

Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse)

Présentée et soutenue par :

Damien COLOMBET

le mercredi 11 juillet 2012

Titre :

Modélisation de réacteurs Gaz-Liquide de type
colonne à bulles en conditions industrielles

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

Unité de recherche :

FERMaT, IMFT, LISBP

Directeur(s) de Thèse :

Pascal GUIRAUD, Dominique LEGENDRE et Arnaud COCKX

Jury :

Alain CARTELLIER - Directeur de Recherche CNRS, LEGI Grenoble - Rapporteur

Huai-Zhi LI - Professeur, INPL ENSIC LRGP Nancy - Rapporteur

Clemens MERTEN - Professeur, ICVT Stuttgart (Germany) - Examineur

Claude DANIEL - Ingénieur de Recherche, CRTL Rhodia - Examineur

Caroline BERT - Ingénieur de Recherche, CRTL Rhodia - Examineur

Arnaud COCKX - Maître de Conférences, INSA LISBP Toulouse - Codirecteur

Pascal GUIRAUD - Professeur, INSA LISBP Toulouse - Codirecteur

Dominique LEGENDRE - Professeur, ENSEEIHT IMFT Toulouse - Codirecteur

Résumé

L'oxydation du cyclohexane est l'un des procédés les plus importants dans la chaîne de production du Nylon où l'oxygène et le cyclohexane entrent en contact pour former le cyclohexanol, la cyclohexanone puis l'acide adipique. Le rendement est influencé à la fois par le transfert de l'oxygène et par le mélange des réactifs en phase liquide. Des réacteurs de type colonne à bulles sont généralement utilisés pour fournir une aire interfaciale importante et garantir une agitation efficace en phase liquide. Cependant, la complexité des mécanismes impliqués (hydrodynamique, transfert, réaction, fort taux de vide) rend difficile la prédiction des performances des réacteurs. Ce travail est consacré à l'amélioration des lois de fermetures (quantité de mouvement et transferts) pour la modélisation Euler/Euler des réacteurs industriels utilisés pour le procédé d'oxydation du cyclohexane. Dans un premier temps, des expériences de laboratoire avec le système eau/air ont été réalisées jusqu'à de forts taux de vide ($> 30\%$) pour mesurer les effets collectifs sur la force de traînée et le transfert de masse dans un essaim de bulles homogène. Les résultats ont confirmé que le coefficient de traînée des bulles augmente de manière significative avec le taux de vide alors que de manière surprenante l'effet est très faible sur le transfert. Dans un second temps, des expériences ont été réalisées avec le système cyclohexane/diazote dans des conditions industrielles ($P = 1 - 20 \text{ bar}$, $T = 30 - 150^\circ\text{C}$). L'analyse des résultats de transfert en condition industrielle a nécessité la simulation numérique directe du transfert à l'intérieur d'une bulle sphérique.

Mots Clés : colonne à bulles, effets collectifs, hydrodynamique, transfert de masse

Abstract

Cyclohexane oxidation is one of the most important processes in the production line of Nylon, where oxygen and cyclohexane get in contact to produce cyclohexanol, cyclohexanone and then adipic acid. The production yield is influenced by both the oxygen transfer and the reactants mixing in liquid phase. Bubble column type reactors are usually used to provide a large interfacial area and efficient liquid phase agitation. However, the complexity of the mechanisms involved (hydrodynamic, transfer, reaction, high void fraction) makes it difficult to predict the performance of such reactors. This work is devoted to improve the associated closure laws of momentum and transfer equations used in Euler/Euler modelling of industrial reactors for cyclohexane oxidation. Bench-scale experiment for air-water system has been firstly carried out to measure the collective effects on the drag force and the mass transfer of a bubble in a homogenous bubble swarm with a high void fraction up to 30%. The results confirmed that bubble's drag coefficient increases significantly with the void fraction. Meanwhile surprisingly, weak effect has been observed on the transfer. Nextly, pilot experiments with nitrogen-cyclohexane system have been performed under industrial conditions ($P = 1 - 20 \text{ bar}$, $T = 30 - 150^\circ\text{C}$). Analysis of the results of transfer under industrial conditions required finally direct numerical simulation of transfers inside a spherical bubble.

Key words : bubble column, collective effects, hydrodynamics, mass transfer

*A ma grand-mère Marguerite,
à mes parents Marie-Claude et Maurice,
à Claire, Xavier et Zhujun.*

Remerciements/Acknowledgement

De nombreuses personnes m'ont aidé au cours de mes travaux de thèse. En premier lieu, je voudrais remercier mes directeurs de thèse : Dominique Legendre, Pascal Guiraud et Arnaud Cockx. Je leur adresse toute ma reconnaissance pour l'accueil qu'ils m'ont fait dans leurs différentes équipes, pour le savoir qu'ils m'ont transmis et pour la confiance qu'ils m'ont témoignée. Je remercie également les membres du jury ayant examiné mon doctorat : Alain Cartellier, Huai-Zhi Li, Caroline Bert, Claude Daniel et Clemens Merten. Je remercie plus particulièrement mes deux rapporteurs qui m'ont fait l'honneur d'accepter de relire ce volumineux manuscrit en offrant un point de vue très enrichissant sur certains sujets.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Claude Daniel, Sophie Galinat, Elsa Cotton, David Méneur, Sébastien Issanchou et Hélène Bossy du CRTL¹ ainsi qu'à Pierre Guillot du LOF², qui m'ont offert leur aide, leurs conseils ou leurs appuis pour la réalisation des expériences en conditions industrielles. Enfin, je souhaite également remercier Patrick Maestro pour avoir soutenu le financement de ce projet. Ma gratitude va aussi à Luc Vervisch du CORIA³ pour avoir décelé en moi un doctorant potentiel et pour m'avoir encouragé à poursuivre ma formation. Je remercie également Nicolas Perret, Marc Bagnaro, Pierre Chagnon et Loïc Baussaron pour les nombreuses discussions durant mon passage au CRTL qui m'ont rapidement convaincu de persévérer dans le domaine de la recherche.

Je tiens à remercier sincèrement l'ensemble des membres du groupe TIM⁴ (LISBP⁵) et du groupe Interface (IMFT⁶) que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant ces quelques années. Je remercie en particulier Frédéric Risso, Véronique Roig, Catherine Colin, Alain Liné, Gilles Hébrard, Jérôme Morchain, Nicolas Dietrich et Hubert de Bellefontaine qui ont bien voulu répondre à certaines de mes questions en me faisant bénéficier de leurs expériences. Enfin, je remercie vivement Sébastien Cazin pour sa disponibilité, ses brillantes propositions, son professionnalisme et son engagement constant du début de la thèse jusqu'à la soutenance.

