquide idéal), l'équilibre entre phases est décrit par la loi de Henry (éq. 3.5) à l'interface. Il existe plusieurs façon d'exprimer la solubilité d'un gaz dans un liquide selon les unités utilisées pour exprimer les concentrations des espèces chimiques  $j$ . Les différentes formulations utilisées pour exprimer le nombre de Henry peuvent être trouvées dans Roustan (2003), Sander (1999). La figure 3.1 représente les valeurs du nombre  $H=1/He$  pour quelques espèces chimiques en équilibre dans l'eau. Nous constatons que la solubilité peut prendre différentes valeurs selon le composé chimique considéré. Nous pouvons tirer de la valeur du nombre de Henry quelques informations utiles sur le mode de transfert. Dans le cas des espèces chimiques peu solubles dans l'eau comme le dioxyde de carbone  $CO_2$  ou l'oxygène  $O_2$ , lorsque le transfert n'est pas accompagné d'une réaction chimique, la résistance au transfert est localisée côté liquide et la résistance au transfert dans la phase gazeuse est négligeable. En revanche pour les espèces chimiques très solubles dans l'eau comme l'acide chlorhydrique (HCl), la résistance au transfert est localisée dans la phase gazeuse.



**Figure 3.1** - Valeurs de l'inverse du nombre de Henry ( $H=1/He$ ) pour la solubilité de quelques espèces chimiques dans l'eau, Sander (1999)

### 3.3- Equation de la concentration diphasique

L'objectif de la formulation « à un fluide » est d'avoir une seule équation (de conservation de la masse, de quantité de mouvement et de conservation de la concentration des espèces chimiques) valable dans tout le domaine, c'est-à-dire quelque soit le fluide présent. Ces équations intègrent donc les conditions de saut à l'interface. Pour arriver à cette formulation, il faut introduire les grandeurs diphasiques qui seront résolues :

$$C = \sum_k \chi_k C_k \quad (3.6)$$

$$D = \sum_k \chi_k D_k \quad (3.7)$$

$$W = \sum_k \chi_k W_k \quad (3.8)$$

$$U = \sum_k \chi_k U_k \quad (3.9)$$

$$J = \sum_k \chi_k J_k \quad (3.10)$$

La distribution  $\chi_k(x,t)$  est introduite, pour renseigner de la présence de chaque phase  $k$ , J.Fabre & D.Legendre (2006):

- $\chi_k(x,t)=1$  si la phase  $k$  est présente au point  $x$  à l'instant  $t$
- $\chi_k(x,t)=0$  sinon.

Les propriétés évidentes de  $\chi_k$  sont :

- $\sum \chi_k(x,t)=1$
- $\chi_i \chi_j = 1$  si  $i=j$
- $=0$  si  $i \neq j$

Compte tenu des propriétés de  $\chi_k$  et de la définition des grandeurs diphasique nous avons la propriété suivante :

$$UC = \sum_k \chi_k C_k U_k \quad (3.11)$$

Comme  $\chi_k(x,t)$  est attachée au fluide  $k$ , sa dérivée suivant le mouvement de l'interface est nul. En d'autres termes, en un point donné de l'espace la fonction indicatrice  $\chi_k$  ne varie que si l'interface passe en ce point, ce qui est traduit par :

$$\frac{\partial \chi_k}{\partial t} + V_I \cdot \nabla \chi_k = 0 \quad (3.12)$$

Avec  $V_I$  est la vitesse locale de propagation de l'interface. Par ailleurs, la fonction indicatrice vérifie la propriété suivante, J.Fabre & D.Legendre (2006) :

$$\nabla \chi_k = -n_k \delta_I \quad (3.13)$$

où  $n_k$  est la normale unitaire à l'interface sortante de la phase k et  $\delta_I$  est la distribution de Dirac attachée à l'interface. Pour étendre l'équation phasique (3.1) sur tout le domaine de manière à obtenir l'équation pour les grandeurs diphasiques, nous multiplions l'équation (3.1) par la fonction indicatrice de phase  $\chi_k$  et nous sommes par la suite sur les deux phases. Nous établissons ainsi un système d'équations unique pour le mélange diphasique. C'est ce qui est appelé « modèle à un fluide ». L'écoulement des deux phases apparaît alors comme un mélange diphasique où les grandeurs physiques (masse volumique, coefficient de diffusion ...) sont variables. Dans ce qui suit, pour alléger l'écriture nous ne considérons qu'une seule espèce chimique et nous ne ferons plus apparaître l'indice j. En appliquant  $\chi_k$  à l'équation (3.1), on a :

$$\chi_k \times \left( \frac{\partial C_k}{\partial t} + \nabla \cdot (U_k C_k) = -\nabla \cdot (J_k) + W_k \right) \quad (3.14)$$

La permutation de  $\chi_k$  avec les opérateurs spatiaux et temporels donne en tenant compte de (3.12) et (3.13) :

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_k \chi_k) + \nabla \cdot (\chi_k C_k U_k) - C_k \left( \frac{\partial \chi_k}{\partial t} + U_k \cdot \nabla \chi_k \right) = -\nabla \cdot (\chi_k J_k) + J_k \nabla \chi_k + \chi_k W_k \quad (3.15)$$

Les vitesses normales et tangentielles étant continues à la traversée de l'interface ( $U_k = V_I$ ), l'équation (3.15) se simplifie alors sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_k \chi_k) + \nabla \cdot (\chi_k C_k U_k) = -\nabla \cdot (\chi_k J_k) + J_k \nabla \chi_k + \chi_k W_k \quad (3.16)$$

Les grandeurs phasiques ( $D_k$ ,  $U_k$ ,  $C_k$  ...) ne sont définies que si la phase k est présente au point d'observation. Pour arriver aux grandeurs diphasiques (3.6)-(3.10), il est nécessaire de sommer l'équation (3.16) sur les deux phases (Gaz et liquide) en tenant compte des bilans aux interfaces.

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_k \chi_k C_k \right) + \nabla \cdot \left( \sum_k \chi_k C_k U_k \right) = -\nabla \cdot \left( \sum_k \chi_k J_k \right) + \sum_k J_k \cdot n_k \delta_I + \sum_k \chi_k W_k \quad (3.17)$$

Le terme  $J_k \cdot n_k \delta_I$  correspond à l'échange interfacial de masse entre les phases par diffusion moléculaire et vérifie la relation locale de saut (3.4). L'équation (3.17) devient alors :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_k \chi_k C_k \right) + \nabla \cdot \left( \sum_k \chi_k C_k U_k \right) = -\nabla \cdot \left( \sum_k \chi_k J_k \right) + \sum_k \chi_k W_k \quad (3.18)$$

La difficulté est maintenant d'exprimer le flux diphasique  $J$  en fonction des grandeurs diphasiques calculées, soit  $C = \sum_k \chi_k C_k$  et  $D = \sum_k \chi_k D_k$ . En utilisant les propriétés de distribution  $\chi_k$ , le flux de diffusion moléculaire  $J$  s'exprime :

$$J = \sum_k \chi_k J_k = -\sum_k \chi_k D_k \sum_k \chi_k \nabla C_k = -\left( \sum_k \chi_k D_k \right) \left( \nabla \left( \sum_k \chi_k C_k \right) - \sum_k C_k \nabla \chi_k \right) \quad (3.19)$$

Soit :

$$J = -D \left( \nabla C - \sum_k C_k \cdot n_k \delta_I \right) \quad (3.20)$$

Le flux supplémentaire  $\Phi = -D \sum_k C_k \cdot n_k \delta_I$  localisé à l'interface dans l'équation (3.20) et qu'on ne retrouve pas dans les équations d'advection-diffusion classiques vient de la discontinuité de la concentration à la traversée de l'interface imposée par la loi de Henry. Ce terme disparaît si les concentrations sont égales à l'interface. C'est ce qui se passe par exemple pour l'équation de la température car celle-ci est continue à la traversée d'une interface.

L'équation de conservation de la concentration diphasique se met finalement sous la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (UC) = \nabla \cdot (D \nabla C + \Phi) + W \quad (3.21)$$

Cette équation diffère donc des équations advection-diffusion classiques pour un fluide monophasique par la présence du flux supplémentaire  $\Phi = -D \sum_k C_k \cdot n_k \delta_I$  localisé sur l'interface.

Comme nous le verrons par la suite, la résolution correcte de ce terme est essentielle car elle assure le saut de concentration imposé par l'équilibre thermodynamique des espèces chimiques à l'interface (loi de Henry).

L'équation de conservation des espèces chimiques écrite sous la forme (3.21) contient des grandeurs discontinues. Cependant, dans l'approche VOF, la discrétisation des équations induit une épaisseur numérique de l'interface dans laquelle les grandeurs diphasiques sont décrites d'une manière continue. Le formalisme classique permettant de mettre en évidence les effets de l'épaississement de l'interface sur l'équation (3.21) consiste à appliquer un filtrage spatial.

### 3.4- Filtrage de l'équation de conservation des espèces chimiques

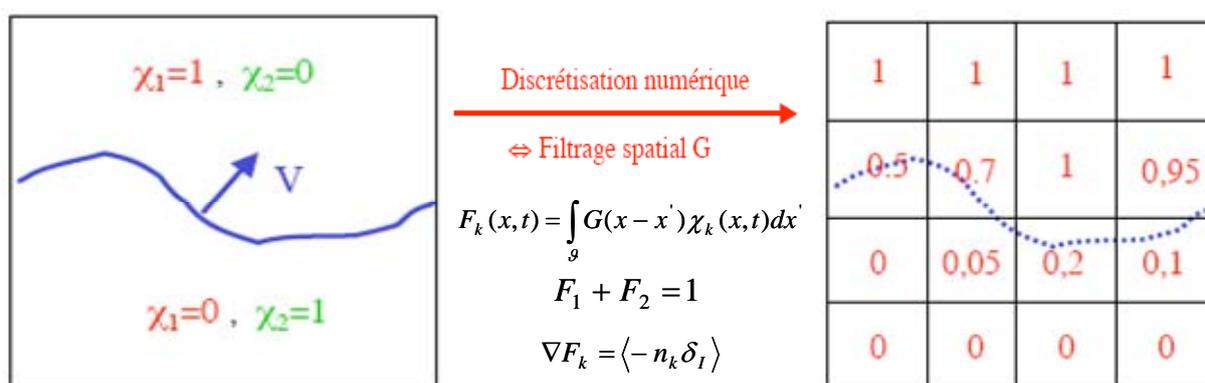
Le filtrage spatial associé à la discrétisation des équations peut être caractérisé par l'opérateur  $G$  qui vérifie les conditions suivantes :

$$G(x-x') \geq 0 \quad ; \quad \int_{\nu} G(x-x') dx' = 1$$

Si  $\nu$  est le volume caractéristique du filtre dont la taille est de l'ordre de celle des cellules de calcul, la valeur filtrée de la fonction caractéristique  $\chi_k$  s'écrit :

$$F_k(x,t) = \langle \chi_k \rangle = \int_{\nu} G(x-x') \chi_k(x',t) dx'$$

où la fonction  $F_k(x,t)$  est la fraction volumique occupée par la phase  $k$  calculée numériquement. A noter que cette variable est traditionnellement notée  $C$  dans la littérature, choix que nous n'avons pas fait pour éviter toute confusion avec la concentration. Elle est aussi appelée selon les auteurs taux de présence, fraction volumique ou fonction couleur. Dans une approche de type volumes finis, la fonction  $F_k(x,t)$  renseigne sur le taux d'occupation de la phase  $k$  dans une cellule de calcul comme nous l'avons illustré sur la figure 3.2. La distribution  $\chi_k$  qui est définie partout dans l'espace physique, n'est calculée qu'en un nombre discret de points. La représentation discrète de  $\chi_k$  à l'aide de  $F$  se traduit par un épaississement numérique de l'interface.



**Figure 3.2-** Description numérique des deux phases - A gauche : fonction indicatrice de phase  $\chi_k$ .  
- A droite : Fonction taux de présence de phase  $F$ .

Il est possible de traduire les propriétés de la fonction indicatrice  $\chi_k$  en propriétés de la fraction volumique  $F_k$ . Cependant, quelques propriétés (exemple : le produit) ne peuvent pas être

transposées à  $F_k$  dans les cellules où l'interface est présente. Pour plus de détails sur les propriétés de  $F$  et les propriétés du filtrage nous renvoyons le lecteur à Benkenida (1999).

### 3.4.1- Filtrage des champs phasiques

Le filtrage d'une variable  $\phi_k$  peut être défini par :

$$F_k \langle \phi_k \rangle = \langle \chi_k \phi_k \rangle = \int_v G(x-x') \chi_k(x',t) \phi_k(x',t) dx' \quad (3.22)$$

Dans une approche de type volume fini, la valeur filtrée  $\langle \phi_k \rangle$  peut être interprétée comme la moyenne volumique de la grandeur  $\phi_k$  dans la cellule considérée. En appliquant ce filtrage, les grandeurs diphasiques (éqs. 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10) filtrées s'écrivent :

$$\langle C \rangle = \sum F_k \langle C_k \rangle = F_L \langle C_L \rangle + F_G \langle C_G \rangle \quad (3.23)$$

$$\langle D \rangle = \sum F_k \langle D_k \rangle \quad (3.24)$$

$$\langle W \rangle = \sum F_k \langle W_k \rangle \quad (3.25)$$

$$\langle U \rangle = \sum F_k \langle U_k \rangle \quad (3.26)$$

$$\langle J \rangle = \sum F_k \langle J_k \rangle \quad (3.27)$$

Ce sont les grandeurs qui sont résolues numériquement. L'écriture correcte de l'équation correspondante à résoudre n'est pas immédiate compte tenu des propriétés du filtrage. Il n'y a notamment pas correspondance en général entre le filtrage d'un produit et le produit des filtrages. Par exemple  $\langle UC \rangle \neq \langle U \rangle \langle C \rangle$ . L'égalité n'est vérifiée que si au moins l'une des grandeurs est constante à l'échelle du filtrage. En d'autres termes, utiliser l'égalité  $\langle UC \rangle = \langle U \rangle \langle C \rangle$  revient à négliger les fluctuations de sous maille (Benkenida (1999)). C'est ce qui a été fait pour obtenir le système Navier-Stokes présenté au chapitre 2 et c'est ce que nous ferons pour obtenir l'équation vérifiée par  $\langle C \rangle$ .

Compte tenu de la commutativité de l'opérateur du filtrage avec les dérivées spatiales et temporelles, l'écriture filtrée de l'équation (3.21) s'écrit :

$$\frac{\partial \langle C \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot (\langle U \rangle \langle C \rangle) = -\nabla \cdot (\langle J \rangle) + \langle W \rangle \quad (3.28)$$

Pour pouvoir résoudre cette équation, il faut exprimer  $\langle J \rangle$  en fonction des grandeurs résolues  $\langle C \rangle$  et  $\langle D \rangle$ . Le filtrage de  $J$  s'écrit :

$$\langle J \rangle = -\langle D \rangle (\nabla \langle C \rangle + \langle \Phi \rangle) \quad (3.29)$$

Compte tenu de la relation à l'interface entre les concentrations et du choix de la normale  $n = n_L = -n_G$  (cf chapitre 2), le filtrage du flux additionnel  $\Phi$  se met sous la forme :

$$\langle \Phi \rangle = -\langle D \rangle \left\langle \sum_k C_k \cdot n_k \delta_I \right\rangle = -\langle D \rangle (1 - He) \langle C_L n \delta_I \rangle \quad (3.30)$$

Ce terme est semblable au terme exprimant le saut capillaire qui apparaît dans l'équation de conservation de la quantité de mouvement. En s'inspirant de l'approche de Brackbill (1992) qui consiste à exprimer volumiquement le terme capillaire localisé sur l'interface, nous écrivons  $\langle \Phi \rangle$  sous la forme :

$$\langle \Phi \rangle = \langle D \rangle (1 - He) \langle C_L \rangle \nabla F \quad (3.31)$$

A partir de l'équation (3.23) combinée avec la relation de Henry et  $F = F_L = 1 - F_G$ , il est possible d'exprimer  $\langle C_L \rangle$  en fonction de  $\langle C \rangle$  :

$$\langle C_L \rangle = \frac{\langle C \rangle}{F + He(1 - F)}$$

Finalement, l'équation à résoudre pour  $\langle C \rangle$  prend la forme suivante :

$$\frac{\partial \langle C \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot (\langle U \rangle \langle C \rangle) = \nabla \cdot (\langle D \rangle \nabla \langle C \rangle + \langle \Phi \rangle) + \langle W \rangle \quad (3.32)$$

Avec :

$$\langle \Phi \rangle = -\langle D \rangle \left[ \frac{\langle C \rangle (1 - He)}{F + He(1 - F)} \nabla F \right]$$

Dans la suite du document cette équation sera écrite sans l'opérateur de filtrage  $\langle \rangle$  pour en simplifier l'écriture.

Cette relation établit une équation de conservation unique d'une espèce chimique pour le mélange diphasique. On résout ainsi dans le mélange diphasique une équation unique où les grandeurs physiques sont variables (coefficient de diffusion, concentration ...). Le terme original  $\langle \Phi \rangle$  a pour origine le saut de concentration à l'interface. La loi de solubilité (loi de Henry) est transformée en un flux de solubilité. Par ailleurs, lorsque le nombre de Henry est égal à 1, le terme de solubilité  $\langle \Phi \rangle$  devient nul ( $\langle \Phi \rangle = 0$ ) et l'évolution de la concentration à l'interface est continue. Dans cette situation l'équation (3.32) devient une équation de conservation standard sans solubilité.

### 3.5- Vérification de la formulation du flux additionnel $\langle \Phi \rangle$ pour une discrétisation de type volumes finis

Le but de cette section est d'une part de vérifier que la formulation développée pour introduire la solubilité ne produit aucun terme source dans une discrétisation de type volumes finis. Et d'autre part de vérifier que la continuité des flux à l'interface est bien respectée. Nous considérons une solution académique contrôlée par la diffusion unidirectionnelle stationnaire d'une concentration  $C$  de part et d'autre d'une interface. Il n'y a pas de réaction chimique. Le problème étant stationnaire et au repos  $\langle U \rangle = 0$ . L'équation à résoudre (3.32) devient :

$$\nabla \cdot (D \nabla C + \Phi) = 0 \quad (3.33)$$

où l'écriture de l'opérateur de filtrage est maintenant supprimée pour alléger l'écriture. En introduisant l'expression de  $\Phi$  ce bilan s'écrit :

$$\nabla \cdot \left[ D \nabla C - D \frac{C(1-He)}{F + He(1-F)} \nabla F \right] = 0$$

A l'équilibre, la conservation de l'équation (3.32) écrite dans chaque élément de volume  $dv$  induit que la relation (3.33) est à satisfaire dans chaque élément de volume  $dv$ . Ceci n'est vérifié que si :

$$\int_v (\nabla \cdot [D \nabla C + \Phi]) dv = 0 \quad (3.34)$$

Dans l'approche volumes finis, les termes de divergence sont transformés en terme de flux. En appliquant le théorème de la divergence de Gauss, l'équation (3.34) devient :

$$\int_s n \cdot (D \nabla C + \Phi) dS = 0 \quad (3.35)$$

où  $n$  est le vecteur unitaire normale à la surface  $dS$ . Nous allons discrétiser cette équation en considérant la situation illustrée sur la figure 3.3. Afin de simplifier, l'interface est horizontale et parallèle au maillage. Elle traverse la cellule P à une position quelconque localisée par la distance  $h$  à la surface sud de la maille. On note N la cellule nord et S la cellule sud. Le maillage est régulier et le pas d'espace est noté  $\Delta x$ .

Le taux de présence  $F$  dans la cellule traversée par l'interface vaut :

$$F = \frac{h}{\Delta x} \quad (3.36)$$

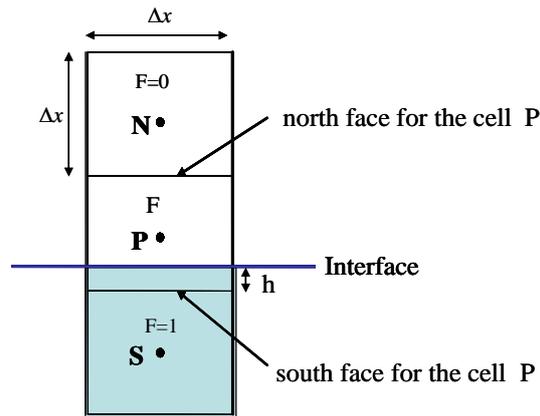


Figure 3.3- Discrétisation du domaine

En utilisant l'équation (3.23), la valeur de la concentration dans la cellule traversée par l'interface est :

$$C = C_L F + (1 - F)C_G = C_L \frac{h}{\Delta x} + \left(1 - \frac{h}{\Delta x}\right)C_G \quad (3.37)$$

La combinaison de l'équation (3.37) avec la loi de Henry nous permet d'écrire :

$$C = C_L \left\{ \frac{h}{\Delta x} + \left(1 - \frac{h}{\Delta x}\right)He \right\} \quad (3.38)$$

La vérification du bilan (3.35) nécessite le calcul des grandeurs  $\nabla C$  et  $\Phi$  sur les facettes de la cellule. Le gradient de concentration sur la facette sud calculé avec la discrétisation centrée utilisée dans le code JADIM, s'écrit en fonction des concentrations dans la maille P et de la maille S :

$$\nabla C^{SUD} = \frac{C_P - C_S}{\Delta x} = \frac{1}{\Delta x} C_L \left\{ \left( \frac{h}{\Delta x} - 1 \right) + \left( 1 - \frac{h}{\Delta x} \right) He \right\} \quad (3.39)$$

Après simplification, (3.39) devient :

$$\nabla C^{SUD} = \frac{C_L}{\Delta x} \left( -\frac{h}{\Delta x} + 1 \right) (He - 1) \quad (3.40)$$

De la même manière, nous calculons le terme  $\Phi^{SUD}$  à partir de  $C^{SUD}$ ,  $\nabla F^{SUD}$  et  $F^{SUD}$  :

Nous avons :

$$\nabla F^{SUD} = \left( \frac{h}{\Delta x} - 1 \right) \frac{1}{\Delta x} \quad ; \quad F^{SUD} = \frac{1}{2} \left( \frac{h}{\Delta x} + 1 \right) \quad (3.41)$$

$$C^{SUD} = \frac{C + C_L}{2} = \frac{C_L}{2} \left[ \left( \frac{h}{\Delta x} + 1 \right) + He \left( -\frac{h}{\Delta x} + 1 \right) \right] \quad (3.42)$$

Soit,

$$\Phi^{SUD} = -D \frac{C^{SUD} (1 - He)}{F^{SUD} + He(1 - F^{SUD})} \quad (3.43)$$

Finalement, par substitution de (3.41) et (3.42) dans (3.43) nous trouvons :

$$\Phi^{SUD} = -D \frac{C_L}{\Delta x} \left( -\frac{h}{\Delta x} + 1 \right) (He - 1) \quad (3.44)$$

Nous trouvons finalement que l'équation (3.35) est bien vérifiée sur la facette sud puisque :

$$D \nabla C^{SUD} + \Phi^{SUD} = 0 \quad (3.45)$$

De la même façon, il est aisé de montrer que sur la facette nord la relation (3.35) est également vérifiée :

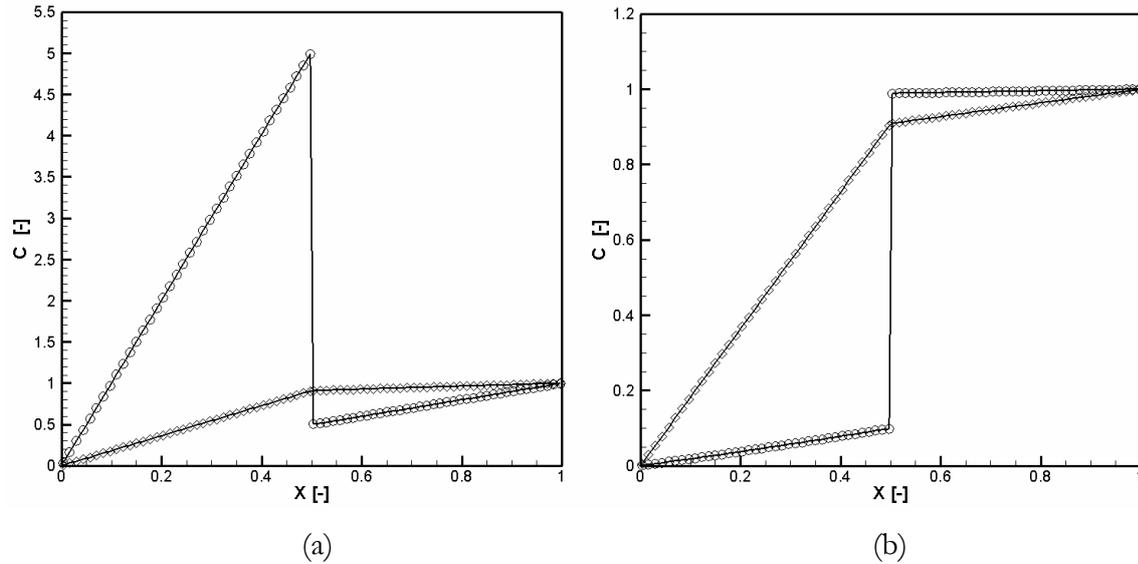
$$D \nabla C^{NORD} + \Phi^{NORD} = 0 \quad (3.46)$$

Ce petit calcul a permis de montrer sur un cas simple la consistance du terme  $\Phi$  qui est apparu dans l'écriture de l'équation à résoudre pour la conservation de la concentration des espèces chimiques. Nous constatons également que dans cette situation l'équilibre est respecté quelque soit la manière dont est calculée  $D$  puisqu'il n'a pas été nécessaire de le discrétiser. Nous reviendrons sur la discrétisation de  $D$  dans la section (3.8).

### 3.6- Test illustratif

Afin d'illustrer l'effet du terme original  $\langle \Phi \rangle$  sur l'évolution de la concentration, nous considérons le cas de diffusion unidirectionnelle d'une concentration  $C$  dans un domaine  $[0, 1]$  avec  $C(0)=0$ ,  $C(1)=1$  et  $D_G/D_L=10$ . L'interface est localisée à  $x=0.5$ . Le saut de concentration à l'interface est calculé avec différentes valeurs du coefficient de Henry, à savoir  $He=1$  ; 0,1 et 10. Le domaine est discrétisé par 150 cellules.

Les figures 3.4 (a) et (b) comparent la solution numérique à la solution exacte de ce problème. Notons que pour  $He=1$  la solution est équivalente à une diffusion unidirectionnelle sans tenir compte de la solubilité ( $\Phi=0$ ). Nous constatons un très bon accord entre les résultats numériques et la solution exacte, section (cf 3.11.5). De plus, le saut de concentration à l'interface généré par le terme  $\Phi$  est bien respecté. Lorsque le terme  $\Phi$  n'est pas pris en compte  $\Phi=0$ , soit  $He=1$ , la concentration devient continue à l'interface.



**Figure 3.4-** Profil de concentration normal à l'interface pour différentes valeurs du nombre de Henry : (a)  $He=0,1$  ; (b)  $He=10$ . Comparaison entre la solution numérique avec le terme  $\Phi$  (O), sans le terme  $\Phi$  ( $He=1$ ) ( $\diamond$ ) et la solution exacte (-).

### 3.7- Calcul du coefficient du transfert à l'interface

Pour caractériser le transfert de matière au niveau d'une interface gaz-liquide, un coefficient local de transfert de matière  $k_L$  en phase liquide, ou  $k_G$  en phase gazeuse, est généralement défini. Dans notre travail, ces derniers sont calculés numériquement en utilisant le flux de diffusion et de solubilité à l'interface (iso-contour  $F=0.5$ ) de la manière suivante :

$$k_{L,G} \Delta C_{L,G} = [-(D\nabla C + \Phi) \cdot n]_{iso-contour F=0.5} \quad (3.47)$$

De l'équation (3.47), les coefficients de transfert de masse numériques locaux côté gaz (G) et liquide (L) s'écrivent :

$$k_{L,G,local} = \left[ \frac{[-(D\nabla C + \Phi) \cdot n]_{iso-contour F=0.5}}{\Delta C_{L,G,locale}} \right] \quad (3.48)$$

L'indice *local* signifie que la grandeur est locale.  $\Delta C_{L,G}$  représente une échelle caractéristique de concentration responsable du transfert. Elle est égale à la différence entre la concentration locale à l'interface ( $C$  iso-contour  $F=0.95$  pour le liquide et  $C$  iso-contour  $F=0.1$  pour le gaz) et une concentration de référence loin de l'interface (proche de la paroi pour le liquide, et loin de l'interface  $C_{G,\infty}$  pour le gaz).  $n$  est la normale unitaire à l'interface. En situation bidimensionnelle, les coefficients de transfert moyennés sur une longueur de l'interface  $\lambda$  sont définis par :

$$k_{L,G} = \frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda k_{L,G,local} d\lambda \quad (3. 49)$$

Les coefficients de transfert locaux sont calculés d'une manière dimensionnelle dans le code JADIM, cependant les résultats sont présentés sous une forme adimensionnelle, par les nombres de Sherwood locaux côté gaz et liquide :

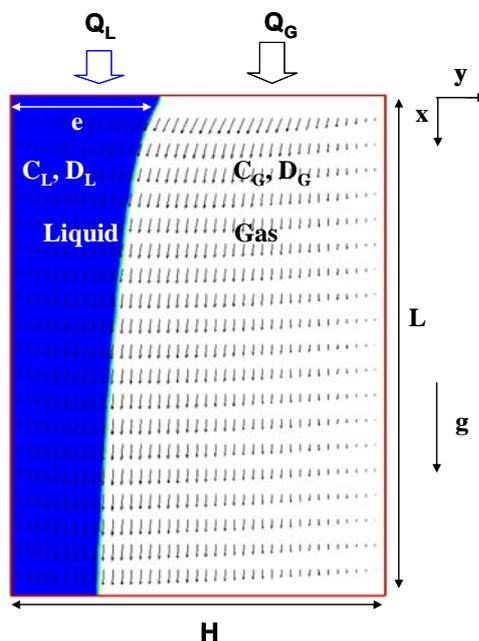
$$Sh_{L,local} = \frac{k_{L,local} d_L}{D_L} ; Sh_{G,local} = \frac{k_{G,local} d_G}{D_G} \quad (3. 50)$$

Avec  $d_L$ ,  $d_G$ , des longueurs caractéristiques et  $D_L$ ,  $D_G$  les coefficients de diffusion côté liquide et gaz.

Le calcul des flux à l'interface nécessite la détermination de la normale  $n$ . Celle-ci est calculée par  $n = \nabla F$  comme pour le terme capillaire. Il est bien connu que la variation de la fraction volumique  $F$  génère des erreurs parasites (courants parasites) pour le calcul du terme capillaire qui proviennent du calcul de la normale. Nous avons constaté que la discrétisation de  $\nabla F$  dans le calcul du flux  $\Phi$ , conduit également à de tels effets parasites. Ces flux parasites conduisent à une mauvaise estimation du coefficient de transfert. Dans le cas d'une interface parfaitement plane et parallèle aux lignes du maillage, la normale est obtenue d'une manière exacte avec  $\nabla F$ . Dans ce cas particulier le calcul du flux ne présente aucun comportement parasite. Par contre dans le cas d'une interface courbe des flux parasites se manifestent.

Pour illustrer ce problème, considérons le cas du transfert de masse à la surface d'un film laminaire s'écoulant le long d'une paroi verticale pour un fort rapport de diffusivité. L'épaisseur du film à l'entrée est supérieure à l'épaisseur d'équilibre (figure 3.5), de sorte que l'interface est courbe. En effet, sous l'effet des forces d'inertie, de gravité et de viscosité, l'épaisseur du film liquide va diminuer jusqu'à atteindre l'épaisseur d'équilibre. L'interface gaz/liquide est ainsi courbée dans la région d'établissement du film. Les nombres adimensionnels du problème sont reportés dans le tableau 3.1. Le domaine de calcul est rectangulaire de longueur  $L=30H$ , voir la figure 3.5. Comme conditions aux limites, nous imposons en entrée un débit massique liquide  $Q_L = \rho_L U_L e$  et un débit massique gazeux  $Q_G = \rho_G U_G (H-e)$ .  $U_L$ ,  $U_G$  sont respectivement la vitesse d'injection moyenne dans la phase liquide et gazeuse. Une condition de type sortie libre est imposée sur la frontière sud. Sur les frontières Est et Ouest nous utilisons une condition de paroi. Concernant les conditions aux limites pour la concentration, celle-ci est directement imposée à l'entrée de la phase gaz et sur la frontière ouest  $C^* = (C_A - C_{A,L}) / (C_{A,G} - C_{A,L}) = 1$  ainsi qu'à l'entrée de la phase liquide où  $C^* = 0$ .  $C_{A,L}$  et  $C_{A,G}$  sont les concentrations imposées à l'entrée liquide et gaz. Sur les frontières Est et Sud, des

conditions de type flux nul et sortie libre sont appliquées respectivement. La simulation a été réalisée avec une résolution de 200x200 cellules.



**Figure 3.5-** Schéma descriptif. Champ de fraction volumique  $F$  et champ de vitesse

**Tableau 3.1-** Nombres adimensionnels

$Sc_L$	$Re_L$	$Re_G$	$He$	$D_G/D_L$
1,14	350	390	0,5	1000

L'évolution du nombre de Sherwood local côté liquide est représentée sur la figure 3.6 (a) en fonction de la distance par rapport à l'entrée. Au regard de la figure, d'importantes fluctuations sont observées dans l'évolution du profil du Sherwood local. Avant d'entrer plus en détail dans la solution adoptée pour remédier à ce problème, notons que bien que plusieurs auteurs aient utilisés l'approche VOF pour étudier le transfert de masse dans des écoulements diphasiques à interface libre, nous ne trouvons pas d'étude relatant ce type de problème.

La solution que nous avons retenue s'inspire du traitement des courants parasites générés par la discrétisation du terme capillaire, voir chapitre 2. Pour atténuer au maximum ces fluctuations et calculer correctement le coefficient de transfert, une étape de lissage classique est appliquée au taux de présence  $F$  lors du calcul du terme de solubilité  $\Phi$ . Typiquement pour un maillage 2D régulier, le lissage est défini par la loi de pondération suivante :

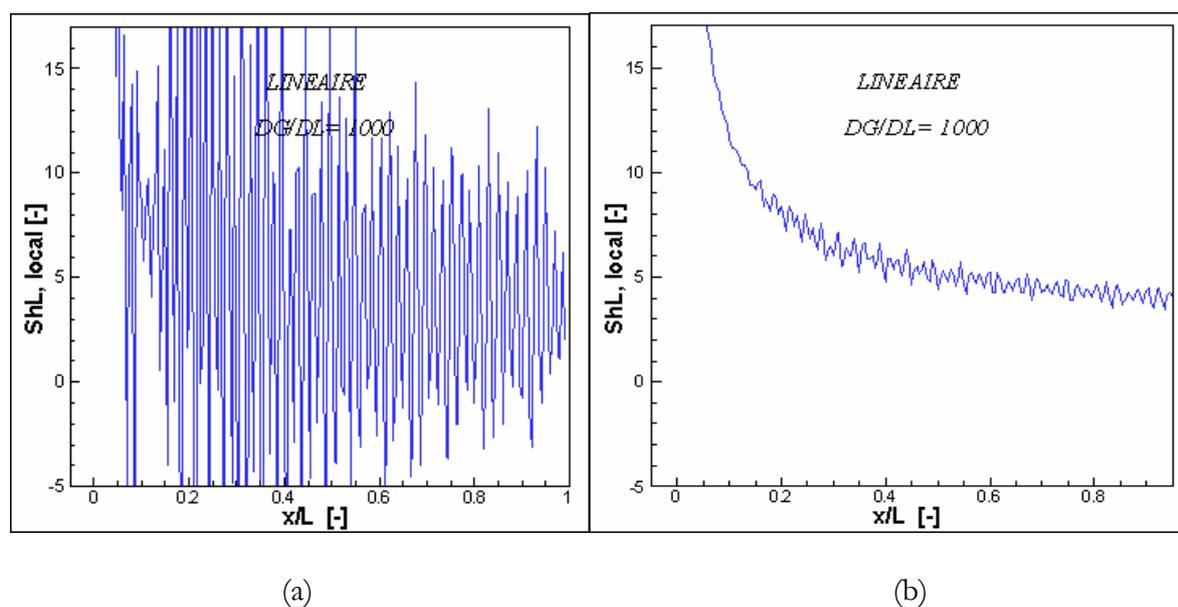
$$F_{i,j,lissé} = \frac{3}{4}F_{i,j} + \frac{1}{16}(F_{i+1,j} + F_{i-1,j} + F_{i,j+1} + F_{i,j-1}) \quad (3.51)$$

Nous utilisons alors la fraction volumique lissée pour calculer le terme :

$$\Phi = -D \left[ \frac{C(1-He)}{F_{lissée} + He(1-F_{lissée})} \nabla F_{lissée} \right]$$

Le résultat obtenu après 8 lissages successifs est représenté sur la figure 3.6 (b). Le résultat obtenu après le lissage de la fraction volumique  $F$  est nettement meilleur même si des petites fluctuations persistent. Nous verrons dans la section suivante la stratégie adoptée pour améliorer le calcul du coefficient de transfert et atténuer les fluctuations résiduelles. A noter que l'intensité des flux parasites croît avec le rapport des diffusivités. Dans la suite du travail 8 lissages seront utilisés.

Il ne reste pas moins que cette méthode n'est pas a priori sans conséquences sur la précision du calcul du flux de masse à l'interface. En effet, le fait de lisser la fraction volumique dans le calcul du flux va introduire un épaissement artificiel de l'interface sur plusieurs cellules de calcul. Cet étalement de l'interface peut introduire des erreurs dans l'estimation du flux et de la concentration. Cet aspect est traité dans la section 3.10.



**Figure 3.6-** Evolution locale du Sherwood liquide en fonction de la distance d'exposition. (a) résultats obtenus sans lissage de  $F$ . (b) résultats obtenus avec lissage de  $F$ .

### 3.8- Interpolation numérique de la diffusivité moléculaire dans les cellules contenant l'interface $0 < F < 1$

Il est bien connu que le coefficient de diffusion moléculaire des espèces chimiques,  $D$ , prend une valeur différente que l'on soit dans le gaz ou dans le liquide. Cependant, due à la discrétisation de

ce dernier, la valeur intermédiaire dans les cellules contenant l'interface ( $0 < F < 1$ ) doit être choisie soigneusement pour une estimation précise du flux de concentration à l'interface. Nous avons vu dans l'équation (3.24) que pour interpoler la diffusivité à l'interface, une pondération linéaire en fonction de la fraction volumique pouvait être utilisée. Cependant, d'autres interpolations existent. Patankar (1980) a démontré analytiquement qu'une interpolation linéaire de la diffusivité thermique à l'interface ne permet pas de simuler d'une manière précise les changements brusques de diffusivité thermique dans les matériaux composites. Par analogie avec les résistances thermique, il a développé une interpolation harmonique de la diffusivité thermique en supposant la continuité du flux de chaleur et de la température à l'interface. Par analogie entre le transfert de masse et le transfert de chaleur, cette approche mène à la même formulation pour la diffusivité massique à l'interface. En se plaçant dans les mêmes hypothèses (continuité des flux et de la concentration à l'interface), Davidson & Rudman (2002) ont proposé une formulation empirique pour calculer la diffusivité dans les cellules contenant l'interface. Récemment Liu & Ma (2005) ont proposé une expression pour la diffusivité dans les cellules contenant l'interface basée sur la dépendance de la diffusivité de la concentration. Notons que pour développer ces formulations les auteurs n'ont pas pris en compte le saut de concentration due à la solubilité. Ils se sont restreints au simple cas où la grandeur diffusée est continue à la traversée de l'interface.

Nous avons vu précédemment que l'expression linéaire du coefficient de diffusion  $D$  dérive de l'écriture traditionnelle sous la forme VOF des propriétés physiques. Nous avons également vu que l'équilibre du flux à la traversée d'une interface plane n'est pas influencé par la manière dont est calculé  $D$ . Dans la section suivante, nous allons montrer que l'expression harmonique de la diffusivité dans les cellules contenant l'interface dérive de l'écriture de la concentration à l'interface en sous maille. Nous allons aussi montrer que cette dernière peut être utilisée lorsque la concentration est discontinue à l'interface.

### 3.8.1- Calcul du coefficient de diffusion

Nous considérons le cas d'une diffusion unidirectionnelle de la concentration  $C$  à la traversée de l'interface « i », figure 3.7. L'équation différentielle gouvernante prend la forme :

$$\nabla \cdot (\langle D \rangle \nabla \langle C \rangle + \langle \Phi \rangle) = 0 \quad (3. 52)$$

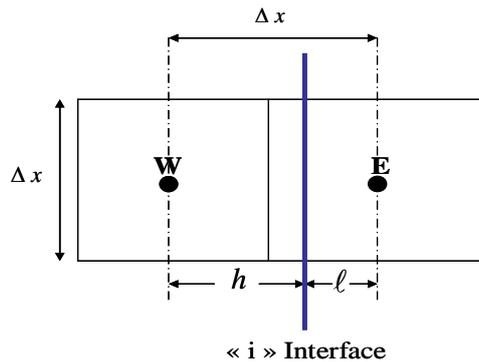


Figure 3.7- Discrétisation du domaine

Nous considérons que l'interface est localisée entre E et W les centres des deux cellules. Connaissant le taux de présence  $F$  et le pas d'espace  $\Delta x$ , la distance entre le point W et l'interface vaut  $F \Delta x$  et  $(1-F) \Delta x$  est la distance entre l'interface et le point E. La concentration à l'interface est notée  $C_I$ . L'équation (3.52) discrétisée en volumes finis s'écrit alors :

$$D_{i+\frac{1}{2}} \left[ \underbrace{\frac{C_E - C_I}{(1-F)\Delta x} - \beta_{i+\frac{1}{2}} \frac{F_E - F_I}{(1-F)\Delta x}}_{\text{flux côté E}} \right] - D_{i-\frac{1}{2}} \left[ \underbrace{\frac{C_I - C_W}{F\Delta x} - \beta_{i-\frac{1}{2}} \frac{F_I - F_W}{F\Delta x}}_{\text{flux côté W}} \right] = 0 \quad (3.53)$$

Avec :

$$\beta = \frac{C(1-He)}{F + He(1-F)}$$

De l'équation (3.53), on peut exprimer la concentration de sous maille à l'interface  $C_I$  sous la forme :

$$C_I = \frac{D_{i+\frac{1}{2}} F \Delta x \left( C_E - \beta_{i+\frac{1}{2}} (F_E - F_I) \right) + D_{i-\frac{1}{2}} (1-F) \Delta x \left( C_W - \beta_{i-\frac{1}{2}} (F_I - F_W) \right)}{\Delta F x D_{i+\frac{1}{2}} + (1-F) \Delta x D_{i-\frac{1}{2}}} \quad (3.54)$$

Par substitution de  $C_I$  dans les flux côté E et W, les approximations des flux côtés W et E de l'interface peuvent se mettre sous la forme :

$$D_{i+\frac{1}{2}} \left[ \frac{C_E - C_I}{(1-F)\Delta x} - \beta_{i+\frac{1}{2}} \frac{F_E - F_I}{(1-F)\Delta x} \right] = D_H \left[ \frac{C_E - C_W}{\Delta x} - \frac{\beta_{i+\frac{1}{2}} (F_E - F_I) - \beta_{i-\frac{1}{2}} (F_I - F_W)}{\Delta x} \right] \quad (3.55)$$

$$D_{i-\frac{1}{2}} \left[ \frac{C_I - C_W}{F\Delta x} - \beta_{i-\frac{1}{2}} \frac{F_I - F_W}{F\Delta x} \right] = D_H \left[ \frac{C_E - C_W}{\Delta x} - \frac{\beta_{i+\frac{1}{2}} (F_E - F_I) - \beta_{i-\frac{1}{2}} (F_I - F_W)}{\Delta x} \right] \quad (3.56)$$

où  $D_H$  apparaît comme la diffusivité qui permet d'assurer la conservation du flux à la traversée de l'interface en sous maille :

$$D_H = \frac{D_{i+\frac{1}{2}} D_{i-\frac{1}{2}}}{D_{i+\frac{1}{2}} F + D_{i-\frac{1}{2}} (1-F)} \quad (3. 57)$$

Nous obtenons ainsi une expression de la diffusivité dérivant de la discrétisation de sous maille de la concentration. Cette formulation harmonique du coefficient de diffusion semble alors permettre d'assurer la continuité du flux à l'interface quelque soit sa position en sous maille.

### 3.8.2- Comparaison entre l'interpolation linéaire et harmonique

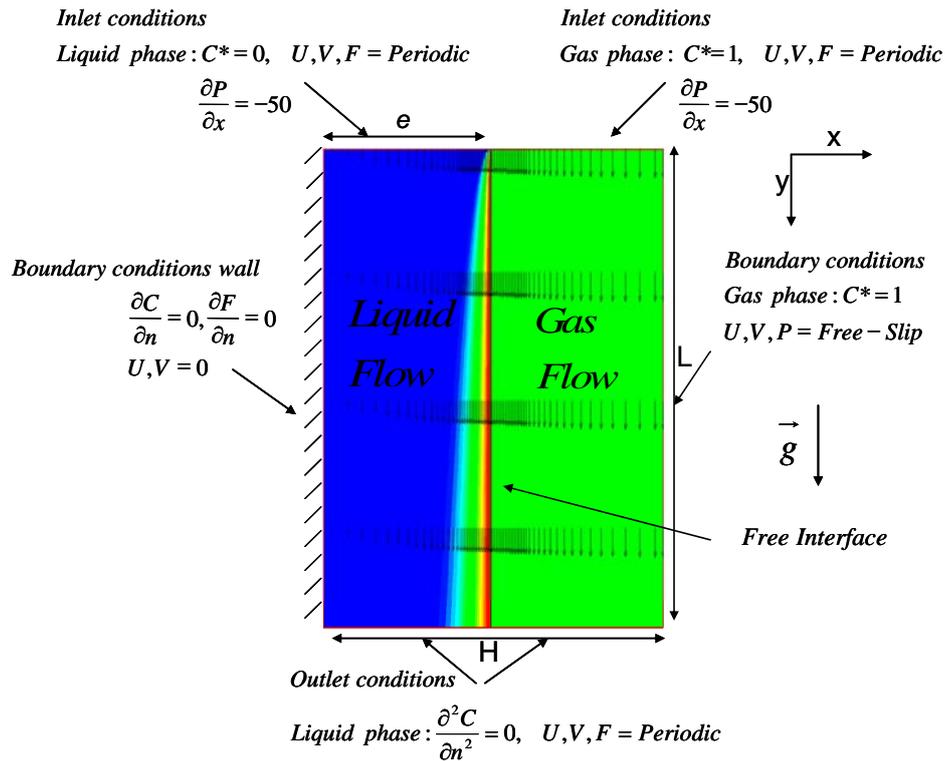
L'objet de cette section vise à montrer la capacité des deux expressions d'interpolation de la diffusivité (linéaire et harmonique) exposées précédemment à décrire le transfert de masse dans les écoulements diphasiques. Deux cas tests, proches du cadre de ce travail, sont considérés et les résultats obtenus avec les deux expressions sont comparés.

#### a) Test 1 : simulation numérique bidimensionnelle du transfert de masse dans un film liquide tombant avec une interface plane

Cet exemple correspond au transfert de masse entre deux couches fluides. L'écoulement est généré par un gradient de pression et la force de gravité, voir figure 3.8. Le domaine de calcul est bidimensionnel et rectangulaire de longueur  $L=10H$ . L'interface séparant les deux phases a une forme plane et le film liquide a pour épaisseur  $e$ . La concentration est initialement imposée à l'entrée de la phase gazeuse, cette dernière est transportée dans la phase gazeuse toute en s'absorbant dans la phase liquide. Les conditions aux limites utilisées pour réaliser la simulation sont représentées sur la figure 3.8, avec  $C^*=(C_A-C_{A,L})/(C_{A,G}-C_{A,L})$  où  $C_{A,L}$  et  $C_{A,G}$  sont les concentrations de l'espèce chimique A imposées à l'entrée liquide et gaz. La résolution utilisée pour réaliser la simulation est de 60x60 cellules avec un raffinement local à l'interface gaz-liquide. Les nombres adimensionnels utilisés sont reportés sur le tableau 3.2 :

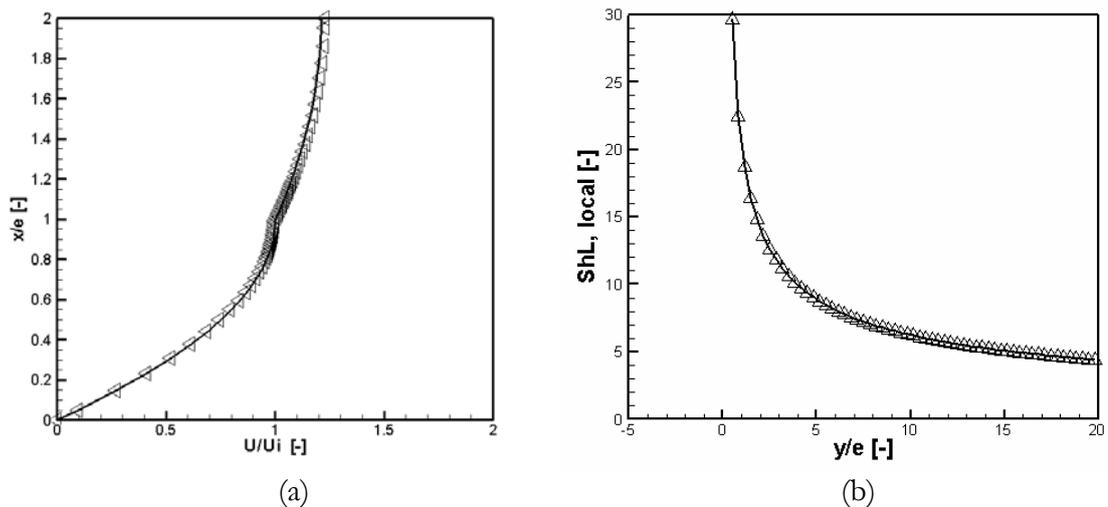
**Tableau 3.2-** nombres adimensionnels

$Sc_L$	$Sc_G$	$Pe_L$	$Pe_G$	He	$D_G/D_L$
2	$3,3 \cdot 10^{-4}$	820	0,015	0,5	10000



**Figure 3.8-** Champ de concentration et conditions aux limites

L'évolution du profil de vitesse le long de l'axe  $x$  obtenu par simulation numérique est confronté à la solution analytique sur la figure 3.9 (a), où  $U_i$  est la vitesse de l'interface. Le résultat montre un bon accord entre les solutions numérique et analytique indiquant ainsi que le code JADIM décrit correctement l'écoulement en film considéré.



**Figure 3.9-** (a) Profil de vitesse le long de l'axe  $x$ , comparaison entre les résultats numériques ( $\triangleleft$ ) et analytique ( $\text{—}$ ). (b) Evolution de Sherwood liquide local en fonction de la distance par rapport à l'entrée adimensionnée, comparaison entre les résultats numériques obtenus avec la formulation harmonique ( $\text{—}$ ) et linéaire ( $\triangle$ ) de la diffusivité.

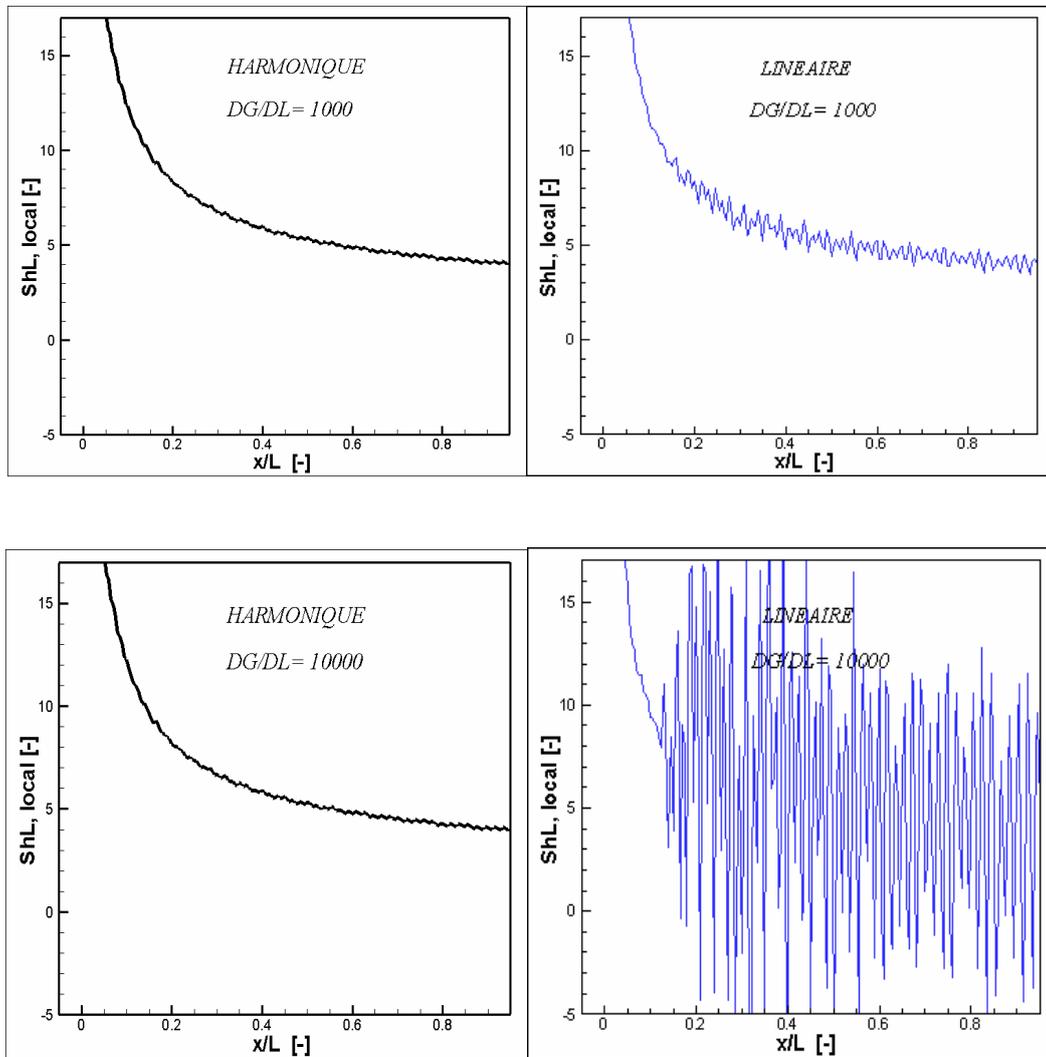
Sur le graphique 3.9 (b), les résultats de simulation obtenus avec les deux expressions d'interpolation de la diffusivité, linéaire et harmonique sont confrontés. Le graphique représente l'évolution du Sherwood local côté liquide en fonction de la distance par rapport à l'entrée adimensionnée par l'épaisseur du film liquide  $e$ .

Nous observons que le profil du Sherwood obtenu en utilisant les deux expressions de la diffusivité (linéaire et harmonique) est équivalent. Ce résultat indique que pour ce type de configuration « **interface plane** », les deux formulations d'interpolation sont identiques pour simuler des problèmes de transfert à l'aide de l'approche VOF développée.

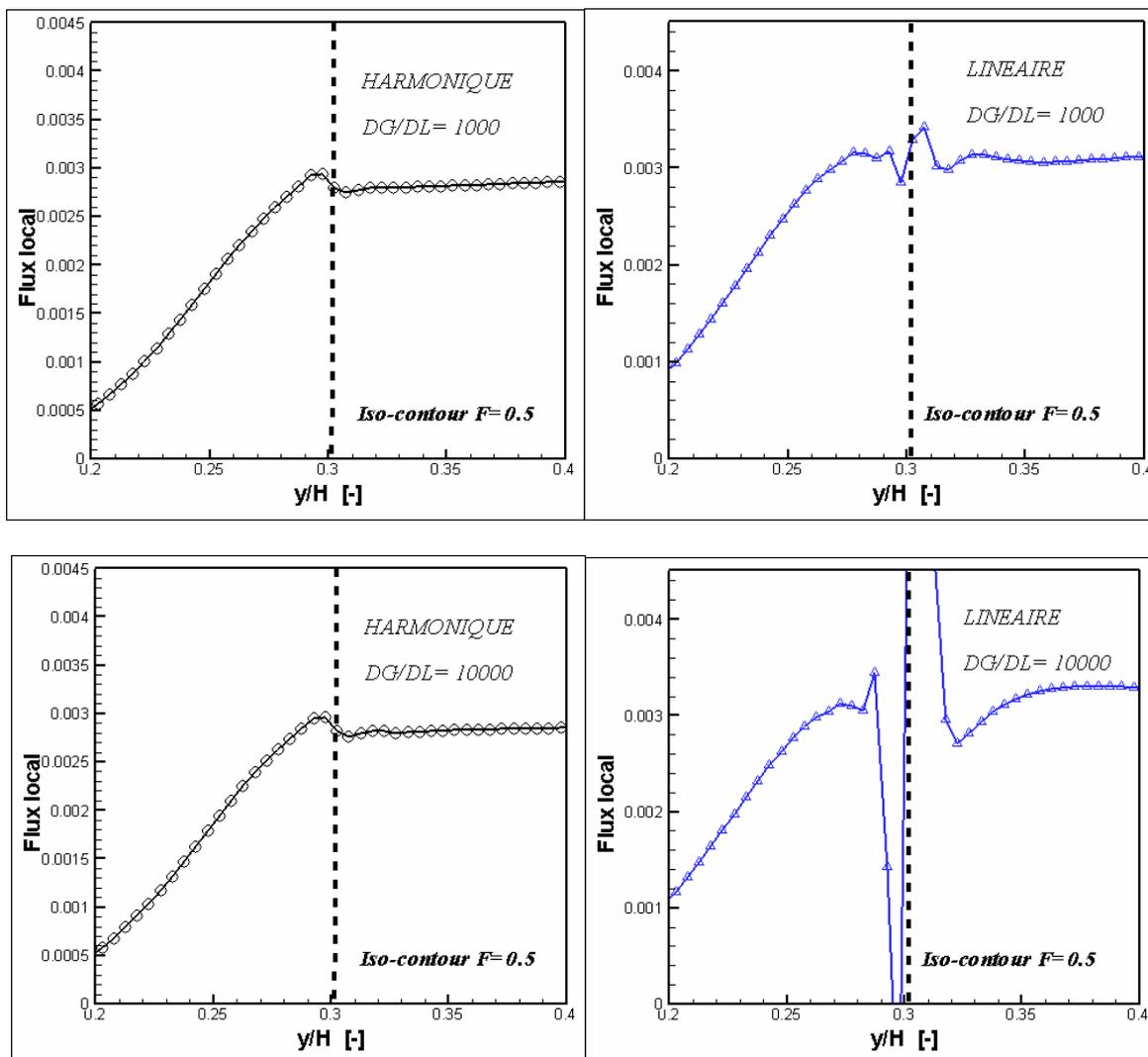
### **b) Test 2 : simulation numérique bidimensionnelle du transfert de masse dans un film liquide tombant non plan**

Examinons maintenant un cas où l'interface n'est plus plane et parallèle à l'une des directions du maillage, mais légèrement courbée et en mouvement. Nous considérons le même test que celui présenté dans la section 3.7, figure 3.5.

Deux valeurs de diffusivité côté gaz  $D_G$  ont été utilisées pour réaliser les simulations numériques, de manière à changer le rapport  $D_G/D_L$ . Les résultats obtenus avec les deux expressions d'interpolation de la diffusivité, linéaire et harmonique sont comparés sur les figures 3.10, où est représentée l'évolution du nombre de Sherwood local côté liquide en fonction de la distance d'exposition. Au regard des figures 3.10, on constate que les résultats obtenus avec l'expression harmonique sont nettement meilleurs. En effet, lorsque la formulation linéaire est utilisée, des fluctuations sont observées dans l'évolution du profil du Sherwood local. Ces fluctuations s'amplifient avec l'augmentation du rapport  $D_G/D_L$ . Ce résultat est bien confirmé sur les figures 3.11 qui représentent l'évolution du flux de concentration local à la traversée de l'interface calculé à la position  $x=L/2$ . En effet, les flux de concentration calculés avec l'expression harmonique restent continus à la traversée de l'interface  $y$  compris pour les rapports élevés de  $D_G/D_L$ . Ce résultat confirme bien les observations de Patankar (1980) qui souligne l'importance de l'interpolation de la diffusivité thermique dans la zone de transition dans les matériaux composites. Il trouve aussi que l'interpolation harmonique est plus précise pour calculer les changements brusques de diffusivité thermique dans les matériaux composites.



**Figure 3.10-** Evolution locale du nombre de Sherwood liquide en fonction de la distance par rapport à l'entrée adimensionnée pour différents rapports  $D_G/D_L$ . A gauche : résultats obtenus avec l'interpolation harmonique. A droite : résultats obtenus avec l'interpolation linéaire.

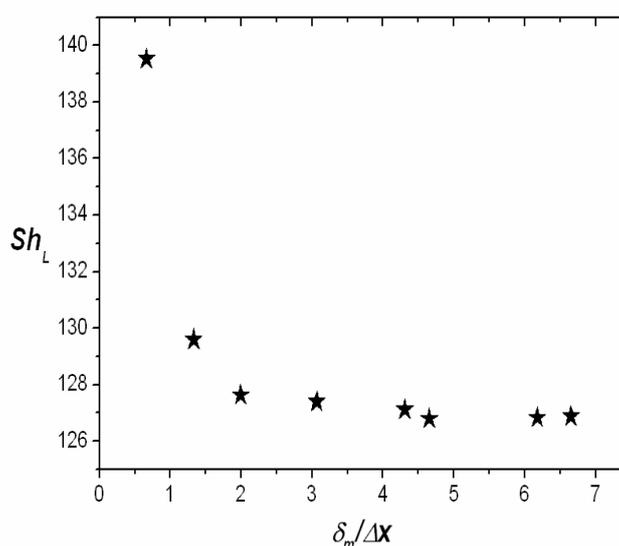


**Figure 3.11-** Evolution locale du flux de masse à la traversée de l'interface calculé à la position  $x=L/2$  pour différents rapports  $D_G/D_L$ . A gauche : résultats obtenus avec l'interpolation harmonique. A droite : résultats obtenus avec l'interpolation linéaire.

### 3.9- Sensibilité au maillage

Avant de présenter les cas-tests de validations, intéressons nous tout d'abord au choix du maillage utilisé. Il est bien connu que la précision des résultats de simulation numérique peut dépendre fortement de la résolution du maillage utilisé. Pour les problèmes de transfert de masse, le maillage utilisé est très important pour capturer correctement le gradient de concentration dans des couches limites massiques parfois très fines. Dans le but de trouver la résolution du maillage adéquate pour la bonne conduite de nos calculs, nous avons réalisé un test simple en modifiant la résolution du maillage. Le cas correspond au transfert de masse dans un film liquide tombant. Les

conditions aux limites et les propriétés physiques restent les mêmes que dans le test (a) section (3.8.2). Sur la figure 3.12, nous avons tracé l'évolution du Sherwood moyen côté liquide en fonction de la résolution du maillage adimensionnée,  $\delta_m/\Delta x$  où  $\Delta x$  est la taille de la cellule et  $\delta_m$  la valeur estimée de l'épaisseur de la couche limite massique dans le domaine de calcul.  $\delta_m$  est  $\langle \delta_m \rangle \approx 0.66\sqrt{LD_L/U^i}$  avec  $D_L$  la diffusivité dans la phase liquide,  $L$  la longueur du domaine et  $U^i$  la vitesse de l'interface. Le résultat montre que pour  $\delta_m \geq 4,5\Delta x$  il n'y a plus de différence dans la valeur du flux absorbé. Ce qui veut dire que pour traiter des problèmes de transfert de masse, il faut avoir au minimum 5 cellules dans la couche limite massique. Dans la suite de notre travail, les études menées ont été réalisées en respectant cette condition.



**Figure 3.12-** Evolution du nombre de Sherwood liquide en fonction de la résolution du maillage.

### 3.10- Effet de l'étalement de l'interface sur la prédiction du transfert de masse

Nous avons vu précédemment que dans l'approche numérique utilisée, l'interface n'est pas reconstruite. Par conséquent l'interface peut s'étaler sur quelques cellules (en général 3 cellules) sous l'effet de la diffusion numérique du schéma utilisé pour résoudre l'équation de transport du taux de présence, (cf chapitre 2).

Afin de voir l'impact de l'étalement de l'interface sur la prédiction du transfert de masse, nous avons considéré le cas du transfert de masse dans un film tombant sous l'effet de la gravité le long d'une paroi verticale, avec une interface gaz/liquide artificiellement épaissie.

L'interface plane entre les deux fluides est localisée à  $e=0,4H$ , comme illustré sur la figure 3.13. Le domaine de calcul est de taille  $L=10H$  et les paramètres physiques du calculs sont :

$Sc_G=0.001$ ,  $Sc_L=0.0015$ ,  $Pe_L=0.2$ ,  $Pe_G=0.05$ . Les longueurs caractéristiques utilisées pour construire les nombres adimensionnels sont  $e$  et  $H-e$  dans le liquide et le gaz respectivement. Les conditions aux limites sont périodiques sur les frontières verticales, paroi sur la frontière de gauche et symétrie sur la frontière de droite. La concentration adimensionnelle  $C^*=(C_A-C_{A,L})/(C_{A,G}^v-C_{A,L}^v)$  est imposée égale à  $C^*=1$  à l'entrée de la phase gazeuse et sur la frontière de droite et  $C^*=0$  à l'entrée de la phase liquide et sur la frontière gauche.  $C_{A,L}^v$  et  $C_{A,G}^v$  sont les concentrations de l'espèce chimique imposées à l'entrée liquide et gaz. Sur les frontières horizontales une condition de périodicité est appliquée.

La fraction volumique n'est pas résolue mais imposée par l'équation (3.58). Cette formulation permet d'imposer un étalement  $\delta$  de l'interface, à la position  $x = e$ .

$$F = \begin{cases} 0 & \text{if } L(x) > e + \frac{\delta}{2} \\ \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{L(x)}{\delta} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi L(x)}{\delta}\right) \right) & \text{if } e - \frac{\delta}{2} < L(x) < e + \frac{\delta}{2} \\ 1 & \text{if } L(x) < e - \frac{\delta}{2} \end{cases} \quad (3.58)$$

où  $L(x)$  est une fonction de distance à l'interface.

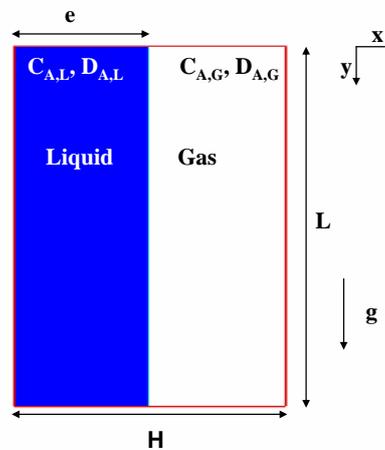
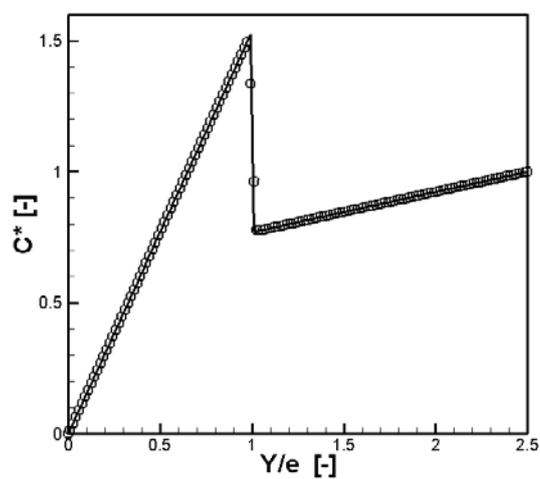


Figure 3.13- Schéma descriptif

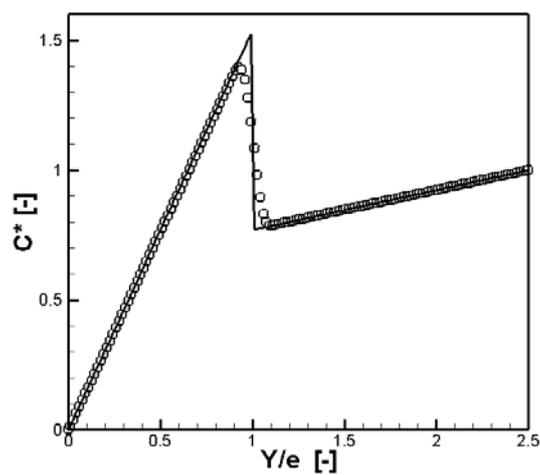
Le profil de la concentration pour un étalement de l'interface équivalent à  $\delta/\Delta x=3$  et  $\delta/\Delta x=12$  est représenté sur les figures 3.14 (a) et (b). On constate que l'étalement de l'interface influence le saut de concentration. Pour  $\delta/\Delta x=3$  on constate que la loi de Henry est bien respectée à l'interface. Par contre pour un étalement important  $\delta/\Delta x=12$ , le saut de concentration n'est pas correctement respecté. Cet effet est quantifié sur les figures 3.15 (a), (b) et (c) où l'erreur maximale sur la concentration, sur le nombre de Sherwood local liquide et sur le flux de

concentration est tracée, respectivement. Les graphiques montrent que pour la concentration et le nombre de Sherwood local l'erreur maximale est proportionnelle à l'étalement de l'interface alors que pour le flux de diffusion moléculaire l'erreur ne dépasse pas 2% malgré un étalement de l'interface sur 12 cellules de calcul.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, dans notre approche l'interface est généralement étalée sur 3 cellules de calcul. Ce test montre clairement que l'impact de cet étalement sur le transfert de masse reste raisonnable de l'ordre de 2% d'erreur.

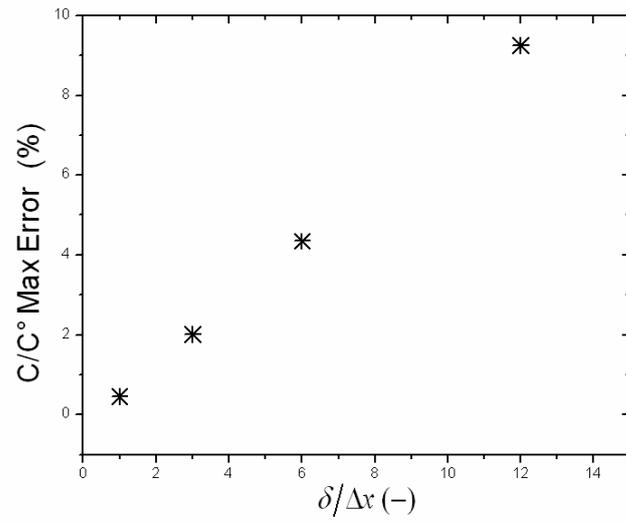


(a)

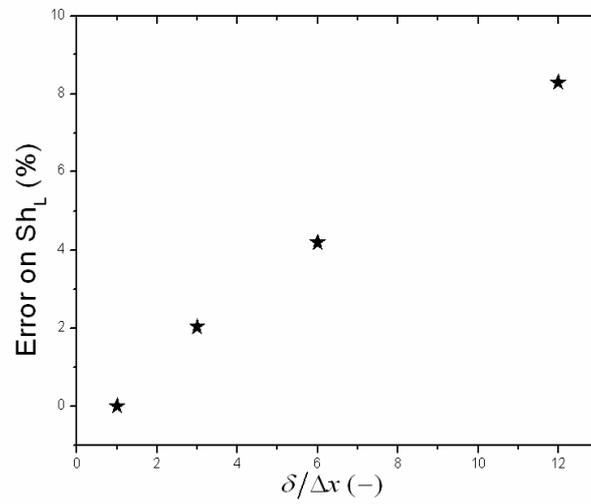


(b)

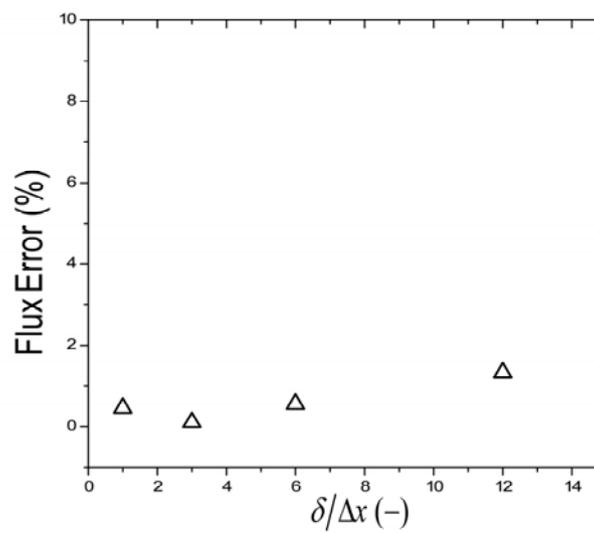
**Figure 3.14-** Profil de concentration le long de l'axe  $x$  pour un étalement de l'interface,  $\delta/\Delta x = 3$  (a) et  $\delta/\Delta x = 12$  (b). Comparaison entre les résultats numériques (○) et la solution analytique (—).



(a)



(b)



(c)

**Figure 3.15-** Erreur Max en fonction de l'étalement de l'interface. (a) concentration à l'interface (b) Sherwood (c) flux de concentration.

### 3.11- Validation de l'outil et de l'approche numérique développée

Les méthodes numériques et les modèles physiques des codes de calcul doivent permettre de simuler avec précision les phénomènes physiques qui existent dans les écoulements diphasiques. La validation de ces méthodes et modèles passe par la comparaison des résultats calculés numériquement avec les résultats obtenus de façon analytique ou expérimentale. Pour l'étude des phénomènes de transfert de masse gaz-liquide, tels que ceux rencontrés dans les colonnes à garnissage structuré, les calculs analytiques ne sont pas possibles. Il est par conséquent nécessaire de choisir des cas-tests adaptés pour valider l'outil numérique avant de l'utiliser dans une configuration plus complexe. Dans cette section, de nombreux cas-tests ont été réalisés dans le but de valider l'approche numérique développée sur des problèmes d'absorption.

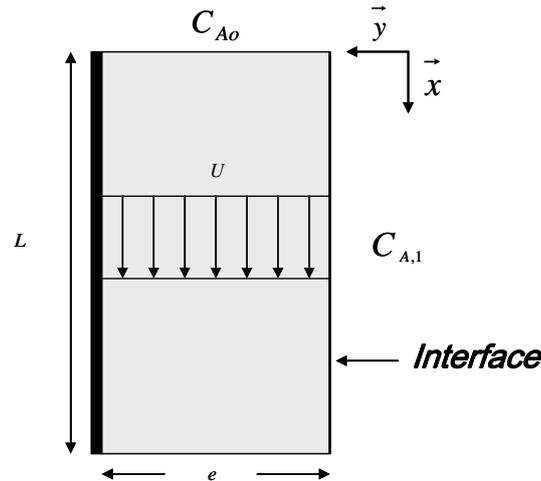
#### 3.11.1- Diffusion dans un écoulement de film liquide monophasique

Dans cette section, nous présentons un cas de transfert par diffusion d'une espèce chimique A dans un film liquide en mouvement sans réaction chimique. L'écoulement se fait en régime laminaire suivant l'axe vertical  $x$ . La concentration adimensionnelle  $C^* = (C - C_{A0}) / (C_{A1} - C_{A0})$  de l'espèce chimique A à l'entrée ( $x = 0$ ) est nulle et elle vaut 1 à la frontière de droite ( $y = 0$ ), voir figure 3.16.

Afin de se mettre dans une configuration où l'on connaît la solution analytique du problème, seule la phase liquide est simulée dans ce cas-test. On suppose que la vitesse  $U$  est constante dans le film liquide et que la position de l'interface correspond à la ligne  $y = 0$ . Le domaine de calcul est de  $L/e=100$ . Les valeurs du nombre de Reynolds  $Re = Ue/\nu$  et du nombre de Schmidt  $Sc_L = D/\nu$  sont reportées dans le tableaux 3.3.

**Tableau 3.3-** Nombres adimensionnels

Re	$Sc_L$
$10^3$	1



**Figure 3.16-** Diffusion dans un film en mouvement

L'équation d'advection-diffusion de l'espèce chimique A dans le film liquide s'écrit :

$$\underbrace{U \frac{\partial C}{\partial x}}_{\text{Convection-direction } x} = \underbrace{D_A \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}}_{\text{Diffusion-direction } y} + \underbrace{D_A \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}}_{\text{Diffusion-direction } x} \quad (3.59)$$

Dans la direction  $x$ , l'espèce chimique A est transportée par convection et par diffusion. Cependant, dans notre cas-test la diffusion dans la direction  $x$  est négligeable devant l'advection. Le nombre sans dimension qui caractérise l'importance du transport de concentration par advection par rapport au transport par diffusion moléculaire est le nombre de Péclet, où l'échelle de longueur est l'épaisseur du film liquide. Dans notre cas  $Pe=Re Sc=1000$ . Par conséquent on peut considérer que le transport par diffusion de l'espèce chimique A dans la direction  $x$  est effectivement négligeable devant le transport par convection. L'équation (3.59) devient alors :

$$\underbrace{U \frac{\partial C}{\partial x}}_{\text{Advection-direction } x} = \underbrace{D_A \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}}_{\text{Diffusion-direction } y} \quad (3.60)$$

Les conditions aux limites sont :

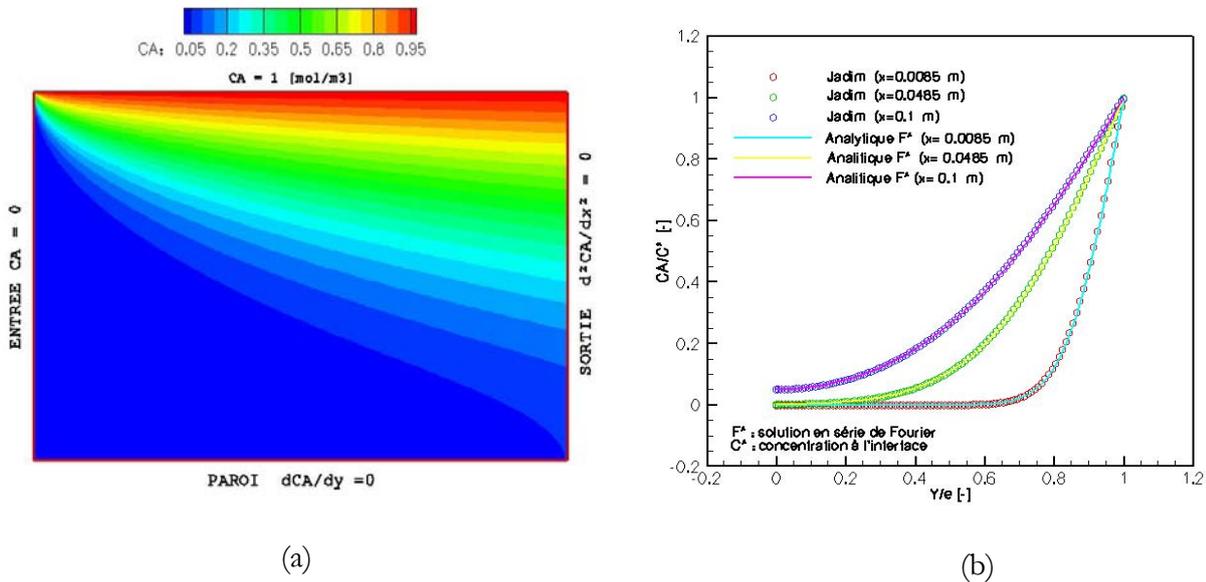
$$\begin{cases} C(y=0) = C_{A1} \\ \left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_{\text{paroi}} = 0 \\ C(x=0) = C_{Ao} \end{cases}$$

Une solution exacte de l'équation (3.60) existe, elle est donnée par la relation suivante en forme de série de Fourier :

$$C^* = \frac{C - C_{Ao}}{C_{Al} - C_{Ao}} = 1 - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{(-1)^n}{\left(n + \frac{1}{2}\right)\pi} \exp\left\{-\left[\left(n + \frac{1}{2}\right)\pi\right]^2 \frac{D_A}{Ue^2} x\right\} \cos\left[\left(n + \frac{1}{2}\right)\pi \frac{y}{e}\right] \right) \quad (3.61)$$

### Comparaison analytique-simulation

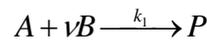
Le cas-test effectué ici consiste à comparer l'évolution de la concentration obtenue par simulation avec le code Jadim aux résultats analytiques (éq. 3.61) pour les conditions opératoires définies précédemment. Le maillage utilisé pour la simulation est un maillage 2D plan de 100x100 cellules. La figure 3.17 (a) présente l'évolution du champ de concentration dans le film liquide. Nous observons la diffusion progressive de concentration dans le liquide qui n'atteint pas la paroi en sortie du domaine ( $L/e=100$ ). La figure 3.17 (b) présente l'évolution suivant l'axe  $y$  de la concentration de l'espèce chimique A pour différentes positions de  $x$  ( $x/L=0.065$ ,  $x/L=0.48$  et  $x/L=1$ ). Nous constatons que les résultats des simulations sont en très bon accord avec les résultats théoriques. Au vu de ces résultats, on peut considérer que l'outil numérique est capable de décrire correctement l'évolution de la concentration dans une configuration où les effets advectifs sont dominants.



**Figure 3.17-** (a) Champ de concentration dans le domaine de calcul et conditions aux limites (écoulement de droite vers la gauche). (b) Evolution longitudinale de la concentration. Comparaison entre la solution numérique et la solution exacte.

### 3.11.2- Diffusion réactive dans un fluide monophasique au repos

Dans le but de valider la présence du terme source induit par la réaction chimique, on s'intéresse dans cette section au cas où l'espèce chimique A est consommée par une réaction chimique irréversible du premier ordre avec un réactif B dans un fluide monophasique au repos selon la réaction suivante :



avec  $k_1$  la vitesse de réaction pour une réaction chimique du 1<sup>er</sup> ordre. Le domaine de calcul est une boîte carrée de cote L, voir la figure 3.18 (a). Comme conditions aux limites, la concentration  $C_A$  de l'espèce chimique A est imposée  $C_A = C_{A0}$  sur la frontière nord. Une condition de flux nul est imposée sur les autres frontières. Pour la concentration  $C_B$  du réactif B est considéré en large excès dans le domaine de calcul. Dans cette configuration, l'équation de diffusion-réaction de l'espèce chimique A dans la phase monophasique s'écrit :

$$\underbrace{D_A \frac{d^2 C_A}{dy^2}}_{\text{Diffusion-direction } y} = \underbrace{k_1 C_A}_{\text{Réaction}} \quad (3.62)$$

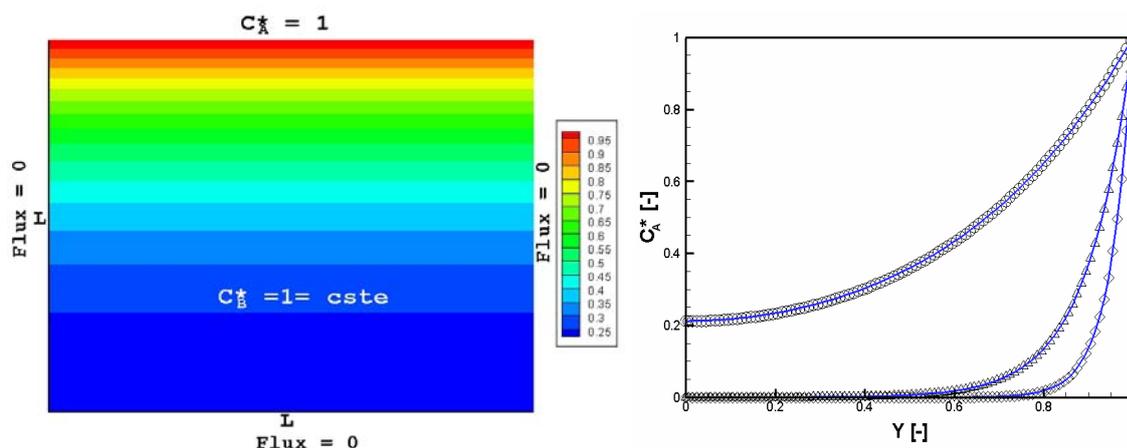
avec les conditions aux limites :

$$\begin{cases} C_A(y=0) = C_{A0} \\ \left. \frac{dC_A}{dy} \right|_{y=1} = 0 \end{cases}$$

La solution exacte de l'équation (3.62) s'écrit :

$$C_A^* = \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{\cosh[Ha(1-Y)]}{\cosh(Ha)} \quad (3.63)$$

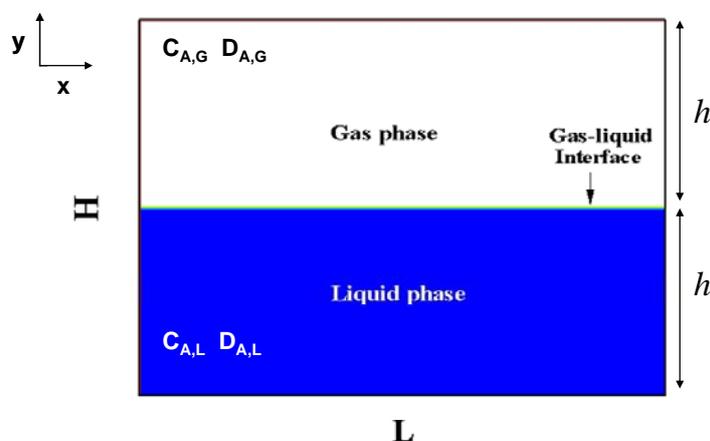
où  $Ha = (k_1 L^2 / D_A)^{0.5}$  est le nombre de Hatta. La figure 3.18 (a) montre l'évolution du champ de concentration dans le domaine de calcul. L'évolution des profils de concentration obtenus par simulation numérique sont confrontés à la solution exacte (3.63) sur la figure 3.18 (b). La figure représente l'évolution de la concentration  $C_A^*$  dans le sens de la diffusion y, pour différentes valeurs de Hatta. Le résultat montre un très bon accord entre les deux solutions indiquant ainsi que l'outil numérique est capable de décrire correctement l'évolution de la concentration dans une configuration où les effets diffusifs et réactifs sont dominants.



**Figure 3.18-** (a) Champ de concentration et conditions aux limites dans le domaine de calcul. (b) Evolution longitudinale de la concentration. Comparaison entre la solution numérique et la solution exacte (—). Symboles :  $Ha=20$  ( $\diamond$ ) ;  $Ha=10$  ( $\Delta$ ) ;  $Ha=2,32$  ( $\circ$ ).

### 3.11.3- Diffusion instationnaire dans un film liquide au repos

Le but de ce test est de montrer que l'approche numérique développée est capable de décrire correctement le transfert instationnaire de masse gaz/liquide lorsque les effets dominants sont la solubilité et la diffusion moléculaire. Considérons une boîte bidimensionnelle rectangulaire de hauteur  $H$  et de longueur  $L=2H$  contenant deux fluides au repos séparés par une interface plane. L'interface gaz/liquide est fixée à la position  $b=H/2$ , voir figure 3.19. A l'état initial la concentration adimensionnelle de l'espèce chimique A,  $C^*=(C_A-C_{A,L})/(C_{A,G}-C_{A,L})$  est imposé égale à 1 dans la phase gaz et égale à zéro dans la phase liquide.  $C_{A,L}$ ,  $C_{A,G}$  sont les concentrations initiale de l'espèce chimique A imposées dans le liquide et dans le gaz respectivement.



**Figure 3.19-** Configuration du problème

Les propriétés physiques utilisées pour réaliser la simulation sont  $Sc_G=0,0015$  ;  $Sc_L=0,001$  et la solubilité est imposée par  $He=0,5$ . Des conditions de flux nul sont utilisées sur les frontières horizontale et verticale.

Pour ce type de problème, l'évolution de la concentration dans le mélange diphasique est donnée par le système d'équation suivant :

$$\begin{cases} \frac{\partial C_{A,L}}{\partial t} = D_{A,L} \frac{\partial^2 C_{A,L}}{\partial y^2} & \text{dans la phase liquide} \\ \frac{\partial C_{A,G}}{\partial t} = D_{A,G} \frac{\partial^2 C_{A,G}}{\partial y^2} & \text{dans la phase gaz} \end{cases} \quad (3.64)$$

La solution théorique du système (3.64) peut être obtenue pour des temps de diffusion très courts en utilisant la transformée de Laplace. La solution est donnée par la relation suivante, Bird et al. (2002), Crank (1994) :

$$\begin{cases} \frac{C_{A,L} - C_{A,L}^o}{C_{A,G}^o - He C_{A,L}^o} = \frac{1 + \operatorname{erf}\left(y / \sqrt{4D_{A,L} t}\right)}{He + \sqrt{D_{A,L} / D_{A,G}}} & \text{dans la phase liquide} \\ \frac{C_{A,G} - C_{A,G}^o}{C_{A,L}^o - (1/He)C_{A,G}^o} = \frac{1 + \operatorname{erf}\left(y / \sqrt{4D_{A,G} t}\right)}{(1/He) + \sqrt{D_{A,G} / D_{A,L}}} & \text{dans la phase gaz} \end{cases} \quad (3.65)$$

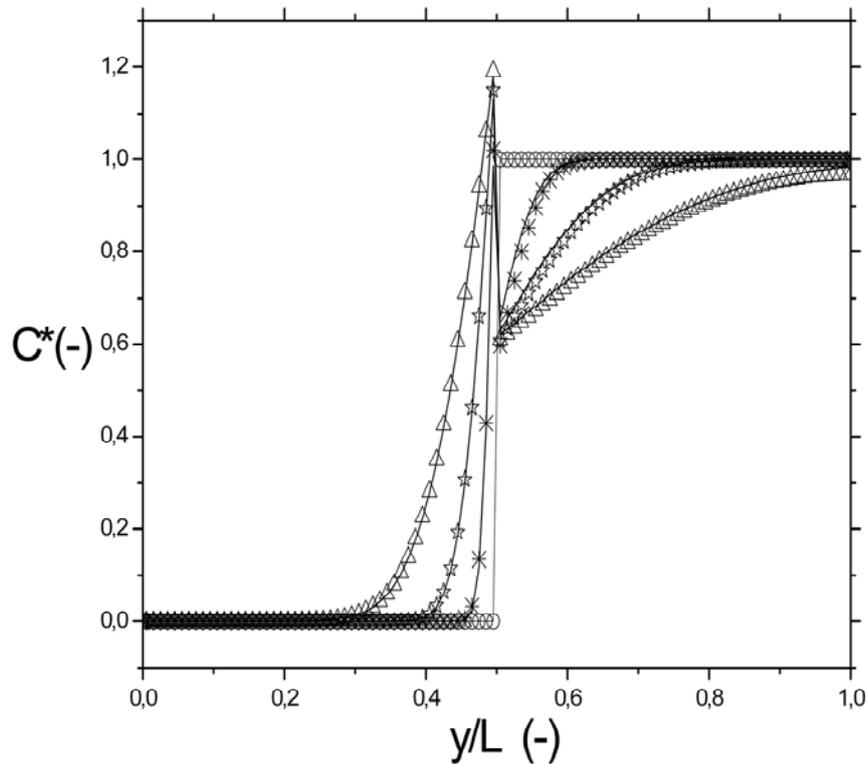
où  $\operatorname{erf}(x)$  est la fonction erreur. Les coefficients de transfert de concentration côté liquide et gaz sont obtenus en dérivant l'équation (3.65).

$$k_{L,G} = \sqrt{\frac{D_{A,L,G}}{\pi \cdot t}} ; Sh_{L,G} = \frac{k_{L,G} h}{D_{L,G}} \quad (3.66)$$

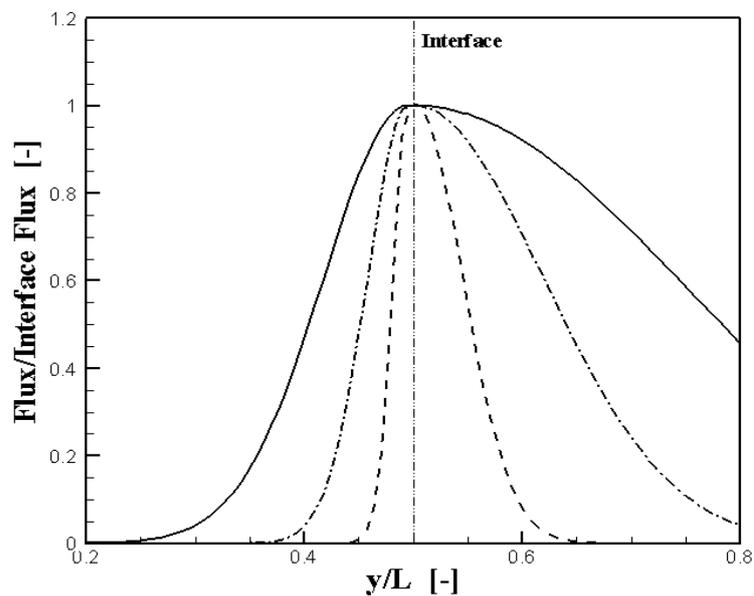
où  $D_{A,L,G}$  représente la diffusivité de l'espèce chimique A dans les phases liquide et gaz. Tous les résultats sont présentés sous forme adimensionnelle en utilisant la hauteur  $h$  comme longueur caractéristique et  $\tau = h^2 / D_A$  comme échelle de temps caractéristique.

L'évolution de la concentration le long de l'axe vertical  $y$  pour différents temps,  $t^* = t / \tau$ , est confrontée à la solution analytique (3.65) sur la figure 3.20. Le résultat montre que la solution numérique est en très bon accord avec la solution analytique et que le saut de concentration généré par la loi de Henry est très bien reproduit par la simulation numérique. De plus comme on peut le voir sur la figure 3.21, le flux de concentration est bien continu à l'interface malgré la discontinuité de la concentration. Finalement, les coefficients adimensionnels de transfert côté liquide et gaz, calculés numériquement sont comparés à la solution exacte donnée par la relation (3.66) sur les figures 3.22 (a), (b). Afin de tester la convergence en maillage le test est répété pour deux

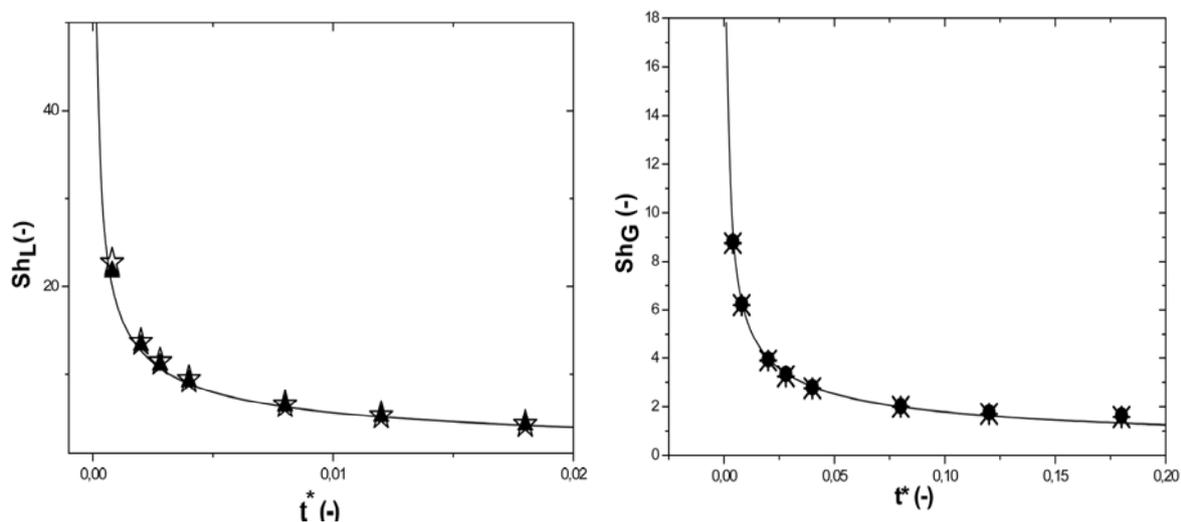
résolutions 50x100 et 50x150. Le résultat montre que la solution numérique est en bon accord avec la solution analytique et que la solution est indépendante du maillage choisi. D'une manière générale, ce test montre que l'approche numérique développée est parfaitement capable de décrire correctement le transfert instationnaire à l'interface liquide/gaz d'un film lorsque les effets dominants sont la solubilité et la diffusion moléculaire.