Mes pensées s'orientent aussi vers les différentes équipes techniques qui se sont fortement investies dans la réalisation des différentes expériences. Ma gratitude va dans un premier temps en direction de mes deux équipiers de choc : Grégory Ehses (IMFT) et son homologue Allemand : Holger Aschenbrenner (ICVT⁷). Je remercie aussi Denis Petitqueux pour son aide précieuse lors des toutes premières expériences sur maquette froide, au CRTL. Je tiens également à remercier Hervé Ayroles, du service Signaux et Images de l'IMFT, pour son aide sur l'acquisition des données issues des sondes optiques. Un grand merci aussi à Jean-Marc Sfedj, Jean-Pierre Escafit, Laurent Mounaix, Ruddy Soeparano, Bernard Reboul, Christophe Ellero, José Moreau, Dominique Auban et Patrick Chekroun pour leurs conseils et leur enthousiasme.

-
1. CRTL : Centre de Recherches et de Technologie de Lyon de Rhodia
 2. LOF : Laboratory of the Futur
 3. CORIA : COMplexe de Recherche Interprofessionnel en Aérothermochimie
 4. TIM : Transfert Interface Mélange
 5. LISBP : Laboratoire d'Ingénierie des systèmes Biologiques et Procédés
 6. IMFT : Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse
 7. ICVT : Institut für Chemische Verfahrenstechnik

Now, I will thank researchers of ICVT. First, I would like to thank Professor Ulrich Nieken and Professor Clemens Merten for the opportunity they have given to me to perform experiments at their laboratory, for their advices and availability, and for the trust they have given to me to manage experiments. Secondly, I am really grateful to Doctor Ute Tuttlies for having taught me how to manage safely the experimental installation. This has made possible the beginning of experiments with real fluids in the best conditions. I would like to thank also Professor Gerhart Eigenberger for the few discussions we have had on bubbly flows and on experiments with cyclohexane. Then, I am also really grateful to Holger Aschenbrenner who has worked with me during hours, weeks and months on the construction of new systems (condenser, separator) and on experimental installation modifications and improvements. In addition, I could not forget to thank other colleagues who help me at ICVT : Ines Lauerwald and Thomas Lorenz for they help on installation modifications, Boris Binder for his efficiency in the installation of the automate, Robert Fettig for his advices on the handing of chemicals, Gheorghe Sorescu for his help in the access to efficient computers to begin data processing at ICVT. Finally, I would like to thank PhD and postdoctoral students of ICVT : Franz, Karin, Ana, Manuel, Stefan, Matthias, Winfried, Carlos and Tahir. I thank each of you for your kindness during my two visits. It was a pleasure to be in your lab for few months.

Comme ma thèse ne s'est pas limitée à une simple quantité finie de travail, je remercie l'ensemble des personnes avec lesquelles j'ai partagé un moment de convivialité dans les différents laboratoires que j'ai eu la chance d'intégrer. Pour certains très bons souvenirs (le run and bike, les tournois de squash et de pétanque, l'ambiance de groupe ou tout simplement certaines pauses café), mes pensées vont également aux doctorants, et postdoctorants du LISBP : Zhujun, Syrine, Jean-Pierre, Sébastien, Latifa, Laurence, Zahia, Junfeng, Patrick, Mélanie, Marupatch, Mohamed Ali, Yangping, Charlotte, Maël, Samuel, Mélody, Jean-Christophe, Aurélien, Alexandre, Rainier, ainsi que de l'IMFT : Cédric (alias Michel), Erik, Emmanuela, Manelle, Marco, Brian, Sylvain, Roberta, Olivier, Agathe, Lucia, Benjamin, René, Antoine, les fans d'Ivan Rebhoff que sont Romain et Thomas, Mélanie, Nicolas, Max, Marie, Michael, Marine, Elise, Auriane, Joël, Jérôme, Sergio et Jurgen...

J'ai déjà cité plusieurs très bons amis qui ont compté durant ces années de thèse. Parmi eux, je dois ajouter : Mallorie Tourbin, Adil Dani et Nicolas Abi-Chebel que je remercie chaleureusement pour leur soutien et pour les bons moments que nous avons partagés.

Je remercie également ma famille et mes proches pour leurs encouragements qui m'ont permis de mener à bien ce travail. En particulier, je remercie mes parents Marie-Claude et Maurice, ainsi que Claire, Xavier et Zhujun pour leur soutien inconditionnel.

Table des matières

1	Eléments sur le procédé d'oxydation autocatalytique du cyclohexane	11
1.1	Introduction	13
1.2	Travaux antérieurs	14
1.3	Propriétés du système gaz-liquide	14
1.3.1	Propriétés physiques volumiques	14
1.3.2	Tension interfaciale	15
1.3.3	Constantes d'équilibre thermodynamique	18
1.3.4	Calcul des coefficients de diffusion binaire en phase liquide	19
1.3.5	Calcul des coefficients de diffusion binaire en phase gaz	22
1.3.6	Impact de la contamination sur la coalescence	23
1.4	Taille des bulles en conditions industrielles	26
1.4.1	Mesures de diamètre de bulles formées en conditions industrielles	27
1.4.2	Prédiction du diamètre des bulles formées	29
1.4.3	Comparaison avec les mesures existantes	32
1.4.4	Influence de la température sur la taille des bulles	34
1.4.5	Influence de la pression sur la taille des bulles	34
1.5	Hydrodynamique des colonnes à bulles pressurisées	37
1.5.1	Influence du débit de gaz sur l'hydrodynamique des colonnes à bulles	37
1.5.2	Influence de la pression sur l'hydrodynamique des colonnes à bulles	39
1.6	Influence de la tension interfaciale sur l'hydrodynamique des colonnes à bulles	39
1.7	Description des transferts dans le procédé	41
1.7.1	Transferts non réactifs isotherme	41
1.7.2	Transfert liquide/gaz du cyclohexane	43
1.7.3	Flux de masse et concentration massique	46
1.7.4	Conclusion	46
1.8	Transfert de masse en présence d'une réaction chimique en phase liquide	47
1.9	Taux de conversion et sélectivité de la réaction	49
1.10	Cinétiques réactionnelles	50
1.11	Influence de la réaction sur le transfert de masse de l'oxygène	51
1.12	Synthèse	55
2	Modélisation des écoulements diphasiques	59
2.1	Introduction	61
2.2	Modélisation des colonnes à bulles	62
2.3	Ecriture des équations moyennées	64