**Figure 3.20-** Profil de concentration le long de l'axe  $y$  pour différents temps  $t^*$ . Comparaison entre la solution numérique et analytique. Symboles numériques :  $t^* = 0$  (O),  $t^* = 4 \cdot 10^{-4}$  (\*),  $t^* = 2,8 \cdot 10^{-3}$  (☆),  $t^* = 1,2 \cdot 10^{-2}$  ( $\Delta$ ). Solution analytique (—).



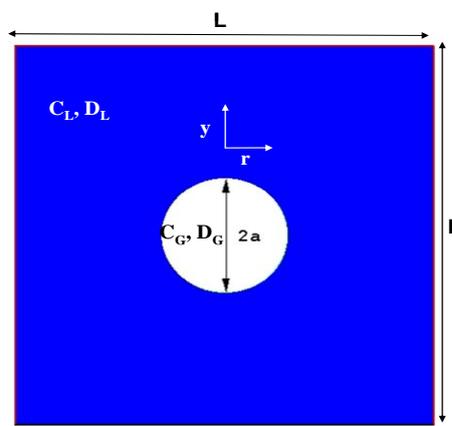
**Figure 3.21-** Evolution du flux de diffusion moléculaire le long de l'axe vertical pour différents temps  $t^*$ , symboles :  $t^* = 4 \cdot 10^{-4}$  (—),  $t^* = 2,8 \cdot 10^{-3}$  (---),  $t^* = 1,2 \cdot 10^{-2}$  (-.-).



**Figure 3.22-** Evolution du Sherwood local (liquide/gas) en fonction du temps de diffusion  $t^*$ . Comparaison entre les résultats numériques (symboles) et la solution analytique (—). (a) résolution (50x150) (▲), résolution (50x100) (☆). (b) résolution (50x100) (●), résolution (50x150) (\*).

### 3.11.4- Transfert de masse instationnaire d'une bulle placée dans un liquide au repos

Après avoir validé l'approche développée sur des problèmes à interface plane, examinons maintenant un cas où l'interface n'est plus plane et parallèle à l'une des directions du maillage. Nous avons constaté précédemment que la déformation de l'interface nécessite la mise en œuvre de schémas numériques adaptés : diffusivité harmonique et lissage de la fraction volumique  $F$  pour le calcul du flux de solubilité  $\Phi$ . Nous considérons ici le cas d'une interface fortement déformée puisqu'il s'agit d'une bulle de gaz 2D de diamètre  $2a$  diffusant dans un liquide au repos.



**Figure 3.23-** Schéma descriptif

La bulle est maintenue fixe (gravité nulle) au centre d'une boîte bidimensionnelle carrée de longueur  $L$  avec  $a=0.15L$ , voir figure 3.23. Initialement, la concentration de l'espèce chimique A est imposée égale  $C^*=(C-C_L)/(C_G-C_L)=1$  dans la bulle et  $C^*=0$  dans le liquide. La concentration diffuse ensuite dans phase liquide.  $C_L$ ,  $C_G$  sont les concentrations initiales de l'espèce chimique A imposées dans le liquide et dans la bulle.

Nous considérons  $S_{c_G}=0,15$  ;  $S_{c_L}=1$  et  $He=0,5$ . Sur les parois de la boîte, une condition de flux nul est appliquée. La simulation numérique a été réalisée avec deux résolutions de maillage,  $250 \times 250$  et  $350 \times 350$  cellules, correspondant respectivement à 75 et 105 mailles par diamètre.

Dans cette configuration, l'évolution de la diffusion de l'espèce chimique A dans la phase liquide peut être décrite par l'équation de diffusion suivante :

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = \frac{D_L}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_L}{\partial r} \right) \quad (3.67)$$

L'équation (3.67) accepte une solution sous la forme suivante :

$$\frac{C_L}{C_L^i} = \frac{a}{r} \operatorname{erfc} \left( \frac{r-a}{2\sqrt{D_L \cdot t}} \right) \quad (3.68)$$

où  $C_L^i$  est la concentration à l'interface côté liquide. En dérivant (3.68) on obtient le coefficient de transfert liquide et le nombre de Sherwood côté liquide :

$$k_L = \frac{D_L}{a} + \frac{D_L}{\sqrt{\pi D_L t}} ; Sh_L = 2 + \frac{2a}{\sqrt{\pi D_L t}} \quad (3.69)$$

La figure 3.24 représente le contour du champ de concentration pour différent temps de diffusion  $t^*=t/\tau$ , avec  $\tau=a^2/D_L$ . Le résultat permet d'observer que la forme du contour reste symétriquement sphérique sur le maillage cartésien mettant en évidence la précision du calcul compte tenu du maillage cartésien utilisé pour décrire une interface sphérique. Sur les figures 3.25 (a), (b) nous avons représenté l'évolution radiale de la concentration et du flux de masse pour différents temps de diffusion  $t^*$ . Nous observons un appauvrissement progressif de l'espèce chimique A dans le gaz. Malgré cette variation temporelle de la source gazeuse, les résultats montrent que le saut de concentration généré par la loi de Henry (loi de solubilité) est très bien reproduit par le calcul et que la continuité du flux de masse à l'interface est très bien respectée. Pour confirmer ce résultat, nous avons tracé sur la figure 3.26 l'évolution radiale de la concentration dans la phase liquide pour différents temps de diffusion  $t^*$ . Nous observons un bon accord entre les solutions numérique et théorique. Pour finir, nous avons comparé l'évolution locale du nombre de Sherwood liquide obtenu par simulation avec la solution analytique éq. (3.69) sur la figure 3.27. Le calcul a été fait pour deux résolutions de maille, 250x250 et 350x350. Le résultat montre que les deux résolutions donnent le même résultat qui suit l'évolution de la solution analytique. Nous constatons cependant que l'écart entre les résultats numériques et la solution analytique augmente progressivement. Un écart de l'ordre de 20% est observé en fin de calcul, effet que nous n'avons pas observé pour les films plans simulés précédemment. Cet effet n'est pas un effet de maillage puisque les deux maillages tests donnent le même résultat. Nous n'avons pas d'explication précise sur cette erreur qui vient probablement du transfert sur une interface très courbe résolue sur une grille cartésienne.

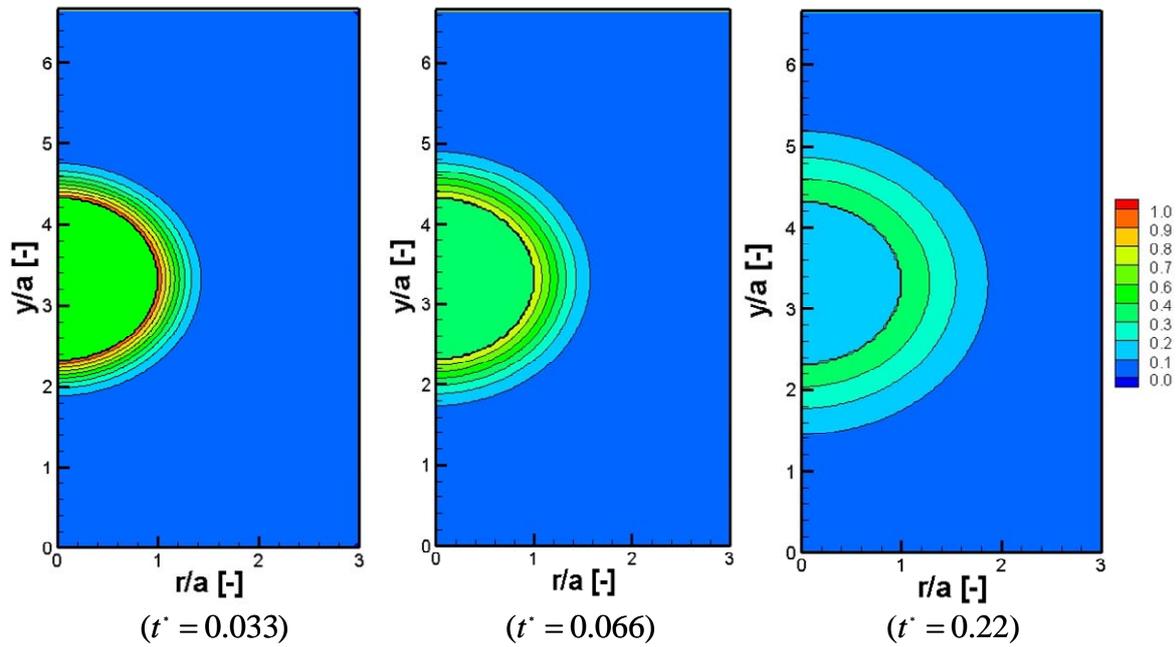


Figure 3.24- Champ de concentration à différents temps de diffusion  $t^*$ . Résolution : 250x250

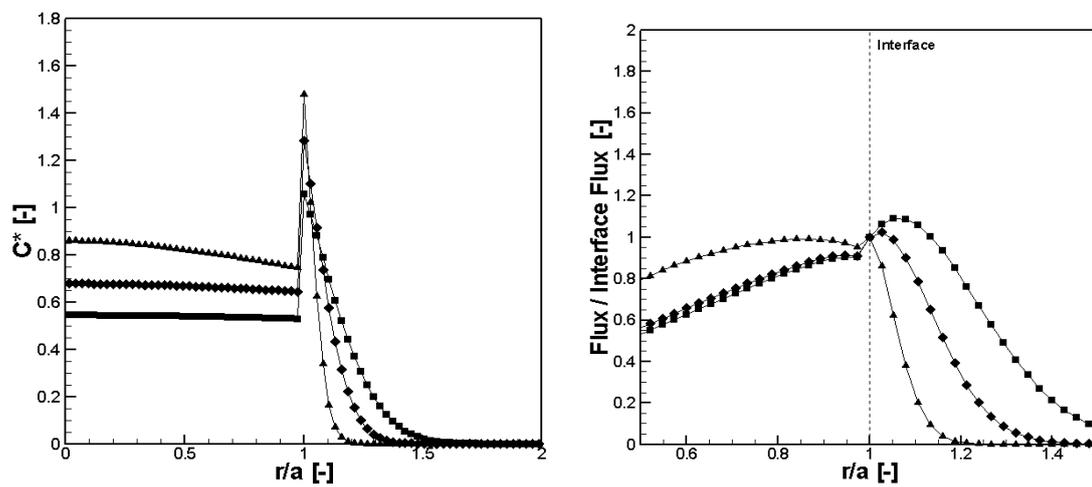
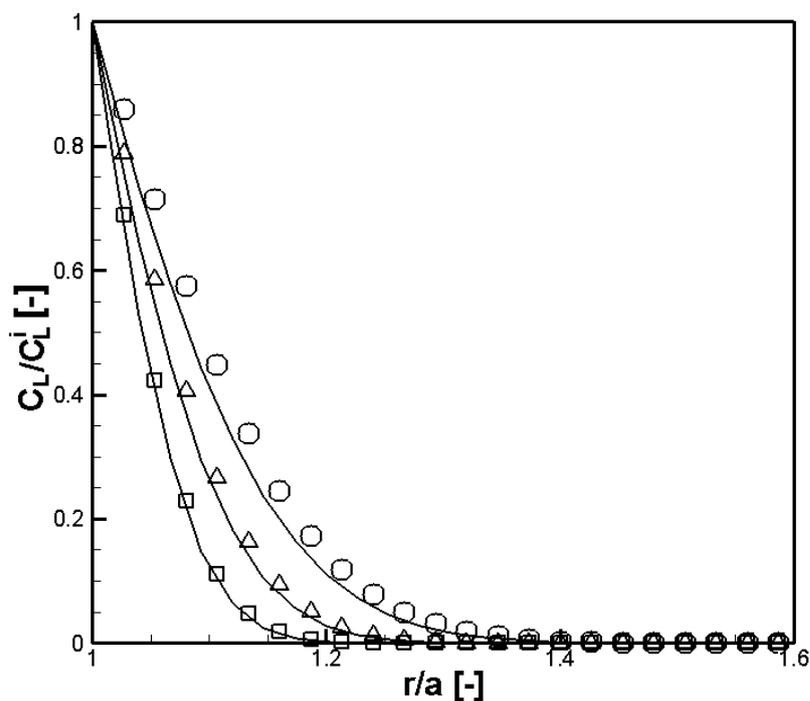
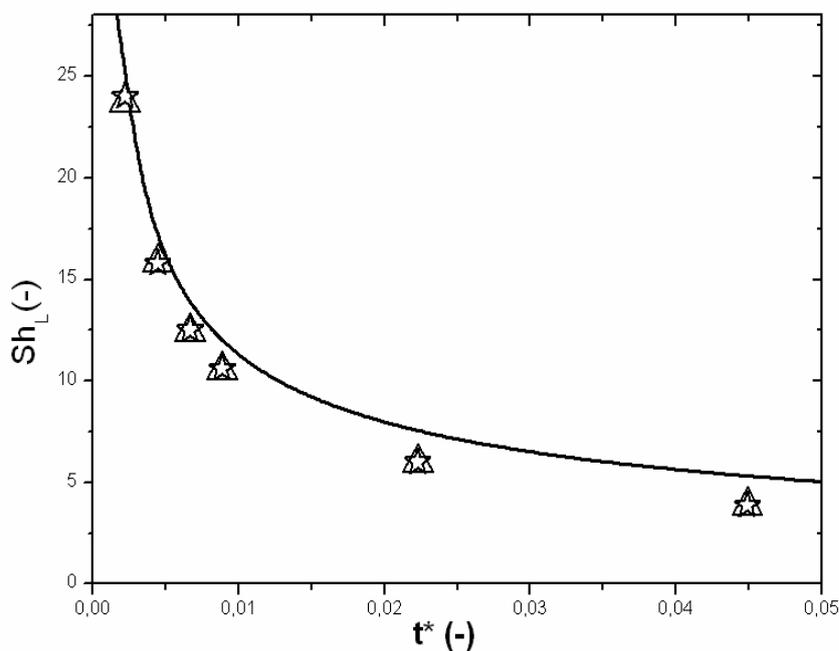


Figure 3.25- (a) Evolution radiale du profil de concentration pour différents temps de diffusion  $t^*$ . Comparaison entre la solution numérique et analytique. (b) Evolution radiale du flux de diffusion moléculaire pour différents temps de diffusion  $t^*$ . Symboles:  $t^* = 0$  (O),  $t^* = 2,22 \cdot 10^{-03}$  ( $\blacktriangle$ ),  $t^* = 8,89 \cdot 10^{-03}$  ( $\blacklozenge$ ),  $t^* = 2,23 \cdot 10^{-02}$  ( $\blacksquare$ ).



**Figure 3.26-** Evolution radiale de la concentration dans la phase liquide. Comparaison entre les résultats numériques (symboles) et la solution analytique (—). Symboles:  $t^*=0,0022$  ( $\square$ ) ;  $t^*=0,0044$  ( $\triangle$ ) ;  $t^*=0,0088$  ( $\circ$ ). Résultat analytique (—).



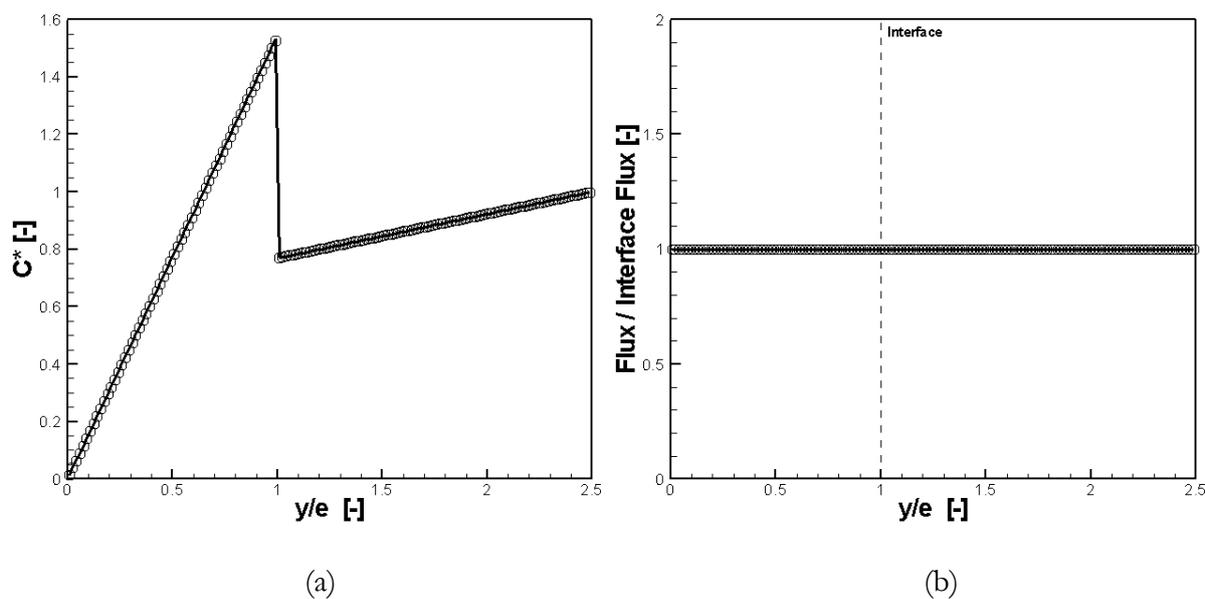
**Figure 3.27-** Evolution du nombre de Sherwood local liquide en fonction du temps de diffusion  $t^*$ . Comparaison entre les résultats numériques (symboles) et la solution analytique (—). Symboles : résolution (250x250) ( $\star$ ), résolution (350x350) ( $\triangle$ ).

### 3.11.5- Transfert de masse dans un film liquide en mouvement

Considérons maintenant le transfert de masse à l'interface gaz/liquide d'un film tombant sous l'effet de la gravité le long d'une paroi verticale. Les propriétés physiques et les conditions aux limites restent les mêmes que dans la section 3.10 (figure 3.13). La simulation a été réalisée avec plusieurs résolutions de maillage allant de 100x20 à 100x200 respectivement dans la direction  $x$  (sens de l'écoulement) et  $y$ .

Pour cette configuration, à l'état d'équilibre, le profil de concentration dans la phase liquide tend vers la solution établie pour la diffusion pure qui s'écrit :

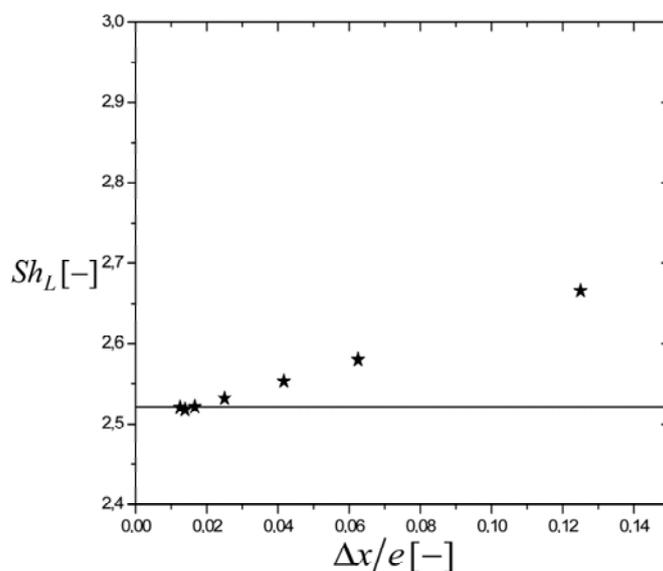
$$\begin{cases} C_{A,G}(y) = \frac{C_{A,G}^o}{\left[ (H-e) + He \frac{D_{A,G}}{D_{A,L}} e \right]} y + C_{A,G}^o - \frac{C_{A,G}^o}{\left[ (H-e) + He \frac{D_{A,G}}{D_{A,L}} e \right]} \\ C_{A,L}(y) = \frac{C_{A,G}^o}{\left[ (He \cdot e) + (H-e) \frac{D_{A,L}}{D_{A,G}} \right]} y \end{cases} \quad (3.70)$$



**Figure 3.28-** (a) Profil de concentration le long de l'axe  $x$ . (b) évolution du flux de diffusion moléculaire à la traversée de l'interface. Comparaison entre les résultats numérique ( $\circ$ ) et la solution analytique ( $\text{—}$ ).

L'évolution du profil de concentration le long de l'axe  $x$  est comparée à la solution analytique (3.70) sur la figure 3.28 (a). Un très bon accord est observé entre les deux solutions et le saut de concentration à l'interface imposé par la loi de Henry est très bien respecté. Sur la figure 3.28 (b)

nous pouvons observer que le flux de masse à l'interface gaz/liquide est bien continu validant ainsi l'approche développée pour étudier le transfert de masse. Pour montrer la convergence en maillage, nous avons représenté sur la figure 3.29 l'évolution du Sherwood local liquide calculé numériquement en fonction de la taille de la cellule adimensionnée  $\Delta x/e$ . Le résultat montre que la solution numérique converge bien vers la solution analytique lorsque la résolution du maillage augmente.



**Figure 3.29-** Valeurs du nombre de Sherwood local pour différentes résolutions de maillage. Comparaison entre les résultats numériques (★) et la solution analytique (—)

### 3.12- Conclusion

Ce chapitre a présenté l'approche numérique développée puis implémentée dans le code JADIM pour l'étude des phénomènes de transfert de masse réactif dans les écoulements diphasiques à interface déformable. Après une présentation détaillée de la démarche qui a permis d'établir l'équation de conservation des espèces chimiques sous l'approche Volume of Fluid, nous avons détaillé la modélisation développée pour introduire la loi de Henry. Au cours de ce chapitre une attention particulière a été portée sur le calcul des coefficients de transfert de concentration à l'interface. Nous avons mis en œuvre une procédure de lissage pour atténuer les parasites induits par la discrétisation du terme de solubilité dans le bilan de conservation des espèces chimiques en s'inspirant des développements faits pour réduire ces mêmes effets parasites (courant parasites) induits par le terme capillaire dans l'équation de quantité de mouvement. Nous avons aussi introduit une interpolation harmonique pour calculer le coefficient de diffusion dans les cellules contenant l'interface  $0 < F < 1$ . Nous avons montré que les meilleurs résultats sur le calcul du

coefficient de transfert interfacial sont obtenus en utilisant la formulation harmonique de la diffusivité.

Enfin, un nombre important de cas-tests ont été réalisés dans le but de valider l'outil numérique et l'approche développée pour la résolution du transfert de masse réactif. Au regard des tests effectués, un bon accord entre les solutions numériques et analytiques est observé indiquant que le code JADIM est désormais parfaitement capable de traiter des problèmes d'absorption réactive entre un film liquide et un gaz.

# Chapitre 4 : Etude du transfert de masse réactif dans un film tombant

## Sommaire

4.1- Introduction.....	96
4.2- Position du problème et conditions aux limites .....	96
4.3- Résolution de l'écoulement dans le film.....	98
4.4- Analyse du transfert de masse sans réaction chimique dans un film tombant lisse .....	99
4.5- Analyse du transfert de masse réactif dans un film tombant lisse .....	103
4.5.1- Transfert de masse accompagné d'une réaction chimique du pseudo premier ordre.	104
4.5.2- Transfert de masse accompagné d'une réaction chimique du second ordre.....	106
4.6- Etude du transfert de masse dans un film tombant instable.....	113
4.6.1- Position du problème .....	115
4.6.2- Evolution de l'onde .....	117
4.6.3- Effet de la forme du film sur le transfert de masse.....	120
4.7- Conclusion.....	125

## 4.1- Introduction

L'étude du transfert de masse dans un film tombant constitue un aspect important dans plusieurs applications industrielles telles que les procédés de traitement des gaz acides ou dans les procédés d'extraction pour ne citer que peu. Physiquement, l'absorption est une opération unitaire dont le principe est basé sur le passage d'un ou de plusieurs constituants d'une phase gazeuse vers une phase liquide. Dans le cas spécifique du traitement des gaz acides, le transfert de matière mis en jeu s'effectue au sein de contacteurs (ou réacteurs) gaz-liquide dans lesquels les deux phases sont mises en contact pour favoriser les échanges de matière.

Comme nous l'avons présenté en introduction, de nombreuses études analytiques et expérimentales ont été réalisées dans le but de comprendre et de modéliser le transfert de masse dans un film liquide tombant. Lewis et Whitman (1924) ont développé la théorie du double film et proposent un coefficient de transfert proportionnel à  $D$  ( $D$  est le coefficient de diffusion). Dans le modèle de pénétration, Higbie (1935) fournit un coefficient de transfert de masse proportionnel à  $D^{0.5}$ . Quelques années plus tard, Danckwerts (1970) a revu la théorie de Higbie et propose un modèle basé sur le renouvellement de l'interface par des paquets de fluide issus du sein du fluide. Par la voie expérimentale, Tavares da Silva (1967) a déterminé expérimentalement l'absorption du sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) dans l'eau dans un film liquide en écoulement laminaire. De la même manière, Roberts (1961) a étudié l'absorption du dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) dans l'eau contenant des surfactants. Les deux investigations expérimentales ont rapporté que le taux d'absorption était en bon accord avec la théorie de Higbie.

Dans ce contexte, nous allons nous intéresser dans ce chapitre au transfert de masse réactif dans un film liquide tombant. Le chapitre sera constitué principalement en trois parties. Dans la première, le transfert sans réaction chimique est étudié. Dans la seconde partie, nous nous intéresserons au cas où le transfert de masse est accompagné d'une réaction chimique dans la phase liquide. La dernière partie portera sur l'étude du transfert de masse dans un film liquide instable.

## 4.2- Position du problème et conditions aux limites

Le problème étudié correspond à l'écoulement laminaire 2D d'un film liquide le long d'une paroi verticale sous l'effet de la gravité  $g$ , en présence d'une phase gazeuse. L'espèce chimique  $A$  présente initialement dans la phase gazeuse s'absorbe dans la phase liquide et réagit dans la phase liquide avec l'espèce chimique  $B$  selon la réaction :



Comme grandeurs caractéristique du problème,  $e$  dénote l'épaisseur locale du film liquide.  $L$  est la longueur du domaine de calcul et  $H$  la largeur. La vitesse de l'interface est notée  $U_I$ . Le domaine de calcul est représenté sur la figure 4.1.

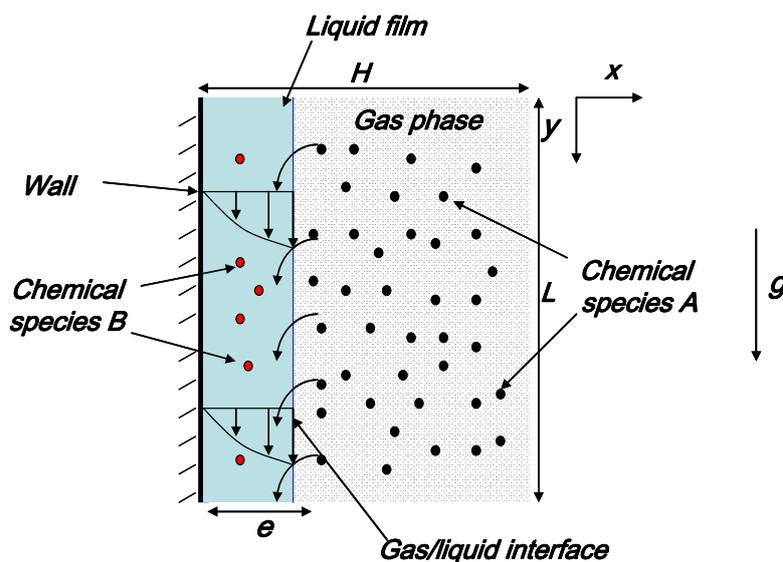


Figure 4.1- Schéma représentatif du domaine de calcul

Comme conditions aux limites, une condition de type périodique est utilisée sur les frontières nord et sud pour la vitesse, la pression et la fraction volumique. Les conditions appliquées sur les frontières est et ouest sont respectivement, paroi et glissement. Pour la concentration, l'espèce chimique A est imposée à l'entrée de la phase gaz et sur la frontière ouest  $C^* = (C_A - C_{A,L}) / (C_{A,G} - C_{A,L}) = 1$  et  $C^* = 0$  à l'entrée de la phase liquide. La concentration  $C^*$  est adimensionnée en utilisant  $C_{A,L}$  et  $C_{A,G}$ , les concentrations de l'espèce chimique A imposées à l'entrée liquide et gaz. En sortie du domaine et loin de l'interface, des conditions type sortie libre et flux nul sont appliquées respectivement. Lorsque le transfert de masse est accompagné par une réaction chimie en phase liquide, la concentration du réactant B,  $C^*_B = (C_B - C_{B,G}) / (C_{B,L} - C_{B,G}) = 1$  est imposée à l'entrée de la phase liquide et  $C^*_B = 0$  à l'entrée de la phase gazeuse. Pour les autres frontières (sortie et loin de l'interface), les mêmes conditions que pour le réactant A sont appliquées.  $C_{B,L}$  et  $C_{B,G}$  sont les concentrations du réactant B imposées à l'entrée liquide et gaz.

### 4.3- Résolution de l'écoulement dans le film

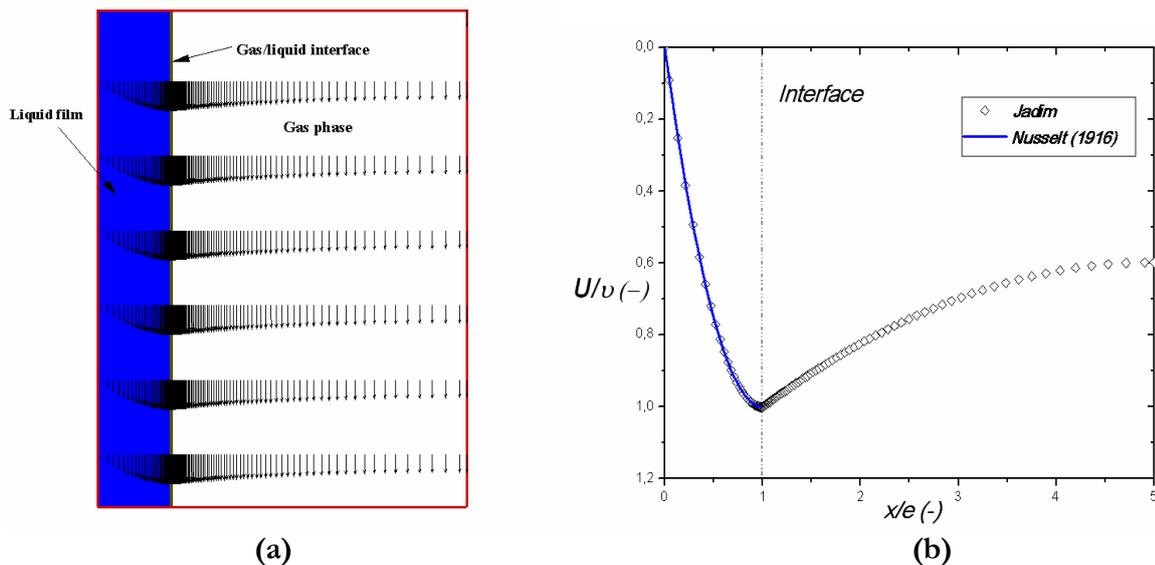
L'étude des écoulements laminaires de film liquide tombant sous l'effet de la gravité a été initiée par les travaux de Nusselt (1916), qui a proposé une solution exacte sous la forme :

$$U(y) = -\frac{\nu}{\beta^2} y(y-2\beta) ; \quad \nu = \frac{\rho_L g \beta^2}{2\mu_L} ; \quad \beta = \left( \frac{3\nu^2 \text{Re}_L}{g} \right)^{1/3} \quad (4.2)$$

où  $U(y)$  est le profil de vitesse dans le film liquide,  $\nu$  est la vitesse de l'interface et  $\beta$  est l'épaisseur du film liquide et  $\text{Re}_L$  le nombre de Reynolds côté liquide défini par  $\text{Re} = U_e \nu$ . Sur le graphique 4.2 (b), L'évolution du profil de vitesse dans un film liquide obtenu par simulation numérique est confrontée à la solution analytique proposée par Nusselt, équation (4.2). La figure 4.2 (b) montre un bon accord entre les solutions numérique et analytique indiquant ainsi que le code JADIM décrit correctement l'écoulement en film considéré. Sur cette figure est également présentée l'évolution de la vitesse dans le gaz non donnée par la solution (4.2). Les paramètres physiques utilisés pour réaliser la simulation sont portés sur le tableau 4.1

**Tableau 4.1-** Nombres adimensionnels

$\text{Re}_L$	$L/H$	$e/H$	$\mu_L/\mu_G$	$\rho_L/\rho_G$
175	30	0,2	50	770



**Figure 4.2-** (a) Champ de vitesse établi. (b) Profil de vitesse le long de l'axe  $x$ , comparaison entre les résultats numériques ( $\diamond$ ) et analytiques ( $\text{—}$ ).

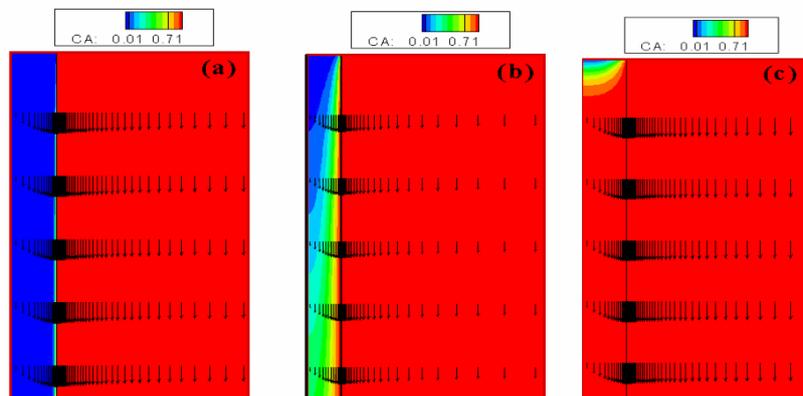
#### 4.4- Analyse du transfert de masse sans réaction chimique dans un film tombant lisse

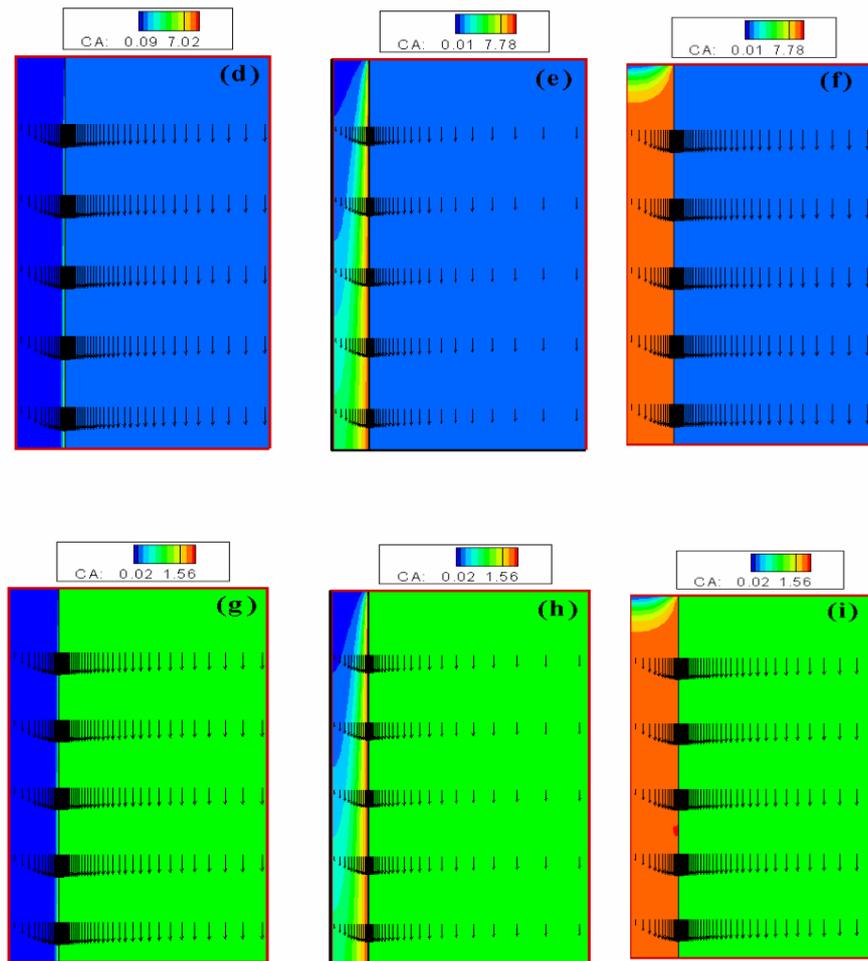
Après avoir posé le problème et résolu l'hydrodynamique du film, nous allons analyser dans cette section le transfert de masse en l'absence de réaction chimique dans un film liquide tombant laminaire. Dans le but de comprendre la physique du transfert de masse, de nombreux paramètres sont considérés comme l'épaisseur du film liquide, les viscosités des fluides, la diffusivité de l'espèce chimique transférée et la solubilité. Ces paramètres physiques sont pris en compte par l'intermédiaire des nombres de Reynolds, de Schmidt et du nombre de Henry. Dans ce qui suit, les résultats sont présentés sous forme adimensionnelle en utilisant le temps  $t^*$  comme échelle de temps caractéristique de transfert,  $t^*$  est défini comme :

$$t^* = \left( \frac{e}{y} \right) \text{Re Sc} = \left( \frac{\text{temps de diffusion}}{\text{temps de contact}} \right) = \left( \frac{e^2/D}{y/U_I} \right) \quad (4.3)$$

où  $y$  est la coordonnée verticale dont l'origine est définie en entrée du domaine.  $U_I$  est la vitesse de l'interface.

En premier, nous allons nous intéresser à la distribution du champ de concentration dans le film liquide. Sur la figure 4.3, nous avons tracé le contour du champ de concentration de l'espèce chimique transférée, pour plusieurs valeurs de temps  $t^*$  et de nombre de Henry, 0.1, 0.5 et 1. Au regard du champ de concentration, nous pouvons observer que pour les longs temps  $t^*$ , l'espèce chimique transférée pénètre très peu dans le film liquide et l'épaisseur de la couche limite diffusive est très mince. En revanche, pour les petits temps  $t^*$ , la couche limite diffusive s'épaissit et l'espèce chimique transférée pénètre profondément dans le film liquide. Ce résultat est quantifié sur les figures 4.4 (a) et (b).

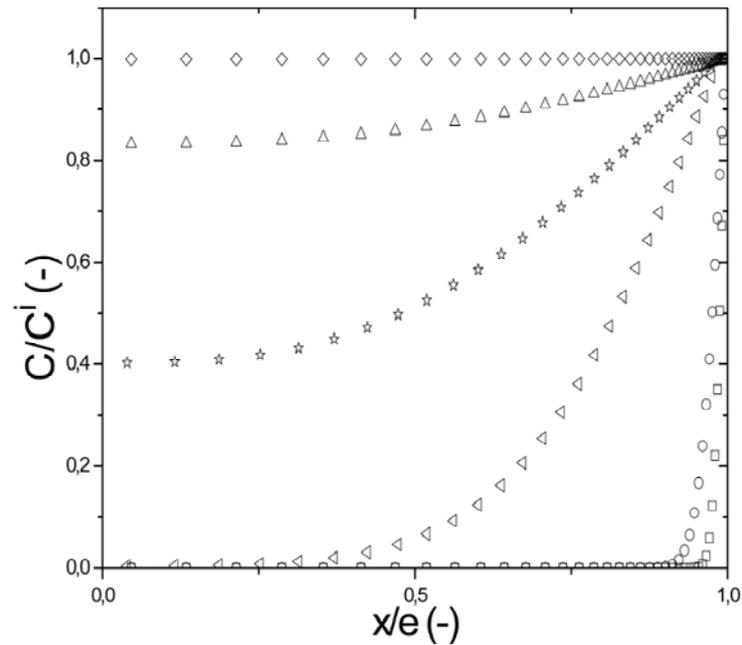




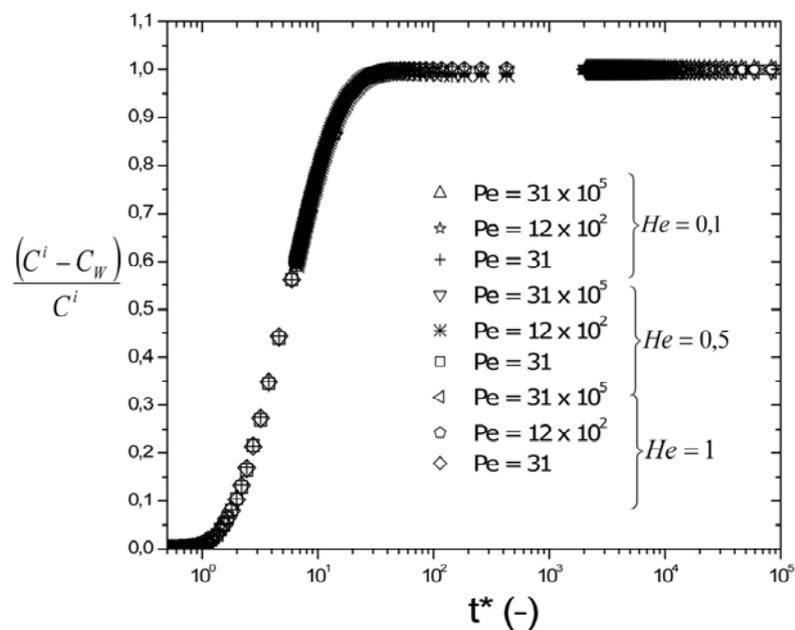
**Figure 4.3-** Champ de concentration dans l'écoulement considéré. Première ligne : He=1, deuxième ligne : He=0,1 et dernière ligne He=0,5. Colonne de gauche  $t^*=2 \cdot 10^4$ , colonne du milieu  $t^*=8$  et colonne de droite  $t^*=0,2$ .

La figure 4.4 (a) présente l'évolution locale du profil de concentration dans le film liquide pour différents temps caractéristiques de transfert  $t^*$  (où  $C^i$  est la concentration à l'interface). Le résultat montre en effet que pour les longs temps  $t^*$  (petits temps de contact devant le temps de diffusion), la concentration de l'espèce chimique pénètre très peu dans le film liquide. En revanche pour les longs temps  $t^*$ , le profil de concentration tend vers la solution établie pour la diffusion pure. En effet, de la figure 4.5 (b) où est représentée l'évolution de la différence entre la concentration à l'interface  $C^i$  et la concentration à la paroi en fonction du temps caractéristique de transfert  $t^*$ , nous pouvons observer une remarquable superposition de toutes les évolutions. Nous constatons aussi que lorsque  $t^* \leq 30$ , la différence de concentration entre l'interface et la paroi

diminue, ce qui montre que la concentration à la paroi augmente. Pour  $t^* \leq 1$ , la concentration de l'espèce chimique à la paroi devient égale à la concentration à l'interface gaz/liquide.



(a)

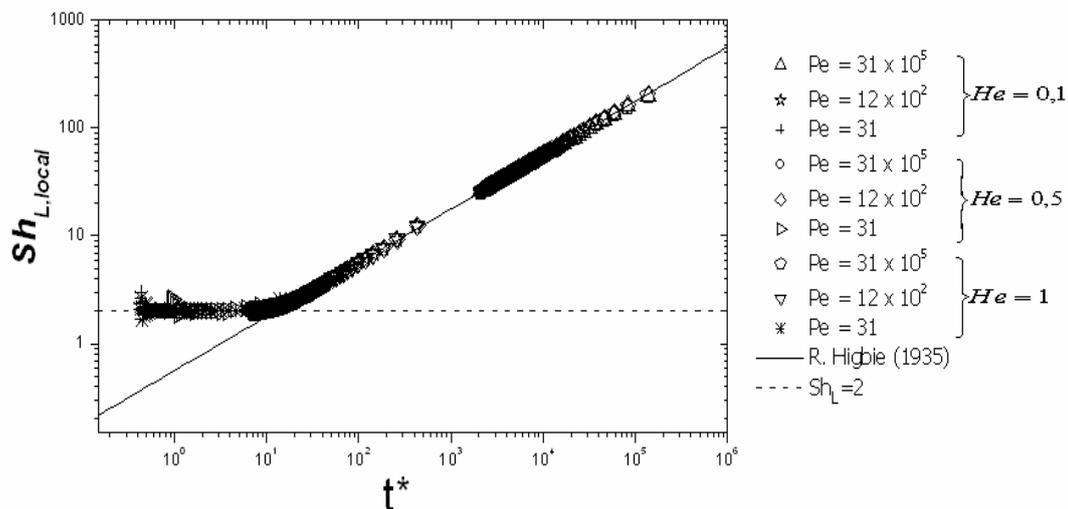


(b)

**Figure 4.4-** (a) Profil de concentration dans le film liquide pour différents temps  $t^*$  et  $He=0,5$ :  $t^*=11 \cdot 10^3$  (□),  $t^*=2 \cdot 10^3$  (○),  $t^*=35$  (◁),  $t^*=6,5$  (☆),  $t^*=2,5$  (△),  $t^*=0,7$  (◇). (b) Evolution locale de la différence de concentration dans le film liquide, entre l'interface et la paroi, en fonction du temps  $t^*$

Sur la figure 4.5 nous avons tracé l'évolution locale du flux de transfert interfacial côté liquide sous une forme adimensionnelle par l'intermédiaire du nombre de Sherwood, en fonction du temps caractéristique de transfert  $t^*$ . Au regard de la figure deux modes de transfert sont clairement identifiés. Le premier mode se produit pour des temps  $t^*$  relativement longs,  $t^* > 10$ . Le mécanisme de transfert dans ce mode est piloté essentiellement par l'advection à l'interface qui transporte la concentration. Dans ce cas les résultats numériques sont en bon accord avec la théorie de Higbie (1935), où le temps d'exposition correspond au rapport entre la distance par rapport à l'entrée et la vitesse de l'interface.

$$Sh_{L,local} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{e}{x} \right)^{0.5} Pe^{0.5} ; k_{L,local} = \sqrt{\frac{DU_1}{\pi x}} \quad (4.4)$$



**Figure 4.5-** Evolution du Sherwood local côté liquide en fonction du temps de transfert adimensionnel. Comparaison entre la solution numérique et la théorie de Higbie

Le second mode de transfert se produit pour les petits temps  $t^*$  (long temps de contact devant le temps de diffusion). Dans ce cas le processus de transfert s'opère essentiellement par diffusion moléculaire. La concentration de l'espèce chimique augmente dans le film liquide jusqu'à la saturation  $C^i = C_w$ . Le profil de concentration du film liquide tend alors progressivement (cf. figure 4.5) vers un profil établi de diffusion pure et la valeur du nombre de Sherwood est constante et égale à 2 :

$$Sh_{L,local} = 2 ; k_{L,local} = 2 \frac{D}{e} \quad (4.5)$$

Au point de saturation le flux de concentration local et la différence de concentration tendent vers 0 dans un rapport qui donne un Sherwood constant et égal à 2. Cependant à cause des imprécisions numériques pour le calcul de ces deux grandeurs, nous observons une imprécision du Sherwood lorsque  $t^*$  tend vers 0.

### Synthèse :

Cette première partie du chapitre 4 a été consacrée à l'étude du transfert de masse sans réaction chimique dans un film liquide tombant. Cette étude nous a permis de comprendre la physique du transfert dans l'écoulement considéré.

Les résultats obtenus montrent que le transfert dans un film liquide en écoulement laminaire se fait principalement en deux modes. Le premier mode se produit pour les temps  $t^*$  relativement longs,  $t^* > 10$ . Le mécanisme de transfert est piloté essentiellement par l'advection de l'interface qui transporte la concentration. Les résultats numériques dans ce mode sont en bon accord avec la théorie de Higbie (1935), où le temps d'exposition correspond au rapport entre la distance par rapport à l'entrée et la vitesse de l'interface.

Le second mode de transfert se produit pour les petit temps  $t^*$ . Dans ce cas le processus de transfert s'opère essentiellement par diffusion moléculaire. La valeur du nombre de Sherwood dans ce mode est constante et égale à 2.

## 4.5- Analyse du transfert de masse réactif dans un film tombant lisse

Nous nous intéressons dans cette section aux cas où le transfert de masse est accompagné d'une réaction chimique en phase liquide. Lors d'absorption avec réaction chimique, la vitesse de transfert peut être augmentée par la réaction chimique. Pour tenter de comprendre et modéliser l'absorption réactive, de nombreuses équipes ont travaillé sur ce sujet, Whitman (1923), Higbie (1935), Danckwerts (1970). Les modélisations développées sont généralement basées sur des théories classiques d'absorption sans réaction chimique dans lesquelles est rajoutée l'effet de la réaction chimique. L'effet de la réaction chimique sur le transfert est alors représenté par un nombre adimensionnel,  $E$ , appelé facteur d'accélération qui est le rapport entre le flux de transfert avec réaction chimique et le flux de transfert sans réaction chimique.  $E$  dépend fortement de la vitesse de réaction, de l'hydrodynamique des phases et des concentrations dans le liquide. Autre paramètre important décrivant le transfert réactif est le nombre de Hatta, voir chapitre 1. Le nombre de Hatta est le rapport entre le temps de contact et le temps de réaction. Suivant la valeur du nombre de Hatta, on distingue différents régimes de réaction (lente, rapide ou très rapide).

Chaque régime est caractérisé par des propriétés particulières, indiquant le rôle la réaction chimique c'est-à-dire si le transfert de matière est accéléré ou non par la présence de la réaction chimique.

Le problème physique simulé dans cette section est équivalent d'un point de vue hydrodynamique à celui traité dans la section précédente (cf figure 4.1). On considère l'écoulement laminaire d'un film liquide le long d'une paroi verticale sous l'effet de la gravité  $g$ , l'espèce chimique A présente initialement dans la phase gazeuse s'absorbe dans la phase liquide et réagit avec le réactant B en phase liquide. Les paramètres physiques utilisés pour réaliser les simulations sont ceux du tableau 4.1.

#### 4.5.1- Transfert de masse accompagné d'une réaction chimique du pseudo premier ordre

Tout d'abord nous allons considérer une réaction chimique du pseudo premier ordre représentative de la réaction entre le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et une solution de soude ( $\text{NaOH}$ ). Ce régime est un régime de réaction rapide entre le  $\text{CO}_2$  et la soude où la concentration en soude au sein du liquide est beaucoup plus grande que celle du  $\text{CO}_2$  à l'interface gaz-liquide. La concentration de la soude dans le film liquide est donc imposée constante. La consommation des réactifs ( $\text{CO}_2$ ) au sein du liquide s'écrit alors :

$$W_{\text{CO}_2} = -k_r [\text{CO}_2]$$

avec  $k_r$  la constante de vitesse de réaction ( $\text{s}^{-1}$ ) pour les réactions du premier ordre. Notons que la constante de vitesse de réaction et les propriétés physiques du  $\text{CO}_2$  ont été délibérément modifiées dans le but de diminuer le coût de calcul dû à la résolution du maillage. Cependant, les valeurs utilisées sont telles que les résultats peuvent être extrapolés aux conditions réelles. Les nombres adimensionnels correspondants sont donnés sur le tableau 4.2

**Tableau 4.2-** Nombres adimensionnels

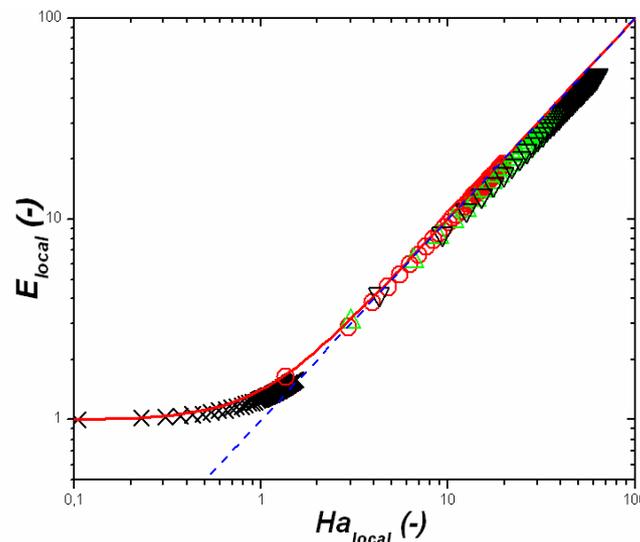
	$Sc_{\text{CO}_2,L}$	$Sc_{\text{CO}_2,G}$	$D_L/D_G$
Simulé :	15	0,021	$10^{-4}$
Reelle $\approx$	550	1	$10^{-4}$

Comme indiqué précédemment, l'effet de la réaction est caractérisé à l'aide du facteur d'accélération  $E$  (chapitre 1, équation (1.27)) qui compare le transfert en présence de réaction chimique au transfert sans réaction. Pour calculer le facteur d'accélération local nous avons fait le

rapport entre le flux de transfert local avec réaction chimique et le flux de transfert obtenu sans réaction chimique (cf les résultats numériques de la section 4.3). Sur la figure 4.6 nous avons tracé l'évolution locale du facteur d'accélération en fonction du nombre de Hatta, pour différentes vitesses de réaction chimique ( $k_1$ ) d'ordre 1 en phase liquide. De la figure, nous observons un très bon accord entre la solution numérique et la solution analytique développée par Danckwerts (1970) pour les réactions du pseudo premier ordre qui s'écrit :

$$\begin{cases} E = \sqrt{1 + Ha^2} & Ha < 3 \\ E = Ha & Ha > 3 \end{cases} \quad (4.6)$$

Ainsi, la figure 4.6 révèle deux types de comportement. Le premier se produit lorsque  $Ha < 1$ . Dans ce cas la réaction chimique a un effet négligeable sur le transfert et le facteur d'accélération tend vers la valeur  $E=1$  indiquant que le processus de transfert est proche de l'absorption sans réaction chimique. Le second comportement de transfert est observé pour  $Ha > 1$ , qui correspond à une réaction chimique rapide dans le film liquide. Dans ce cas le transfert est principalement contrôlé par la réaction chimique et le facteur d'accélération tend vers  $E=Ha$ . Nos simulations montrent que la transition entre les deux comportements se fait en suivant  $E = \sqrt{1 + Ha^2}$  quelque soit la valeur de Hatta.



**Figure 4.6-** Evolution du facteur d'accélération local ( $E$ ) en fonction du nombre de Hatta local ( $Ha$ ) pour des réactions chimiques d'ordre 1 en phase liquide ; résultats numériques:  $k_1 = 60 \text{ s}^{-1}$  ( $\times$ ),  $k_1 = 10^4 \text{ s}^{-1}$  ( $\circ$ ),  $k_1 = 5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  ( $\Delta$ ),  $k_1 = 10^5 \text{ s}^{-1}$  ( $\nabla$ ) ; résultats analytiques de Danckwerts (1970):  $Ha < 3$  (—),  $Ha > 3$  (---)

#### 4.5.2- Transfert de masse accompagné d'une réaction chimique du second ordre

A présent nous considérons le cas où l'espèce chimique A présente initialement dans la phase gazeuse est transférée dans la phase liquide où elle réagit avec le réactant B en suivant une réaction irréversible du deuxième ordre. Les conditions hydrodynamiques sont identiques au cas précédent (tableau 4.1). Dans ce cas les deux réactants sont consommés en phase liquide. La réaction chimique qui se produit s'écrit :

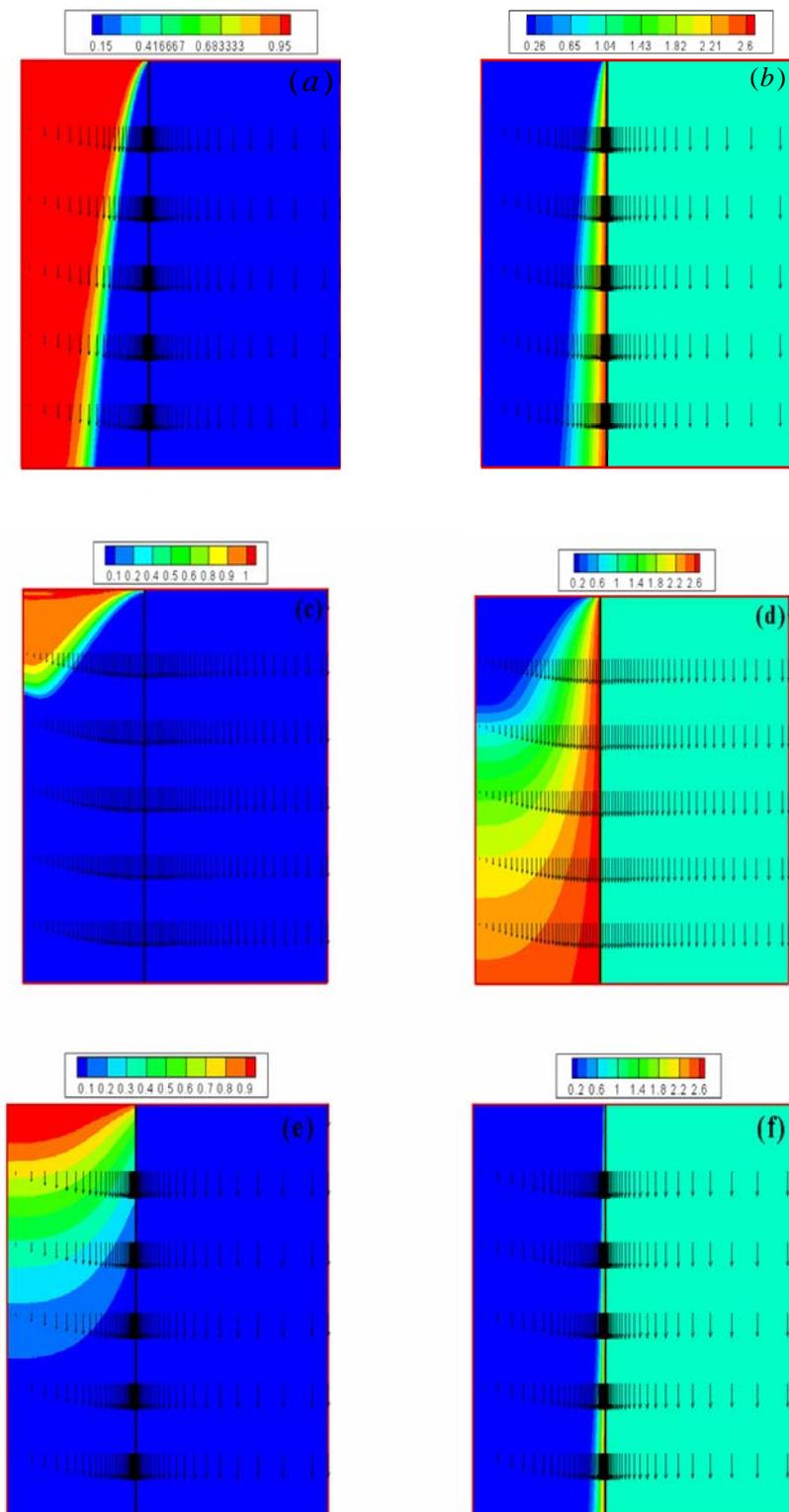


Les vitesses de consommation des réactifs A et B dans la phase liquide sont sous la forme :

$$W_A = -k_2 [A][B] ; W_B = -k_2 [B][A]$$

avec  $k_2$  la constante de vitesse de réaction ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ). Ce problème dépend de nombreux paramètres physiques comme la diffusivité et les concentrations des espèces chimiques A et B et la solubilité. Ces effets sont décrits par l'intermédiaire des rapports  $D_{B,L}/D_{A,L}$ ,  $C_{B0}/C_{A,L}^i$  et du nombre de Henry.  $D_{B,L}$  et  $D_{A,L}$  sont respectivement la diffusivité des espèces B et A dans la phase liquide et  $C_{B0}$  et  $C_{A,L}^i$  sont respectivement la concentration initiale de l'espèce chimique B dans la phase liquide et la concentration de l'espèce chimique A à l'interface côté liquide.

Sur la figure 4.7, nous avons présenté le champ de concentration des espèces chimiques A et B dans l'écoulement du film liquide considéré, pour différents rapport  $D_{B,L}/D_{A,L}$  égaux à 216 ; 2,16 et 0,0216. Au regard du champ de concentration nous observons que pour  $D_{B,L}/D_{A,L} \approx 1$ , le réactant B s'épuise à proximité de l'interface, une frontière apparaît alors séparant la région riche en réactif A proche de l'interface de la région riche en réactif B au fond du film liquide, figure 4.7 (a) et (b). Avec la diminution du rapport  $D_{B,L}/D_{A,L}$ , la concentration de l'espèce chimique A pénètre profondément dans le film liquide et le réactant B est complètement consommé, figure 4.7 (c) et (d). Pour  $D_{B,L}/D_{A,L} \gg 1$ , l'espèce chimique B est consommée très rapidement avant d'être advectée.



**Figure 4.7-** Champ de concentration des réactants B (première colonne) et A (seconde colonne) à l'état d'équilibre. (a)(b)  $D_{B,L}/D_{A,L} = 2,16$  ; (c)(d)  $D_{B,L}/D_{A,L} = 0,021$  ; (e)(f)  $D_{B,L}/D_{A,L} = 216$  ;

$$C_{Bo}^i/C_{A,L}^i = 0,37$$

A présent nous allons caractériser l'effet de la réaction à l'aide du facteur d'accélération local comme pour la réaction du premier ordre. Pour cela, nous comparons les résultats des simulations numériques à la solution implicite de Brian et al. (1961). Pour ce type de problème, une solution exacte n'est pas possible mais Brian et al. (1961) ont proposé une solution approchée en supposant que le film liquide est infiniment profond et que le fond du film liquide est toujours saturé en réactant B. La solution donne le facteur d'accélération en fonction du nombre de Hatta et du facteur d'accélération instantané  $E_i$  sous la forme :

$$E = \frac{\sqrt{\left( Ha^2 \frac{E_i - E}{E_i - 1} \right)}}{\tanh \left( \sqrt{\left( Ha^2 \frac{E_i - 1}{E_i - 1} \right)} \right)} \quad (4.8)$$

avec  $E_i$  la valeur limite du facteur d'accélération pour une réaction irréversible instantanée. La relation donnant ce paramètre est proposée par Danckwerts (1970) sous la forme :

$$E_i = \frac{1}{\operatorname{erf}(\Omega / \sqrt{D_{A,L}})} \quad (4.9)$$

où  $\Omega$  est obtenu en résolvant l'équation implicite suivante :

$$e^{\Omega^2/D_B} \operatorname{erf}(\Omega / \sqrt{D_B}) = \frac{C_{Bo}}{\nu C_{A,L}^i} \sqrt{\left( \frac{D_B}{D_{A,L}} \right)} e^{\Omega^2/D_A} \operatorname{erf}(\Omega / \sqrt{D_{A,L}}) \quad (4.10)$$

Donc pour calculer  $E_i$  avec (4.9), il faut d'abord résoudre l'équation (4.10) pour obtenir  $\Omega$ .

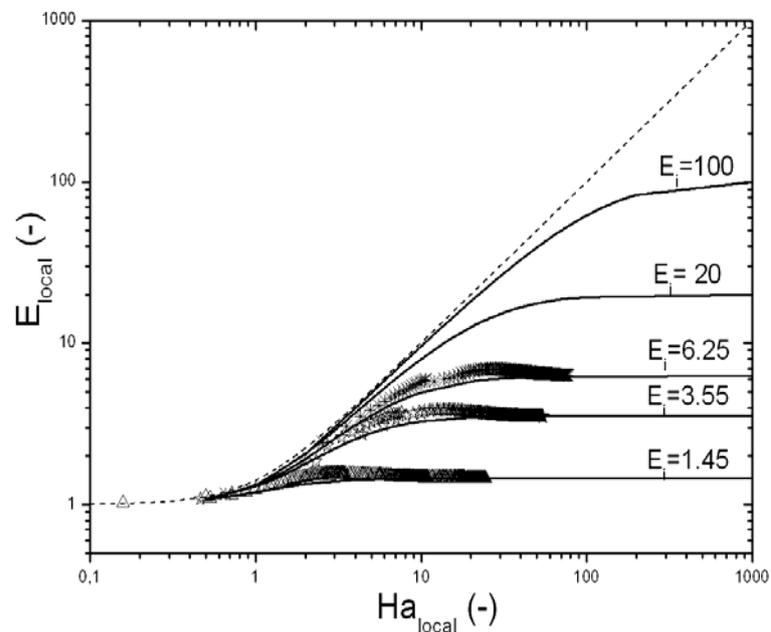
La comparaison entre les résultats numériques et la solution approchée de Brian et al. (1961) est présentée sur les figures 4.8 (a) et (b). Sur ces figures est tracée l'évolution du facteur d'accélération local en fonction du nombre de Hatta local, pour différents paramètres  $D_{B,L}/D_{A,L}$  et  $C_{Bo}/C_{A,L}^i$ . Les résultats montrent un accord raisonnablement bon entre les deux solutions.

Plus précisément, d'après les figures 4.8 (a) et (b), plusieurs comportements peuvent être identifiés. Pour les faibles valeurs du Hatta ( $Ha < 1$ ), la réaction chimique a un effet négligeable sur le transfert de masse et le facteur d'accélération tend alors vers  $E=1$ . Le second comportement intervient pour des temps d'exposition suffisamment longs et des réactions chimiques rapides ( $1 < E < E_i$ ). Dans ce cas la concentration de l'espèce chimique B se répand rapidement dans le film liquide, empêchant ainsi son épuisement à l'interface gaz/liquide. La réaction est alors dite du pseudo premier ordre comme le montre son évolution et le facteur d'accélération augmente très

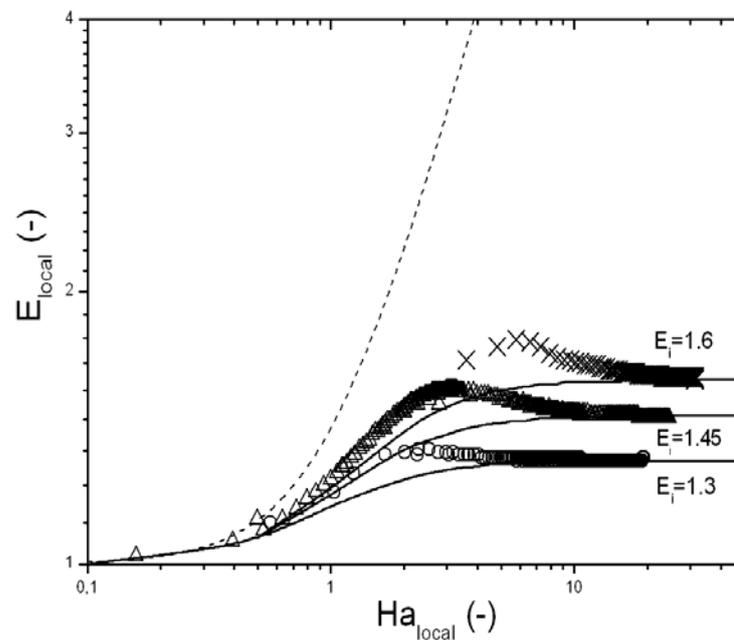
rapidement. Pour les grandes valeur de Hatta ( $Ha \gg E_i$ ), le réactant B s'épuise à proximité de l'interface, une frontière apparaît alors séparant la région riche en réactif A de la région riche en réactif B, figure 4.7 (a) et (b). Dans ce cas le facteur d'accélération tend vers une valeur limite pour une réaction irréversible instantanée  $E = E_i$ . On constate que le facteur d'accélération passe par un maximum local avant de tendre ensuite vers  $E_i$ . Nous observons aussi que la valeur limite du facteur d'accélération  $E_i$  dépend principalement des rapports  $D_{B,L}/D_{A,L}$  et  $C_{B0}/C_{A,L}^i$ . Pour les faibles valeurs de ces derniers, le facteur d'accélération instantané  $E_i$  tend vers 1.

L'autre cas limitant le transfert se produit pour les grandes valeur du rapport  $D_{B,L}/D_{A,L}$ . En effet, dans ce cas, c'est la consommation rapide du réactant B qui est le facteur limitant dans le transfert. Ce comportement est très bien observé sur la figure 4.9 (a) qui présente l'évolution locale du facteur d'accélération pour différents rapports  $D_{B,L}/D_{A,L}$  en fonction du nombre de Hatta local. En effet, nous remarquons que le facteur d'accélération diminue brutalement lorsque  $D_{B,L}/D_{A,L}$  est élevé comme le montre l'évolution du facteur d'accélération local en fonction du nombre de Hatta local pour  $D_{B,L}/D_{A,L}$  variant de 2.16 à 216. La figure 4.9 (b) rapporte l'évolution de la concentration du réactant B dans le film liquide en fonction du nombre de Hatta. On constate que c'est la consommation rapide du réactant B qui est à l'origine de la chute du facteur d'accélération.

Finalement, le facteur d'accélération instantané  $E_i$  calculé avec la relation de Danckwets (1970) (équation 4.9) est comparé aux résultats obtenus numériquement sur la figure 4.10. La valeur numérique de  $E_i$  correspond à la valeur limite de E lorsque le nombre de Hatta tend vers l'infini. Nous observons un très bon accord entre les deux solutions indiquant que la solution de Danckwets est très bien adaptée pour le calcul de la valeur limite du facteur d'accélération pour une réaction irréversible instantanée pour les cas où le co-réactif B n'est pas totalement consommé dans le film liquide.



(a)



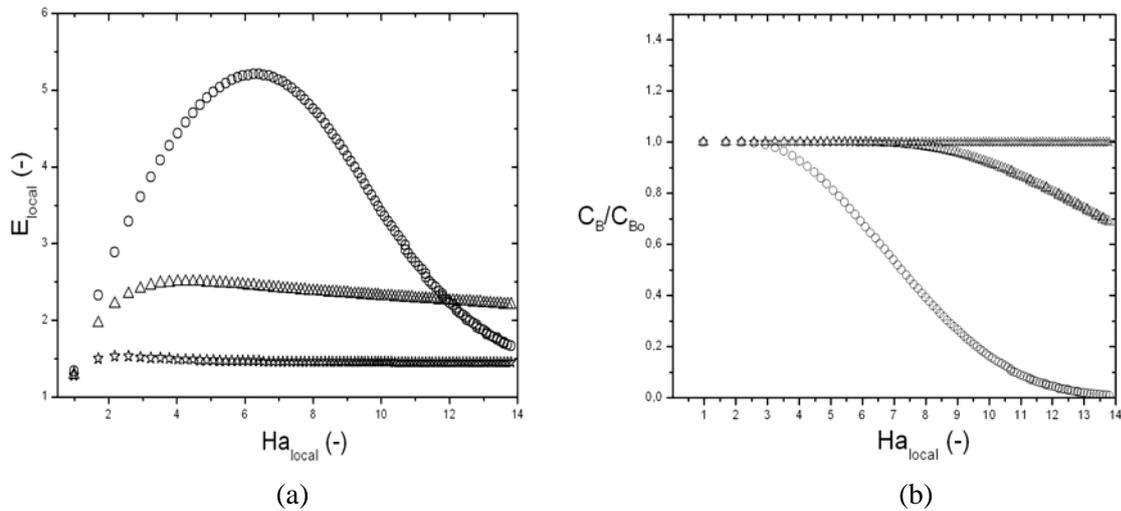
(b)

**Figure 4.8-** Evolution locale du facteur d'accélération local en fonction du nombre de Hatta local.

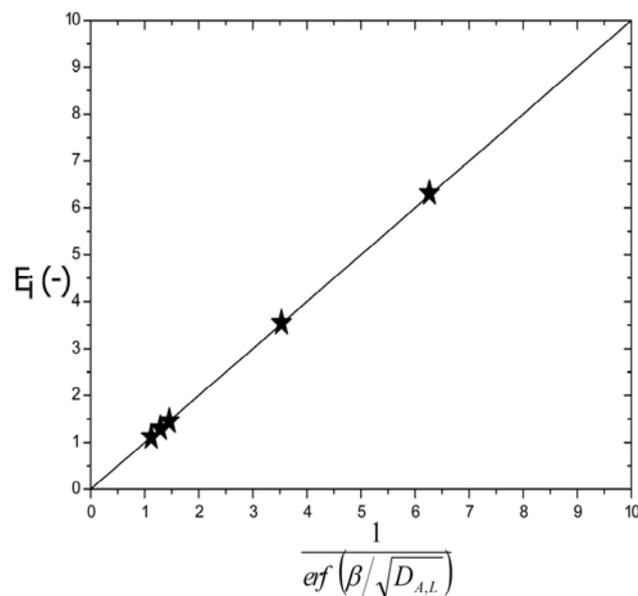
Résultats numériques : symboles (a)  $D_{B,L}/D_{A,L}=2,16$  ;  $(*) C_{Bo}/C_{A,L}^i=3,7$  ;  $(\star) C_{Bo}/C_{A,L}^i=1,87$

;  $(\Delta) C_{Bo}/C_{A,L}^i=0,37$  ; (b) :  $C_{Bo}/C_{A,L}^i=0,37$  ;  $(\times) D_{B,L}/D_{A,L}=4,86$  ;  $(\Delta) D_{B,L}/D_{A,L}=2,16$  ;

$(O) D_{B,L}/D_{A,L}=0,216$ . Solutions théoriques: réaction du premier ordre  $E = \sqrt{1 + Ha^2}$  (---), Briant et al. (1961) (-).



**Figure 4.9-** (a) Evolution locale du facteur d'accélération en fonction du nombre de Hatta pour différents  $D_B / D_{A,L}$  (b) Evolution locale de la concentration du réactant B en fonction du nombre de Hatta pour différents  $D_B / D_{A,L}$ . Symboles numériques :  $D_{B,L}/D_{A,L}=216$  ( $\circ$ ) ;  $D_{B,L}/D_{A,L}=21,6$  ( $\triangle$ )  $D_{B,L}/D_{A,L}=2,16$  ( $\star$ )



**Figure 4.10-** Comparaison entre la solution numérique ( $\star$ ) et la relation de Danckwerts (1970), éq. (4.9) (-) pour le facteur d'accélération instantané  $E_f$ .

## Synthèse :

Cette section a été consacrée à l'étude du transfert de masse réactif dans un film liquide tombant. Pour cela deux types de réaction ont été considérés. Les résultats obtenus montrent :

Lorsque le transfert de masse est accompagné d'une réaction chimique irréversible du premier ordre, un bon accord entre la solution numérique et la solution analytique développée par Danckwerts (1970) est observée. Deux types de comportement sont identifiés. Le premier se produit lorsque  $Ha < 1$  : la réaction chimique a un effet négligeable sur le transfert et le facteur d'accélération tend vers la valeur  $E=1$ . Le second comportement de transfert est observé pour  $Ha > 1$  : dans ce cas le transfert est principalement dominé par la réaction chimique et le facteur d'accélération tend vers  $E=Ha$ . Nous avons montré que le facteur d'accélération peut être décrit par  $E = \sqrt{1 + Ha^2}$ .

Dans le cas où la réaction chimique est irréversible du deuxième ordre, nous avons observé que les résultats des simulations numériques ont globalement un accord satisfaisant avec la solution approchée de Brian et al. (1961) et plusieurs comportements sont identifiés.

Pour les faibles valeurs du Hatta ( $Ha < 1$ ), la réaction chimique a un effet négligeable sur le transfert et le facteur d'accélération tend alors vers  $E=1$ .

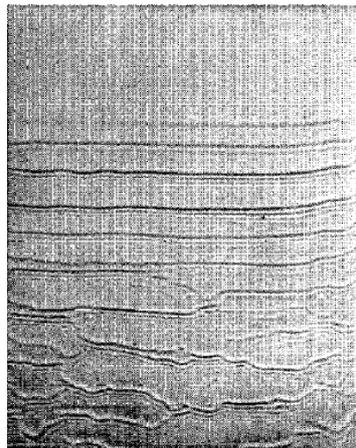
Pour des temps d'exposition suffisamment longs et une réaction chimique rapide ( $1 < E < E_i$ ), la concentration de l'espèce chimique B se répand rapidement dans le film liquide, empêchant ainsi son épuisement à l'interface gaz/liquide. La réaction suit alors une évolution du pseudo premier ordre et le facteur d'accélération augmente très rapidement.

Pour les grandes valeurs de Hatta ( $Ha \gg E_i$ ), trois comportements limitant le transfert réactif sont observés. Le premier se produit lorsque  $D_{B,L}/D_{A,L} \approx 1$ . Le réactant B s'épuise à proximité de l'interface et le facteur d'accélération tend vers une valeur limite constante correspondant à une réaction irréversible instantanée  $E=E_i$ . Le second cas limitant le transfert réactif se produit pour les faibles valeurs des rapports  $D_{B,L}/D_{A,L}$  et  $C_{B0}/C_{A,L}^i$ . Dans ce cas, le facteur d'accélération instantané  $E_i$  tend vers 1. Le dernier cas se produit pour les grandes valeurs du rapport  $D_{B,L}/D_{A,L} \gg 1$ . C'est alors la consommation rapide du réactant B qui est le facteur limitant pour le transfert réactif.

#### 4.6- Etude du transfert de masse dans un film tombant instable

Dans un écoulement de film liquide tombant, à mesure que le débit liquide augmente, la structure de l'écoulement évolue. Il est alors généralement observé l'apparition de rides ou de vagues selon le régime d'écoulement. Nous souhaitons dans cette section étudier l'effet que peut avoir la destabilisation de l'interface du film sur le transfert.

Depuis les premiers travaux de Kapitza & Kapitza (1949), la dynamique des films tombants et ruisselants a suscité de nombreux travaux de recherche. Compte tenu des observations de (Tailby & Portalski (1962), Pierson & Whitaker (1977), Ishimatsu et al. (1990)) et les mesures réalisées sur des écoulements de film liquide (Stainthorp & Allen (1965), Chu & Dukler (1974, 1975)), il est établi que dans un écoulement de film liquide lisse, des ondes apparaissent assez rapidement sur l'interface et se développent en ondes capillaires ou solitaires. Lorsque le débit dans le film est relativement bas ( $Re < 50-100$ ), des trains de vagues régulières bidimensionnelles sont observées sur la surface du film liquide. Ces ondes (ou trains de vagues) évoluent ensuite vers des formes tridimensionnelles irrégulières.



**Figure 4.11-** Photographie d'un film liquide sur une paroi plane verticale de verre de 205x240 mm<sup>2</sup>. Réalisée par Yoshimura et al. (1996),  $Re=31$ .

La figure 4.11 met en évidence cette structure complexe du film ruisselant en montrant trois zones bien distinctes. Immédiatement après l'entrée, des ondes capillaires bidimensionnelles se développent sur la surface du film liquide. Rapidement ces ondes vont évoluer vers des ondes solitaires bidimensionnelles en présence d'ondes capillaires. Vers la fin de la plaque, la forme des ondes devient tridimensionnelle, donnant lieu à une structure fortement perturbée.

Selon les travaux de Yih (1963), lorsqu'un film liquide coule le long d'une paroi inclinée, il existe pour toute configuration un nombre de Reynolds critique  $Re_c$ , qui détermine l'apparition

d'instabilités sur la surface du film liquide. L'apparition des instabilités est dominée par la gravité, la viscosité et la tension de surface. Pour des perturbations de longueur d'onde infinitésimale, Yih (1963) donne la condition d'instabilité sous la forme :

$$\frac{6\text{Re}}{5} - \cot \gamma - k^2 \frac{1}{3} \text{We Re} > 0 \quad (4.11)$$

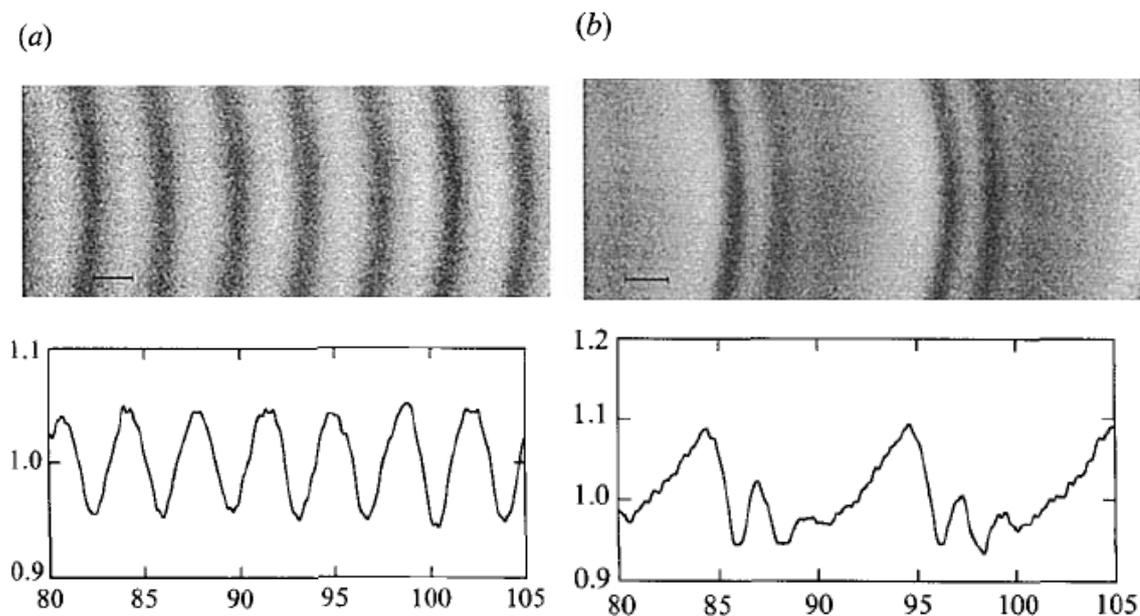
avec Re le nombre de Reynolds basé sur la vitesse et l'épaisseur moyenne du film liquide, We le nombre de Weber,  $\gamma$  l'angle d'inclinaison de la paroi par rapport à l'horizontal et  $k$  le nombre d'onde. Pour les grandes longueurs d'onde, le Reynolds critique qui détermine l'apparition de l'instabilité s'écrit par conséquent :

$$\text{Re}_c = \frac{5}{6} \cot \gamma \quad (4.12)$$

Ainsi, lorsque le film liquide coule le long d'une paroi verticale, le nombre de Reynolds critique est nul. Pour cette configuration, l'écoulement du film liquide est donc en équilibre instable. Il reste plan (ou lisse) s'il ne subit aucune perturbation. Cependant, en réalité il y a toujours des perturbations d'origine diverses qui font que certaines longueurs d'ondes sont instables alors que d'autres sont amorties par la viscosité. Selon les travaux de Yih (1963), le nombre d'onde critique séparant les perturbations qui s'amplifient ( $k > k_c$ ) des perturbations qui s'atténuent ( $k < k_c$ ) s'écrit sous la forme :

$$k_c = \sqrt{\frac{18}{5\text{We}}} \quad (4.13)$$

Il existe une grande variété d'ondes se développant le long d'un film liquide selon la longueur d'onde et de la perturbation initiale. Selon la longueur d'onde perturbatrice la forme de l'onde va prendre différentes formes : onde sinusoïdale pour les petites longueurs d'onde, ou onde solitaire pour les longueurs d'ondes plus longues. La figure 4.12 montre des images de champs de vagues obtenus par fluorescence, Liu et al. (1993), et les profils des ondes correspondants. Selon la fréquence de forçage, le profil de l'onde prend également différentes formes. Pour une fréquence de forçage élevée, la figure 4.12 (a) présente une onde dont l'amplitude semble constante (onde saturée), tandis que pour une fréquence de forçage plus basse, on remarque sur la figure 4.12 (b) un train d'ondes solitaires avec des oscillations secondaires.



**Figure 4.12-** Image de vagues bidimensionnelles obtenues par fluorescence et profils d'épaisseur  $e(x)$  normalisés par l'épaisseur moyenne. Le film liquide s'écoule de gauche vers la droite sur un plan d'inclinaison  $\gamma=4,6^\circ$ . (a) Vagues sinusoïdales forcées à 5,5 Hz ;  $Re=25$ . (b) Vagues non linéaires forcées à 2 Hz ;  $Re=25$ , Liu et al. (1993)

Concernant le transfert de masse, certaines études soulignent que le transfert par absorption à travers un film déformé par des vagues est deux fois supérieur à celui d'un film lisse. Seban & Faghri (1978) ont passé en revue une large gamme de données expérimentales et ont trouvé que l'absorption dans des films liquides présentant des ondes était bien plus grande que dans un film lisse. Yoshimura et al. (1996) attribuent principalement l'augmentation de l'absorption aux ondes solitaires compte tenu de leurs amplitudes plus élevées que celles des ondes capillaires. Récemment, Nagasaki & Hijigata (1990) ont réalisé des simulations numériques de transfert de matière en film ruisselant et ont constaté qu'une interface ondulée augmente le transfert de matière. Cependant, la qualité de leurs mesures numériques ne permet pas de quantifier la contribution des vagues à l'augmentation de l'absorption.

Nous souhaitons dans ce chapitre étudier l'influence de la formation d'onde sur le transfert dans le film liquide.

#### 4.6.1- Position du problème

Le problème physique simulé correspond au développement d'une instabilité capillaire dans un film liquide tombant le long d'une paroi verticale sous l'effet de la gravité  $g$ . L'espèce chimique  $A$  présente initialement dans la phase gazeuse est transférée dans la phase liquide. La configuration initiale correspond à un écoulement de film tombant formé de deux nappes fluides, voir figure

4.13. L'écoulement est établi pour un écoulement gravitaire. L'hydrodynamique est simulée dans un domaine périodique afin de permettre le développement des ondes jusqu'au régime établi. Le transfert est lui étudié en imposant les concentrations en entrée du domaine comme dans les sections précédentes.

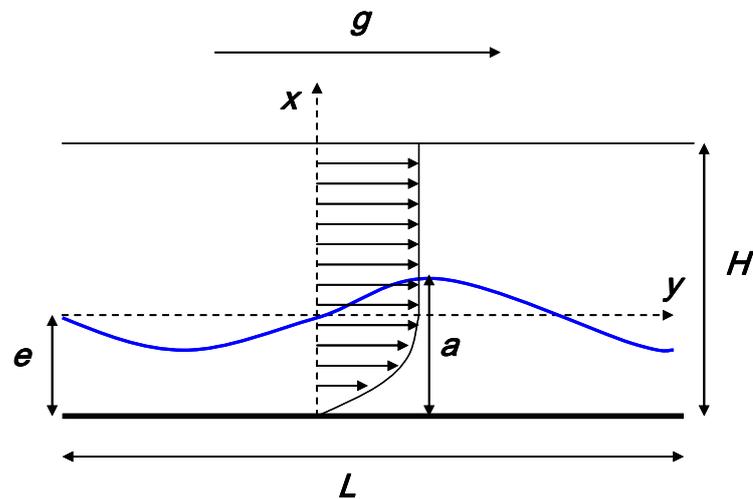
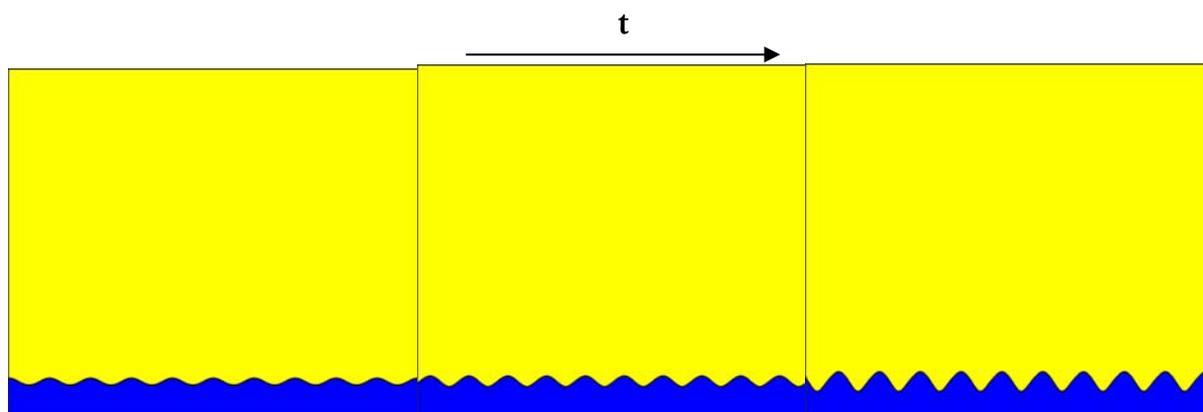


Figure 4.13- Schéma représentatif du domaine de calcul

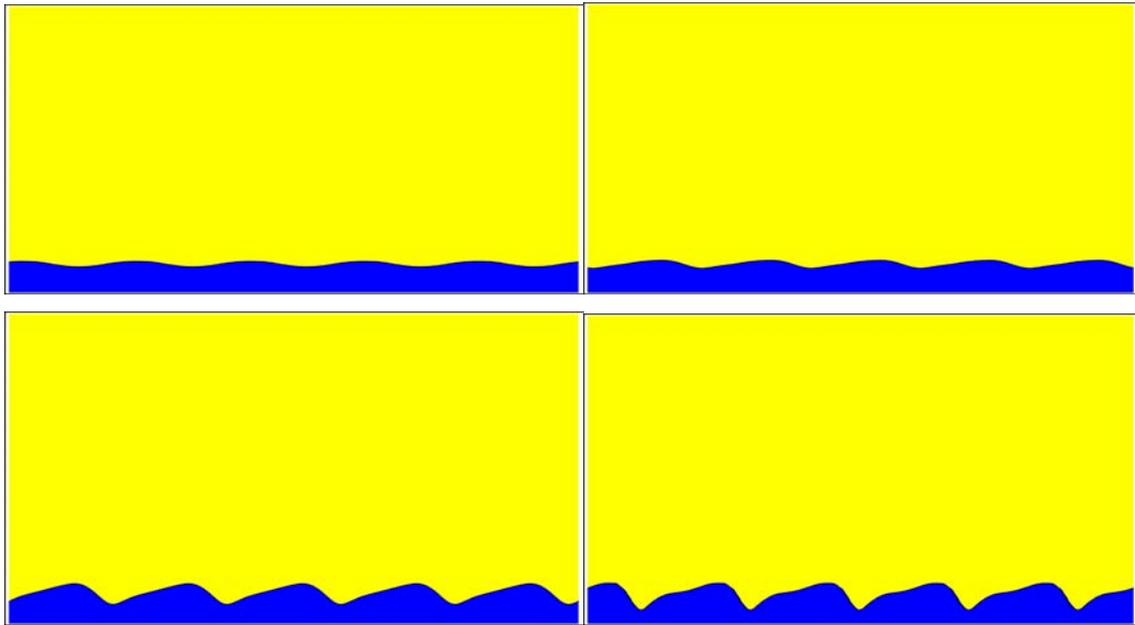
Pour réaliser les simulations numériques les paramètres suivants ont été choisis : la taille du domaine est de longueur  $L=0,05$  m et de hauteur  $H=0,003$  m. Il est décrit avec  $250 \times 150$  cellules de calcul dans les direction  $y$  et  $x$  respectivement, avec un raffinement dans la zone de présence de l'onde. Une condition périodique est imposée à l'entrée et à la sortie du domaine alors que des conditions de non glissement et de glissement sont imposées sur les frontières sud et nord du canal respectivement. L'interface est initialement soumise à une perturbation sinusoïdale  $x=a_0(\cos(2\pi y/\lambda)+e_0)$  d'amplitude initiale  $a_0=0,1 e_0$ .  $y$  est la coordonnée verticale et  $\lambda$  la longueur d'onde initiale. Les propriétés des fluides utilisés sont proches de celles de l'air et de l'eau. Les rapports de viscosité est  $\mu_l/\mu_g=50$  et de densité est  $\rho_l/\rho_g=770$ . Pour la concentration, les propriétés de l'espèce chimique absorbée sont proches de celles du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) en absorption dans de l'eau. Le rapport de diffusivité est  $D_g/D_l=8280$ . Le nombre de Henry est  $He=1.1$  correspondant à la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans l'eau. Le nombre de Reynolds du film liquide est  $Re=\rho_l Ue/\mu_l=26$ , où  $U$  est la vitesse moyenne du film liquide. Le nombre de Weber utilisé vaut  $We=\rho_l U^2 e/\sigma=0,047$ , et finalement le nombre de Schmidt est  $Sc_l=52$ .

#### 4.6.2- Evolution de l'onde

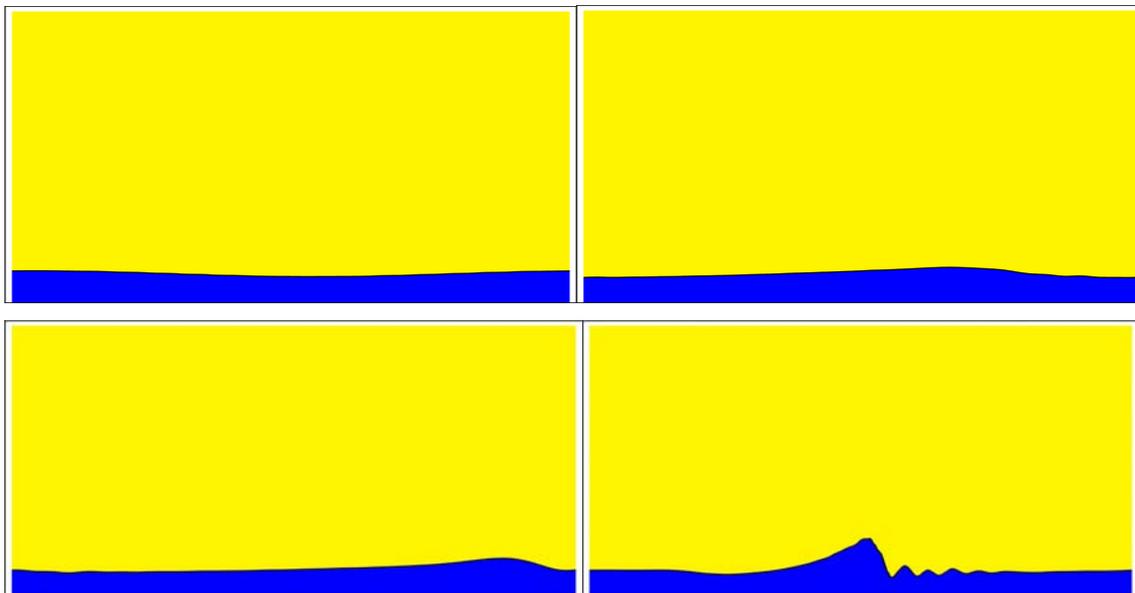
Comme nous l'avons mentionné précédemment, il existe une grande variété d'ondes pouvant se développer le long d'un film liquide selon la longueur d'onde de la perturbation initiale. En effet, Liu et al. (1993), Gao et al. (2003), ont montré de manière expérimentale et numérique respectivement que selon la fréquence ou l'amplitude de forçage, le profil de l'onde prend différentes formes. Pour une fréquence de forçage élevé, les ondes observées sont à amplitude constante (onde saturée), tandis que pour une fréquence de forçage plus basse ou perturbation de grande longueur d'onde des trains d'ondes solitaires avec des oscillations secondaires sont observées. Ce comportement est bien reproduit dans nos simulations numériques où nous avons bien observé que la longueur d'onde de la perturbation imposée initialement joue un rôle très important sur la forme et la vitesse d'amplification de l'onde. Sur les figures 4.14, 4.15 et 4.16, nous avons représenté l'établissement de différentes formes d'onde obtenues par simulation numérique avec des perturbations initiales d'amplitude  $a_0=0,1e_0$  et de longueur d'onde croissante  $\lambda=0,005$  m, 0,01m et 0,05 m respectivement. Au regard du résultat, nous observons que pour des perturbations de petite longueur d'onde  $\lambda=0,005$  m et 0,01 m (figures 4.14 et 4.15), le profil de l'onde sature vers une amplitude constante mais la forme et l'amplitude de l'onde sont différentes. Pour des perturbations de grande longueur d'onde,  $\lambda=0,05$  m (figure 4.16), l'onde évolue vers une onde solitaire avec des oscillations capillaires secondaires.