2.4	Dynamique d'une bulle	67
2.5	Déformation des bulles de gaz	69
2.6	Force de traînée	72
2.6.1	Bulle sphérique	72
2.6.2	Bulle déformée	73
2.6.3	Bulle contaminée	80
2.6.4	Effets collectifs	85
2.7	Autres effets dynamiques	95
2.7.1	Force de masse ajoutée	95
2.7.2	Effet de portance	97
2.7.3	Force d'histoire	99
2.8	Fermeture des termes de transfert	99
2.8.1	Fermeture du terme de transfert de masse	99
2.8.2	Fermeture du terme de transfert de chaleur	100
2.8.3	Sherwood number definition	101
2.9	Description of external mass transfer	103
2.9.1	Single bubble mass transfer	103
2.9.2	Spherical clean bubble	103
2.9.3	Fully contaminated spherical bubble	107
2.9.4	Partially contaminated spherical bubble	108
2.9.5	Deformed clean bubble	109
2.9.6	Effect of liquid phase agitation	111
2.9.7	Effect of bubble shape oscillations	111
2.9.8	Collective effects	112
2.10	Description des transferts internes de masse	119
2.11	Ordres de grandeur des nombres adimensionnels du procédé	120
2.12	Synthèse	123
3	Dispositifs et techniques de mesure	127
3.1	Introduction	129
3.2	Sonde optique	131
3.2.1	Mesures par bi-sonde optique	131
3.2.2	Chaîne de mesure	133
3.2.3	Seuillage du signal brut	133
3.2.4	Mesure de la fraction volumique de gaz	133
3.2.5	Mesure de la vitesse d'ascension	134
3.2.6	Mesure du diamètre équivalent moyen	137
3.2.7	Convergence des mesures par sondes optiques	139
3.3	Suivi lagrangien des bulles	143
3.3.1	Installation du banc de mesure optique	143
3.3.2	Calibration du banc de mesure optique	147
3.3.3	Méthodes de détection	152
3.3.4	Méthode de suivi lagrangien	158
3.3.5	Mesure des caractéristiques géométriques des bulles	158
3.3.6	Mesure de la vitesse des bulles	160

3.4	Mesure de l'aire interfaciale par unité de volume	163
3.5	Sondes à oxygènes	166
3.6	Conclusion	169
4	Transfert de masse dans un essaim de bulles à fort nombre de Peclet	171
4.1	Introduction	173
4.2	Experimental methods	175
4.2.1	Experimental set-up	175
4.2.2	Gas volume fraction measurement	178
4.2.3	Bubble geometrical characteristics measurement	178
4.2.4	Bubble velocity measurement	179
4.2.5	Interfacial area measurement	180
4.2.6	Mass transfer assumptions	181
4.2.7	Mass transfer measurement	188
4.3	Hydrodynamic characterisation	189
4.3.1	Equivalent diameter	189
4.3.2	Interfacial area per unit volume	192
4.3.3	Bubbles velocities	193
4.3.4	Collective effects on rising velocity and drag coefficient	196
4.3.5	Bubbles deformation	198
4.4	Mass transfer	199
4.4.1	Mass transfer description	199
4.4.2	Experimental reactor mass transfer time scale	202
4.4.3	Estimation of the axial mixing	203
4.4.4	Experimental mass transfer coefficient	204
4.4.5	Comparaison to global mass transfer modeling	205
4.4.6	Experimental Sherwood number	206
4.4.7	Comparison with single bubble mass transfer in a liquid at rest	208
4.4.8	Comparison with transfer at low Peclet number	210
4.4.9	Comparison with transfer in highly turbulent flow	212
4.5	Conclusions and perspectives	216
5	Dynamique des bulles en conditions industrielles	219
5.1	Introduction	221
5.2	Présentation de l'installation expérimentale	223
5.2.1	Design du réacteur	223
5.2.2	Installation expérimentale I : Etude de la bulle isolée	224
5.2.3	Installation expérimentale II : Etude d'un essaim de bulles	225
5.2.4	Aspect sécurité	229
5.2.5	Géométrie des injecteurs	232
5.3	Expériences bulle isolée	235
5.4	Bulle sphérique isolée	235
5.4.1	Vitesse instantanée d'ascension des bulles	240
5.4.2	Volume des bulles	242
5.4.3	Résolution de l'équation de trajectoire	244

5.4.4	Effet de la contamination	250
5.4.5	Effet de la déformation	251
5.4.6	Conclusions	251
5.5	Bulle déformée isolée	254
5.5.1	Régime de formation et diamètre des bulles	254
5.5.2	Déformation des bulles	254
5.5.3	Détermination in-situ de la tension interfaciale	257
5.5.4	Coefficient de traînée d'une bulle déformée	259
5.5.5	Diamètres de transition	271
5.5.6	Conclusion	272
5.6	Essaim de bulles	273
5.6.1	Introduction	273
5.6.2	Régime de formation des bulles	274
5.6.3	Prédiction du diamètre des bulles	274
5.6.4	Effets collectifs sur la vitesse et la traînée des bulles	278
5.6.5	Modélisation de l'effet collectif	283
5.7	Conclusion	286
6	Transferts de masse à l'échelle d'une bulle en conditions industrielles	289
6.1	Introduction	291
6.2	Observations expérimentales	292
6.2.1	Dissolution complète d'un jet continu de fines bulles	292
6.2.2	Visualisation du sillage des bulles	295
6.3	Démarches préliminaires	298
6.4	Transferts de masse en présence d'un équilibre liquide-vapeur	300
6.4.1	Transfert de chaleur induit par l'évaporation ou la condensation	300
6.4.2	Couplage entre les transferts de masse	301
6.4.3	Couplage entre les transferts de masse et le transfert de chaleur	301
6.4.4	Expressions des temps caractéristiques de transfert à l'échelle d'une bulle	303
6.5	Transfert interne pour une bulle isolée sphérique	305
6.5.1	Transfert interne en diffusion pure	305
6.5.2	Transfert interne à faible nombre de Reynolds	308
6.5.3	Transfert interne à nombres de Reynolds intermédiaires	318
6.5.4	Conclusion sur le transfert interne	320
6.6	Transfert externe de masse pour une bulle saturée en vapeur	322
6.6.1	Comparaison des temps de formation et de saturation	322
6.6.2	Comparaison des temps caractéristiques de transfert	325
6.6.3	Expression du nombre de Sherwood	327
6.6.4	Détermination du Nombre de Sherwood expérimental	330
6.6.5	Etablissement du transfert et réchauffement des bulles	331
6.6.6	Comparaison au transfert externe d'une bulle isolée sphérique	333
6.7	Conclusion	338
A	Complément : Equations locales instantanées	375