**Figure 4.14-** Exemple d'une interface instable conduisant à une onde sinusoïdale établie (onde saturée). La forme est reportée aux instant  $tU/e=0$  ;  $tU/e=45$  ;  $tU/e=123$ . Perturbation initiale  $\lambda=0,005$  m ;  $Re=26$  ;  $We=0,047$ . Propagation de gauche à droite.



**Figure 4.15-** Exemple d'une interface instable conduisant à une onde d'amplitude constante. La forme est reportée aux instant  $tU/e=0$  ;  $tU/e=21$  ;  $tU/e=40$  ;  $tU/e=120$  . Perturbation initiale  $\lambda=0,01$  ;  $Re=26$  ;  $We=0,047$ . Propagation de gauche à droite.



**Figure 4.16-** Exemple d'une interface instable conduisant à une onde solitaire établie. La forme de la surface est reportée aux instant  $tU/e=0$  ;  $tU/e=32$  ;  $tU/e=65$  ;  $tU/e=94$  ;  $tU/e=128$  . Perturbation initiale  $\lambda=0,01$  m ;  $Re=26$  ;  $We=0,047$ . Propagation de gauche à droite.

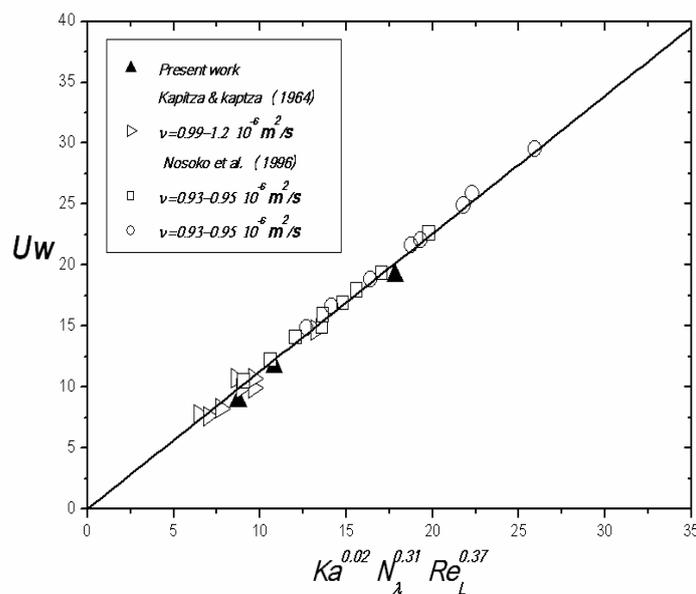
Récemment Nosoko et al. (1996) ont proposé des corrélations empiriques donnant la célérité de l'onde et l'amplitude maximale du film pour des ondes bidimensionnelles. Il ont reporté un très bon accord entre leurs mesures expérimentales, les corrélations développées et les mesures de Kapitza & Kapitza (1964). Les corrélations empiriques s'écrivent :

$$Uw = 1.13 Ka^{0.02} N_{\lambda}^{0.31} Re_L^{0.37} \quad (4.14)$$

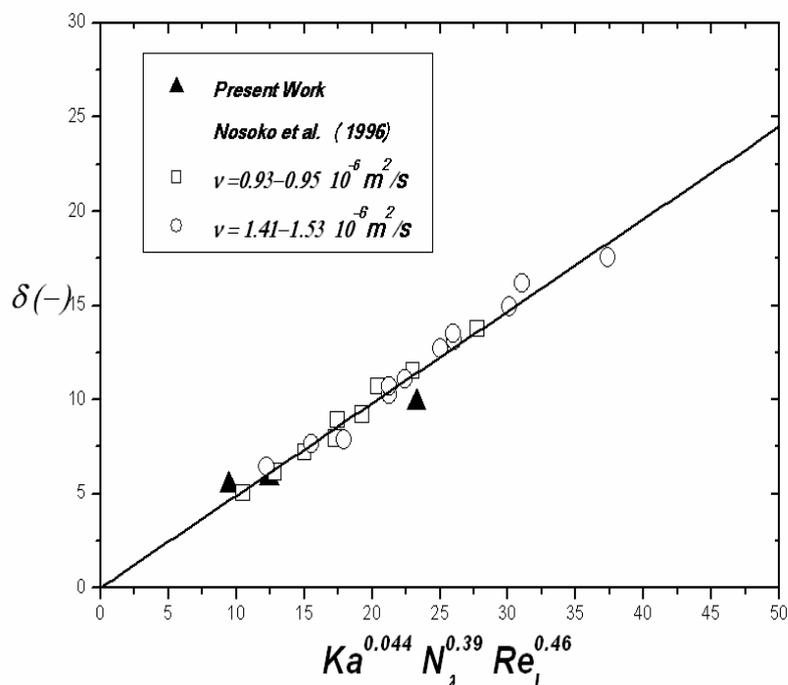
$$\delta = 0.49 Ka^{0.044} N_{\lambda}^{0.31} Re_L^{0.37} \quad (4.15)$$

avec :  $Uw = \frac{c}{(\nu g)^{1/3}}$  ;  $\delta = a \left( \frac{g}{\nu^2} \right)^{1/3}$  ;  $Ka = \frac{g \mu^4}{\rho \sigma^3}$  ;  $N_{\lambda} = \lambda \left( \frac{g}{\nu^2} \right)^{1/3}$  ;  $Re = \frac{Ue}{\nu}$

$c$  est la célérité de l'onde,  $a$  est l'amplitude max du sommet de l'onde. Sur les figures 4.17 et 4.18, nous avons comparé les résultats de nos simulations numériques aux résultats expérimentaux de Nosoko et al. (1996), Kapitza & Kapitza (1964). Nous observons que les corrélations empiriques de Nosoko et al. (1996) sont en très bon accord avec les solutions numériques obtenues avec le code JADIM pour les trois formes d'onde simulées et reportées sur les figures 4.14, 4.15 et 4.16. Le code JADIM reproduit ainsi la déstabilisation de l'onde avec des caractéristiques proches de celles observées expérimentalement. A noter que le code JADIM a été utilisé récemment pour l'étude du déferlement d'ondes gravitaires. L'aptitude du code JADIM à reproduire la propagation d'ondes sinusoïdales (ondes de Stokes) a été validée par Duval (2007) et la propagation d'ondes solitaires par Vaillard (2002).



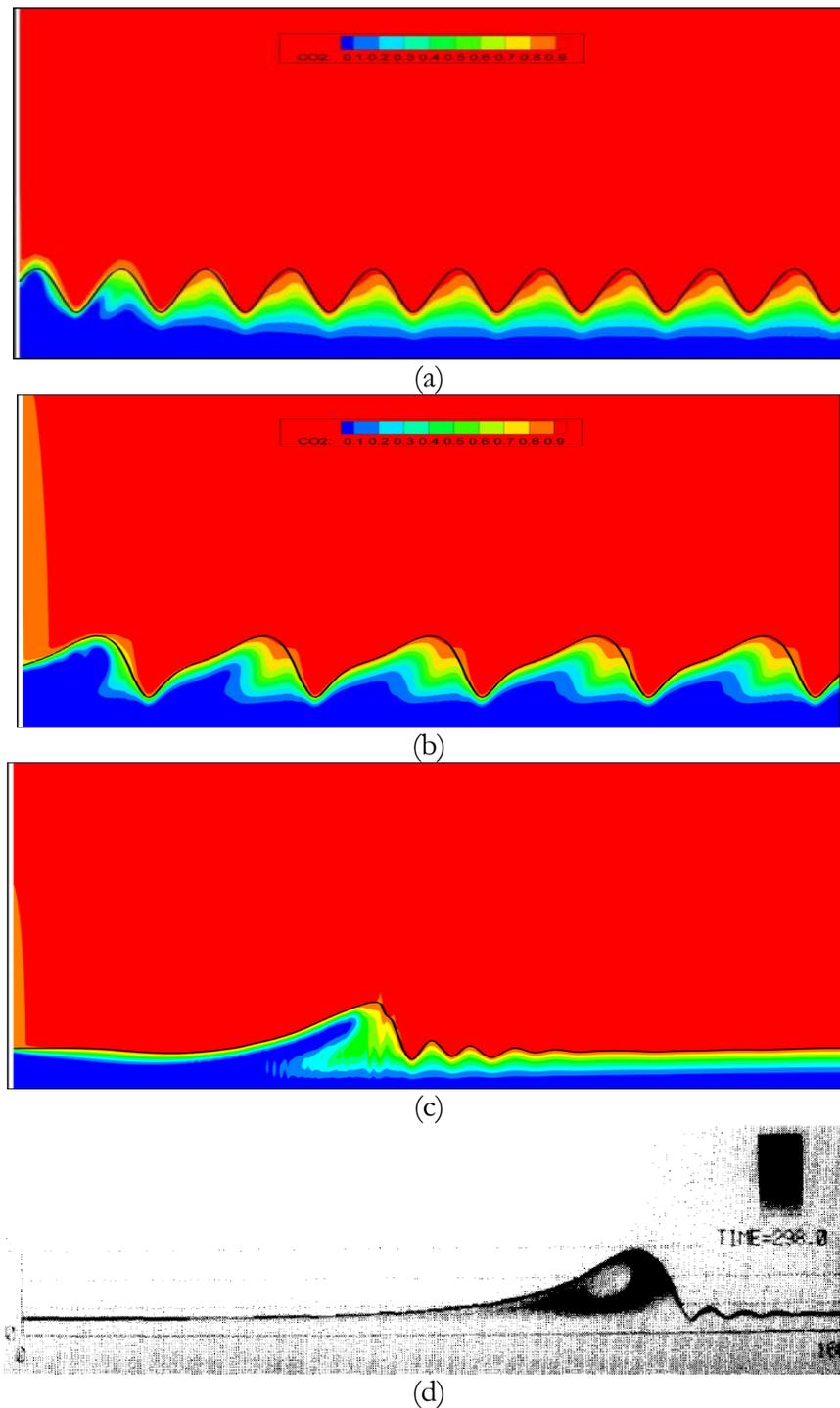
**Figure 4.17-** Variation de la célérité adimensionnelle de l'onde en fonction des nombres adimensionnels  $Ka$ ,  $N_{\lambda}$ ,  $Re$ . Comparaison entre les résultats numériques et les mesures expérimentales.



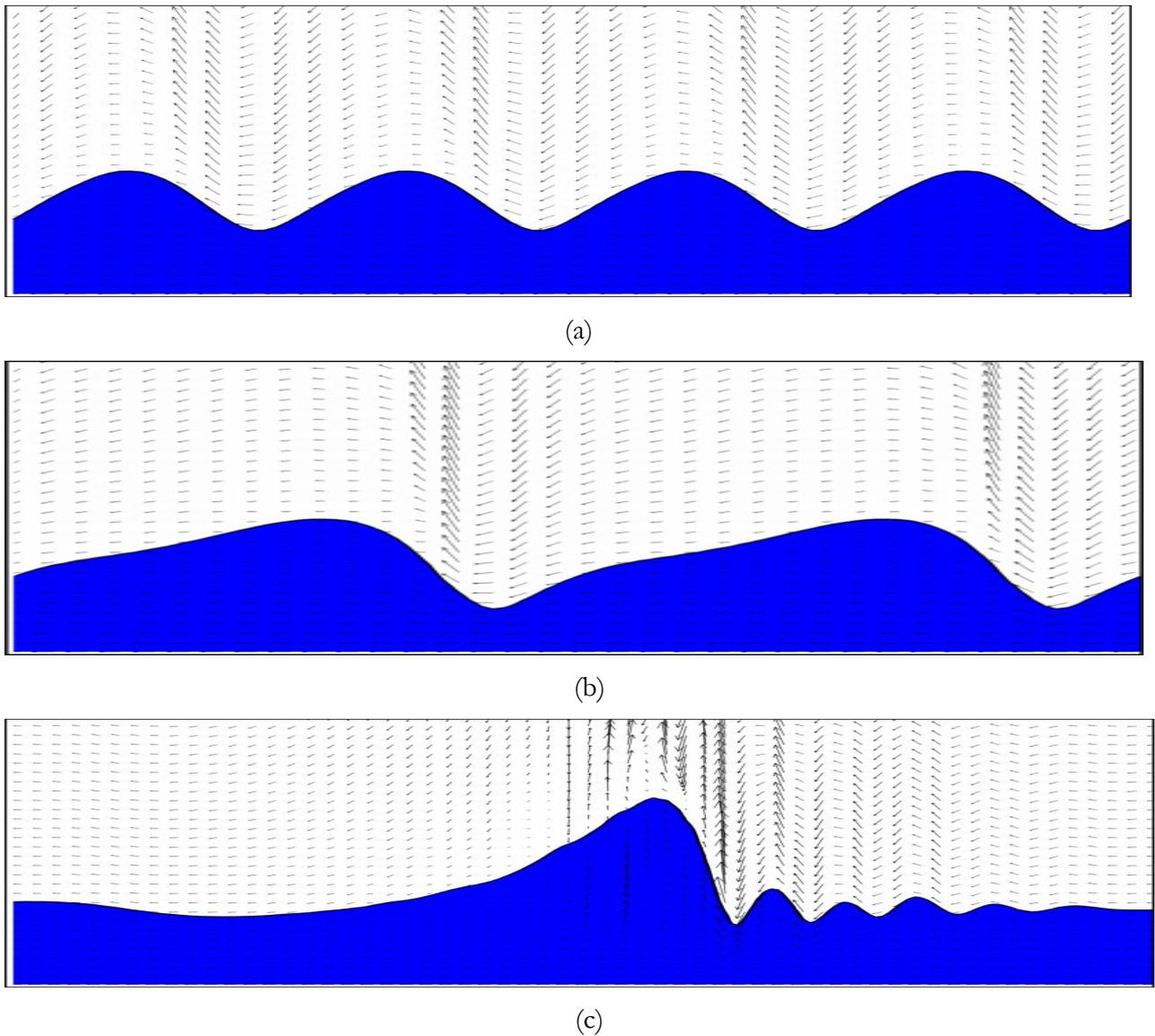
**Figure 4.18-** Variation de l'épaisseur maximale de l'onde en fonction des nombres  $Ka$ ,  $N_{\lambda}$ ,  $Re$ . Comparaison entre les résultats numériques et les mesures expérimentales.

#### 4.6.3- Effet de la forme du film sur le transfert de masse

Dans cette section nous allons tenter de comprendre l'impact de la formation d'une onde sur le transfert de masse à l'interface. Nous étudions numériquement l'influence de la structure ondulée du film liquide sur le transfert de masse pour trois configurations d'onde correspondant aux perturbations initiales  $\lambda=0.005$  m, 0.01 et 0.05 m. Sur les figures 4.19 (a), (b) et (c), nous avons tracé le champ de concentration du  $CO_2$  dans le liquide. Les figures montrent nettement que la concentration du  $CO_2$  est plus élevée du côté avant de l'onde (l'onde se propage de gauche à droite sur les figures 4.19). Donc, la concentration du  $CO_2$  pénètre plus dans le film liquide du côté avant de l'onde. Nous constatons aussi que cet effet semble croître avec l'augmentation de l'amplitude de l'onde c'est-à-dire qu'il est beaucoup plus marqué pour l'onde solitaire. Ceci est dû au mouvement du gaz dans le creux de l'onde. En effet, sur la figure 4.20 nous avons représenté le champ de vitesse pour les trois configurations simulées. Nous observons que le champ de vitesse est effectivement plus intense au voisinage des faces avant de l'onde ce qui se traduit par un effet advectif amplifié. La figure 4.19 (d) montre une image de champ de concentration de  $CO_2$  dans un écoulement d'une onde solitaire obtenue par Nagasaki & Hijikata (1990). Sur cette figure nous pouvons également observer l'accumulation de la concentration du  $CO_2$  dans la partie face avant de l'onde en accord qualitatif avec les résultats de nos simulations numériques.



**Figure 4.19-** Champ de concentration de  $\text{CO}_2$  dans un écoulement ondulé. (a) onde saturée, perturbation initiale  $\lambda=0,005$ . (b) perturbation initiale  $\lambda=0,01$ . (c) onde solitaire, perturbation initiale  $\lambda=0,05$  ;  $\text{Re}=26$  ;  $\text{We}=0,047$  ;  $\text{Sc}_L=52$ . Le domaine est rapporté avec un rapport d'échelle  $L/H=48$ . (d) Concentration du  $\text{CO}_2$  dans une onde solitaire,  $\text{Re}=46$ . Simulation obtenue par Nagasaki & Hijikata (1990), tirée de Yoshimura et al. (1996). L'onde se propage de la gauche vers la droite.



**Figure 4.20-** Champ de vitesse dans le repère en mouvement avec l'onde. (a) onde saturée, perturbation initiale  $\lambda=0,005$ . (b) perturbation initiale  $\lambda=0,01$ . (c) onde solitaire, perturbation initiale  $\lambda=0,05$  ;  $Re= 26$  ;  $We=0,047$ . Propagation de l'onde de gauche à droite. Le domaine est rapporté avec les rapports d'échelles  $L/H =$  (a) et (b) 34 ; (c) 13.

Sur les figures 4.21, 4.22 et 4.23, nous avons tracé le flux local de transfert adimensionnel à l'interface gaz/liquide par l'intermédiaire du nombre de Sherwood local en fonction de la coordonnée curviligne décrivant l'interface  $\zeta$  adimensionnée par l'épaisseur moyenne du film liquide, pour les trois configurations présentées précédemment.

Les résultats confirment que le transfert augmente du côté avant de l'onde. En effet, nous remarquons que le transfert entame sa croissance à partir du sommet de l'onde et tout le long du côté avant de l'onde où le flux atteint son extremum. En revanche sur le coté dos de l'onde le flux de transfert diminue et atteint son minimum à la fin de l'extrados, c'est-à-dire au sommet de l'onde. Cette évolution est observée quelque soit le type d'onde simulée, en particulier pour les plus petites longueurs d'onde. Pour le cas de l'onde solitaire, nous observons l'accumulation de deux modes de transfert. La vitesse à l'interface étant plus grande dans la vague principale, le transfert de matière  $y$  est plus important. Pour les ondes capillaires secondaires, un comportement similaire au transfert dans des ondes de petite longueur d'onde est observé, voir figure 4.23.

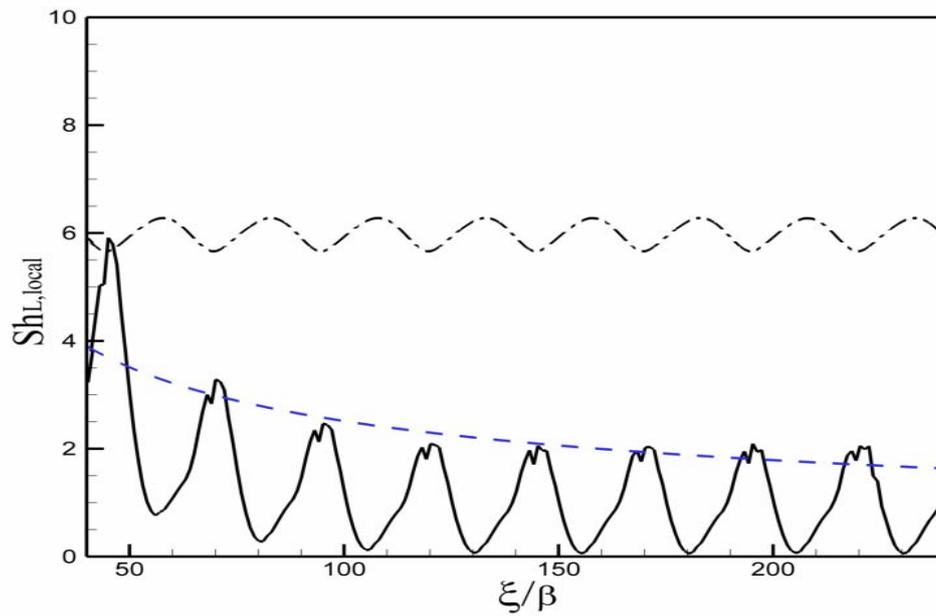
Sur les figures 4.21, 4.22 et 4.23 nous avons aussi confronté le flux de transfert obtenus avec les différentes perturbations considérées précédemment aux flux obtenus pour un film lisse. Au regard des figures, nous observons que les ondes de très petite longueur d'onde ne sont pas avantageuses pour le transfert de masse. En effet, bien que la surface d'échange soit plus grande par rapport à un film lisse, le flux moyen transféré est moins important de l'ordre de 50%. En revanche, les ondes de plus grande longueur d'onde favorisent fortement le transfert de masse. En effet, le flux moyen transféré est jusqu'à 80% plus important qu'à travers un film lisse.

Ce résultat est en accord avec les observations obtenues par voie expérimentale. En effet, plusieurs études soulignent que le transfert de matière à travers un film déformé par des vagues est supérieur à celui à travers un film lisse, Seban et Faghri (1978), Yoshimura et al. (1996).

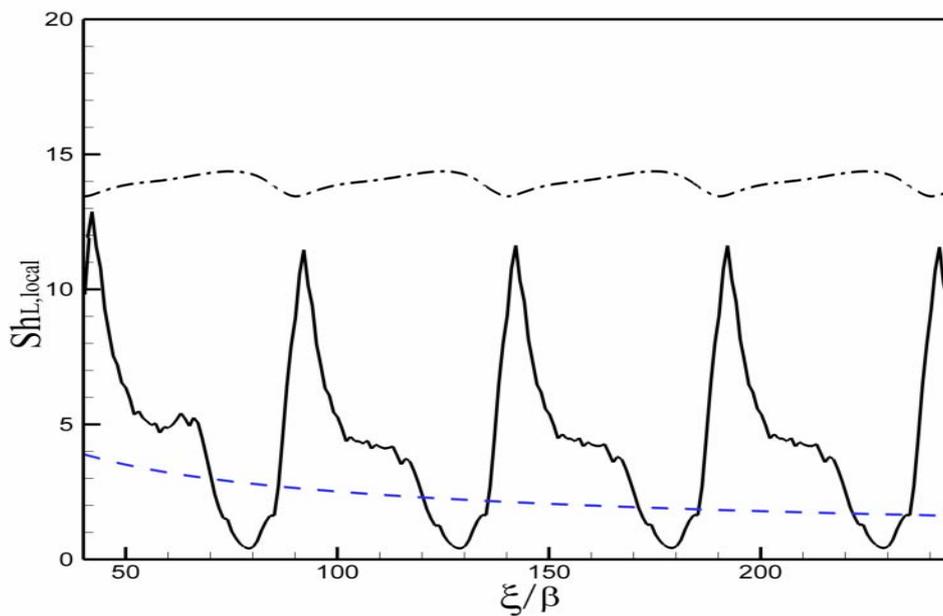
Le tableau 4.3 présente l'amplification du flux par les ondes à l'aide du rapport entre le Sherwood moyen  $Sh$  sur une longueur d'exposition totale  $\zeta_T$  obtenu sur une interface ondulée et  $Sh_0$  obtenu sur une interface lisse.

	$\lambda=0,005 \text{ m}$	$\lambda=0,01\text{m}$	$\lambda=0,05\text{m}$
$Sh/Sh_0$	0,57	1,8	1,35

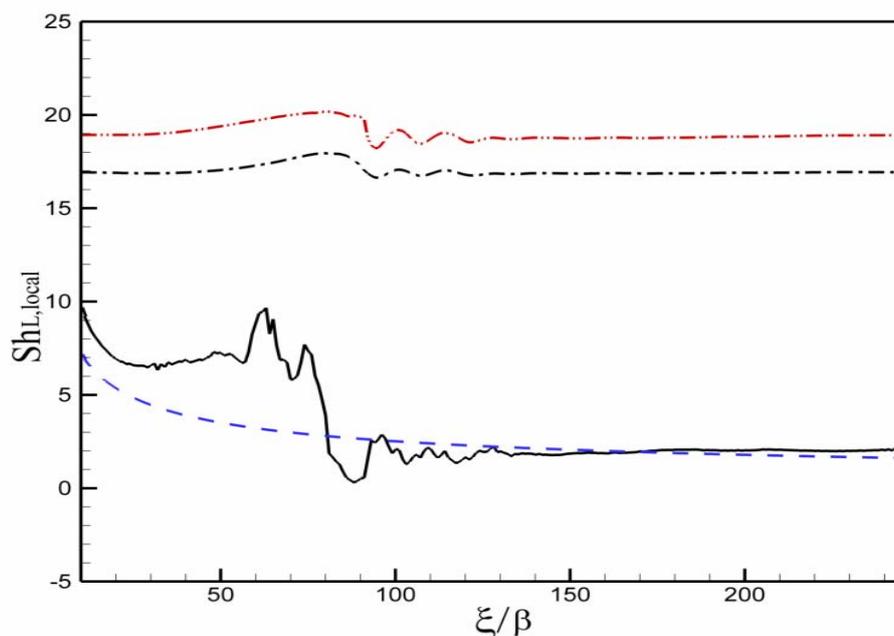
**Tableau 4.3-** Amplification du flux transféré par les ondes.  
Perturbation initiale de longueur d'onde  $\lambda$



**Figure 4.21-** Evolution du Sherwood local côté liquide en fonction de la coordonnée curviligne décrivant l'interface adimensionnelle. (—) Sherwood local pour une perturbation initiale  $\lambda=0,005$ . (---) Sherwood local pour film lisse. (···) Profil de l'interface



**Figure 4.22-** Evolution du Sherwood local côté liquide en fonction de la coordonnée curviligne décrivant l'interface adimensionnelle. (—) Sherwood local pour une perturbation initiale  $\lambda=0,01$ . (---) Sherwood local pour film lisse. (···) Profil de l'interface



**Figure 4.23-** Evolution du Sherwood local côté liquide en fonction de la coordonnée curviligne décrivant l'interface adimensionnelle. (—) Sherwood local pour une perturbation initiale  $\lambda=0,05$ . (---) Sherwood local pour un film lisse. (-.-) Profil de l'interface. (-.-) Vitesse de l'interface.

#### 4.7-Conclusion

Ce chapitre est divisé en trois parties. La première partie a porté sur le transfert de masse sans réaction chimique dans un film liquide tombant sous l'effet de la gravité. Cette étude a permis de comprendre la physique du transfert dans un film tombant. Les résultats obtenus montrent que le transfert dans un film liquide en écoulement laminaire se fait principalement en deux modes. Le premier mode se produit pour les temps de contact relativement courts. Le mécanisme de transfert est piloté essentiellement par l'advection de l'interface qui transporte la concentration. Le second mode de transfert se produit pour les longs temps de contact. Pour ce cas le processus de transfert s'opère essentiellement par diffusion moléculaire.

La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude du transfert de masse réactif dans un film liquide tombant. Les résultats obtenus montrent que lorsque le transfert de masse est accompagné d'une réaction chimique irréversible du premier ordre, un bon accord entre la solution numérique et la solution analytique développée par Danckwerts (1970) est observé. Nos résultats numériques montrent aussi que l'expression  $E = \sqrt{1 + Ha^2}$  permet de décrire le facteur d'accélération quelque soit la valeur du nombre de Hatta.

Dans le cas où le transfert de masse est accompagné d'une réaction chimique irréversible du deuxième ordre nous avons trouvé que les résultats des simulations numériques peuvent être décrits avec la solution approchée de Brian et al. (1961).

La dernière partie de ce chapitre a porté sur l'étude du transfert de masse dans un film liquide instable. Dans cette partie nous avons étudié l'influence de la formation d'onde sur le transfert de matière. Les résultats ont montré que les ondes de très petite longueur d'onde ne sont pas avantageuses pour le transfert de masse. Bien que la surface d'échange développée soit plus grande, le flux de transfert estimé pour cette configuration est nettement inférieur au flux transféré dans à un film lisse pour le même débit liquide. En revanche, les ondes de plus grande longueur d'onde favorisent fortement le transfert de masse. En effet, le flux moyen transféré atteint pour les cas étudiés une augmentation allant jusqu'à 80% par rapport à un film lisse.

## Chapitre 5

# Etude du transfert de masse réactif dans un film liquide s'écoulant le long d'une paroi corruguée

### Sommaire

5.1- Introduction.....	128
5.2- Formulation du problème.....	128
5.3- Etude hydrodynamique .....	131
5.3.1- Topologie du film liquide .....	131
5.3.2- Structure de l'écoulement .....	136
5.3.3- Effet de la tension de surface.....	141
5.3.4- Epaisseur du film liquide dans un élément de garnissage structuré.....	146
5.3.5- Synthèse .....	149
5.4- Etude du transfert de masse dans un écoulement de film s'écoulant le long d'une paroi corruguée .....	150
5.4.1- Analyse locale du transfert de masse .....	150
5.4.2- Coefficients de transferts globaux.....	154
5.4.3- Temps d'exposition .....	157
5.4.4- Synthèse .....	160
5.5- Etude du transfert de masse réactif dans un écoulement de film liquide le long d'une paroi bidimensionnelle corruguée.....	160
5.5.1- Analyse locale du transfert de masse réactif .....	161
5.5.2- Analyse globale du transfert de masse réactif .....	164
5.6- Conclusion .....	164

## 5.1- Introduction

L'étude du transfert de masse réactif gaz-liquide le long d'un plan corrugué constitue un aspect important dans les applications industrielles utilisant les colonnes à garnissage structuré. Au cours de ces dernières années, de nombreuses études expérimentales ont été réalisées dans le but de modéliser le transfert de masse réactif dans les contacteurs à garnissage structuré (Bravo et al. (1985), Fair et Bravo (1990)). Cependant, la plupart des études ont été réalisées avec des fluides académiques comme l'eau et l'air, ainsi l'impact des propriétés physiques sur le transfert de masse n'est pas bien connu en particulier dans le cas des solutions d'amines. De plus, les études menées étant de nature expérimentale, il est difficile d'accéder à la dynamique locale de l'écoulement et du transfert au sein des fluides. Par conséquent la relation entre les paramètres de transfert de masse et les échelles de l'écoulement dans une géométrie complexe telle que la géométrie du garnissage structuré est mal connue.

Dans ce contexte, nous souhaitons mettre en œuvre notre outil de simulation pour améliorer la compréhension des mécanismes physiques qui décrivent le transfert de masse dans des configurations d'écoulement proches de celles rencontrées dans les contacteurs à garnissage structuré.

Ce chapitre est constitué principalement en trois parties. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'influence de la géométrie du garnissage et des propriétés physiques sur l'écoulement du film liquide. Dans un second temps, nous étudierons l'influence de l'hydrodynamique du film liquide sur le transfert de masse en l'absence de réaction chimique. Enfin, nous nous intéresserons au cas où le transfert de masse est accompagné par une réaction chimique du deuxième ordre dans la phase liquide.

## 5.2- Formulation du problème

Les garnissages structurés se présentent sous la forme de plaques métalliques gaufrées empilées les unes sur les autres en subissant alternativement une rotation d'un angle  $\pm \theta$ , (cf chapitre 1, figure 1.4). Les plaques métalliques sont arrangées de telle sorte que les phases liquide et gaz s'écoulent entre les plaques du garnissage. Les corrugations sont formées de section triangulaire. Les caractéristiques géométriques importantes du garnissage structuré sont l'angle du sommet  $\alpha$ , l'amplitude des canaux  $a$  et la longueur d'onde des canaux  $\lambda$ . Dans cette présente étude, le domaine de calcul correspond à une coupe verticale bidimensionnelle du garnissage structuré. Le domaine de calcul est représenté sur la figure 5.1. Une approche similaire a été utilisée par

Raynal et al. (2004) et Szulczewska et al. (2000) pour simuler un écoulement diphasique gaz-liquide le long d'un garnissage structuré. L'étude est menée pour  $\alpha=90^\circ$  ce qui impose une relation évidente entre  $a$  et  $\lambda$  soit :

$$\frac{a}{\lambda} = 0.25$$

On introduit également  $\mathcal{L}$  comme la longueur d'un élément de garnissage parcourue par le fluide.

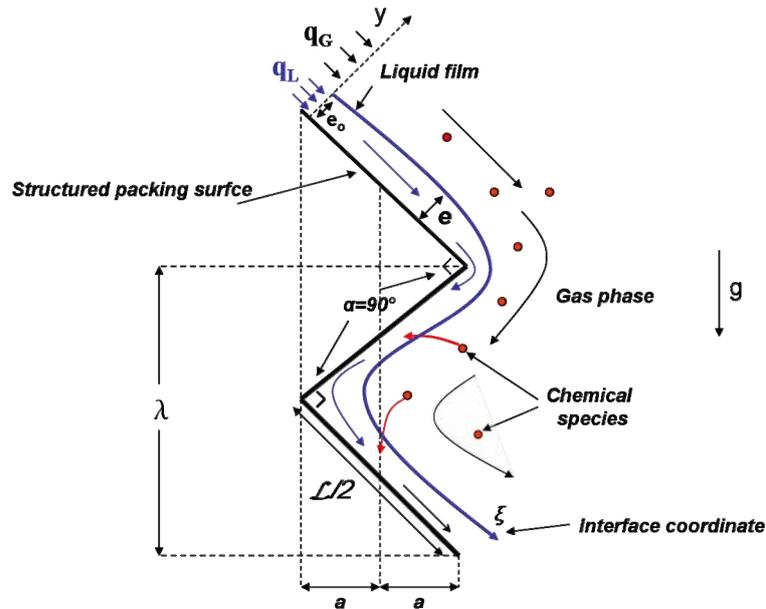


Figure 5.1- Schéma représentatif du domaine de calcul

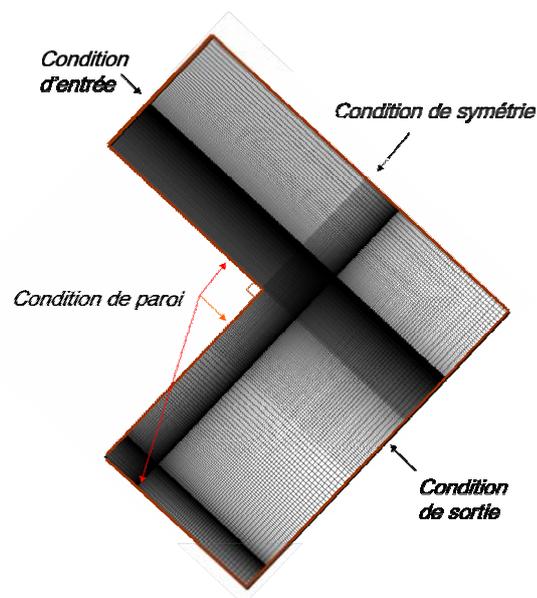


Figure 5.2- Exemple de maillage utilisé

Le problème physique étudié dans ce chapitre correspond à l'écoulement d'un film liquide le long de cette paroi corruguée sous l'effet de la gravité  $g$ , cisailé par une phase gazeuse à co-courant. L'espèce chimique A présente initialement dans la phase gazeuse s'absorbe dans la phase liquide et réagit par une réaction chimique irréversible du deuxième ordre dans la phase liquide avec l'espèce chimique B selon la réaction :



Comme grandeurs caractéristique du problème,  $e$  dénote l'épaisseur locale du film liquide, la vitesse d'entrée est notée  $U_0 = q_L / e$  et  $\xi$  est la coordonnée locale décrivant l'interface.  $\xi$  est en pratique calculée en suivant la position de l'iso-contour  $F=0.5$ . En choisissant  $\xi=0$  à l'entrée du domaine,  $\xi$  représente la longueur d'exposition. La longueur totale de l'interface est notée par  $\xi_T$ .

Avant de présenter les conditions aux limites utilisées pour la conduite des simulations, nous rappelons que l'étude des films tombants sous l'effet de la gravité a commencée avec les travaux de Nusselt (1916), qui a proposé une solution exacte pour un film tombant sur une paroi plane inclinée en écoulement laminaire sous la forme suivante :

$$U(y) = -\frac{v}{\beta^2} y(y - 2\beta) ; \quad v = \frac{\rho_L g \sin(\alpha/2) \beta^2}{2\mu_L} ; \quad \beta = \left( \frac{3\nu q_L}{g \sin(\alpha/2)} \right)^{1/3} \quad (5.2)$$

où  $U(y)$  est le profil de vitesse dans le film liquide,  $v$  est la vitesse de l'interface et  $\beta$  l'épaisseur du film liquide, lorsque la paroi est parfaitement plane. Dans le but de s'approcher le plus possible d'un écoulement périodique pour le film liquide, sur la frontière d'entrée nous avons imposé une épaisseur de film et un profil de vitesse correspondant à un écoulement établi sur une paroi inclinée, (équation 5.2). Le film liquide est injecté avec une épaisseur d'entrée  $e_0 = \beta$  et une vitesse d'entrée  $q_L / e_0 = 2v/3$ . La phase gazeuse est injectée avec un débit  $q_G$ . Sur la frontière de sortie, une condition type sortie libre est utilisée. Les conditions appliquées sur les frontières Est et Ouest sont respectivement, paroi et glissement. La concentration  $C_{A,G}^v$  de l'espèce chimique A est imposée à l'entrée de la phase gazeuse et sur la frontière Ouest. La concentration de l'espèce chimique A imposée à l'entrée liquide  $C_{A,L}^v$  est nulle. Sur les frontières Est et Sud, des conditions de flux nul et de sortie libre sont appliquées respectivement. Lorsque le transfert de masse est accompagné par une réaction chimique en phase liquide, la concentration du réactant B,  $C_{B,L}^v$  est imposée à l'entrée de la phase liquide et  $C_{B,G}^v = 0$  à l'entrée de la phase gazeuse. Pour les frontières Est et Sud, les mêmes conditions que pour le réactant A sont appliquées. Nous travaillons dans la suite avec les concentrations normalisées :  $C_A^* = (C_A - C_{A,L}^v) / (C_{A,G}^v - C_{A,L}^v)$  et  $C_B^* = (C_B - C_{B,G}^v) / (C_{B,L}^v - C_{B,G}^v)$ .

$C_{B,C}^v$ ). Le maillage utilisé est cartésien, orthogonal, bidimensionnel. Il est constitué de 67500 cellules, raffiné au niveau de l'interface gaz/liquide, figure 5.2.

### 5.3- Etude hydrodynamique

Nous allons nous intéresser dans un premier temps à caractériser l'hydrodynamique d'un film liquide s'écoulant sur une paroi corruguée. Au cours de ces dernières années, des études expérimentales se sont intéressées à l'écoulement laminaire d'un film liquide le long de paroi ondulée et corruguée. Vlachogiannis & Bontozoglou (2002) ont étudié expérimentalement l'écoulement gravitaire d'un film liquide le long d'une paroi inclinée avec des corrugations rectangulaires. D'une manière numérique et expérimentale, Szulczewska (2003) a étudié l'écoulement de liquide le long d'un garnissage structuré type Mellapak 250 Y. Les résultats lui ont permis de trouver le débit liquide minimum pour que la surface du garnissage soit entièrement mouillée. D'une manière numérique, Raynal et al. (2004) ont réalisé des simulations 2D d'un écoulement gaz-liquide le long d'un plan corrugué similaire à la surface d'un garnissage structuré avec une approche de type Volume Of Fluid (VOF). Les résultats obtenus ont permis de déterminer la rétention liquide (liquid hold-up). Avec une méthode d'intégrale de frontière en se limitant au régime de Stokes, Pozrikidis (1988) a étudié l'écoulement d'un film liquide le long d'une paroi ondulée bidimensionnelle. Plus récemment en utilisant la même méthode, Trifonov (1998), Shetty et Cerro (1997 a,b), Valluri (2004) ont étudié l'écoulement d'un film liquide le long d'une paroi ondulée. Bien que cette approche (intégrale de frontière) permette d'étudier l'impact de différents paramètres (viscosité, densité, tension de surface ...) sur l'évolution de la surface libre (interface), elle ne peut simuler que l'évolution de la surface libre sans tenir compte de la phase gazeuse.

#### 5.3.1- Topologie du film liquide

Pour des conditions industrielles d'écoulement relatives au captage du  $\text{CO}_2$  par des solvants amines, le taux d'arrosage dans une colonne à garnissage structuré varie approximativement de 10 à  $50 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , ce qui correspond à une épaisseur de film variant entre 0.2 mm et 0.3 mm et un nombre de Reynolds variant entre 6 et 30. Les études réalisés sur ce type d'écoulement ont montré que les paramètres pertinents sont le nombre de Reynolds  $\text{Re}_L = q_L / \nu$ , le rapport entre l'épaisseur du film liquide et l'amplitude du garnissage  $e/a$ , le rapport entre l'amplitude et la longueur d'onde de la corrugation  $a/\lambda$  et finalement le nombre de Bond qui est le rapport entre la force gravitaire et

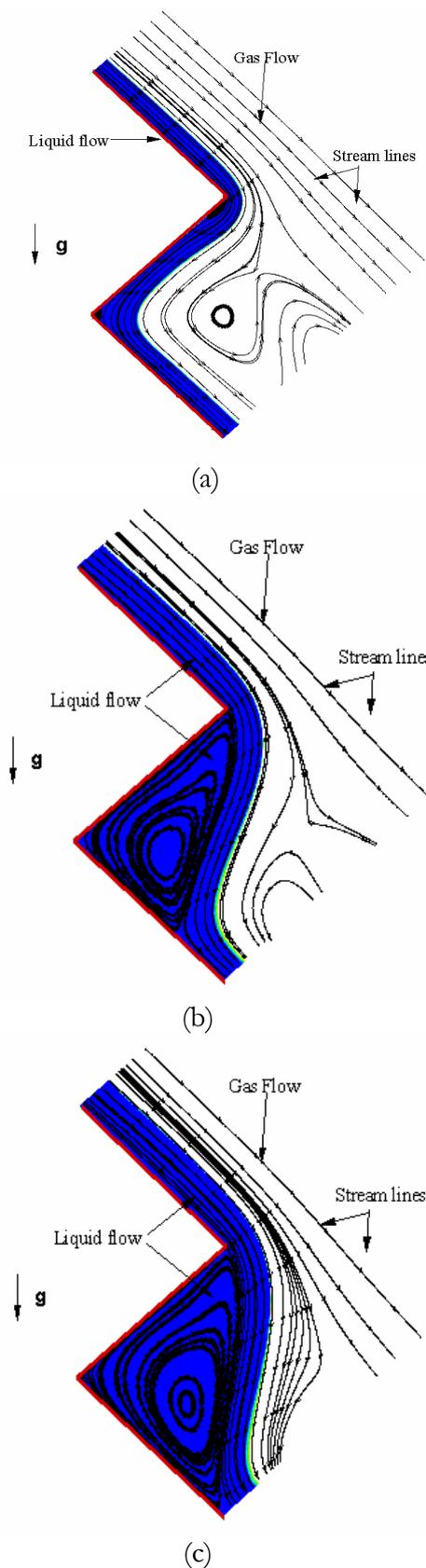
la force de tension de surface,  $Bo = \rho_l g e^2 / \sigma$ . Dans cette première partie, nous analysons l'écoulement du film liquide sans tenir compte des effets capillaires,  $Bo \gg 1$ . Nous nous concentrons sur les effets de l'amplitude de la corrugation  $a$  et le débit du liquide par l'intermédiaire du nombre de Reynolds.

Nous considérons dans un premier temps le cas d'un écoulement de film liquide sur une paroi corruguée à faible amplitude, figure 5.3. Avant d'aborder les résultats des simulations, il est intéressant de considérer deux cas limites, débit liquide faible et débit liquide élevé. Pour un débit liquide faible, il est prévisible que le film liquide ait une faible épaisseur qui va épouser la forme de la paroi corruguée. Lorsque le débit liquide est élevé, l'épaisseur du film liquide devient importante jusqu'à couvrir toute la profondeur de la corrugation. Ce comportement est bien observé sur la figure 5.3 (a),(b) et (c), où est présentée la forme prise par le film liquide obtenu par simulation numérique pour différents débits. En effet, la figure 5.3 (a) montre que pour les faibles nombres de Reynolds, le film liquide épouse la forme de la paroi corruguée d'une manière uniforme et l'épaisseur de l'interface est quasiment constante. Pour des valeurs de Reynolds plus élevées, (figure 5.3 (b) et (c)), le film liquide ne suit plus la forme du garnissage et couvre une grande partie du creux de la corrugation.

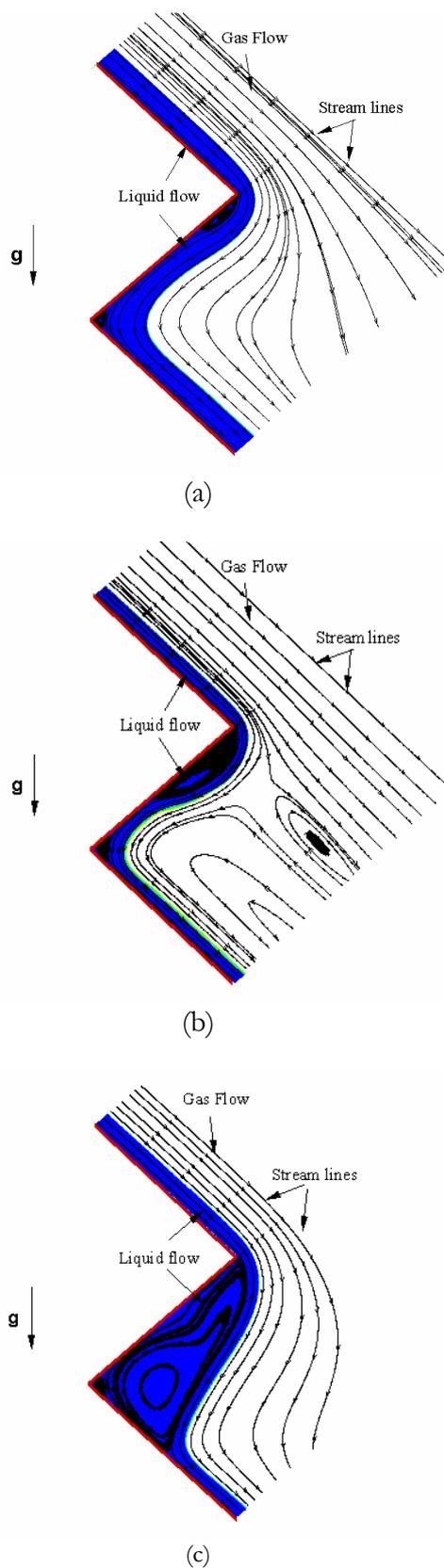
A présent, nous allons nous intéresser à la forme du film liquide pour d'autres amplitudes  $a$ . Nous rappelons que le rapport  $a/\lambda$  est constant. Les résultats des simulations sont présentés sur les figures 5.4 (a),(b),(c) et figures 5.5 (a),(b),(c). Nous observons le même comportement pour les différentes amplitudes  $a$ . La transition d'un régime film liquide d'épaisseur uniforme au régime film liquide remplissant la profondeur de la corrugation se réalise pour des nombres de Reynolds différents selon l'amplitude  $a$ . Pour caractériser ce changement de comportement, nous avons tracé sur la figure 5.6 les points correspondant à chaque régime en fonction du nombre de Reynolds et de l'amplitude de la corrugation adimensionnée par l'épaisseur du film  $\beta$  calculée avec l'équation (5.3). Nous trouvons que le nombre de Reynolds critique de transition entre les deux régimes évolue linéairement avec  $a/\beta$ . La transition s'écrit alors :

$$Re_{L,C} \propto 9,1 a \left( \frac{3\nu q_L}{g \sin(\alpha/2)} \right)^{-1/3} = 9,1 \frac{a}{\beta} \quad (5.3)$$

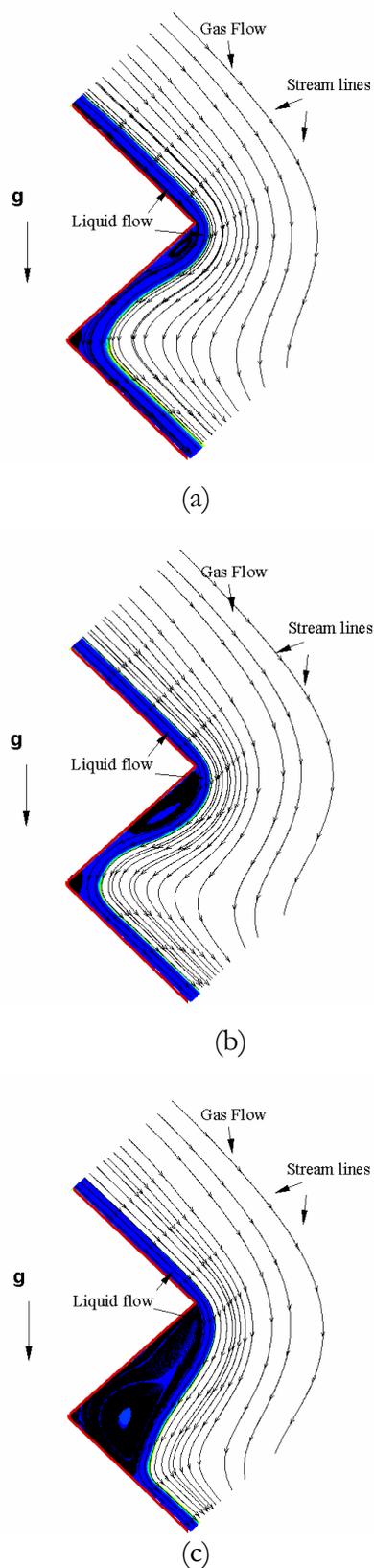
Pour  $Re < Re_{L,C}$ , le film liquide est uniforme le long de la paroi tandis que pour  $Re_L > Re_{L,C}$ , le film liquide remplit le creux de la corrugation.



**Figure 5.3-** forme du film liquide pour un écoulement le long d'une paroi corruguée, avec une amplitude de corrugation  $a$  et  $Re_G$  fixe.  $Re_G=45$  ; (a)  $e/a=0,19$  ;  $Re_L=17$  ; (b)  $e/a=0,28$  ;  $Re_L=34$  ; (c)  $e/a=0,31$  ;  $Re_L=40$ .



**Figure 5.4-** forme du film liquide pour un écoulement le long d'une paroi corruguée, avec une amplitude de corrugation  $a$  et  $Re_G$  fixe.  $Re_G=45$  ; (a)  $e/a=0,2$  ;  $Re_L=21$  ; (b)  $e/a=0,11$ ,  $Re_L=63$  ; (c)  $e/a=0,13$ ,  $Re_L=77$ .



**Figure 5.5-** forme du film liquide pour un écoulement le long d'une paroi corruguée , avec une amplitude de corrugation  $a$  et  $Re_G$  fixe.  $Re_G=45$  ; (a)  $e/a=0,13$  ;  $Re_L=23$  ; (b)  $e/a=0,15$  ;  $Re_L=57$  ; (c)  $e/a=0,23$  ;  $Re_L=78$

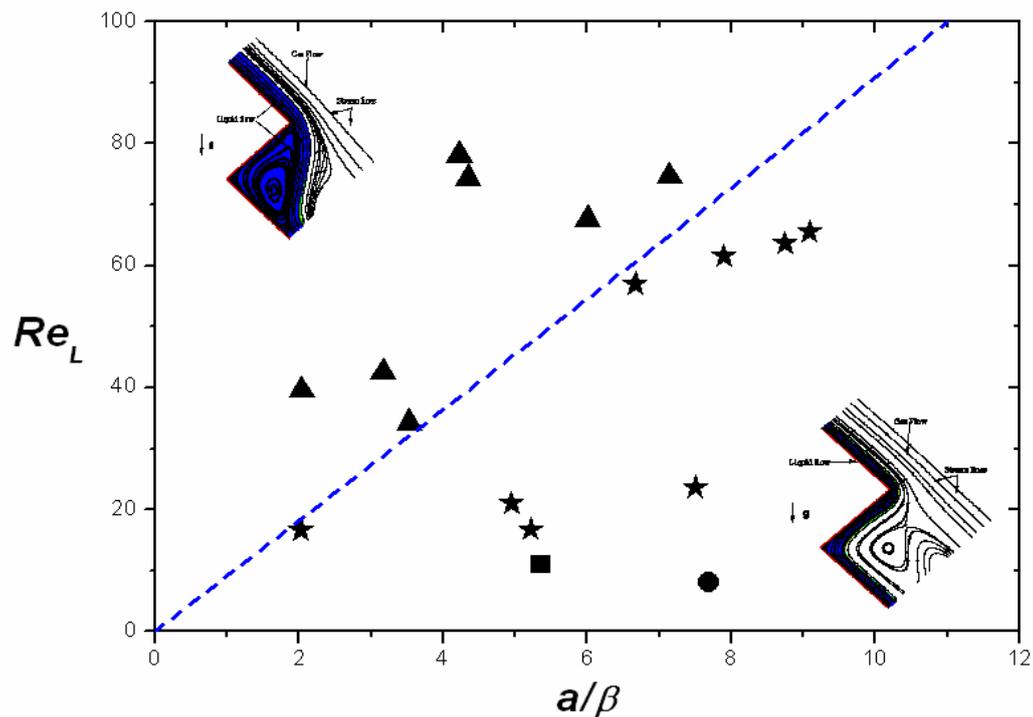


Figure 5.6- Nature du film liquide en fonction du rapport  $a/\beta$  et le nombre de Reynolds

### 5.3.2- Structure de l'écoulement

Dans cette section, nous allons analyser la structure de l'écoulement du film liquide en s'intéressant plus en détail à la vitesse de l'interface  $U_1(\xi)$ , l'épaisseur locale du film liquide  $e(\xi)$  et à la forme des lignes de courant. Notons que la vitesse de l'interface et l'épaisseur du film sont calculées à l'iso-contour  $F=0.5$  de la fraction volumique.

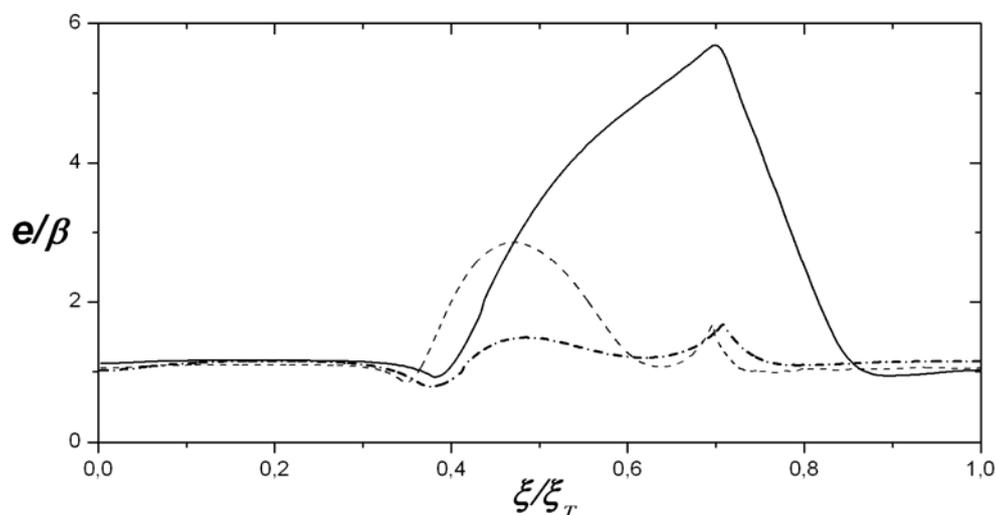
En premier, considérons la distribution de l'épaisseur du film liquide le long de la paroi corruguée. Sur la figure 5.7, nous avons tracé l'évolution de l'épaisseur du film liquide adimensionnée en fonction de la coordonnée curviligne décrivant l'interface  $\xi$ , pour trois valeurs de Reynolds,  $Re_L=17$ ,  $Re_L=63$  et  $Re_L=77$ , en maintenant constant le rapport  $a/\lambda=0.25$ . Au regard de la figure 5.7, nous observons que la périodicité de l'écoulement du film liquide est bien vérifiée. En effet, l'épaisseur du film liquide à la sortie  $\xi=\xi_T$  est égale à l'épaisseur en entrée  $\xi=0$  et vaut  $e=\beta$ .

Concernant l'évolution de l'épaisseur du film liquide, nous constatons que pour  $Re_L=17$ , l'épaisseur du film est quasi-uniforme le long de la paroi corruguée avec une légère diminution au sommet de la corrugation. Avec l'augmentation du nombre de Reynolds ( $Re_L=63$ ), nous

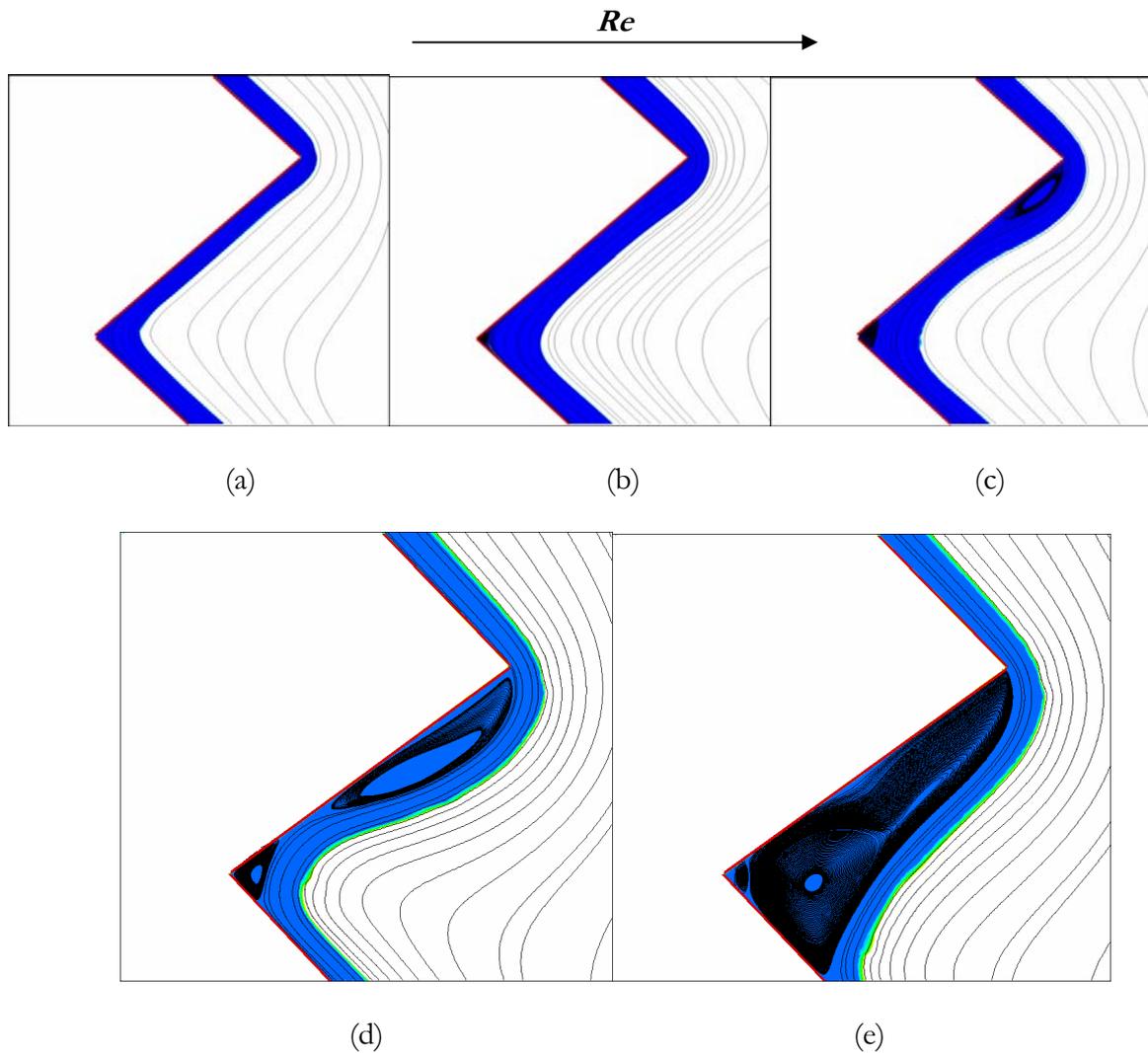
observons une accumulation du liquide, au niveau du creux et derrière le sommet du garnissage. Pour des Reynolds plus élevé ( $Re_L=77$ ), les deux accumulations de liquide laissent place à une grande zone d'accumulation dans le creux de la corrugation.

Les lignes de courant reportées sur la figure 5.8 montrent que ces régions d'accumulation sont en réalité des zones de recirculation du fluide. En effet, une zone de recirculation (stagnation) apparaît en premier au niveau du creux à  $Re_L \approx 11$ , figure 5.8 (b). Pour des Reynolds plus élevé, une autre zone de recirculation apparaît derrière le sommet, figure 5.8 (c). Cette recirculation est due au décollement de la couche limite. Sous l'effet de son inertie, le film liquide est emporté parallèlement à la première partie du garnissage créant un épaissement en aval de l'arrêt. La zone de recirculation dans la couche limite va alors se développer jusqu'à rejoindre la zone de stagnation dans le creux du garnissage pour former une grande zone de recirculation causant l'augmentation très nette de l'épaisseur du film liquide, figure 5.8 (d) et (e).

Ces différentes structures d'écoulement sont représentées sur la figure 5.3 avec différents symboles. Le symbole (●) représente le cas où il n'y a pas de recirculation, figure 5.8 (a), la forme du film liquide est alors parfaitement uniforme le long du garnissage. Le symbole (■) correspond à l'apparition de la zone de stagnation au creux du garnissage, figure 5.8 (b). Le régime d'écoulement où les deux recirculations au creux et en aval du sommet sont présentes, figure 5.8 (c), (d), est représenté par les symboles (★). Et finalement, lorsque les deux recirculations se rejoignent pour former une grande zone de recirculation, figure 5.8 (e), est reporté par les symboles (▲). C'est lorsque les deux recirculations se rejoignent que l'épaisseur du film augmente de manière très nette. C'est cette transition entre ces deux derniers régimes qui est décrite par la relation (5.3).



**Figure 5.7-** Distribution locale de l'épaisseur du film liquide adimensionnée en fonction de la coordonnée curviligne décrivant l'interface  $\xi$ . (.....)  $Re_L = 17$  ; (---)  $Re_L = 63$  ; (—)  $Re_L = 77$ .

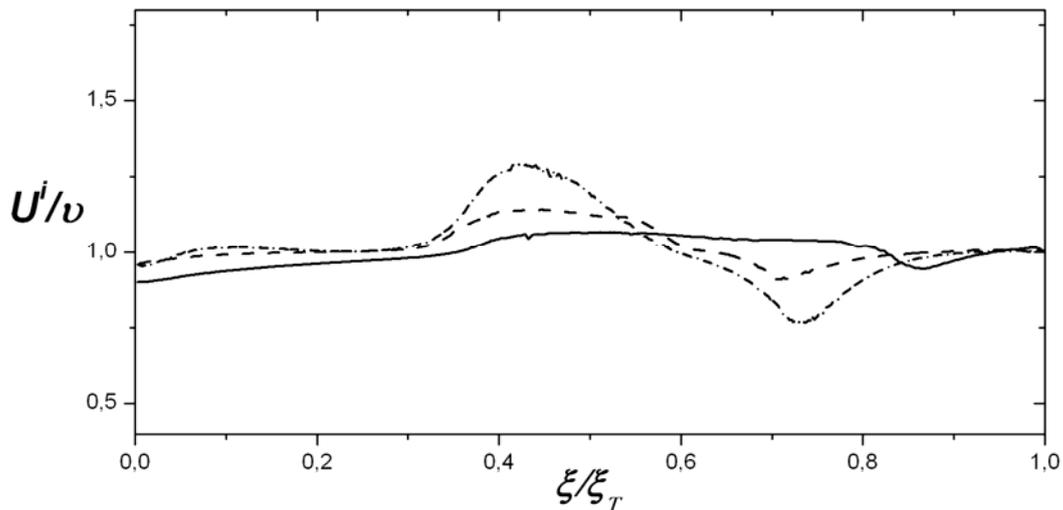


**Figure 5.8-** Epaissement de la couche limite provoqué par la diffusion de la quantité de mouvement lorsque augmente le Reynolds.  $R_G=45$  ; (a)  $Re_L=8$  ; (b)  $Re_L=11$  ; (c)  $Re_L=23$  ; (d)  $Re_L=57$  ; (e)  $Re_L=78$ .

L'évolution locale de la vitesse de l'interface  $U_I$  le long de l'interface est représentée sur la figure 5.9 pour trois cas caractéristiques,  $Re_L=17$ ,  $Re_L=63$  et  $Re_L=77$ . Notons que la vitesse locale de l'interface est adimensionnée en utilisant la vitesse d'interface pour un film en écoulement laminaire sur une paroi parfaitement plane  $v$ , donnée par la relation (5.2) pour le même débit utilisé dans la simulation.

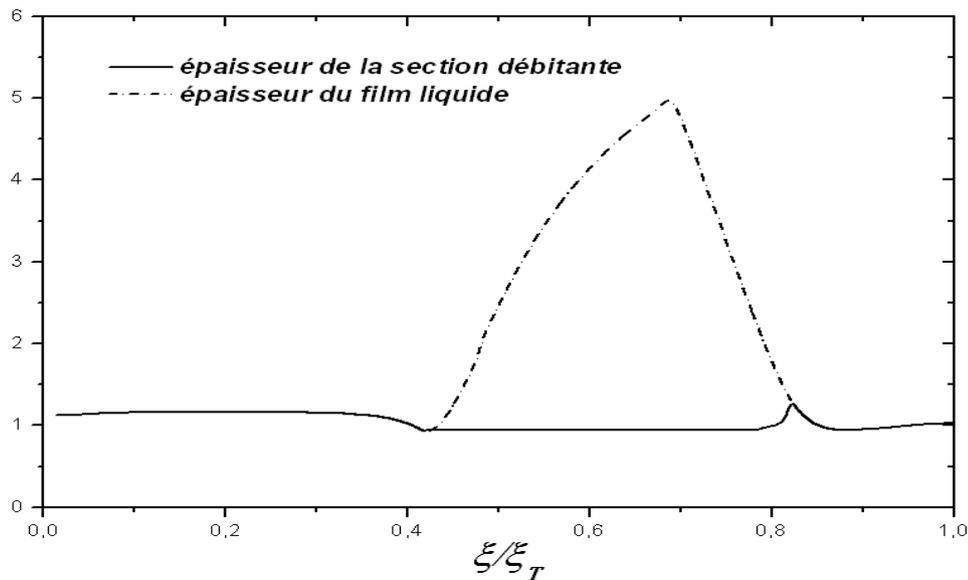
Sur la figure 5.9, nous observons que pour  $Re_L=17$ , lorsque l'épaisseur du film liquide est quasi-uniforme le long du plan corrugué, la vitesse de l'interface accélère légèrement au sommet de la corrugation et décélère au creux afin de satisfaire la conservation du débit liquide. Ces effets sont faibles car la diminution et l'augmentation de l'épaisseur du film liquide sont faibles, figure

5.7. Pour un nombre de Reynolds intermédiaire  $Re_L=63$ , avant que la zone de recirculation derrière le sommet n'occupe tout le creux, nous remarquons que bien que film liquide s'épaississe, la vitesse s'accélère légèrement au sommet et le long de la zone de recirculation puis décélère au niveau du creux pour ensuite retrouver une vitesse établie pour un écoulement sur une paroi plane. C'est la diminution de la section débitante au dessus de la recirculation du fluide qui est à l'origine de l'accélération du fluide dans cette région, figure 5.8.



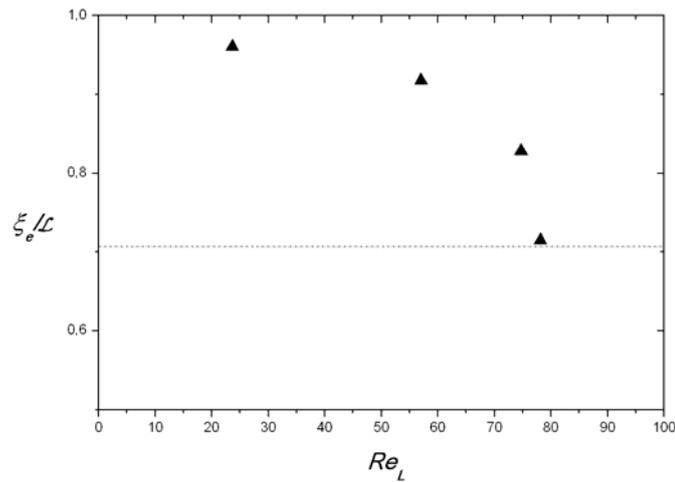
**Figure 5.9-** Evolution de la vitesse de l'interface locale en fonction de la coordonnée curviligne décrivant l'interface  $\xi$ .  $a=2,44$  mm. (— · —)  $Re_L=17$  ; (---)  $Re_L=63$  ; (—)  $Re_L=77$

Lorsque la zone de recirculation occupe tout le creux de la corrugation ( $Re_L=77$ ), nous observons que l'accélération de la vitesse de l'interface est beaucoup moins spectaculaire que pour les cas précédents. La vitesse de l'interface tend vers une vitesse établie pour un écoulement sur une paroi plane puis décroît subitement lorsque le film liquide dépasse la zone de recirculation. C'est paradoxalement dans cette situation où l'épaisseur de l'interface varie fortement que la vitesse de l'interface subit le moins de variation. Nous avons tracé sur la figure 5.10 l'évolution de la section débitante en fonction de la coordonnée curviligne décrivant l'interface. L'épaisseur débitante est comparée à l'épaisseur locale. Le résultat montre qu'au dessus de la recirculation du fluide l'épaisseur de la section débitante est relativement constante ce qui explique la faible variation de la vitesse de l'interface. On observe aussi vers  $\xi/\xi_T=0,8$  une légère augmentation locale qui correspond à l'endroit où le film liquide rejoint la paroi.

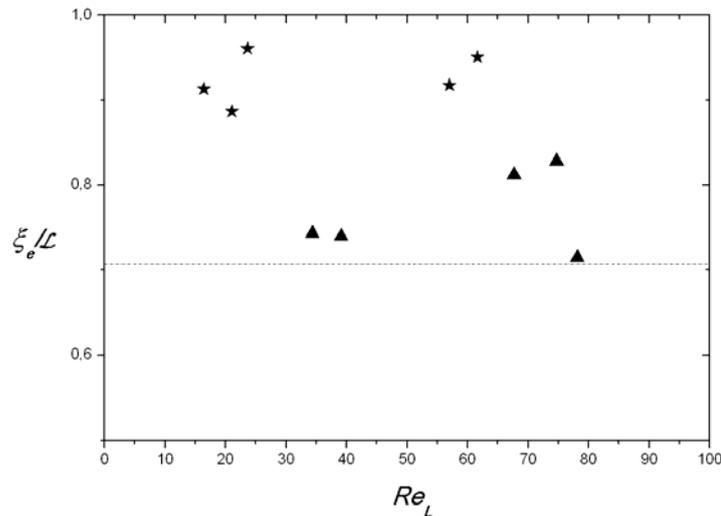


**Figure 5.10-** Evolution de l'épaisseur du film liquide (-----) et de l'épaisseur de la section débitante  $e_d$  (—) en fonction de la coordonnée curviligne décrivant l'interface  $\zeta$ .  $Re_L=77$ .

Il ne reste pas moins que l'épaississement du film liquide dans le creux du garnissage n'est pas sans conséquence sur l'aire interfaciale développée entre deux sommets de corrugation. En effet, le fait que l'épaisseur du film liquide augmente dans le creux du garnissage va causer la diminution de l'aire interfaciale développée entre deux sommets de corrugation. Pour illustrer ce comportement nous avons fait varier de manière indépendante l'amplitude  $a$ , l'épaisseur du film  $e$  et le débit liquide. Nous représentons sur la figure 5.11 l'évolution de la longueur d'interface  $\xi_e$ , développée par le film liquide entre deux sommets de corrugation, adimensionnée par la longueur de la paroi  $\mathcal{L}$ , en fonction du nombre de Reynolds pour une valeur de  $a$  fixée. Nous constatons une évolution comprise entre  $\xi_e/\mathcal{L} = 1$  correspondant à un film suivant parfaitement le garnissage (épaisseur uniforme) et  $\xi_e/\mathcal{L} = 1/\sqrt{2} \approx 0.707$  correspondant à un film coulant verticalement sans suivre le garnissage qui est alors complètement rempli. Sur la figure 5.12 tous les cas simulés sont reportés. Nous constatons qu'il n'y a pas une évolution unique en fonction du nombre de Reynolds qui n'est donc pas le paramètre adapté pour décrire de manière universelle ce comportement.



**Figure 5.11-** Longueur d'interface  $\xi_c$  développée par le film liquide entre deux sommets de corrugation adimensionnée en fonction du nombre de Reynolds.



**Figure 5.12-** Longueur d'interface  $\xi_c$  développée par le film liquide entre deux sommets de corrugation adimensionnée en fonction du nombre de Reynolds pour différentes amplitudes  $a$ . (★) Avant le décollement. (▲) Après le décollement.

### 5.3.3- Effet de la tension de surface

Nous allons à présent étudier l'effet de la tension de surface sur la forme de l'interface et la structure de l'écoulement. La tension de surface joue un rôle très important dans les écoulements à film ruisselant. Physiquement, la tension de surface est associée aux forces de cohésion internes qui s'exercent entre les molécules d'un fluide : forces de van der Waals, liaison ioniques, liaisons métalliques (dans les métaux).

Lorsque la tension superficielle est élevée, la dynamique du film liquide résulte alors de la compétition entre les effets d'inertie, de gravité, de viscosité et capillaire. Intéressons nous tout

d'abord au profil du film liquide. Sur la figure 5.13, nous avons représenté le contour de la fraction volumique obtenu avec deux cas caractéristiques,  $Bo=\infty$  et  $Bo=0,29$  pour un débit liquide identique,  $Re_L=17$ . Nous observons que la tension de surface influence fortement le profil du film liquide et la structure de l'écoulement. En effet, lorsque nous augmentons la tension de surface ( $Bo=0,29$ ), nous remarquons l'apparition d'une zone d'accumulation de liquide en amont du sommet de la corrugation et non pas en aval comme nous l'avons observé précédemment. Cette accumulation capillaire (capillary ridge) résulte de l'augmentation de la pression capillaire appliquée au fluide causant la décélération du liquide et l'augmentation de la courbure de l'interface. Un comportement similaire a été observé dans l'écoulement gravitaire d'un film liquide le long de substrats non poreux, Gaskell et al. (2004). Dans les travaux de Ovcharova (2005) sur la génération d'accumulation capillaire (capillary ridge) dans une géométrie présentant des substrats, l'évolution de l'interface est comparable à celle représentée sur la figure 5.13 (b).

Sur la figure 5.14 nous avons tracé l'évolution locale de l'épaisseur du film liquide obtenu avec les cas :  $Bo=\infty$  et  $Bo=0,29$ . Pour  $Bo=0,29$ , contrairement au cas  $Bo=\infty$ , l'épaisseur du film liquide s'accumule légèrement en amont du sommet pour ensuite mincir fortement au sommet et en aval du sommet jusqu'au creux. Dans la zone de stagnation le film s'épaissit légèrement puis tend vers une épaisseur établie pour un écoulement sur une paroi plane. D'une manière générale, l'épaisseur du film est plus petite dans le cas  $Bo=0,29$ .

L'impact de la tension de surface sur la vitesse locale de l'interface est représenté sur la figure 5.15 où est tracée l'évolution locale de la vitesse pour les deux cas  $Bo=\infty$  et  $Bo=0,29$ . Les résultats montrent que l'évolution de la vitesse est fortement influencée par la variation de la tension de surface. Lorsque  $Bo=\infty$ , la vitesse s'accélère au sommet et décélère au creux afin de satisfaire la conservation du débit liquide comme nous l'avons vu précédemment. Pour  $Bo=0,29$  la vitesse subit plusieurs accélérations et décélérations dont les plus fortes se produisent respectivement au sommet et au creux de la corrugation. Ceci est dû à la diminution et à l'augmentation de l'épaisseur du film.

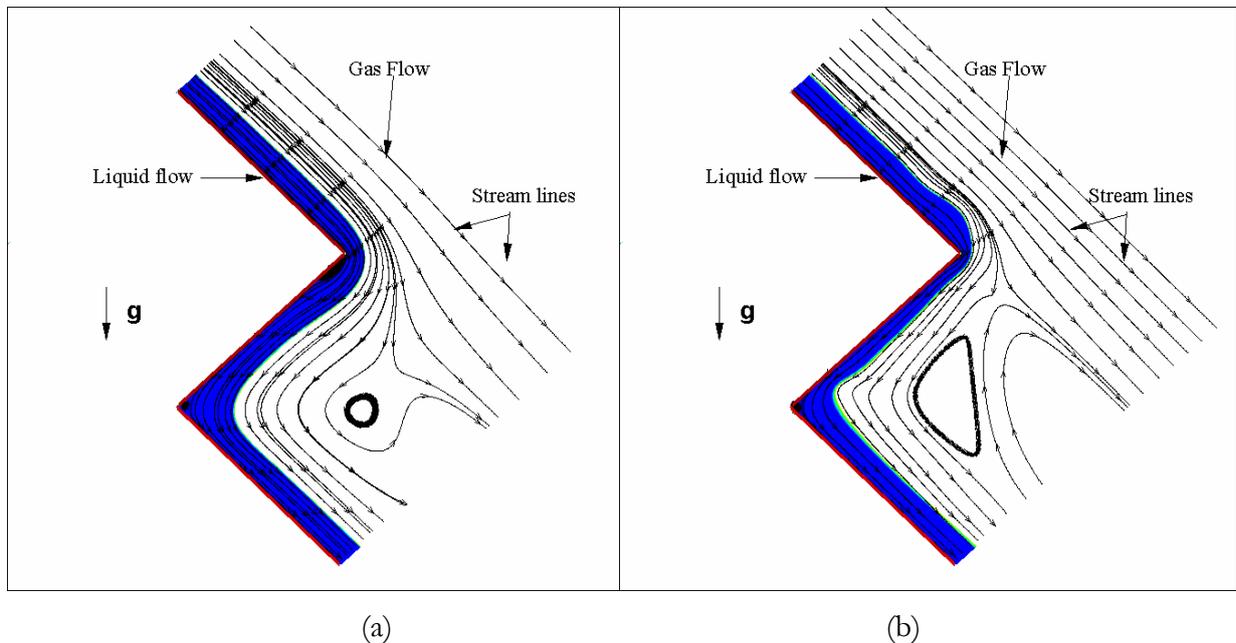
Il est bien connu que lorsque l'épaisseur du film liquide est plus faible que la longueur capillaire  $L_c=(\sigma/\rho g)^{1/2}$  (effets capillaires dominants), il peut y avoir des phénomènes de démouillage et l'apparition de zones sèches, ce qui est nuisible au performance de la colonne à garnissage structuré en terme d'aire interfaciale efficace. Ce comportement est bien observé sur la figure 5.16 où est représentée la forme du film liquide pour un débit liquide constant  $Re_L=57$  et différents nombres de Bond et longueurs capillaires,  $L_c/e=1,2$  ( $Bo=1$ ),  $L_c/e=3,8$  ( $Bo=0,1$ ) et  $L_c/e=7,2$  ( $Bo=0,02$ ). Avec l'augmentation de la tension de surface, nous observons l'apparition

dans un premier temps d'une onde capillaire le long du film liquide, voir figure 5.16 (b). En augmentant encore la tension de surface ( $Bo=0,02$ ) le film liquide démouille et il y a apparition d'une zone sèche au sommet de la corrugation. Nous observons aussi l'existence autour de la zone sèche d'un bourrelet qui collecte le liquide dans le film liquide. Notons que dans ce dernier cas le calcul est arrêté à l'apparition du démouillage.

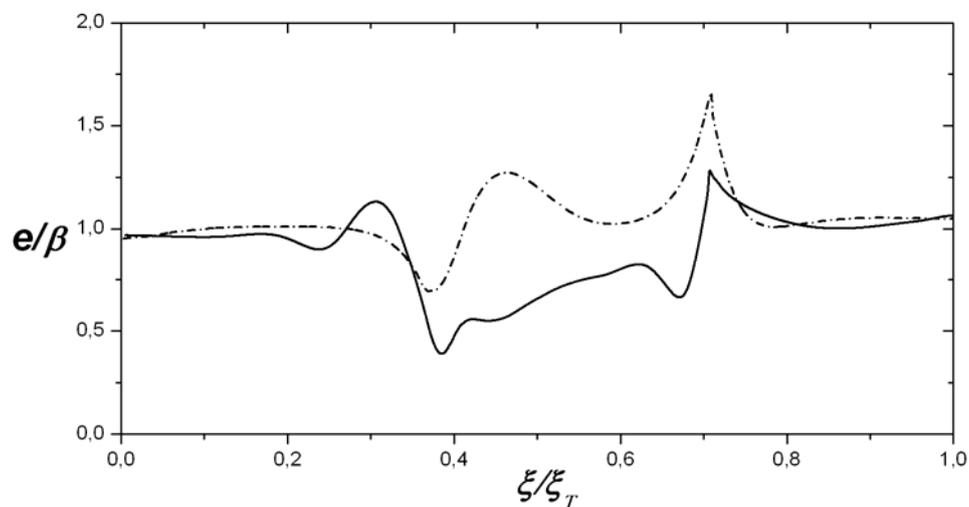
Dans le cas spécifique des colonnes à garnissage structuré, le transfert de masse est directement proportionnel à l'aire interfaciale développée par le liquide ruissellant le long du garnissage. Par conséquent le démouillage a un effet non seulement sur le taux de mouillage du garnissage, mais aussi sur le transfert de matière gaz/liquide qui peut devenir limitant. Il est donc important de caractériser indépendamment le mouillage et le transfert si l'on souhaite découpler l'effet du mouillage de l'effet de la vitesse de transfert sur le flux de transfert.

Notons que dans le cadre de ce travail de thèse nous considérons que la paroi du garnissage est parfaitement mouillée. Cette approche va nous permettre d'étudier l'influence de la géométrie et de la structure de l'écoulement du film liquide sur le transfert de masse réactif ainsi découplée de l'effet du mouillage. Dans la suite du travail nous considérons  $Bo \gg 1$ .

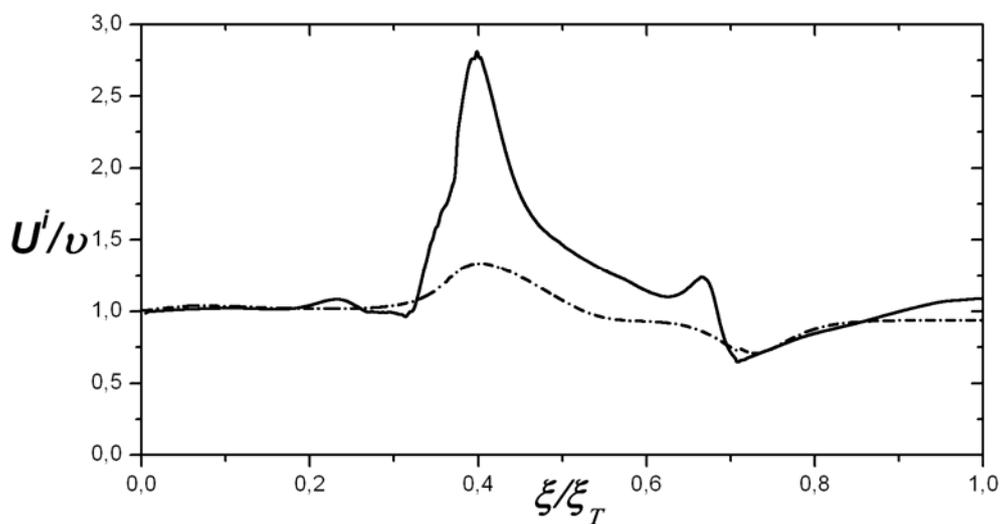
L'influence du mouillage sur le ruissellement des films liquides le long des garnissages structurés est toujours étudiée et profite des avancées dans ce domaine à la fois sur le plan expérimental que numérique, pour plus de détail nous renvoyons le lecteur à la thèse de Ataki (2006).



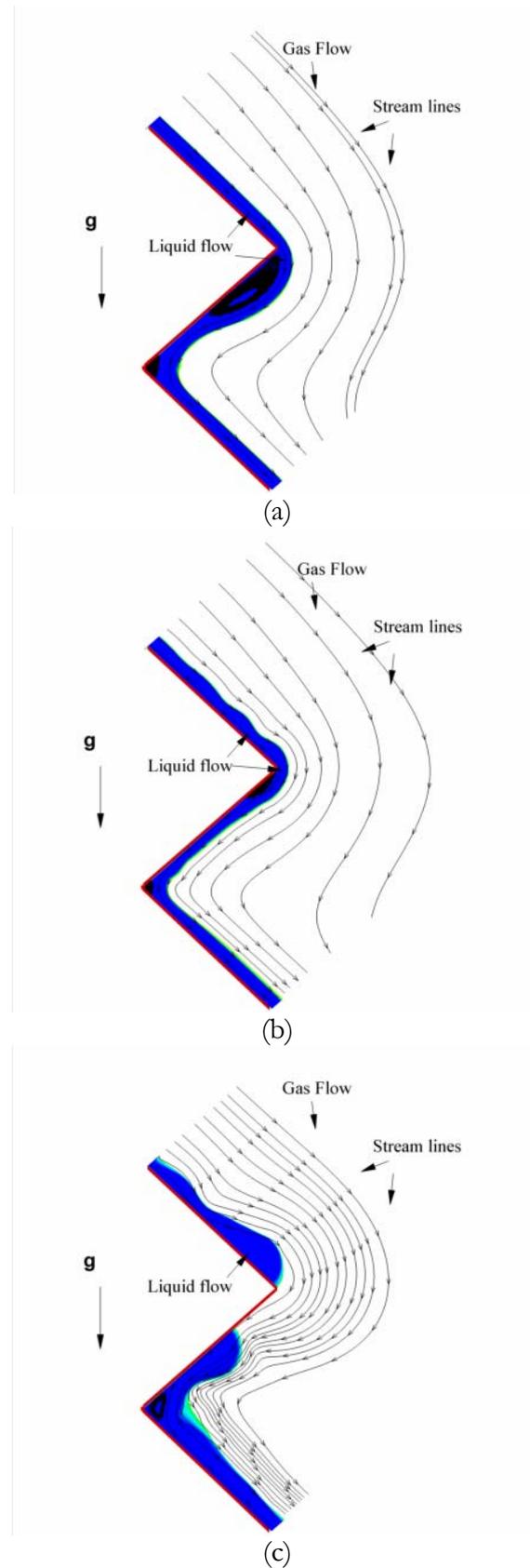
**Figure 5.13-** Forme du film liquide pour différents nombres de Bond.  $Re_G=45$  ;  $Re_L=17$  ; (a)  $Bo=\infty$  ;  $Lc/e=0$  (b)  $Bo=0,29$  ;  $Lc/e=2,2$ .



**Figure 5.14-** Distribution locale de l'épaisseur du film liquide adimensionnée en fonction de la coordonnée curviligne décrivant l'interface  $\xi$ .  $Re_L = 17$ . (---)  $Bo = \infty$ , ;  $Lc/e = 0$  (—)  $Bo = 0,29$  ;  $Lc/e = 2,2$



**Figure 5.15-** Evolution de la vitesse de l'interface locale en fonction de la coordonnée curviligne décrivant l'interface  $\xi$ .  $Re_L = 17$ . (---)  $Bo \gg 1$  ;  $Lc/e = 0$  (—)  $Bo = 0,29$  ;  $Lc/e = 2,2$



**Figure 5.16-** Forme du film liquide pour différents nombres de Bond.  
 $Re_G=45$  ;  $Re_L=57$ . (a)  $Bo=1$  ;  $Lc/e=1,2$  (b)  $Bo=0,1$  ;  $Lc/e=3,8$  (c)  $Bo=0,02$  ;  $Lc=7,2$

### 5.3.4- Epaisseur du film liquide dans un élément de garnissage structuré

L'épaisseur du film liquide contenue dans la section efficace de transfert dans la colonne à garnissage structuré joue un rôle important sur les pertes de pression et sur les performances de transfert de la colonne en fonctionnement. Nous avons vu dans le chapitre 1 que le paramètre hydrodynamique utilisé pour modéliser la quantité de fluide contenue dans la section du garnissage est la rétention liquide. Depuis les travaux de Bravo et al. (1985), la modélisation généralement utilisée pour introduire la rétention liquide est de multiplier l'épaisseur moyenne du film liquide par la surface spécifique du garnissage  $a_g$  ( $m^2m^{-3}$ )

$$h_L = \langle e \rangle a_g \quad (5.4)$$

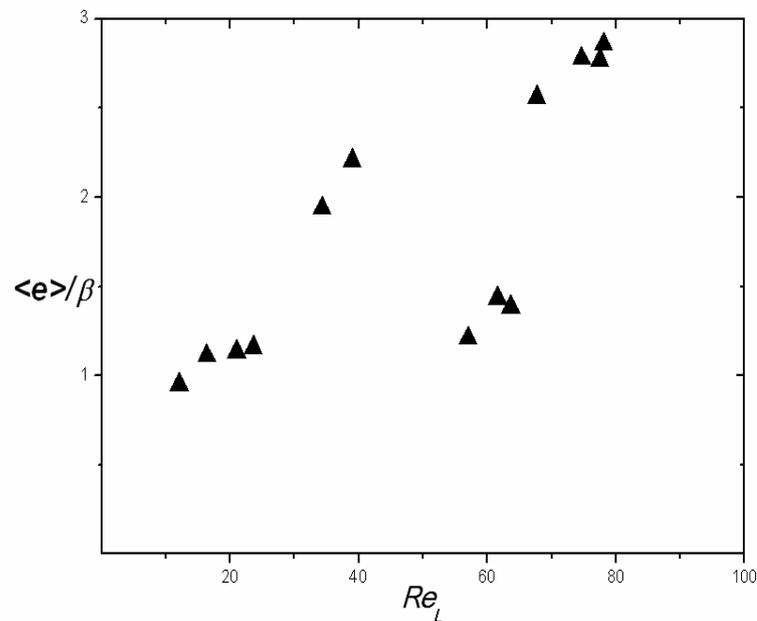
Dans cette section nous allons nous intéresser à l'évolution de la rétention liquide dans une section de garnissage équivalente à une longueur d'onde  $\lambda$ . Nous avons constaté précédemment, figures 5.3, 5.4 et 5.5 que pour de faibles nombres de Reynolds, l'évolution de l'épaisseur du film liquide est uniforme le long de la paroi corruguée. Au delà d'un Reynolds critique  $Re_{L,C}$ , la zone de recirculation due au décollement de la couche limite, occupe tout le creux de la corrugation causant l'épaississement du film liquide dans la section du garnissage. Un comportement similaire a été observée par Raynal & Royon-Lebeaud (2007) qui ont réalisé des simulations 2D d'un écoulement gaz-liquide le long d'un plan corrugué similaire à la surface d'un garnissage structuré avec une approche de type Volume Of Fluid. Ils ont observé l'apparition de zones de recirculation dans le creux de la corrugation dont la taille est proportionnelle au nombre de Reynolds. Ils en ont déduit que la rétention liquide dans cette configuration peut être considérée comme la somme de la rétention liquide statique (volume occupé par la recirculation) et la rétention liquide dynamique.

On peut trouver dans la littérature de nombreuses corrélations donnant la rétention liquide en fonction des conditions d'écoulement. Pour les faibles cisaillements entre le gaz et le liquide, Duss et al. (1997), Olujić et al. (1999), Billet et Schultes (1999), Raynal et al. (2004), ont modélisé la rétention liquide dans un garnissage structuré comme le produit entre l'épaisseur du film liquide et la surface spécifique du garnissage sous la forme :

$$h_L = \left( \frac{3vq_L}{g \sin \alpha} \right)^{1/3} a_g = \beta a_g \quad (5.5)$$

Cette relation ne concerne que les films minces c'est-à-dire sans décollement du film dans la section du garnissage.

Sur la figure 5.17 nous avons représenté l'épaisseur moyenne du film liquide dans la section du garnissage sur une longueur d'onde  $\lambda$ , en fonction du nombre de Reynolds. Différents paramètres physiques par l'intermédiaire du nombre de Reynolds et géométriques par l'intermédiaire du rapport  $e/a$  ont été utilisés pour réaliser les simulations. Les résultats sont représentés sous une forme adimensionnelle en utilisant l'épaisseur caractéristique  $\beta$  pour un film en écoulement laminaire sur une paroi plane, obtenue par la relation (5.2). Au regard de la figure 5.17 nous constatons que la représentation telle qu'elle ne permet pas de décrire de manière unique l'évolution de l'épaisseur du film dans la section du garnissage.



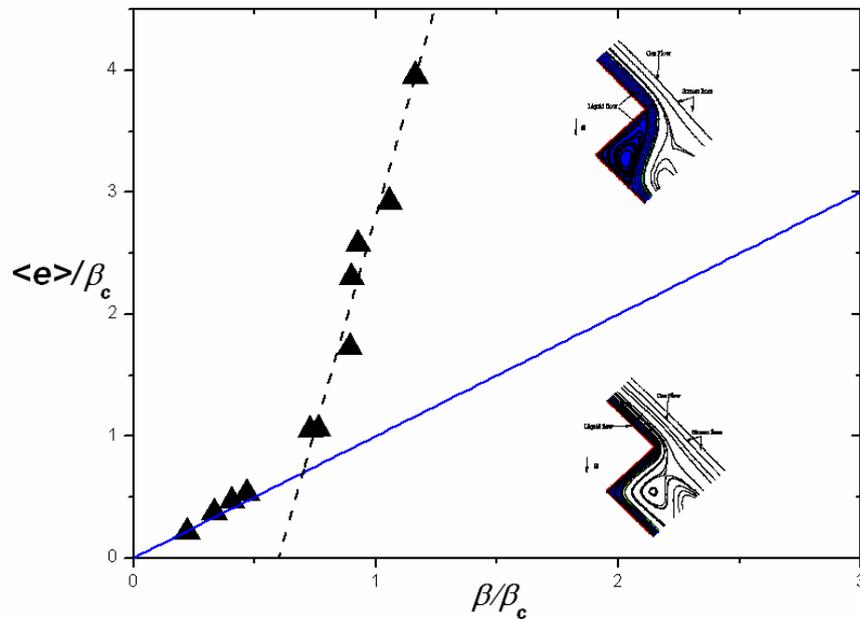
**Figure 5.17-** Epaisseur moyenne du film liquide dans la section du garnissage sur une longueur d'onde  $\lambda$ , en fonction du nombre de Reynolds.