B	Fermetures complémentaires à faible fraction volumique de gaz	379
B.1	Expression de la pression	379
B.2	Fermeture du terme de transfert de QDM à partir de la force de traînée uniquement	379

Table des matières

Nomenclature

Lettres Latines

a	demi petit axe, m
a_I	aire interfaciale par unité de volume, m^{-1}
a_I^p	aire interfaciale projetée par unité de volume, m^{-1}
a_{I10}	aire interfaciale pour une distribution de bulles sphériques mono-dispersée, m^{-1}
a_{I32}	aire interfaciale basée sur d_{32} pour une distribution de bulles sphériques poly-dispersée, m^{-1}
a_{Ip}	aire interfaciale basée sur d_p pour une distribution de bulles sphériques poly-dispersée, m^{-1}
a_{IX}	aire interfaciale pour une distribution de bulles ellipsoïdales mono-dispersée, m^{-1}
A_b, A_p	aire projetée d'une bulle ou d'une particule, m^2
b	demi grand axe, m
c	concentration massique locale, $mg L^{-1}$
c_0	concentration massique locale initiale, $mg L^{-1}$
c_s	concentration massique locale de saturation, $mg L^{-1}$
$\langle c \rangle$	concentration massique volumique moyenne, $mg L^{-1}$
C_D	coefficient de traînée
C_D^∞	coefficient de traînée d'une bulle isolée, $C_D^\infty = (4/3)\Delta\rho g \langle d_{eq} \rangle / (\rho_L \langle V_z^\infty \rangle^2)$
C_D^*	coefficient de traînée normalisé
C_L	coefficient de portance
C_M	coefficient de masse ajoutée
C_M^∞	coefficient de masse ajoutée d'une bulle isolée
C_k	concentration massique dans la phase k , $mg L^{-1}$
C_{ks}	concentration massique de saturation dans la phase k , $mg L^{-1}$
C_{LBulk}	concentration dans la phase liquide loin de l'interface, $mg L^{-1}$
C_{pk}	capacité calorifique massique à pression constante, $J kg^{-1} K^{-1}$
d_b	diamètre de la bulle, m
d_{eq}	diamètre équivalent en volume de la bulle, m
$d_{32/S}$	diamètre de Sauter d'une population de bulles, m
d_c	diamètre interne de l'orifice, m
d_{ci}	diamètre critique limite entre deux régime de forme, m
d_G	diamètre équivalent des bulles prédit par la corrélation de Gaddis & Vogelpohl (1986) , m
d_I	diamètre équivalent des bulles selon $d_b/d_c = 1.2Fr_o^{1/5}$, m
d_{Ig}	diamètre équivalent des bulles prédit par la corrélation de Iguchi et al. (1995) , m
d_s	distance entre les deux fibres de la sonde optique, m
d_T	diamètre équivalent des bulles prédit par la loi de Tate, m

Nomenclature

$D_{k,j}$	coefficient de diffusion massique de l'espèce j dans la phase k , $m^2 s^{-1}$
D_c	diamètre de la colonne à bulle, m
D^t	coefficient de diffusion turbulente, $m^2 s^{-1}$
D_k^{th}	coefficient de diffusion thermique dans la phase k , $m^2 s^{-1}$
\mathbf{D}_{GL}^t	coefficient de dispersion des bulles, $m^2 s^{-1}$
E	facteur d'accélération
f, F	force, N
f_b	fréquence de bullage, Hz
f_α	fonction de correction du rapport surface sur volume
$f(\chi)$	correction du Sherwood pour un ellipsoïde ($Sh(\chi, Re, Sc)/Sh(\chi = 1, Re, Sc)$)
F	concentration adimensionnelle, $F = (\langle c \rangle - c_0)/(c_s - c_0)$
g	gravité, $m s^{-2}$
$G_{k,L}$	terme production d'énergie cinétique par les grandes échelles de l'écoulement, $m^2 s^{-3}$
$G(\theta)$	fonction de densité angulaire de présence de bulle
h	rapport des coefficients de traînée C_D , $h = C_D(Re_b, Eo, Mo)/C_D^\infty(Re_b^\infty, Eo, Mo)$
h_k	coefficient de transfert de chaleur de la phase k , $W m^2 K^{-1} s^{-1}$
H	hauteur de la colonne à bulles ou de l'essaim de bulles, m
He_j	constante de Henry pour l'espèce j , Pa
I_L	intensité correspondant à une concentration en l'oxygène dans le liquide C_L , A
I_0	intensité correspondant à une concentration nulle en oxygène dans le liquide $C_L = 0$, A
I_{Ls}	intensité correspondant à la concentration de saturation de l'oxygène dans le liquide C_{Ls} , A
J_k	vitesse superficielle de la phase k , $m s^{-1}$
J	flux de masse surfacique moyen, $kg m^{-2} s^{-1}$
J_{loc}	flux de masse local, $kg m^{-2} s^{-1}$
k_k	vitesse ou coefficient de transfert de masse de la phase k , $m s^{-1}$
K_k	coefficient de transfert de masse global de la phase k , $m s^{-1}$
k_B	la constante de Boltzmann, $J K^{-1}$
K_H	noyau de la force d'histoire
$\mathbf{k}_{L/0}$	énergie cinétique turbulente de la phase liquide, $m^{-2} s^{-2}$
\mathbf{k}_s	énergie cinétique générée par l'agitation des bulles, $m^{-2} s^{-2}$
K_{GL}	coefficient d'échange de quantité de mouvement, $kg m^{-3} s^{-1}$
L	enthalpie d'évaporation, $J kg^{-1}$
$L^{Sh=cst}$	distance d'établissement du transfert de masse, m
\mathcal{L}	transformée de Laplace
$\langle L_k \rangle, \langle \phi_k m_k \rangle$	terme de transfert moyen de masse par unité de volume pour la phase k , $mg L^{-1} s^{-1}$
$m_{N_2}^G$	masse de diazote dans la bulle, kg
$\langle m_k \rangle$	flux totale de masse dans le cas où le transfert de masse influence l'écoulement, $mg L^{-1} s^{-1}$
M_j	masse molaire de l'espèce j , $kg mol^{-1}$
$\overline{M_k}$	masse molaire de la phase k : $M_k = \sum x_j^k M_j$, $kg mol^{-1}$
$\langle \vec{M}_G \rangle$	terme de transfert moyen de QDM par unité de volume pour la phase k , $kg m^{-2} s^{-2}$
n_0	indice optique de la fibre
n_j	nombre de moles de l'espèce j , mol
n_t	nombre de moles de total dans la bulle, mol
n_G	indice optique de la phase gaz

n_L	indice optique de la phase liquide
nv	nombre total de bulle appairées
N_b	nombre de mesures présentes dans la phase gaz
N_T	nombre de mesures total
p	pression local adimensionnelle
P	pression, Pa
P_k	pression moyenne dans la phase k
P_j^{sat}	pression de saturation de l'espèce j dans la phase gaz, Pa
PDC	profondeur de champs, mm
$Q_{G-Total}$	débit total de gaz (diazote+cylohexane) à la pression et à la température opératoire, $m^3 s^{-1}$
Q_{G,N_2}	débit total de diazote à la pression et à la température opératoire, $m^3 s^{-1}$
Q_{G,N_2}^N	débit normal de diazote ($P = 1.013 bar$ et $T = 15 °C$), $m^3 s^{-1}$
r_b	rayon de la bulle, m
r_i	vitesse de la réaction i , $mol m^3 s^{-1}$
r_j	vitesse de formation ou consommation de l'espèce j , $mol m^3 s^{-1}$
R	rayon de la sphère m ou constante des gaz parfaits
Re_∞	dimension du domaine de calcul
R_k	moyenne surfacique de la fraction volumique de la phase k
R_x	résolution spatial de l'image selon l'axe x , $px mm^{-1}$
R_z	résolution spatial de l'image selon l'axe z , $px mm^{-1}$
S	distance entre le centre des bulles adimensionnalisée par leur rayon, $S = L/r_b$
S_b	surface d'une bulle, m^2
S_c	surface de l'orifice, m^2
$S_{b,ij}$	mesure de la surface d'une bulle i au temps j , m^2
$S_{[j]}$	sélectivité de la réaction envers l'espèce j
$\overline{s_k^k}$	taux moyen de réaction dans la phase k , $mg L^{-1} s^{-1}$
t	temps, s
t_c	temps de contact, s
t'	nombre de Fourier, $t' = Dt/R^2$
$t^{Sh=cst}$	temps d'établissement du transfert de masse, s
T	température, $°C$ ou K
T_k	température dans la phase k , K
u_c	vitesse du gaz à l'orifice, $m s^{-1}$
u_{crit}	vitesse critique : fin du régime du bullage quasi-statique, $m s^{-1}$
u_{dr}	vitesse locale de dérive, $m s^{-1}$
$\langle \vec{u}_k m_k \rangle$	flux de QDM dans le cas où le transfert de masse influence l'écoulement, $kg m^{-2} s^{-2}$
U_m	vitesse du mélange gas-liquide, $m s^{-1}$
v	vitesse adimensionnelle locale selon l'axe \vec{e}_z ,
v_c	vitesse de la phase continue (ex : liquide), $m s^{-1}$
v_r	vitesse relative, $m s^{-1}$
v_k	vitesse locale de la phase k , $m s^{-1}$
V_b	volume d'une bulle, m^3
V_c	volume de pré-chambre avant l'orifice, m^3
V_b, V_p	volume d'une bulle ou d'une particule, m^3

Nomenclature

$V_{b,ij}$	mesure du volume d'une bulle i au temps j , m^3
V_c	volume de pré-chambre avant l'orifice, m^3
V_x	vitesse de la bulle selon l'axe x , $m s^{-1}$
V_y	vitesse de la bulle selon l'axe y , $m s^{-1}$
V_z	vitesse de la bulle selon l'axe z , $m s^{-1}$
V_{zi}	vitesse de la bulle selon l'axe z pour la mesure "i", $m s^{-1}$
V_z^∞	vitesse d'ascension de la bulle isolée, $m s^{-1}$
V_{z0}	vitesse d'ascension de la bulle isolée pour un capillaire en bullage quasi-statique, $m s^{-1}$
$\langle V_z \rangle$	vitesse moyenne d'ascension de la bulle dans l'essaim, $m s^{-1}$
$\langle V_{z0} \rangle$	vitesse moyenne d'ascension de la bulle dans l'essaim pour $\alpha_G \rightarrow 0$, $m s^{-1}$
x_j^k	fraction molaire de l'espèce j dans la phase k
x_j^{kI}	fraction molaire de l'espèce j dans la phase k à l'interface
x_j^{k*}	fraction molaire de saturation de l'espèce j dans la phase k
x_i^{G0}	fraction molaire de l'espèce j dans les gaz en injecté
X_{RH}	taux de conversion du cyclohexane
y_i	corde pour la mesure i , m
y_j^k	fraction massique de l'espèce j dans la phase k
$\langle y \rangle$	corde moyenne des bulles, m
$\langle \phi \rangle$	moyenne temporelle ou moyenne d'ensemble
$\overline{\phi}$	moyenne d'ensemble
$\overline{\psi}^k$	moyennephasique de la grandeur ψ dans la phase k
$\tilde{\psi}$	moyenne statistique de la grandeur ψ

Lettres Grecques

a	demi petit axe
α_c	fraction volumique de la phase continue
α_G	fraction volumique de la phase gaz (ou de la phase dispersée)
α_L	fraction volumique de la phase liquide
χ	facteur d'aspect ($\chi = b/a$)
χ_k	indicateur de présence de la phase k
δ_D	épaisseur du film diffusionnel, m
Δt_{acq}	temps total d'acquisition, s
Δt_{yi}	temps gaz, s
Δt_{12i}	temps de vol, s
δ_x	distance entre la surface des bulles sphériques pour un réseau cubique faces centrées, m
$\langle \Delta x \rangle$	distance moyenne en pixel entre deux interlignes verticales, px
$\langle \Delta z \rangle$	distance moyenne en pixel entre deux interlignes horizontales, px
$\langle \epsilon_L \rangle$	taux de dissipation volumique d'énergie cinétique, $m^2 s^{-3}$
η_K	micro-échelle de Kolmogorov, m
η_B	échelle de Batchlor, m
λ	rapport diamètre de bulle sur diamètre de la colonne à bulles, $\lambda = d_{eq}/D_c$
λ_k	conductivité thermique de la phase k , $W m^{-1} K^{-1} s^{-1}$