Afin d'avoir une représentation plus éloquente faisant intervenir la transition induite par le décollement, nous introduisons l'épaisseur critique à l'entrée du domaine de calcul  $\beta_C$  définie à partir de la relation (5.3) :

$$\beta_C = \frac{9,1 a}{Re_L} \quad (5.6)$$

où  $Re_L$  est le nombre de Reynolds de la simulation numérique et  $a$  l'amplitude de la corrugation. Nous constatons alors une évolution unique de l'épaisseur révélant deux régimes. Les résultats obtenus sont confrontés sur la figure 5.18 à la corrélation proposée par Duss et al. (1997), Olujic et al. (1999), Billet et Schutles (1999), Raynal et al. (2004), pour le calcul de la rétention liquide dans un garnissage structuré, équation (5.5).

Lorsque le film liquide est uniforme le long de la paroi corruguée, l'épaisseur moyenne du film liquide  $\langle e \rangle$  dans la section du garnissage est en bon accord avec la relation (5.5) indiquant que nos résultats sont représentatifs des conditions d'écoulements rencontrées dans les colonnes à garnissages structurés.



**Figure 5.18-** Evolution de l'épaisseur du film liquide dans la section du garnissage structuré.  
 (—) Résultat obtenu avec la relation (5.5). (---) Résultat obtenu avec l'équation (5.7)

Avec l'augmentation du débit liquide nous observons un changement de pente dans l'évolution de l'épaisseur du film liquide. Ceci est dû à l'épaississement de la recirculation du fluide au creux de la corrugation. Nous trouvons une expression de l'épaisseur du film en fonction des propriétés physiques et géométriques sous la forme suivante :

$$\langle e \rangle = 7\beta - 38\text{Re}_L^{-1} a \quad (5.7)$$

La rétention liquide s'écrit alors :

$$h_L = (7\beta - 38a\text{Re}_L^{-1}) a_g \quad (5.8)$$

Le changement de comportement correspondant à l'intersection des deux évolutions donne :

$$\beta = 6.73 \frac{a}{\text{Re}_L}$$

Nous trouvons ainsi que la transition pour l'épaisseur intervient avant la jonction des deux recirculations comme nous pouvons le constater sur les figures 5.8 montrant la forme de l'interface.

Ce résultat confirme bien les observations de Raynal & Royon-Lebaud (2007) qui souligne que la rétention liquide dans la section du garnissage est la somme de la rétention liquide statique calculée du volume occupé par la recirculation et la rétention liquide dynamique représenté par l'épaisseur de la section débitante.

Notons tout de même que la relation (5.8) peut surestimer le calcul de la rétention liquide dans une section de garnissage dans les conditions réelles de fonctionnement. En effet, dans nos simulations l'angle du sommet de la corrugation est de  $90^\circ$ . Cet angle est inférieur à l'angle parcouru par un élément fluide le long du garnissage dans des conditions réelles d'écoulement. L'angle de  $90^\circ$  favorise a priori le décollement de la couche limite et donc la surestimation de la rétention liquide statique. Il serait intéressant en perspective de compléter cette étude en incluant l'angle au sommet de la corrugation comme paramètre géométrique supplémentaire. Cela permettrait une caractérisation de la rétention liquide en fonction de cet angle. Cependant nous observons un bon accord lorsque le film n'est pas décollé. Nous pouvons envisager que nos simulations et la relation (5.7) donnent une première approximation d'un comportement prédictif. De plus, l'intérêt de cette corrélation est de faire apparaître l'effet de l'amplitude  $a$ , paramètre qui était absent des corrélations précédentes et que nous avons fait varier dans nos simulations.

### 5.3.5- Synthèse

Cette première partie du chapitre 5 a été consacrée à l'étude de l'hydrodynamique d'un film liquide s'écoulant le long d'une paroi corruguée proche de celles rencontrées dans les contacteurs à garnissage structuré. Cette étude nous a permis de comprendre l'impact de la géométrie et des propriétés physiques sur l'évolution du film liquide et sur la structure de l'écoulement. Il apparaît clairement que la géométrie du garnissage et les propriétés physiques des fluides influence très fortement la dynamique du film liquide.

Les résultats obtenus montrent que la forme du film liquide peut avoir deux régimes. Nous avons mis en évidence un nombre de Reynolds critique dépendant de la géométrie du garnissage. En dessous de ce Reynolds le film liquide suit le garnissage et son épaisseur varie faiblement. Pour un nombre de Reynolds supérieur, le décollement en aval de l'arrête rejoint le creux du garnissage. On observe alors une augmentation nette de l'épaisseur moyenne du film dans la section du garnissage.

Nous avons aussi montré que la vitesse de l'interface accélère au sommet de la corrugation et décélère au creux afin de satisfaire la conservation du débit liquide due à la diminution puis à l'augmentation de l'épaisseur du film liquide.

Les informations obtenues dans cette partie hydrodynamique vont être utilisées dans la suite pour comprendre l'impact de la structure de l'écoulement sur le transfert de masse réactif.

#### **5.4- Etude du transfert de masse dans un écoulement de film s'écoulant le long d'une paroi corruguée**

Après avoir étudié l'influence de la géométrie et des propriétés physiques sur l'écoulement d'un film liquide, nous nous intéressons dans cette section au transfert de masse et aux processus hydrodynamiques impliqués dans les transferts. Nous étudions l'influence de l'hydrodynamique du film liquide sur le transfert de masse de manière à relier les paramètres de transfert de masse aux échelles locales de l'écoulement dans une configuration d'écoulement proche de celles rencontrées dans les contacteurs à garnissage structuré.

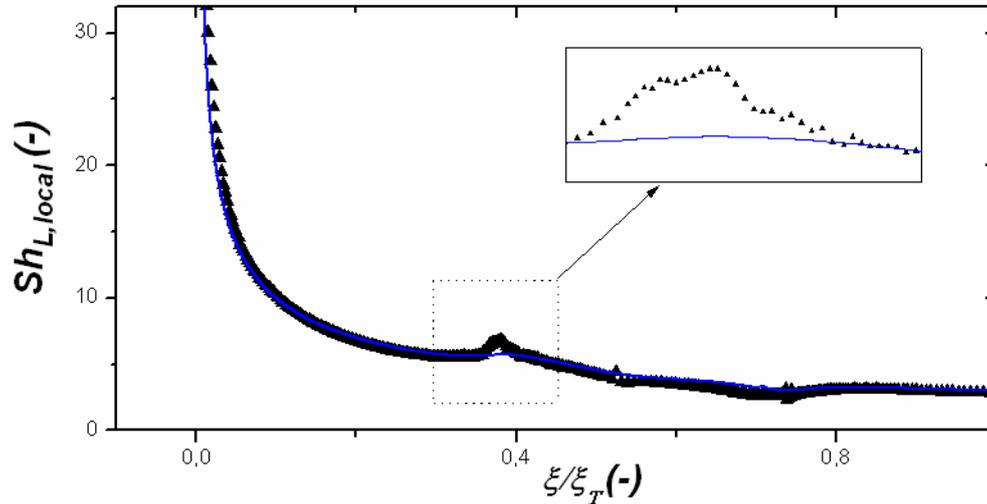
Ainsi, l'espèce chimique A présente initialement dans la phase gazeuse s'absorbe dans la phase liquide. Dans un premier temps nous allons considérer l'absorption du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) dans de l'eau. Il est bien connu que le dioxyde de carbone a une diffusivité moléculaire très faible en phase liquide comme le traduit le « grand nombre de Schmidt,  $Sc_L \approx 490$  ». Dans le but de diminuer le coût de calcul dû à la résolution du maillage, nous avons utilisé un nombre de Schmidt plus faible  $Sc_L = 23$ . Cependant, cette valeur, est suffisamment importante pour que les résultats puissent être extrapolés à des plus grands nombres de Schmidt, sans pour autant rendre excessif la résolution du maillage à l'interface. La solubilité du  $\text{CO}_2$  dans l'eau a été utilisée pour réaliser la simulation,  $He = 1.1$ .

##### **5.4.1- Analyse locale du transfert de masse**

Comme nous l'avons montré dans la section 5.3, lorsque un film liquide ruisselle le long d'une surface corruguée, la vitesse de l'interface accélère au sommet de la corrugation et décélère au creux afin de satisfaire la conservation du débit liquide due à la diminution et à l'augmentation de l'épaisseur du film liquide.

Pour tenter de comprendre l'impact de ce comportement sur le transfert de masse nous avons tracé sur la figure 5.19, l'évolution locale du flux de masse côté liquide adimensionné ( $Sh_L$ ) le long de la paroi corruguée, pour les paramètres  $e/a = 0,19$  ;  $Re_L = 17$  ;  $Sc_L = 23$ . Nous trouvons que le

flux de masse local augmente au sommet de la corrugation avec l'accélération du fluide et lorsque le fluide décélère au creux, le flux de transfert local diminue légèrement. Le résultat montre clairement que le transfert de matière subit l'influence des paramètres hydrodynamiques du film liquide et de la géométrie.



**Figure 5.19-** Evolution du Sherwood local côté liquide en fonction de la coordonnée curviligne décrivant l'interface  $\xi$ . Comparaison entre le résultat numérique ( $\blacktriangle$ ) et la solution de Higbie ( $\text{—}$ ).  $e/a=0,19$  mm,  $Re_L=17$ ,  $Sc_L=23$ .

Concernant la modélisation du transfert de masse côté liquide, les résultats numériques sont comparés à la solution théorique de Higbie (1935) sur la figure 5.19. Le temps d'exposition d'un élément de fluide à l'interface correspond au rapport entre la longueur curviligne de l'interface  $\zeta$  et la vitesse locale de l'interface  $U_I$ . Nous observons que la théorie de Higbie basée sur les caractéristiques locales de longueur  $\zeta$  et de vitesse de l'interface  $U_I$  est en très bon accord avec l'évolution numérique. Notons que  $\beta$  est l'épaisseur établie pour un film en écoulement sur une paroi plane correspondant ici à l'épaisseur d'injection du film liquide dans le domaine de calcul.

$$k_{L,local} = \sqrt{\frac{D_{A,L}}{\pi t_{exp,local}}} ; t_{exp,local} = \frac{\zeta}{U_I} ; Sh_{L,local} = \frac{k_{L,local} \beta}{D_{A,L}} \quad (5.9)$$

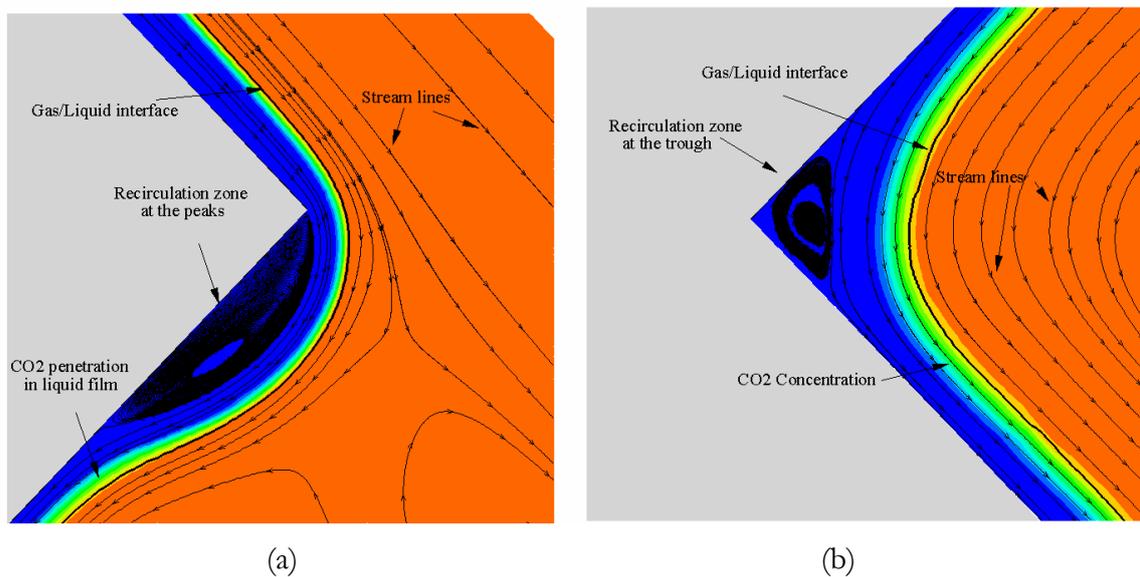
Ces premiers résultats de simulation montrent que le transfert de matière est fortement lié la dynamique du film liquide et que le coefficient de transfert dans le liquide est directement corrélé à la vitesse de l'interface. Cependant, pour l'instant nous nous sommes restreint au cas du film d'épaisseur quasi-uniforme le long du plan corrugué, figure 5.4 (a). L'étude de l'hydrodynamique du film liquide le long du plan corrugué, section 5.3, nous a dévoilé que la structure de l'écoulement est sensible à plusieurs paramètres physiques et géométriques. En effet, pour un

Reynolds critique  $Re_{L,C}$ , le film liquide décolle de la paroi derrière le sommet de la corrugation. Une zone de recirculation prend aussi forme dans le creux de la corrugation, voir figure 5.21. Un tel comportement hydrodynamique peut accélérer le processus de transfert de masse au travers du renouvellement de la surface d'échange par la recirculation du fluide. Pour tenter de comprendre s'il y a ou pas relation entre la dynamique de la recirculation et celle du champ de concentration, nous avons tracé les contours de la concentration dans les zones de recirculation pour deux cas caractéristiques,  $e/a=0.11-Re_L=63$  et  $e/a=0.13-Re_L=77$  sur les figures 5.20 (a) (b), et figure 5.21.

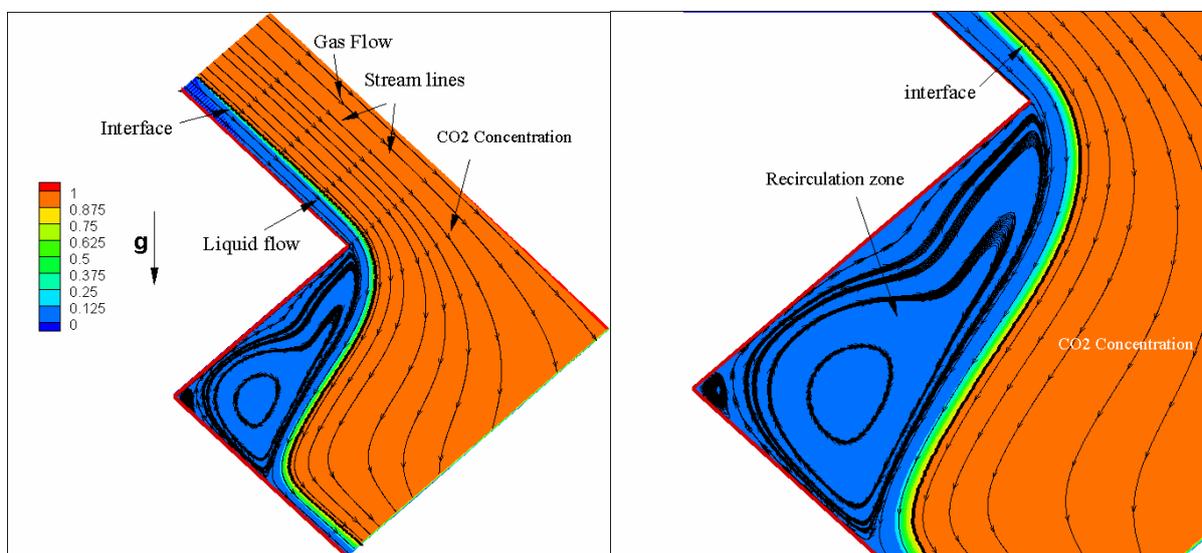
A l'inverse de ce que nous aurions pu imaginer, le contour de la concentration montre clairement que la recirculation du fluide n'affecte pas la pénétration de la concentration dans le film liquide. En effet, bien que le nombre de  $Sc_L$  utilisé soit plus petit que le  $Sc_L$  correspondant à la valeur réelle de la diffusivité du  $CO_2$ , la concentration pénètre très peu dans le film liquide et l'épaisseur de la couche limite diffusive n'atteint pas la zone de recirculation. Ceci suggère que le processus de transfert s'opère essentiellement par l'advection à l'interface qui transporte la concentration.

Le résultat de simulation correspondant à la configuration,  $e/a=0.13$ ,  $Re_L=77$ ,  $Sc_L=5$ , est tracé sur la figure 5.22. La figure présente l'évolution du Sherwood local côté liquide en fonction de la coordonnée curviligne décrivant l'interface. Le résultat montre bien que la recirculation du fluide n'affecte pas le transfert de masse. En revanche le transfert de matière est fortement lié à la vitesse de l'interface.

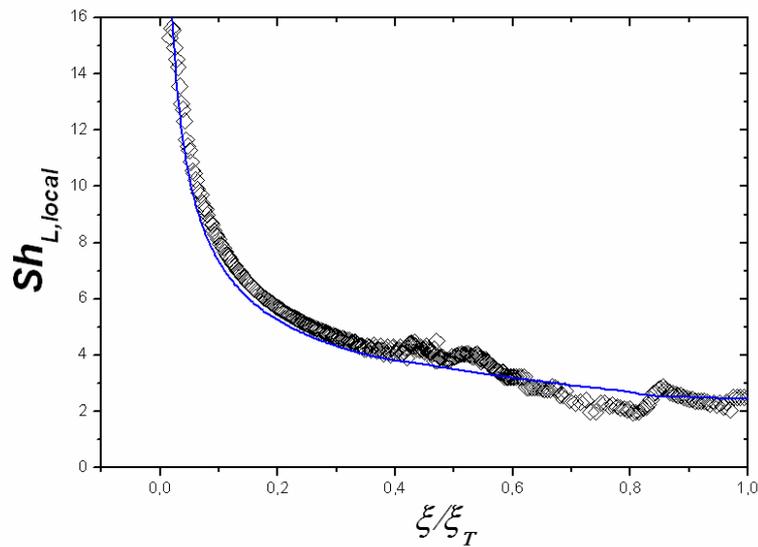
Nous souhaitons maintenant justifier a posteriori le choix de  $\beta$  (épaisseur du film en entrée) comme échelle de longueur pour exprimer les flux adimensionnels. En fait il y a 3 échelles possibles, l'épaisseur en entrée  $\beta$ , l'épaisseur locale  $e$  et l'épaisseur débitante  $e_d$ . L'observation du champ de concentration montre que l'espèce diffusée ne pénètre pas dans toute l'épaisseur du film, elle diffuse dans la section débitante sans atteindre la limite de cette zone débitante. Par conséquent, l'épaisseur locale du film  $e$  n'est pas une grandeur pertinente pour le transfert qui dépend en fait du temps d'exposition. Le choix de  $\beta$  ou de l'épaisseur débitante  $e_d$  est sensiblement équivalent car ces deux grandeurs sont proches (cf figure 5.10). Par contre, l'utilisation de l'épaisseur totale introduit dans les situations fortement décollées une variation artificielle qui n'est pas liée à la variation locale du flux mais plutôt à l'augmentation de l'épaisseur locale comme l'illustre la figure 5.23.



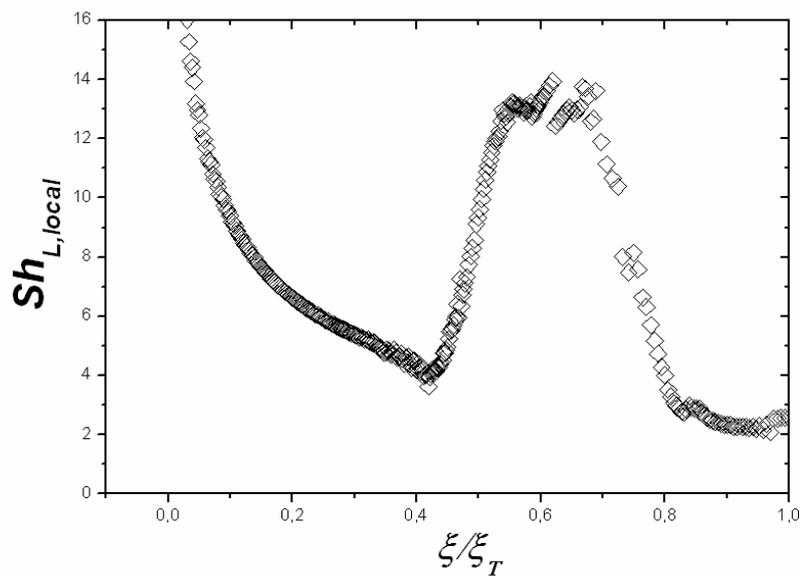
**Figure 5.20-** Contour de la concentration du CO<sub>2</sub> au sommet (a) et au creux de la paroi corruguée,  $e/a=0,11$  ;  $Re_L=66$  ;  $Sc_L=18$



**Figure 5.21-** Contour de la concentration du CO<sub>2</sub> dans la zone de recirculation du fluide.  $e/a=0,13$  ;  $Re_L=77$  ;  $Sc_L=5$



**Figure 5.22-** Evolution du Sherwood local côté liquide en fonction de la coordonnée curviligne décrivant l'interface  $\xi$ . Comparaison entre le résultat numérique (◇) et la solution de Higbie (—), équation (5.9).  $e/a=0,13$  mm ;  $Re_L=77$  ;  $Sc_L=5$ .



**Figure 5.23-** Evolution du Sherwood local côté liquide correspondant au cas de la figure 5. 21 en utilisant l'épaisseur locale du film  $e$  à la place de  $\beta$  dans la normalisation du flux (relation 5.9).  $e/a=0,13$  mm ;  $Re_L=77$  ;  $Sc_L=5$ .

#### 5.4.2- Coefficients de transferts globaux

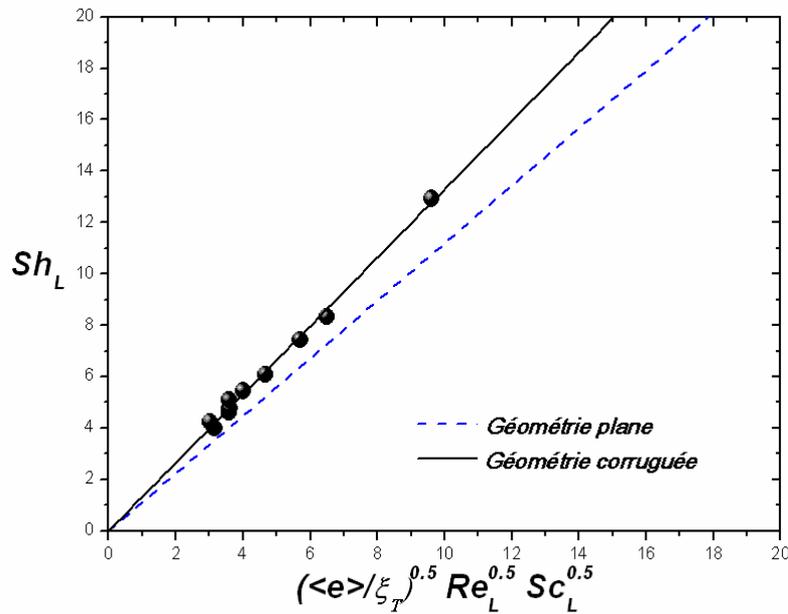
L'analyse conjointe du transfert de masse local avec la structure de l'écoulement du film liquide nous a apporté de nombreux renseignements sur l'influence de l'hydrodynamique du film liquide sur le transfert et nous a permis de relier les paramètres de transfert aux échelles locales de l'écoulement. En se basant sur les informations locales nous allons dans cette section construire

des coefficients de transferts globaux en reliant le coefficient de transfert  $k_L$  à des paramètres facilement mesurables tels que le nombre de Schmidt et le nombre de Reynolds.

Nous rappelons que le coefficient de transfert global est l'intégrale du coefficient de transfert local sur la longueur de l'interface  $\xi_T$ , Il est défini comme suit :

$$k_L = \frac{1}{\xi_T} \int_0^{\xi_T} k_{L,local} d\xi \quad (5.10)$$

Pour prendre en compte l'influence des propriétés physiques sur le transfert, de nombreux paramètres physiques ont été considérés comme la viscosité, l'épaisseur du film liquide, la masse volumique et la diffusivité. Pour ce faire, de nombreuses simulations ont été réalisées en variant les nombres de Reynolds et de Schmidt. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5.24.



**Figure 5.24-** Comparaison du Sherwood calculé et de la corrélation développée. (—) Géométrie corruguée. (---) Géométrie plane.

Nous trouvons que le nombre de Sherwood liquide varie en  $Sh_L \propto Re_L^{0.5} Sc_L^{0.5}$ . Nous trouvons un comportement caractéristique d'un transfert sur une interface gaz-liquide. Plus précisément, les simulations numériques montrent que le transfert de masse dans un écoulement de film liquide sur une paroi corruguée est décrit par une loi de la forme :

$$\frac{k_L \beta}{D_{A,L}} = K \left( \frac{\beta}{\xi_T} \right)^{0.5} Re_L^{0.5} Sc_L^{0.5} \quad (5.11)$$

avec :  $K$  une constante qui dépend de la géométrie du garnissage trouvée égale à  $K=1.33$ .

$Re_L = \frac{q_L}{v_L}$  le nombre de Reynolds basé sur le débit dans le film,

$Sc_L = \frac{v_L}{D_L}$  le nombre de Schmidt

$k_L$  : le coefficient de transfert global.

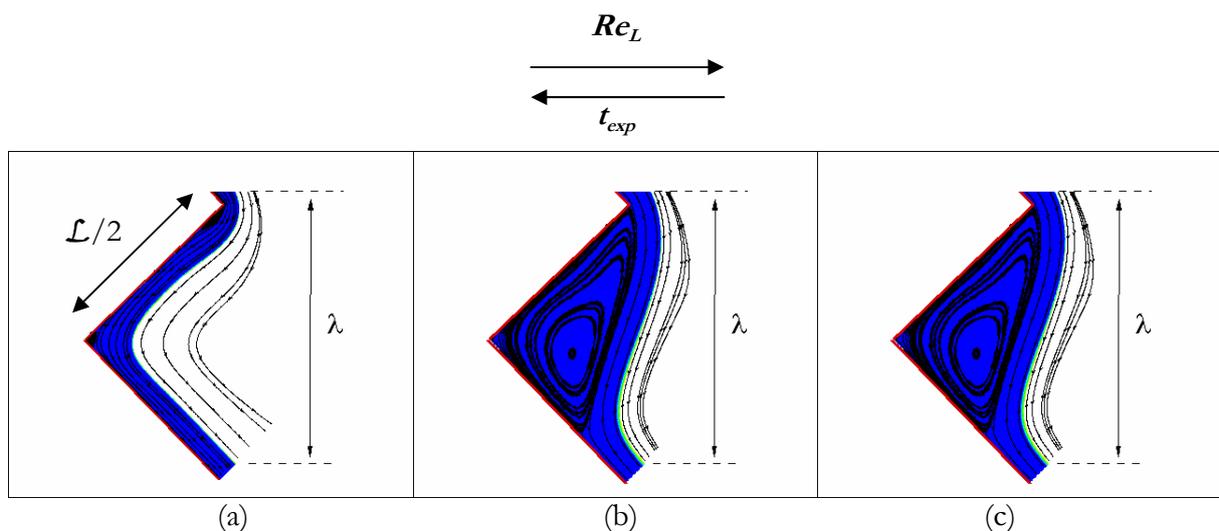
$\beta$  : l'épaisseur du film en entrée.

$D_{A,L}$  : la diffusivité de l'espèce chimique A dans la phase liquide.

$\nu_L$  : la viscosité cinématique de la phase liquide.

Nous constatons que le transfert est supérieur à celui mesuré sur une paroi plane où la constante  $K$  vaut  $2/\sqrt{\pi}$ . Donc le garnissage a pour effet de simplement modifier la valeur de cette constante, la loi de transfert étant inchangée à condition de pendre pour la distance d'exposition la longueur d'interface  $\xi_T$ .

Pour la géométrie considérée ici, la longueur d'interface varie entre deux limites évidentes comme illustré par la figure 5.25. Pour un film très mince qui suit parfaitement le garnissage, la longueur d'interface est la longueur de paroi parcourue, soit  $\xi_T = \mathcal{L}$  (figure 5.25 (a)). Pour un garnissage complètement rempli de liquide (figure 5.25 (c)), la longueur d'interface est alors  $\xi_T = \lambda = \mathcal{L}/\sqrt{2}$ . Le transfert varie donc entre deux limites qui peuvent être exprimées en fonction de la géométrie du garnissage. Il faut pour cela remplacer la valeur de  $\xi_T$  correspondant à ces deux limites dans la relation (5.11). Dans les situations intermédiaires, le transfert pourra être approché en choisissant pour  $\xi_T$  une valeur comprise entre  $\mathcal{L}$  et  $\mathcal{L}/\sqrt{2}$ .



**Figure 5.25-** Forme du film liquide pour un écoulement le long d'une paroi corruguée. (a)

$e/a=0,19$  ;  $Re_L=17$  ; (b)  $e/a=0,28$  ;  $Re_L=34$  ; (c)  $e/a=0,31$  ;  $Re_L=43$

En pratique la distance d'exposition est difficilement accessible et les corrélations font en général intervenir le temps d'exposition  $t_{\text{exp}}$ . En effet, la corrélation (5.11) fait partie de la famille des modèles dits de pénétration issue de la théorie de Higbie (1935). Elle peut aussi s'écrire en faisant intervenir le temps d'exposition défini comme le rapport entre la longueur caractéristique de l'interface  $\xi_T$  et la vitesse de l'interface  $\langle U^i \rangle$  :

$$t_{\text{exp}} = \frac{\xi_T}{\langle U^i \rangle} \quad (5.12)$$

Le transfert s'écrit alors :

$$Sh_L = \frac{k_L \beta}{D_{A,L}} = K \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{\frac{D_{A,L}}{t_{\text{exp}}}} \frac{\beta}{D_{A,L}} \quad (5.13)$$

L'objectif de la section suivante est la modélisation du temps d'exposition  $t_{\text{exp}}$ .

### 5.4.3- Temps d'exposition

Nous avons vu dans la section précédente que le transfert de masse est fortement dépendant de la structure de l'écoulement du film liquide, plus exactement la forme de l'interface qui définit le temps d'exposition. Ainsi, comme illustré sur la figure 5.25, le temps d'exposition équivalent peut prendre diverses valeurs selon le régime d'écoulement.

Avec l'augmentation du débit liquide, le creux du garnissage se remplit et l'épaisseur du film liquide augmente causant la diminution de la distance d'exposition et par la même occasion du temps d'exposition. Comme expliqué précédemment, la distance d'exposition a donc deux limites évidentes, la longueur de garnissage ou de la corrugation  $\mathcal{L}$  (figure 5.25 (a)) et la distance verticale  $\lambda$  (figure 5.25 (c)).

De nombreuses modélisations existent pour calculer le temps d'exposition  $t_{\text{exp}}$  dans les garnissages structurés. Bravo et al. (1985), Fair et Bravo (1990) et Gualito et al. (1997) ont défini le temps d'exposition comme le rapport entre la longueur de la corrugation  $S$  (voir chapitre 1) et la vitesse du liquide. De Brito et al. (1994) ont calculé le temps d'exposition en se basant sur la rétention liquide, la longueur de corrugation  $S$  et le taux d'arrosage. Plus récemment, Raynal et al. (2008) ont supposé que le film liquide est parfaitement uniforme le long du garnissage structuré. Ils ont modélisé le temps d'exposition entre deux sommets de corrugation pour un film mince d'épaisseur  $\beta$  comme le rapport entre la trajectoire parcourue par un élément de fluide sur le garnissage structuré  $\mathcal{L}$  et la vitesse de l'interface  $v$ . Le temps d'exposition s'écrit alors :

$$t_{\text{exp}}^* = \frac{\mathcal{L}}{\nu} = \left( \frac{\mathcal{L}}{g \sin(\alpha/2) \beta^2 / 2\nu_L} \right) \quad (5.14)$$

Malgré le nombre important de travaux réalisés pour modéliser le temps d'exposition, la relation entre les paramètres de transfert, l'hydrodynamique du film liquide et la géométrie du garnissage reste mal connue.

Dans ce contexte, afin de relier le temps d'exposition à un paramètre facilement mesurable dans un élément de garnissage structuré, nous avons tiré de nos simulations numériques le temps d'exposition entre deux sommets de corrugation.

La figure 5.26 présente le temps d'exposition adimensionné par ce temps  $t_{\text{exp}}^*$  en fonction du nombre de Reynolds. Nous constatons que le temps d'exposition simulé est compris entre  $t_{\text{exp}} = 0,9 t_{\text{exp}}^*$  et  $t_{\text{exp}} = 0,6 t_{\text{exp}}^*$ .  $t_{\text{exp}}$  est toujours inférieur au temps d'exposition  $t_{\text{exp}}^*$  proposé par Raynal et al. (2008) car le film s'épaissit toujours dans le creux du garnissage comme illustré précédemment (cf. figure 5.8 et figure 5.25). Ainsi, la limite  $t_{\text{exp}} = t_{\text{exp}}^*$  n'est atteinte que pour des films très minces. L'autre limite reportée sur la figure 5.26 correspond au temps d'exposition pour un garnissage complètement rempli par le liquide. La distance d'exposition est alors  $\lambda$  et la vitesse interfaciale correspond à celle d'un film vertical ce qui donne  $t_{\text{exp}} = t_{\text{exp}}^*/2$ , limite que nous n'obtenons pas dans nos calculs car le creux n'est jamais complètement rempli.

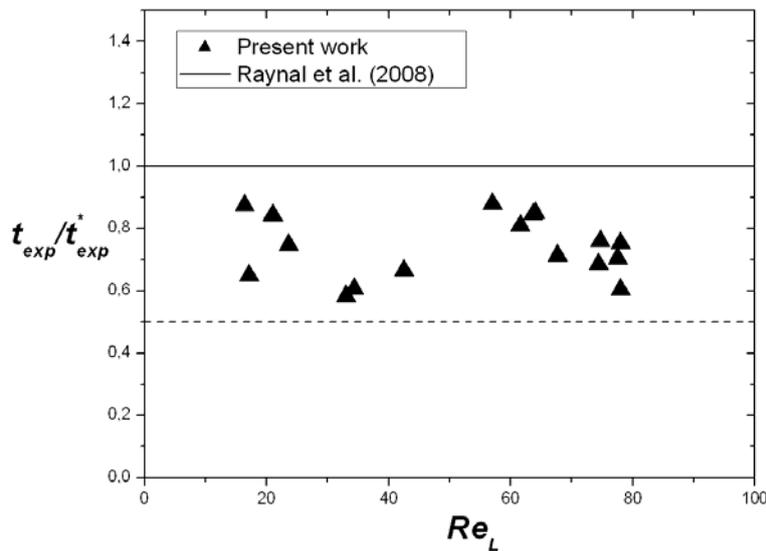


Figure 5.26- Temps d'exposition normé par  $t_{\text{exp}}^*$ .

Notons que Shetty et Cerro (1997 a,b) ont trouvé un temps d'exposition variant en  $(\lambda^2 / \nu_L) Ga^{-1/3} Re^{-2/3}$  avec une méthode d'intégrale de frontière pour des conditions d'écoulement différentes (cf.

chapitre 1). Cette expression fait intervenir le nombre de Galilée  $Ga_L = \frac{g\lambda^3}{\nu_L^2}$  et le nombre de

Reynolds  $Re_L = \frac{q_L}{\nu_L}$ . Le temps d'exposition  $t_{exp}^*$  proposé par Raynal et al. (2008), donné par (5.14)

peut aussi se mettre sous cette forme, sachant que  $\mathcal{L}/\lambda = \sqrt{2}$  et il s'écrit :

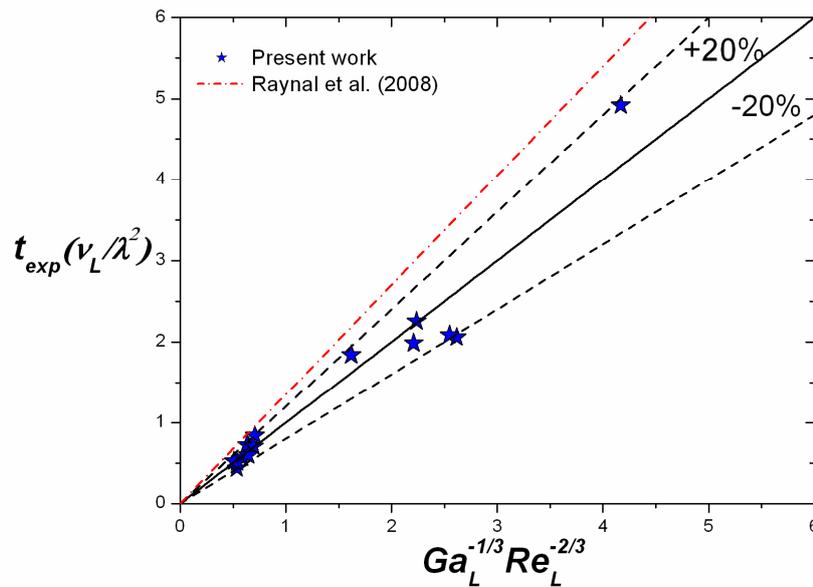
$$t_{exp}^* = 1.35 \frac{\lambda^2}{\nu_L} Ga_L^{-1/3} Re_L^{-2/3} \quad (5.15)$$

avec  $Ga_L = \frac{g \sin(\alpha/2) \lambda^3}{\nu_L^2}$

Sur la figure 5.27, nous avons tracé le temps d'exposition calculé numériquement en fonction des nombres de Reynolds et de Galilée. Nous constatons que le temps d'exposition simulé est donné à 20% près par la relation suivante :

$$t_{exp} = 1.013 \frac{\lambda^2}{\nu_L} Ga_L^{-1/3} Re_L^{-2/3} \quad (5.16)$$

Cette écriture revient à multiplier le temps d'exposition donné par la relation (5.14) par un facteur de 0.75 afin de corriger la trajectoire parcourue par un élément de fluide entre deux sommets de corrugation  $\mathcal{L}$  et de tenir ainsi compte de l'épaississement du film liquide dans le creux du garnissage qui ne suit pas parfaitement la surface du garnissage.



**Figure 5.27-** Comparaison du temps d'exposition calculé et de la corrélation proposée. (—) Corrélation (5.16).

#### 5.4.4- Synthèse

Nous avons étudié dans cette section le transfert de masse dans un écoulement de film liquide le long d'un plan corrugué semblable à la géométrie du garnissage structuré. Dans un premier temps nous avons analysé conjointement le transfert de masse local et la structure de l'écoulement du film liquide. Cette analyse nous a permis d'une part de comprendre l'influence de l'hydrodynamique du film liquide sur le transfert de masse, et d'autre part de relier les paramètres de transfert de masse aux échelles locales de l'écoulement. Cette étude locale nous a également indiqué que le processus de transfert s'opère essentiellement par l'advection de l'interface qui transporte la concentration.

La deuxième partie de la section était dédiée à la modélisation des coefficients de transferts globaux. En se basant sur des informations locales nous avons pu développer des coefficient de transfert  $k_L$  en reliant les paramètres de transfert à des grandeurs facilement mesurable en ingénieries tels que le nombre de Schmidt, le nombre de Reynolds, la longueur d'onde du garnissage pour des configuration proche des conditions opératoire industrielles. Dans la section suivante, nous allons aborder le transfert de masse réactif dans cette même géométrie.

#### 5.5- Etude du transfert de masse réactif dans un écoulement de film liquide le long d'une paroi bidimensionnelle corruguée

Généralement dans les procédés de traitement de gaz acides, lorsqu'un composé dissout dans la phase gazeuse s'absorbe dans la phase liquide, ce dernier est souvent associé à des réactions chimiques dans la phase liquide. La réaction chimique permet alors d'augmenter l'efficacité du transfert. Le choix des réactifs liquides constituant les solutions de lavage dépendent de la nature des composés gazeux. Dans le cas spécifique du captage du  $\text{CO}_2$ , les solvants utilisés peuvent être des solutions alcalines comme la soude ou la potasse ou bien des solutions d'amines (mono-éthanolamine, di-éthanolamine ou tri-éthanolamine). Le transfert résulte alors de la compétition entre la diffusion moléculaire au sein du film liquide et la réaction chimique. Pour tenter de comprendre le processus de transfert de masse lorsque ce dernier est accompagné d'une réaction chimique, considérons le cas proche de l'absorption du  $\text{CO}_2$  dans une solution amine (MEA), accompagné d'une réaction chimique irréversible d'ordre 1 par rapport au  $\text{CO}_2$  et par rapport à la MEA qui s'écrit :



Les vitesses de consommation des réactifs  $CO_2$  et MEA dans la phase liquide sont sous la forme :

$$W_{CO_2} = -k_2 [CO_2][MEA] ; W_{MEA} = -k_2 [MEA][CO_2]$$

avec  $k_2$  la constante de vitesse de réaction ( $m^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Notons que la constante de vitesse de réaction et les propriétés physiques du  $CO_2$  et du MEA ont été délibérément modifiées dans le but de diminuer le coût de calcul dû à la résolution du maillage. Cependant, les valeurs utilisées sont suffisamment importantes pour que les résultats puissent être extrapolés aux valeurs réelles, sans pour autant rendre excessif la résolution du maillage à l'interface où la couche limite diffusive atteint une finesse extrême à cause de la réaction chimique. Les propriétés physiques utilisées sont représentées sur le tableau 5.1.

Le problème physique simulé correspond à l'écoulement d'un film liquide le long d'une paroi corruguée sous l'effet de la gravité  $g$  et cisailé par une phase gazeuse à co-courant. Le  $CO_2$  représenté dans la suite par le symbole A présent initialement dans la phase gazeuse s'absorbe dans la phase liquide et réagit avec la MEA, représenté dans la suite par B avec une réaction chimique irréversible du deuxième ordre dans la phase liquide.

**Tableau 5.1-** Nombres adimensionnels

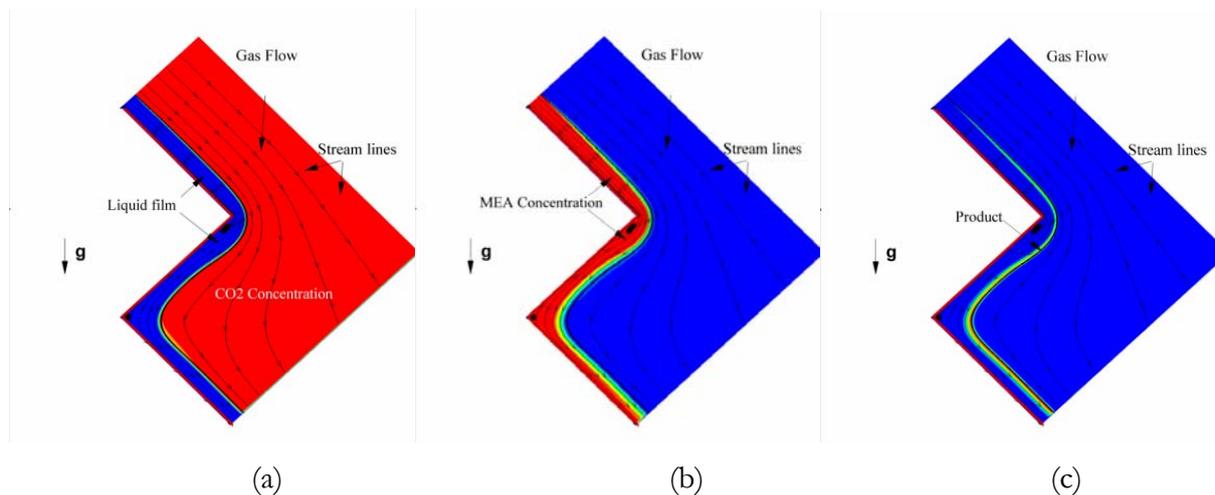
	$Sc_{A,L}$	$Sc_{A,G}$	$Sc_{B,L}$	$Re_L$	$Re_G$	$D_L/D_G$	Ha
Simulé :	20	0.02	21	17	45	$10^{-04}$	8
Réelle $\approx$	560	1	$10^3$	20-150	$10^3$	$10^{-04}$	20

### 5.5.1- Analyse locale du transfert de masse réactif

Dans cette section, nous allons nous intéresser à l'interaction entre le transfert de matière, l'hydrodynamique du film liquide et la réaction chimique à l'échelle locale. L'intérêt de cette approche est de comprendre l'impact de la réaction chimique sur le transfert de masse dans une configuration d'écoulement proche de celle rencontrée dans les contacteurs à garnissage structuré.

Sur la figure 5.28, nous avons présenté le champ de concentration des espèces chimiques A, B et le produit P dans l'écoulement du film liquide considéré. Au regard du champ de concentration nous observons que la pénétration de l'espèce chimique A dans le film liquide est très faible. Pour une distance de contact relativement long, nous observons que le réactant B

s'épuise à proximité de l'interface mais reste saturé au fond du film liquide, une frontière apparaît alors séparant la région riche en réactif A proche de l'interface de la région riche en réactif B au fond du film liquide, figures 5.28 (a) et (b). Le champ de concentration du produit P montre que la production de ce dernier se fait essentiellement à l'interface gaz-liquide indiquant aussi que la réaction chimique a lieu principalement à l'interface.



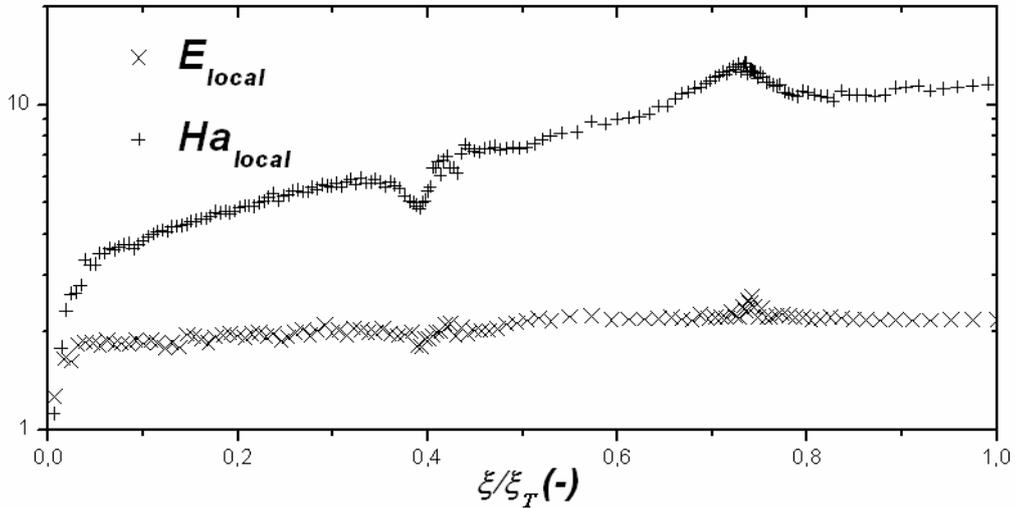
**Figure 5.28-** Champ de concentration des réactants (a) A, (b) B, (c) le produit P

Sur la figure 5.29, nous avons tracé l'évolution locale du facteur d'accélération et du nombre de Hatta en fonction de la distance d'exposition. Les résultats montrent qu'au sommet de la corrugation la valeur du nombre de Hatta diminue à cause de l'augmentation du transfert de masse sans la réaction chimique causant la diminution du facteur d'accélération local dans cette région. Au creux de la corrugation, la valeur du nombre de Hatta augmente légèrement due à la diminution du transfert physique. Comme conséquence le facteur d'accélération augmente légèrement aussi.