μ	viscosité dynamique, $Pa\ s^{-1}$
μ^t	viscosité dynamique turbulente, $Pa\ s^{-1}$
ν	viscosité cinématique, $m^2\ s^{-1}$
ν^t	viscosité cinématique turbulente, $m^2\ s^{-1}$
ϕ_k	scalaire passif transporté dans la phase k ,
$\Pi_{k,L}$	terme de production ou de destruction de l'énergie turbulente en phase liquide, $m^2\ s^{-2}$
$\Pi_{\epsilon,L}$	terme de production ou de destruction de la dissipation en phase liquide, $m^2\ s^{-3}$
φ'	flux de matière, $m\ s^{-1}$
φ	flux massique, $kg\ m^{-2}\ s^{-1}$
φ^{th}	flux de chaleur, $W\ m^2\ s^{-1}$
ρ	masse volumique, $kg\ m^{-3}$
σ	tension interfaciale, $N\ m^{-1}$
τ	temps caractéristique, s
τ^{ch}	temps de réchauffement des bulles, s
τ^{dra}	temps de drainage du film entre deux bulles sphériques, s
τ^{form}	temps de formation des bulles, s
τ_k^{adv}	temps caractéristique d'advection dans la phase k , s
$\tau_{k,j}$	temps caractéristique de transfert de masse de l'espèce j dans la phase k , s
τ_m	temps caractéristique de mélange axial, s
τ_p	temps de réponse de la sonde à oxygène, s
τ^{sat}	temps de saturation des bulles en vapeur, s
τ_k^{th}	temps caractéristique de transfert de la chaleur dans la phase k , s
τ_V	temps de relaxation de la mise en vitesse, s
θ_{cap}	angle de contamination, $^\circ$
θ	angle formé par le vecteur vitesse et l'axe z , rad
θ_{cap}	angle de contamination, $^\circ$
ϑ	rapport des vitesses caractéristiques de l'interface et de l'ascension de la bulle

Indices et Exposants

<i>atm</i>	atmosphérique
<i>B</i>	solution analytique de Boussinesq (1905)
<i>Fros</i>	corrélation de Frossling (1938)
<i>Hig</i>	issu du modèle de pénétration d'Higbie
<i>im</i>	surface immobile ($u_\Gamma = 0$) : bulle complètement contaminée
<i>KB</i>	corrélation de Kronig & Brink (1950)
<i>m</i>	surface mobile ($u_\Gamma \neq 0$) : bulle propre
<i>New</i>	solution analytique de Newman (1931)
<i>sat</i>	saturation
<i>G</i>	phase gaz
<i>L</i>	phase liquide
<i>0</i>	issu de la mesure pour une bulle isolée formée en régime quasi-statique

Espèces chimiques

I	produits intermédiaires désirés : cyclohexanol, cyclohexanone, hydroperoxyde
N_2	diazote
O_2	dioxygène
RH	cyclohexane C_6H_{12}
ROH	cyclohexanol $C_6H_{11}OH$
$R'O$	cyclohexanone $C_6H_{10}O$
$ROOH$	hydroperoxyde de cyclohexyle $C_6H_{11}OOH$
\dot{R}	radical cyclohexyl
$\dot{R}O_2$	radical cyclohexyl-peroxy
$\dot{H}O_2$	radical hydroperoxyde
$\dot{R}O$	radical cyclohexyl-oxo
S	produits suroxydés non désirés

Nombres adimensionnels

Ar_o	nombre d'Archimède de l'orifice
EO	nombre de Eötvös (ou de Bond) de la bulle
EO_{min}	nombre de Eötvös limite : fin du régime de trajectoire rectiligne
EO_o	nombre de Eötvös de l'orifice
Fr	nombre de Froude de la bulle
Fr_o	nombre de Froude de l'orifice
Ha	nombre de Hatta
Le	nombre de Lewis
Mo	nombre de Morton
N_u	Nombre de Nusselt
Pr	nombre de Prandtl
Pe	nombre de Peclet massique
Pe^{th}	nombre de Peclet thermique
Ra	nombre de Rayleigh
Re_b	nombre de Reynolds de la bulle
Re_b^∞	nombre de Reynolds d'une bulle isolée
Re_m	nombre de Reynolds de la conduite pour un mélange gaz-liquide
Re_S	nombre de Reynolds superficiel
Sh	nombre de Sherwood
Sh^*	nombre de Scherwood normalisé
Sh_{loc}	nombre de Sherwood local
Sc	nombre de Schmidt
We	nombre de Weber de la bulle
We_c	nombre de Weber critique : régime à nombre de Weber constant
We_o	nombre de Weber à l'orifice

Introduction générale

Les procédés d'oxydation des hydrocarbures (Cumène, Toluène, Cyclohexane) tiennent une place importante dans l'industrie pétrochimique. L'oxydation du cyclohexane est typiquement un des procédés possédant un intérêt industriel considérable. Ce procédé fournit une des matières premières nécessaires à la production des sels nylon : l'acide adipique.

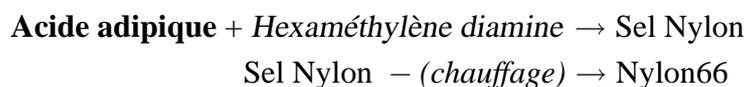
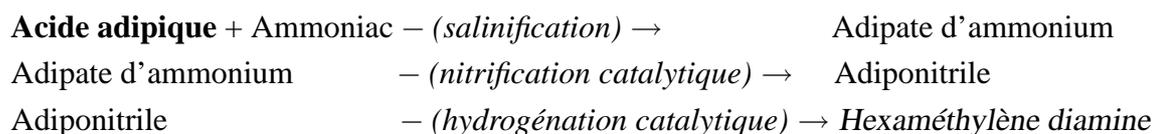
Le nylon a été découvert en 1935 par *Wallace Hume Carothers* et *Gérard Jean Brechet* de la société DuPont au cours d'une étude sur des molécules de très haute masse molaire surnommées "super-polymères". Aux Etats-Unis, dès 1939, le Nylon est rapidement utilisé dans l'industrie textile, sous forme de fibre, pour le fil à coudre et les articles de sous-vêtement. Le Nylon révolutionne dans un premier temps la mode avec le succès du bas nylon. Cette nouvelle matière touche aussi l'armée avec l'apparition de nouveaux parachutes plus résistants. A la même époque, il remplace aussi la soie des raquettes de tennis ou celle des brosses à dent.

La formulation de cette nouvelle molécule et les interrogations qu'elle suscitait ont donné lieu à de nombreux échanges entre chercheurs français et américains. Si bien que très peu de temps après sa découverte, en Europe, une licence d'exploitation est accordée par Dupont à une société spécialisée en soie artificielle : Rhodiaceta. Ce qui permet de lancer progressivement une production industrielle de Nylon ainsi que de démarrer plusieurs programmes de recherches principalement menés par l'entreprise Rhône-Poulenc dans ses laboratoires de Saint-Fons à Lyon.

En Europe, cet accord marqua ainsi le début de nombreuses recherches et innovations dans le domaine des polyamides.

Par la suite, les propriétés de résistance mécanique et thermique du Nylon ont été exploitées dans l'industrie automobile où il est moulé à chaud pour produire certaines pièces (vis, engrenages, pare chocs, poignées de portes, tableaux de bords...). Les principaux producteurs de nylon sont Rhodia, Invista, Ascend, Asahi, BASF, DSM et Bayer. En 2010, Rhodia est le second producteur mondial de Nylon66 et le numéro 1 mondial des intermédiaires à base d'acide adipique.

A partir de l'acide adipique, la production du Nylon66 est le fruit des réactions chimiques suivantes :



Les sels Nylon précurseurs du polyamide sont formés par la réaction entre l'acide adipique ($C_6H_{10}O_4$)

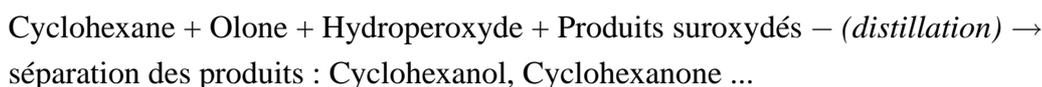
et l'hexaméthylène diamine ($C_6H_{16}N_2$) qui lui même est produit à partir d'acide adipique. On observe donc ici toute l'importance de la production d'acide adipique dans la chaîne de production du polyamide (ou Nylon) 66.

Le nom Nylon "66" vient de l'utilisation d'un acide et d'une diamine composés tous les deux de 6 atomes de carbone. Selon les applications, il existe d'autres polyamides possédant des propriétés thermiques et mécaniques différentes.

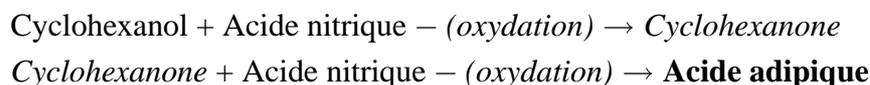
Le procédé d'oxydation du cyclohexane (C_6H_{12} , RH), décrit ci-dessous, intervient en amont de la chaîne de production du Nylon afin de fournir un mélange de cyclohexanol ($C_6H_{11}OH$, ROH) et cyclohexanone ($C_6H_{10}O$, $R'O$) baptisé "Olon".



Par la suite, une étape de distillation permet de séparer le Cyclohexanol et la Cyclohexanone du mélange réactionnel.



Le Cyclohexanol et la Cyclohexanone sont ensuite progressivement oxydés par réaction avec l'acide nitrique pour former l'acide adipique nécessaire à la production du Nylon comme suit :



L'objectif du procédé d'oxydation du cyclohexane est donc de fournir un mélange cyclohexanol et cyclohexanone avec un taux de conversion du cyclohexane et une sélectivité de la réaction vis à vis du cyclohexanone les plus élevés possibles.

Le procédé s'apparente à de l'absorption réactive. Les réactifs, l'oxygène et le cyclohexane, entrent en contact grâce à l'utilisation de réacteurs de type colonne à bulles.

Comme le présente la figure 1, les bulles composées d'un mélange dioxygène/diazote sont injectées dans le cyclohexane chaud. Le cyclohexane s'évapore alors dans les bulles et les sature en vapeur. En même temps, l'oxygène présent dans les bulles transfère de la phase gaz vers la phase liquide. En parallèle, dans la phase liquide, l'oxygène dissous réagit avec le cyclohexane.

La réaction d'oxydation auto-catalytique du cyclohexane peut être représentée, de façon simplifiée, comme deux réactions globales compétitives (Khinast *et al.*, 2003)



avec RH le cyclohexane, I les produits intermédiaires désirés : cyclohexanol, cyclohexanone, hydroperoxyde, S les produits suroxydés non désirés (acide adipique).

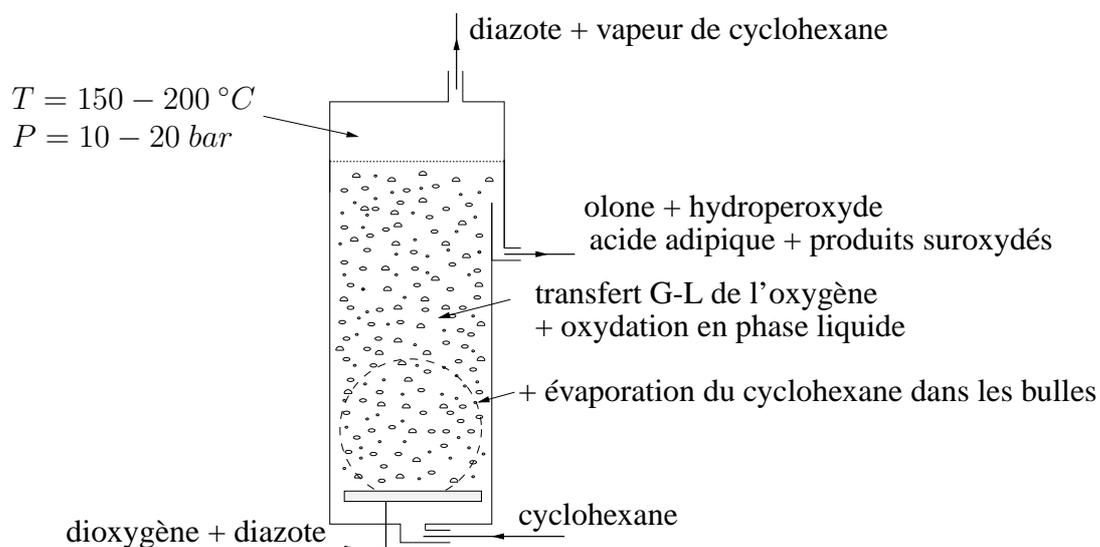


FIGURE 1: Procédé standard d'oxydation auto-catalytique du Cyclohexane

En réalité, de façon analogue au processus d'oxydation des hydrocarbures en phase gaz (combustion), l'oxydation du cyclohexane fait intervenir de nombreuses réactions radicalaires et de nombreux produits intermédiaires. La formation de certains de ces produits intermédiaires comme les hydroperoxydes accélère la réaction chimique et confère ainsi un caractère auto-catalytique à la réaction.