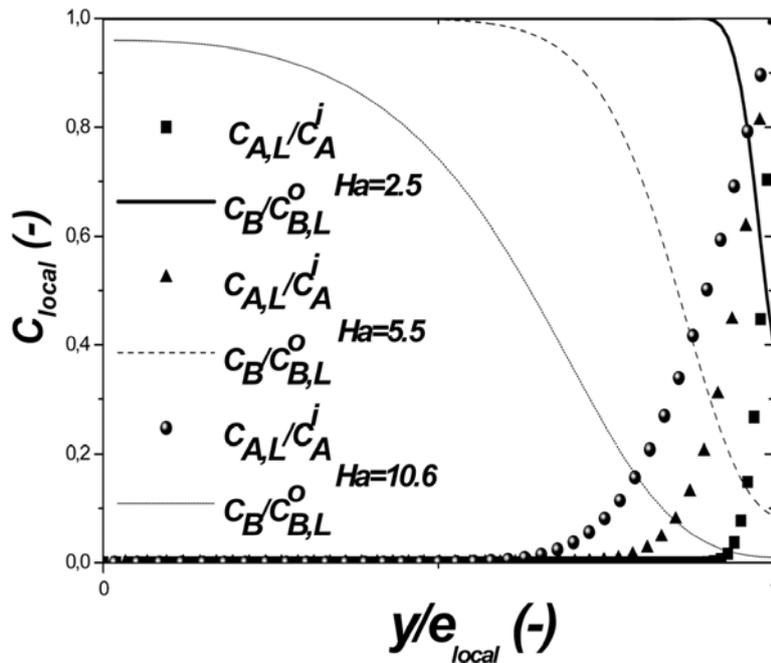
Au vu des résultats obtenus trois types de comportement peuvent être identifiés. Cette observation est quantifiée sur la figure 5.30 où est représentée l'évolution locale des concentrations des espèces chimiques A et B pour différentes valeurs de Hatta.

Pour les faibles valeurs du Hatta, la réaction chimique a un effet négligeable sur le transfert, le facteur d'accélération est proche de 1. Le second comportement intervient pour des temps d'exposition suffisamment longs, voir figure 5.30 ( $Ha=2.5$ ). La concentration de l'espèce chimique B se reprend rapidement dans le film liquide, empêchant ainsi un épuisement significatif. Dans ce cas la réaction est dite du pseudo premier ordre et le facteur d'accélération augmente rapidement. Pour les grandes valeurs de Hatta, (figure 5.30),  $Ha=5.5$ ,  $Ha=10.6$ , le réactant B

s'épuise à proximité de l'interface, une frontière apparaît alors séparant la région riche en réactif A de la région riche en réactif B. Dans ce cas le facteur d'accélération tend vers une valeur limite pour une réaction irréversible instantanée, soit  $E=2.1$ .



**Figure 5.29-** Evolution locale du facteur d'accélération et du nombre de Hatta en fonction de la distance d'exposition.  $\rho_L/\rho_G = 730$ ,  $\mu_L/\mu_G = 56$ ;  $Re_L=17$ ;  $Re_G=45$ ;  $Sc_{A,L}=20$ ;  $Sc_{B,L}=21$ ;  $Sc_G=0,02$ ;  $Ha=8$ .



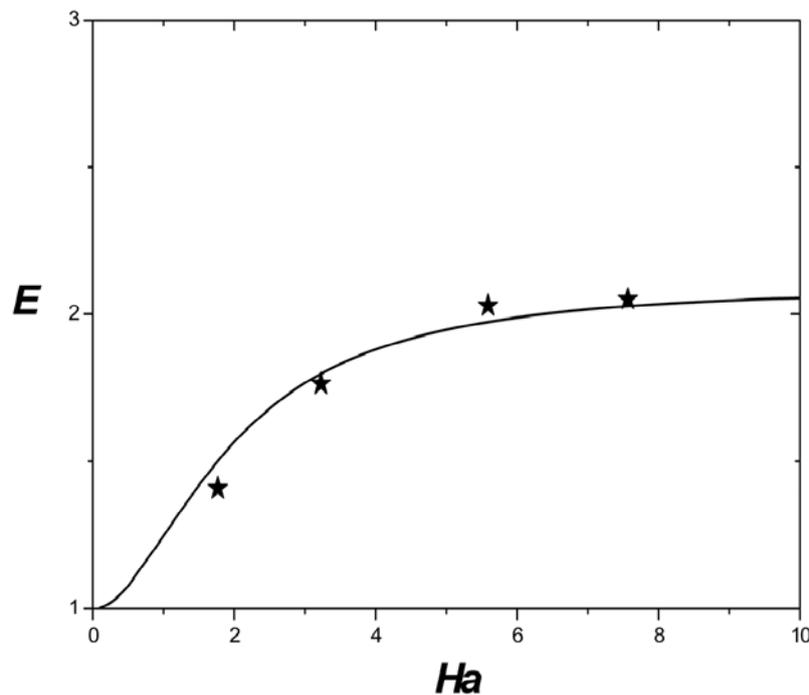
**Figure 5.30-** Evolution locale de la concentration des espèces chimique A et B dans le film liquide pour différentes valeurs de Hatta local.

### 5.5.2- Analyse globale du transfert de masse réactif

Concernant la modélisation du transfert de masse réactif, nous avons comparé les résultats numériques à la solution proposée par Brian et al. (1961) sur la figure 5.31. La figure représente l'évolution du facteur d'accélération global intégré sur toute la distance de contact en fonction du nombre de Hatta global, pour différentes constantes de réaction  $k_2$ .

Nous rappelons que le facteur d'accélération dit global est l'intégrale du facteur d'accélération local sur la longueur de l'interface  $\zeta_T$ . Le nombre de Hatta global est défini de la même manière.

Le résultat montre un bon accord entre les deux solutions, indiquant ainsi que la modélisation proposée par Brian et al. (1961) prédit correctement le facteur d'accélération dans des configurations proches de celles rencontrées dans les contacteurs à garnissage structuré.



**Figure 5.31-** Evolution du facteur d'accélération global en fonction du nombre de Hatta global, pour différentes valeurs de constante de réaction. (★) Solution numérique. (—) Solution de Brian et al. (1961)

### 5.6- Conclusion

Ce chapitre est divisé en trois parties. Dans la première partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'hydrodynamique d'un écoulement de film liquide le long d'une paroi corruguée

proche de celle rencontrée dans les contacteurs à garnissage structuré. Cette étude a permis de mettre en exergue l'impact de la géométrie et des propriétés physiques sur l'évolution du film liquide et sur la structure de l'écoulement. En se basant sur les résultats numériques nous avons développé une corrélation donnant la rétention liquide dans un élément de garnissage structuré.

La seconde partie a porté sur l'étude du transfert de masse sans réaction chimique. Dans un premier temps nous avons relié le transfert de masse local à la structure de l'écoulement du film liquide. Cette analyse nous a d'une part, permis de comprendre l'influence de l'hydrodynamique du film liquide sur le transfert de masse, et d'autre part, de relier les paramètres de transfert de masse aux échelles locales de l'écoulement. Par la suite nous nous sommes intéressés à la modélisation des coefficients de transferts globaux. En se basant sur des informations locales nous avons pu développer des coefficients de transfert globaux  $k_L$  en reliant les paramètres de transfert à des grandeurs facilement maîtrisables en génie des procédés tels que le nombre de Schmidt, le nombre de Reynolds et la longueur d'onde de la corrugation.

La dernière partie de ce chapitre a été dédiée au transfert réactif. Dans cette partie nous avons vu l'interaction entre le transfert de matière, l'hydrodynamique du film liquide et la réaction chimique à l'échelle locale dans le but de comprendre l'impact de la réaction chimique sur le transfert de masse. Les simulations numériques nous ont montré que la solution implicite de Brian et al. (1961) est bien adaptée pour estimer le facteur d'accélération dans la configuration étudiée.



## Conclusion et perspectives

L'objectif du travail présenté dans ce mémoire était double. D'une part il s'agissait de progresser dans la compréhension des mécanismes physiques qui décrivent le transfert de masse dans des configurations de film liquide proches de celles rencontrées dans les contacteurs à garnissage structuré. Il s'agissait aussi de proposer des lois de comportement permettant de décrire ces transferts et l'effet de la réaction au sein du film liquide. D'autre part, pour atteindre ces objectifs, il était nécessaire de développer un outil numérique permettant de simuler des problèmes d'absorption réactive dans des écoulements diphasique à interface déformable.

Les développements numériques réalisés dans le code JADIM ont consisté dans un premier temps à introduire le module de transport-diffusion-réaction des espèces chimiques dans une approche Volume of Fluid (VOF). Nous avons pour cela été amené à introduire une écriture originale de l'équation de transport-diffusion de l'espèce chimique afin de tenir compte de l'équilibre thermodynamique des espèces chimiques à la traversée de l'interface gaz/liquide. Ainsi la solubilité des espèces chimiques est prise en compte par une modélisation nouvelle permettant le respect de la continuité du flux de concentration à la traversée de l'interface tout en reproduisant la discontinuité de la concentration à l'interface gaz/liquide (loi de Henri) et ce quelque soit le rapport des diffusivités de part et d'autre de l'interface. Pour améliorer la précision du calcul du coefficient de transfert à l'interface gaz/liquide et pour palier aux effets inhérents au calcul de la normale de l'interface à partir du taux de présence, nous avons mis en œuvre une procédure de lissage pour fortement atténuer les flux parasites induits par la discrétisation de la normale dans le terme de flux à l'interface. Pour cela nous nous sommes inspirés des développements faits pour réduire des effets parasites équivalents (courants parasites) induits par le terme capillaire dans l'équation de quantité de mouvement. Nous avons également montré qu'une interpolation harmonique pour le calcul du coefficient de diffusion est nettement préférable à l'utilisation d'une diffusion arithmétique particulièrement dans les cas d'interface courbe et pour des grands rapports de diffusivité. Le solveur « transport-diffusion-réaction » des espèces chimiques ainsi développé a été testé dans de nombreuses configurations permettant d'évaluer la qualité de la résolution couplée de la diffusion à travers l'interface, de la réaction chimique et de l'advection à l'interface et dans le film. Un accord très satisfaisant entre les solutions numériques et analytiques a été observé justifiant l'utilisation du code JADIM pour traiter des problèmes d'absorption réactive entre un film liquide et un gaz.

Le premier axe d'étude abordé a été celui du transfert avec et sans réaction chimique dans un film liquide tombant sous l'effet de la gravité. Celui-ci s'est divisé principalement en trois parties. La première a porté sur le transfert de matière par absorption dans un film liquide tombant sous l'effet de la gravité. Les résultats obtenus montrent que le transfert dans un film liquide en écoulement laminaire se fait principalement en deux modes. Le premier mode se produit pour les temps de contact relativement courts où le mécanisme de transfert est piloté essentiellement par l'advection de l'interface qui transporte la concentration. Le transfert est alors décrit par la loi de Higbie ( $Sh=1.12 (\epsilon/x)^{0.5} Re_L^{0.5} Sc_L^{0.5}$ ). Le second mode de transfert se produit pour les longs temps de contact. Le processus de transfert s'opère alors essentiellement par diffusion moléculaire dans un film saturé et le nombre de Sherwood est par conséquent constant ( $Sh=2$ ).

La deuxième partie a porté sur l'étude du transfert de masse réactif dans un film liquide tombant. Les résultats obtenus montrent que lorsque le transfert de masse est accompagné d'une réaction chimique irréversible du premier ordre, un bon accord entre la solution numérique et la solution analytique développée par Danckwerts (1970) est observé. Les simulations numériques ont ainsi montré que l'évolution du facteur d'activation est très bien décrite par  $E = (1+Ha^2)^{1/2}$  pour toutes les valeurs du nombre de Hatta. Dans le cas d'une réaction chimique irréversible du deuxième ordre nous avons trouvé que les résultats des simulations numériques étaient globalement en bon accord avec la solution implicite de Brian et al. (1961) malgré la présence d'un maximal local dans l'évolution du facteur d'activation en fonction du nombre de Hatta. Notamment, pour les faibles valeurs de Hatta, la réaction chimique a un effet négligeable sur le transfert et le facteur d'accélération tend vers 1. Pour des temps d'exposition suffisamment longs et une réaction chimique rapide, la réaction est alors dite du pseudo premier ordre et le facteur d'accélération augmente très rapidement. Pour les grandes valeurs de Hatta, le facteur d'accélération tend vers une valeur limite constante correspondant à une réaction irréversible instantanée.

Finalement, l'effet de la déstabilisation de l'interface sur le transfert de masse dans un film liquide a été considéré. Dans cette partie nous avons montré que l'effet sur le transfert dépend fortement de la manière dont est déstabilisée la surface qui conduit à des ondes allant des ondes sinusoïdales de faible amplitude à des ondes solitaires. Les résultats ont montré que les ondes de très petite longueur d'onde ne sont pas avantageuses pour le transfert de masse. Bien que la surface d'échange développée soit plus grande, le flux de transfert estimé pour cette configuration est inférieur (de l'ordre de 50%) au flux transféré dans un film lisse pour le même débit liquide. En revanche, les ondes de plus grande longueur d'onde favorisent fortement le transfert de masse qui

croît sous l'effet de la mise en mouvement du gaz, le flux moyen transféré allant jusqu'à 80% dans les situations simulées dans ce travail.

Le second axe d'étude a concerné l'étude du transfert de masse réactif dans un écoulement de film liquide le long d'une paroi corruguée bidimensionnelle, premier pas vers l'étude du transfert sur garnissage structuré. Le but de cette étude était d'améliorer la compréhension des mécanismes physiques qui décrivent le transfert de masse dans des configurations où la paroi sur laquelle s'écoule le film n'est plus plane mais présente des brisures. Dans un premier temps, nous avons décrit l'hydrodynamique du film dont l'épaisseur augmente progressivement sous l'effet de l'apparition de recirculations successives : dans le creux du garnissage, puis à l'aval de l'arrête. Une brusque augmentation de l'épaisseur survient en fait lorsque ces deux recirculations coalescent. Nous avons ainsi montré que pour des films minces l'évolution de la rétention liquide suit les modèles utilisés en garnissage 3D alors qu'après la transition induite par l'apparition des recirculations le taux de remplissage croît plus rapidement.

Dans un second temps nous avons étudié l'effet de la géométrie corruguée sur le transfert de masse sans réaction chimique. En s'appuyant sur la description locale du transfert, nous avons pu développer des coefficients de transfert globaux en reliant les paramètres de transfert à des grandeurs facilement maîtrisables en ingénieries tels que le nombre de Schmidt, le nombre de Reynolds et la longueur ou l'amplitude de la corrugation. Nous avons ainsi montré que le transfert est sensiblement augmenté par rapport à celui d'un film sur une paroi plane et qu'une évolution de type Higbie reste encore utilisable car l'espèce transférée à l'interface diffuse peu dans le film compte tenu de sa diffusivité. ( $Sh=1.33 (e/\zeta)^{0.5} Re_L^{0.5} Sc_L^{0.5}$ )

Enfin nous avons considéré un transfert réactif pour ce type de géométrie en considérant une réaction du second ordre. Nous avons montré que l'évolution du facteur d'accélération en fonction du nombre de Hatta est peu sensible au garnissage et correspond à celle d'un film plan. La solution implicite de Brian et al. (1961) est par conséquent bien adaptée pour estimer le facteur d'accélération dans la configuration étudiée.

Ce travail a ainsi démontré le potentiel de JADIM pour simuler des problèmes d'absorption réactive dans des films s'écoulant sur une paroi plane ou corruguée. Il est maintenant possible avec le code JADIM de simuler directement le transfert réactif couplé avec l'évolution de la topologie de l'interface gaz-liquide. Il en découle de nombreuses perspectives.

En premier lieu, concernant l'étude du transfert de masse réactif dans les garnissages structurés, il serait intéressant de compléter l'étude menée dans ce travail en simulant des configurations tridimensionnelles et d'analyser également en détail le transfert de masse réactif côté gaz notamment lorsque l'écoulement du gaz est turbulent. En effet, bien que ce type de simulation soit très coûteux en terme de temps de calcul, il permettrait une modélisation plus précise du transfert de masse à l'interface du film pour ainsi développer des procédés de traitement de gaz et de captage de CO<sub>2</sub> les plus performant possible. L'utilisation de l'approche développée permettrait de mener une campagne paramétrique pour comprendre les modes de renouvellement d'interface, paramètre très important dans le transfert de masse. Il faudra alors coupler le module LES du code JADIM au solveur VOF ce qui constitue en soit un travail de validation essentiel en s'appuyant notamment sur la littérature présentant des simulations DNS (Simulation Numérique Directe) ou LES (Large Eddy Simulation) d'écoulements turbulents au voisinage d'interfaces planes. Le même plan de travail que celui mis en œuvre dans cette thèse pourra alors être suivi en étudiant le transfert réactif pour des films plans, déstabilisés et s'écoulant sur des parois corruguées.

Une autre piste intéressante concerne l'étude du transfert de masse dans les films instables. Nous avons montré dans ce travail l'effet important que peut avoir la déstabilisation de l'interface sur le transfert, cet effet pouvant être bénéfique ou nuisible au transfert. La poursuite du travail entrepris devrait permettre à courte échéance la modélisation du transfert de masse en fonction de la longueur et l'amplitude de l'onde formée. Il s'agirait ainsi de préciser les caractéristiques d'une onde conduisant à une augmentation ou une diminution du transfert. La prise en compte de ces phénomènes permettrait sans doute une meilleure modélisation du transfert de masse gaz/liquide dans les films ruisselant.

Enfin, l'approche numérique développée peut être mise en œuvre pour l'étude du transfert de masse réactif dans des écoulements à phase dispersée c'est à dire autour de bulles ou de gouttes. En effet, la compréhension de ce mécanisme physique conditionne le dimensionnement de nombreux procédés utilisant différents types de contacteurs gaz/liquide, liquide/gaz ou liquide/liquide où des bulles ou des gouttes sont générées pour assurer des phénomènes de transfert ou des transformations chimiques.

## Références bibliographiques

**Ataki A.**, Wetting of Structured Packing Elements – CFD and Experiment. Ph.D Thesis Technical University of Kaiserslautern (2006)

**Azaiez M., Bergon A. & Plouraboué F.**, Un nouveau préconditionneur pour les problèmes elliptiques à coefficients variables. C.R.Acad.Sci., 331 (7), 509 – 514 (2003)

**Benkenida A.**, Développement et validation d'une méthode de simulation d'écoulements diphasiques sans reconstruction d'interface. Application à la dynamique des bulles de Taylor. Ph.D Thesis, INP Toulouse (1999)

**Billet R. & Schultes M.**, Prediction of mass transfer columns with dumped and arranged packings. Updated summary of the calculation method of Billet and Schultes. Chemical Engineering Research & Design , 77 (A6), 498-504 (1999)

**Billet R. & Schultes, M.**, Predicting mass transfer in packed columns. Chemical Engineering & Technology , 16 (1), 1-9 (1993)

**Bird R. B., Stewart W. E. & Lightfoot E. N.**, Transport Phenomena. Second Edition, Wiley (2002)

**Bonometti T.**, Développement d'une méthode de simulation d'écoulements à bulles et à gouttes, Ph.D. Thesis, INP Toulouse (2005)

**Bonometti T. & Magnaude J.**, An interface-capturing method for incompressible two-phase flows. Validation and application to bubble dynamics. International Journal Of Multiphase Flow , 33, 109-133 (2007)

**Boris, J. P. & Book, D. L.**, Flux-corrected transport: I. SHASTA, A fluid transport algorithm that works. J. Comput. Phys. 18, 248-283 (1973)

**Bothe D., Koebe M., Wielage K. & Warnecke H. J.**, VOF-Simulations of mass transfer from single bubbles and bubble chains rising in aqueous solutions. Proc. 4th ASME-JSME Joint Fluids Engineering Conference, Honolulu, Hawaii, USA, July 6-11 (2003)

**Brackbill J. U., Khote D. B. & Zemach C.**, A continuum method for modelling surface tension. J. Comput. Phys., 100, 335-354 (1992)

**Bravo J. L., Rocha J. A. & Fair J. R.**, Mass transfer in gauze packings. Hydro-carbon Processing, International Edition , 64 (1), 91-95 (1985)

**Bravo J. L., Rocha, J. A. & Fair J. R.**, Pressure drop in structured packings. Hydrocarbon Processing, International Edition, 65 (3), 45-49 (1986)

**Bravo J. L., Rocha J. A. & Fair J. R.,** A comprehensive model for the performance of columns containing structured packings. In: Distillation and Absorption, Vol. 1 of Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. No. 128. Birmingham, UK, A489-A507 (1992)

**Brian P. L. T., Hurey J. F. & Hassetine E. H.,** A.I.Ch.E.J. 7, 226, (1961)

**Calmet I.,** Analyse par simulation des grandes échelles des mouvements turbulents et du transfert de masse sous une interface plane, Thèse de doctorat INP Toulouse (1995)

**Chao Yang & Zai-Sha Mao,** Numerical simulation of interphase mass transfer with the level set approach. Chemical Engineering Science 60, 2643-2660 (2005)

**Charpentier, J. C.,** Lavage des gaz par un solvant sélectif. Conception des laveurs, Pollution Atmosphérique, 66, 109-124 (1975)

**Chu K. J. & Dukler A. E.,** Statistical characteristics of thin, wavy films: Part II Studies of the substrate and its wave structure, A.I.Ch.E.J. 20, 695-706 (1974)

**Chu K. J. & Dukler A. E.,** Statistical characteristics of thin, wavy films: Part III Structure of the large waves and their resistance to gas flow. A.I.Ch.E.J. 21, 583-593 (1975)

**Cranga J.,** Simulation numérique directe d'écoulements di- et tri-phasiques engendrés par l'injection de bulles dans un bain de métal liquide, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, Spécialité Mécanique des Fluides, Toulouse IMFT (2002)

**Crank. J.,** The mathematics of diffusion, Oxford - Clarendon Press, 2nd edition (1994)

**Daly B. J.,** A technique for including surface tension effects in hydrodynamic calculations, J. Comput. Phys. Vol. 4, 97-117 (1969)

**Danckwerts P. V.,** Gas-Liquid Reaction, McGraw-Hill New York (1970)

**Davidson M. R. & Rudman M.,** Volume-of-fluid calculation of heat or mass transfer across deforming interfaces in two-fluid flow. Numerical Heat Transfer B, 41, 291 - 308 (2002)

**De Brito M. H., von Stockar U., Bangerter A. M., Bomio P. & Laso M.,** Effective mass-transfer area in a pilot-plant column equipped with structured packings and with ceramic rings. Industrial & Engineering Chemistry Research, 33 (3), 647-656 (1994)

**De Brito M.,** Gas Absorption Experiments in a Pilot Plant Column With The Sulzer Structured Packing Mellapak, PhD Thesis Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (1991)

**De Haan A. B. & de Graauw J.,** Mass-Transfer in supercritical extraction columns with structured packings for hydrocarbon processing. Industrial & Engineering Chemistry Research, 30 (11), 2463-2470 (1991)

**De Santos, J. M., Melli, T. R. & Scriven, L. E.,** Mechanics of Gas-Liquid Flow in Packed-Bed Contactors. Annual Review of Fluid Mechanics, 23 (1), 233-260 (1991)

**DeBar R.**, Fundamentals of the Kraken code, Technical Report UCIR-760, Lawrence Livermore Nat.Lab. (1974)

**Dupont J-B.**, Etude des écoulements diphasiques dans les mini-canaux d'une pile à combustible, Thèse de doctorat INP Toulouse (2007)

**Duss M., Meierhofer H. & Bomio P.**, Comparison between random and structured packings and a model to predict the efficiency of structured packing in distillation and absorption applications. In: Distillation and Absorption, Vol. 1 of Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. No 142. Maastricht, the Netherlands, 439-452 (1997)

**Duval M.**, Etude du déferlement d'une onde de Stokes et de la dissipation associée par simulation directe, Thèse de doctorat INP Toulouse (2007)

**Fabre J. & Legendre D.**, Ecoulement diphasiques, document de cours INPT-ENSEEIH (2006)

**Fair J. R. & Bravo J. L.**, Distillation columns containing structured packing. Chemical Engineering Progress, 86 (1), 19-29. (1990)

**Gao D., Morley N. B, Dhir V.**, Numerical simulation of wavy falling film flow using VOF method, J.Comp. Phys. 192, 624-642. (2003)

**Gaskell P. H., Jimack P. K., Sellier M., Thompson H. M. & Wilson M. C. T.**, Gravity-driven flow of continuous thin liquid films on non-porous substrates with topography. Journal of Fluid Mechanics, 509, 253-280 (2004)

**Green C. W., Farone J., Briley J. K, Eldridge R. B., Ketcham R. A. & Nightingale B.**, Novel application of X-ray computed tomography: Determination of gas/liquid contact area and liquid holdup in structured packing, Ind. Eng. Chem. Res., 46, 5734-5753 (2007)

**Gualito J. J., Cerino F. J., Cardenas J. C. & Rocha J. A.**, Design method for distillation columns filled with metallic, ceramic, or plastic structured packings. Industrial & Engineering Chemistry Research, 36 (5), 1747-1757 (1997)

**Harlow F. H. & Welch J. E.**, Numerical calculation of time-dependent viscous incompressible flow of fluid with free surface. Phys. Fluids, Vol. 8 no 12, 2182-2189, (1965)

**Higbie R.**, The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. Trans. A.I.C.H.E., 35, 365, (1935)

**Hirt C. W. & Nichols B. D.**, Volume Of Fluid method for the dynamics of free boundaries, J.Comp. Phys. 39, 201-225 (1981)

**Ishimatsu M., Nosoko, T. & Nagata T.**, Flow patterns and wave characteristics of falling liquid films. Heat Transfer Japanese Res. 19, 602-615 (1990)

**Kapitza P. L. & Kapitza S. P.**, Collected Papers of P. L. Kapitza, D. T. Haar, Pergamon Press, Oxford, 662-709 (1964)

- Kister H. Z.**, Distillation Design, 2nd Edition, McGraw-Hill, Boston, MA. (1992)
- Lafaurie B., Nardone C., Scardovelli R., Zaleski S. & Zanetti G.**, Modelling merging and fragmentation in multiphase flows with SURFER, J. Comput. Phys., 113, 134-147 (1994)
- Laurent A. & Charpentier J-C.**, Aires interfaciales et coefficients de transfert de matière dans les divers types d'absorbeurs et de réacteurs gaz-liquide. The Chem. Eng. Progress, 19-29 (1974)
- Larachi F., Petre C. F., Iliuta I., Grandjean B.**, Tailoring the pressure drop of structured packings through CFD simulations. Chemical Engineering and Processing, 42, 535-541 (2003)
- Legendre D. & Magnaudet J.**, Simulation numérique d'un jet diphasique en présence d'un écoulement traversier. Rapport d'avancement, Contrat Aérospatiale/IMFT-Interface (1996)
- Lewis W. K. & Whitman G.**, Principles of gas absorption. Ind. Eng. Chem., 16, 1215-1220 (1924)
- Li J.**, Résolution numérique de l'équation de Navier-Stokes avec re-connexion d'interfaces. Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie (1996)
- Liu J., Paul J. D. & Gollub J. P.**, Measurements of the primary instabilities of film flows, J. Fluid Mech. 250, 69 - 101 (1993)
- Liu Z. & Ma C.**, A new method for numerical treatment of diffusion coefficients at control-volume surfaces. Numerical Heat Transfer B, 47(5), 491 - 505 (2005)
- Menard T., Tanguy S. & Berlemont A.**, Coupling Level Set/VOF/Ghost Fluid method: Validation and applications to 3D simulations of jet primary break-up. International Journal of Multiphase Flow, 33, 51 -524 (2007)
- Nagasaki T. & Hijikata K.**, Numerical simulation of CO<sub>2</sub> absorption into wavy water film, Proceedings of the 3rd Japan Mechanical Engineering Society Symposium on Numerical Dynamics, No 900-69, 47-48 (1990)
- Nichols B. D. & Hirt C. W.**, Calculating three-dimensionnal free surface flows in the vicinity of submerged and exposed structures. J.Comput. Phys. Vol. 12, 234-246 (1973)
- Noh W. F. & Woodward P.**, SLIC Simple Line Interface Calculations. Lecture Notes in Physics, Vol.59, 330-340 (1976)
- Nosoko T., Yoshimura P. N., Nagata T. & Oyakawa K.**, Characteristics of two-dimensional waves on a falling liquid film, Chem. Engrg. Sci., 51 (5), 725 -732 (1996)
- Nusselt W.**, Die Oberflächenkondensation des Wasserdampfes, Ver.Deut.Ingr., 60, 549 (1916)
- Ohta M. & Suzuki M.**, Numerical analysis of mass transfer from a free motion drop in a solvent extraction process, Solvent Extraction Res. Dev., 3, 138-149 (1996)

- Olujic Z., Kamerbeek A. B. & de Graauw J.,** A corrugation geometry based model for efficiency of structured distillation packing. *Chemical Engineering & Processing*, 38 (4-6), 683-695 (1999)
- Onea A.,** Numerical simulation of mass transfer with and without first order chemical reaction in two-fluid flows, PhD Thesis, University of Karlsruhe (2006)
- Osher S. & Sethian J. A.,** Front propagating with curvature dependent speed: algorithms based on Hamilton-jacobi formulation. *J.Comp. Phys.*79, 12-49 (1988)
- Ovcharova A. S.,** Leveling a Capillary Ridge Generated by Substrate Geometry, *Comp. Math. And Math. Physics* 2006, Vol.46, No. 2, 305-314 (2005)
- Patankar S. V.,** Numerical heat transfer and fluid flow. Taylor & Francis (1980)
- Pierson F. W & Whitaker S.,** Some theoretical and experimental observations of the wave structure of falling liquid film. *Ind. Engng Chem. Fundam.*, 16, 401-408 (1977)
- Popinet S. & Zaleski S.,** A front tracking algorithm for accurate representation of surface tension, *Int. J. Numer. Meth. FL*, 30, 775-793 (1999)
- Pozrikidis C.,** The flow of a liquid film along a periodic wall, *J.Fluid Mech*, vol. 188, 275-300 (1988)
- Ramaswamy B. & Kawahara M.,** Lagrangian finite element analysis applied to viscous free surface fluid flow, *Int. J. Numer. Methods Fluids*, Vol. 7, 953-984 (1987)
- Ranade, V. V.,** Computational fluid modelling for chemical reactor engineering, Academic Press (2002)
- Raynal L., Boyer C., & Ballaguet J. P.,** Liquid Holdup and Pressure Drop Determination in structured packing with CFD simulation. *The Canadian J. of Chemical Engineering* (2004)
- Raynal L. & Royon-Lebeaud A.,** A multi-scale approach for CFD calculations of gas-liquid flow within large size column equipped with structured packing. *Chemical Engineering Science*, 62 7196-7204 (2007)
- Raynal L., Ben Rayana F. & Royon-Lebeaud A.,** Use of CFD for CO<sub>2</sub> absorbers optimum design: from local scale to large industrial scale. *Energy Procedia* (2008).
- Roberts D.,** Gas Absorption by Reacting and non-Reacting Aqueous Solutions, Ph.D. Thesis, Imperial College, London (1961)
- Rocha J. A., Bravo J. L. & Fair J. R.,** Distillation columns containing structured packings: A comprehensive model for their performance. 1. Hydraulic models. *Industrial & Engineering Chemistry Research* , 32 (4), 641-651 (1993)
- Roustan M.,** Transferts Gaz-Liquide dans les Procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux. Edition Tec&Doc (2003)

- Sander R.**, Modeling atmospheric chemistry : interactions between gas-phase species and liquid cloud/aerosol particles, *Surveys in Geophysics*, 20:1-31 (1999)
- Sato T., Jung R. T. & Abe S.**, Direct simulation of droplet flow with mass transfer at interface. *Journal of Fluid Engineering*, 122 (3), 510-516 (2000)
- Scardovelli R. & Zaleski S.**, Direct numerical simulation of free-surface and interfacial flow. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 31, 567-603 (1999)
- Seban R. A. & Faghri A.**, Wave effects on the transport to falling laminar liquid film. *J. Heat Transfer, Trans. ASME* 100, 143-147 (1978)
- Sethian J.**, *Level Set Methods and Fast Marching Methods*, Cambridge University Press, Cambridge (1999)
- Sherwood T. K., Pigford R. L. & Wilke C. R.**, *Mass transfer*, 3rd Edition. McGraw-Hill, New York, USA. (1976)
- Shetty S. A. & Cerro R. L.**, Estimation of liquid distribution and mass transfer parameters for ordered packings. In: Darton, R. (Ed.), *Distillation and Absorption*, Vol. 2 of *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. No 142*. Maastricht, the Netherlands (1997a)
- Shetty S. A. & Cerro R. L.**, Fundamental liquid flow correlations for the computation of design parameters for ordered packings. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (3), 771-783, (1997b)
- Spekuljak Z.**, *Modelacion de Rellenos Regulares de Alta Eficiencia Para la Transferencia de Materia*, Ph. D. Dissertation, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina (1986)
- Spiegel L. & Meier W.**, Correlations of the performance characteristics of the various Mellapak types. In: *Distillation and Absorption 1987*. Vol. 1 of *Inst. Chem. Symp. Ser. No. 104*. Brighton, UK, A203-A215 (1988)
- Spiegel L. & Meier W.**, A generalized pressure drop model for structure packings. In: *Distillation and Absorption*, Vol. 2 of *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. No. 128*. Birmingham, UK, B85-B94 (1992)
- Stainthorp F. P. & Allen J. M.**, The development of ripples on the surface of a liquid film flowing inside a vertical tube. *Trans. Instn Chem. Engrs* 43, T85 T91 (1965)
- Stichlmair J. G. & Fair J. R.**, *Distillation: Principles and Practices*. Wiley-VCH, New York. (1998)
- Sussman M., Smereka P. & Osher S.**, A level set approach for computing solutions to incompressible two phase flow, *J. Comput. Phys.* Vol. 62, 3-34 (1992)
- Szulczewska B., Sek J., Gorak A. & Zbicinski I.**, CFD calculation of two-phase flow on elements of structured packing. *Chisa Int. Conf.*, Praha, Czech Republic, Aug. 27-37, 565, 1-10 (2000)

**Szulezcwska B., Zbicinski I. & Gorak A.,** Chem. Eng. Technol., 26, 580 (2003)

**Tailby S. R. & Portalski S.,** Wave inception on a liquid film flowing down a hydrodynamically smooth plate, Chem. Engng Sci., 19, 283-290 (1962)

**Tavares da Silva A.,** Kinetics of Gas Absorption, Ph.D. Thesis, Cambridge University (1967)

**Trifonov Y.,** Viscous liquid film flows over a periodic surface. International Journal of Multiphase Flow, 24 (7), 1139-1161 (1998)

**Unverdi S. O. & Tryggvason G.,** A front-tracking method for viscous, incompressible, multi-fluid flows, J. Compu. Phys., 100, 25-37 (1992)

**Vaillard T.,** Etude numérique du déferlement d'une onde de surface en eau peu profonde, Rapport de Master, INPT, Toulouse (2002)

**Valluri P., Matar O. M., Hewitt G. F. & Mendes M. A.,** Thin film flow over structured packings at moderate Reynolds numbers, Chemical Engineering Science 60, 1965-1975 (2005)

**Valluri P.,** Multiphase Fluid Dynamics in Structured Packings, Ph.D. Thesis, Imperial College, London (2004)

**Van Krevelen D. W & Hoftijzer P. J.,** Chem. Eng. Engrs. J. USA,44, 529-36 (1948)

**Vlachogiannis M. & Bontozoglou V.,** Experiments on laminal film flow along a periodic wall, Journal of Fluid Mechanics, Vol. 457 (2002)

**Whitman W. G.,** A preliminary confirmation of the two film theory of gaz absorption, Chem. Met. Eng., 29, 146 (1923)

**Yih C-S.,** Stability of liquid flow down an inclined plane, Phys. Fluids, 6 (3), 321 - 334 (1963)

Yoshimura P.N., Nosoko T. & Nagata T., Enhancement of mass transfer into a falling laminar liquid film by two-dimensional surface waves - some experimental observations and modeling, Chem. Engrg. Sci., 51 (8), 1231 - 1240 (1996)

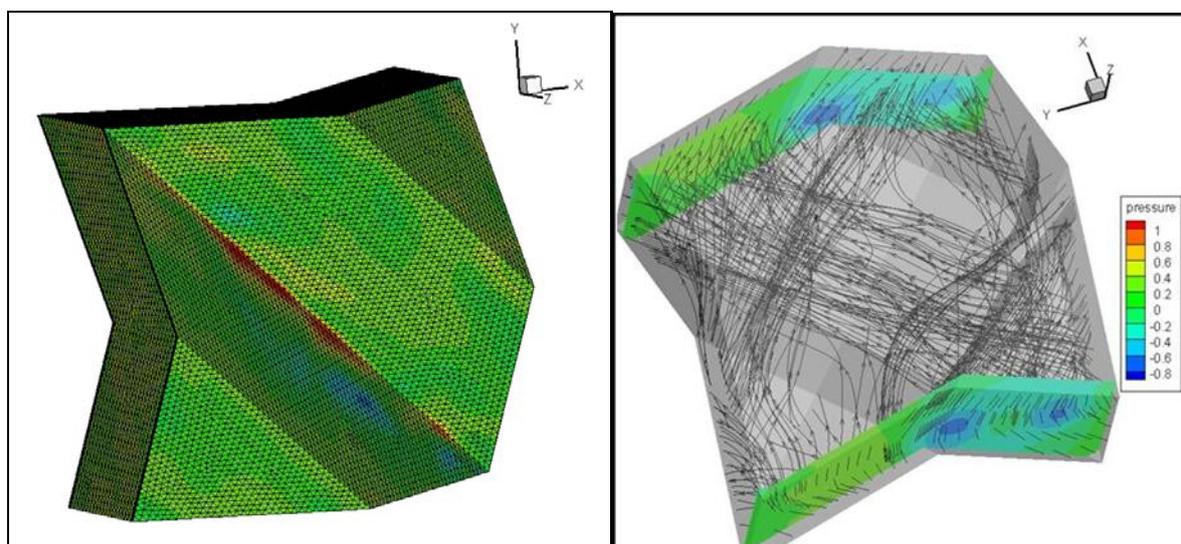
**Zalesac S. T.,** Fully multidimensional Flux-Corrected Transport algorithms for fluids, J. Comput. Phys., 31, 335-362 (1979)



## Annexe A

### A.1 Calcul numérique des pertes de pression engendrées par un écoulement monophasique (gaz seul) dans un élément périodique 3D de garnissage structuré

Au cours de la dernière année de thèse, un travail complémentaire portant sur l'hydrodynamique du gaz dans un élément de garnissage 3D en l'absence de liquide a été effectué à l'IFP pendant 3 mois. Les simulations numériques ont été réalisées à l'aide du code industriel FLUENT. La géométrie du garnissage simulée est formée d'un empilement de deux plaques ondulées superposées l'une par rapport à l'autre avec un angle de  $45^\circ$  comme le montre la figure A.1 (a). La taille du domaine de calcul est de 3.2 cm x 3.2 cm.

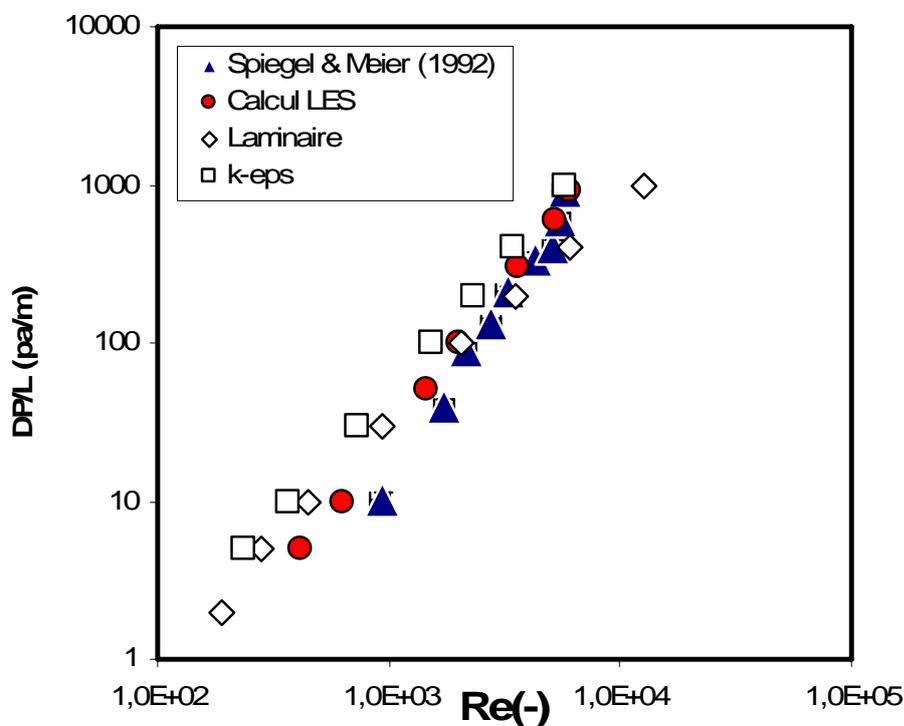


**Figure A.1-** (a) Géométrie du garnissage structuré simulée. (b) écoulement du gaz dans un élément périodique de garnissage structuré.

Une des principales difficultés a été la réalisation du maillage dans cette géométrie complexe. Le maillage utilisé est un maillage non structuré de 566709 éléments avec un raffinement local au niveau des parois pour capter la sous couche visqueuse (pour la résolution LES). La taille de cellule en proche paroi est de 0.015 mm et augmente avec une raison 1.2. L'avancement en temps est assuré par un schéma implicite d'ordre 2. Pour la discrétisation spatiale un schéma BCD (Bounded Central Differencing) est utilisé. La pression est calculée par une méthode de type SIMPLEC. Les

conditions opératoires d'écoulement utilisées sont les mêmes que celles rencontrées dans une colonne à garnissage structuré en fonctionnement. Les résultats obtenus ont montré que l'écoulement du gaz se fait dans les canaux du garnissage comme le montre la figure A.1 (b). Ce résultat implique que pour traiter des problèmes de transfert de masse côté gaz représentatifs des conditions opératoires rencontrées dans les garnissages structurés il est nécessaire de réaliser des calculs 3D très coûteux en terme de temps de calcul. Par conséquent dans nos travaux de thèse nous nous limiterons à l'étude du transfert côté liquide avec prise en compte des réactions chimiques où l'écoulement est laminaire et très proche des conditions opératoires industrielles.

L'objectif principal de ce travail complémentaire a été de calculer les pertes de charge de la phase gazeuse en l'absence de liquide. Nous rapportons à titre d'exemple sur la figure A.2 l'évolution de la perte de pression en fonction du nombre de Reynolds bâti sur le diamètre hydraulique du garnissage. Cette figure compare les expériences de Spiegel & Meier (1992) avec les calculs FLUENT, réalisés avec différentes approches pour reproduire la turbulence. On constate que l'approche LES monophasique de FLUENT permet d'obtenir des résultats proches des expériences de Spiegel & Meier (1992) (écart de l'ordre de 10%).



**Figure A.2-** Evolution de la perte de charge en fonction du nombre de Reynolds dans la phase gazeuse en l'absence de liquide.

## Annexe B

### B.1- Calcul de l'ordre de grandeur de l'échange interfaciale de masse

Dans cette partie nous allons calculer l'ordre de grandeur de l'échange interfaciale de masse afin de voir son impact sur la méthode à un fluide que nous utilisons. L'exemple choisi est représentatif du type de problème que nous allons étudier, il s'est porté sur l'absorption réactive du  $\text{CO}_2$  contenu dans l'air dans une solution de soude. La réaction en phase liquide entre le  $\text{CO}_2$  et la soude s'écrit :



Avant de donner les données du problème, il est important de noter que ceci est juste un exemple représentative des problèmes que nous allons étudier, il est donné ici pour avoir un ordre de grandeur approximative du flux de masse qui traverse l'interface et donc ne peut en aucun cas être généralisé pour tous les types de réactions chimiques rencontrées dans les procédés génie chimique.

Les données du problème sont :

- La fraction molaire du  $\text{CO}_2$  est de 0.9
- Pression atmosphérique
- Température : 293 K
- Concentration en soude  $0.35 \text{ kmol m}^{-3}$
- Coefficient de transfert de film liquide,  $k_L = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$
- $P_A(\text{atm}) = 27,8 C_A^*$  ( $\text{kmol kg}^{-1}$ )
- Toute résistance est localisé dans le film liquide,  $C_{Ai} = C_A^*$
- Coefficient de diffusion du  $\text{CO}_2$  dans la solution de soude :  $1.8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
- Coefficient de diffusion du  $\text{OH}^-$  dans le liquide :  $3.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
- Vitesse de réaction  $k_2 = 5243 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (la réaction est du premier ordre)

Cet exemple a été reporté du livre de Roustan (2003) (p. 365).

Le choix de la théorie pour résoudre le problème c'est porté sur le modèle du double film de Whitman (1924).

- En premier, nous calculons la concentration du  $\text{CO}_2$  à l'équilibre dans la phase liquide en utilisant la loi de Henry, nous trouvons :  $C_{\text{CO}_2}^* = 0.0323 \text{ kmol m}^{-3}$
- En suite, nous calculons le nombre sans dimension Hatta « Ha » et le facteur d'accélération instantané « Ei » qui caractérisent respectivement le rapport de la conversion maximale possible dans le film par la quantité maximale traversant le film par diffusion, le facteur d'accélération instantané est utilisé pour calculer le facteur d'accélération « E » (Roustan (2003)).
- En utilisant le facteur d'accélération instantané «  $E_i$  » et le nombre sans dimension Hatta « Ha », on déduit le facteur d'accélération « E » de l'abaque de Van Krevelen et Hoftijzer (1948)

Nous trouvons :  $\text{Ha} = 9.1, E = 5$

Le flux de transfert de matière dans ce cas est donné alors par la relation suivante (Roustan (2006)) :

$$\Gamma_{\text{CO}_2} = Ek_L C_A^* = 3,23 \cdot 10^{-5} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Gamma_{\text{CO}_2} = 9,044 \cdot 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

De l'équation de conservation de la masse pour les grandeurs phasiques, l'expression qui donne le flux de masse traversant l'interface s'écrit :

$$\Gamma_k = \rho_k (V_I - U_k) \cdot n_k \delta_I$$

Nous allons utiliser cette expression pour voir les valeurs des vitesses normales à l'interface générées par le flux de  $\text{CO}_2$ . Nous considérons que la masse volumique de chaque phase est celle de la phase dominante, c'est-à-dire : la masse volumique du mélange ( $\text{CO}_2$ -air) est celle de l'air et la masse volumique du mélange (soude-eau) est celle de l'eau.

Finalement nous trouvons :

$$V_I = U_L + \frac{\Gamma_{\text{CO}_2}}{\rho_L}$$

$$V_I = U_L + 9,044 \cdot 10^{-7} \text{ [m/s]} \Rightarrow V_I \approx U_L$$

$$V_I = U_G + \frac{\Gamma_{\text{CO}_2}}{\rho_G}$$

$$V_I = U_G + 7,38 \cdot 10^{-4} \text{ [m/s]} \Rightarrow V_I \approx U_G$$

Donc à l'interface :

$$U_L \cdot n \approx V_I \cdot n \approx U_G \cdot n$$

Ce résultat est très important, il est à la base du développement des approches numériques du type VOF, il permet de définir un champ de vitesse unique continu dans tout le domaine de calcul.