Industriellement, les contacteurs de type colonnes à bulles fournissent une aire interfaciale importante ainsi qu'une agitation efficace (Roustan, 2003). Dans ce procédé, le caractère auto-catalytique de la réaction chimique conduit à la ré-injection des produits de réaction au niveau de la zone d'entrée du réacteur. Ceci est souvent réalisé par l'emploi de gazosiphons (airlift), par la mise en série de plusieurs colonnes à bulles ou par la compartimentation des réacteurs (voir Fig. 2). D'autre part, la mise en série ou la compartimentation des contacteurs favorise aussi le contrôle de la réaction instaurant un écoulement piston qui procure une sélectivité de la réaction plus intéressante pour les produits désirés (Shimada *et al.*, 2007).

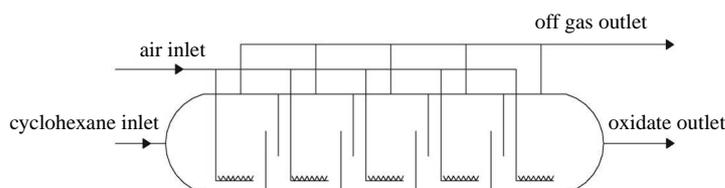


FIGURE 2: Exemple d'une cuve d'oxydation horizontale à cinq compartiments (procédé CYCLOPOL, Krzysztoforski *et al.* (1986), Pohorecki *et al.* (2009))

Le rendement des réacteurs dépend du type d'écoulement qui influence à la fois le transfert de l'oxygène et le mélange des réactifs en phase liquide. Dans ce procédé, la complexité des mécanismes intervenant (hydrodynamique, transfert, réaction) rend difficile la prédiction du degré de conversion du cyclohexane et des sélectivités de la réaction.

Par ailleurs, l'oxydation du cyclohexane est généralement réalisée dans des conditions opératoires difficiles avec des températures et pressions élevées (150 – 200 °C, 10 – 20 bar). Industriellement, afin d'optimiser le transfert de masse, le procédé fonctionne avec des fractions volumiques de gaz importantes (> 15%) générant une hydrodynamique complexe. Les valeurs élevées de température assurent l'activation de la réaction chimique en phase liquide, mais imposent en contre-partie la pressurisation du réacteur afin de conserver le cyclohexane sous forme liquide et de diminuer son évaporation. Le procédé est aussi caractérisé par la possible formation d'un mélange explosif (cyclohexane/oxygène à haute température). Ceci rend difficile les mesures sur site et la multiplication d'essais pilotes pour tester des améliorations du procédé.

Il est donc nécessaire de développer des outils de simulation numérique permettant de représenter le fonctionnement des contacteurs afin de pouvoir améliorer les performances et la sécurité du procédé, valider ou non des options de conceptions, diminuer le volume des contacteurs.

Ce travail rentre dans le cadre de l'amélioration de la simulation des réacteurs industriels d'oxydation du cyclohexane. L'objectif est d'acquérir une connaissance approfondie des mécanismes contrôlant les contacteurs dans le but de permettre ainsi la simulation la plus réaliste possible du procédé.

Ce manuscrit s'articule en six chapitres.

Le premier chapitre de ce travail présente les travaux antérieurs ayant abordés l'étude du procédé d'oxydation autocatalytique du cyclohexane. Ce chapitre complète l'introduction et permet de présenter les différentes problématiques liées à l'hydrodynamique, au transfert et à la réaction caractérisant le procédé. Cette première partie permet également d'introduire les principaux résultats acquis et disponibles dans la littérature concernant le fonctionnement des réacteurs. Cette analyse bibliographique identifie aussi les principales interrogations existantes sur le procédé comme la question de la contamination du système gaz-liquide, de la réponse des contacteurs à une augmentation de pression et de température opératoires ou la question de l'influence de la réaction chimique sur le transfert de masse. Les conclusions de ce bilan bibliographique sur le procédé ont fortement participées à l'orientation des travaux de thèse.

Le chapitre 2 présente l'état de l'art sur la simulation des colonnes à bulles. Ce chapitre détaille en particulier la formulation générale du modèle à deux fluides dans le but d'identifier les manques existant ou les progrès à réaliser pour permettre la simulation des réacteurs industriels complets. Nous verrons que les besoins de la simulation des réacteurs sont principalement générés par les interactions interfaciales qui contrôlent l'ensemble des transferts : quantité de mouvement, masse, chaleur. Dans la pratique, ces différents transferts entre les phases liquide et gaz nécessitent une description, ou fermeture, qui se base le plus souvent sur la phénoménologie correspondant celle d'une bulle isolée. Cette description est, a priori, inadaptée pour les écoulements à forte fraction volumique de gaz caractérisés par un fort couplage entre les phases et par l'apparition d'effets collectifs.

Ces limitations vis à vis de la modélisation ou plus généralement de la compréhension des détails du procédé constituent un frein au développement et à l'utilisation de la mécanique des fluides numériques pour l'étude des réacteurs et l'innovation technologique. Afin d'étudier différents points clés du procédé, dans ce travail, nous avons eu la chance d'employer une approche principalement expérimentale. Dans le but de développer de façon la plus pérenne possible la simulation des colonnes à bulles, en conditions industrielles, nous nous sommes alors attachés à répondre aussi clairement que possible à certaines interrogations sur le procédé ainsi qu'à fournir des fermetures adaptées aux écoulements à bulles concentrés. Pour cela, dans un premier temps, nous avons réalisé des expériences en conditions ambiantes avec le système air-eau en conservant certaines similitudes avec le procédé étudié. Puis, dans un second temps, nous avons réalisé des expériences en conditions industrielles avec le système diazote-cyclohexane, sous pression et température élevées.

La métrologie mise en oeuvre dans ces deux expériences pour caractériser l'hydrodynamique et le transfert de masse est l'objet du chapitre 3. Ce chapitre détaille les différentes techniques utilisées et développées pour mesurer la taille, la forme, la vitesse des bulles, la fraction volumique de gaz des écoulements ainsi que la concentration en oxygène en phase liquide.

Dans le chapitre 4, nous présentons un premier travail expérimental qui a pour premier objectif d'étudier l'existence et la description des effets collectifs sur le transfert de masse dans des conditions les plus proches possibles du procédé, à savoir : une forte fraction volumique de gaz (29%), des bulles déformées, un transfert de masse à fort nombre de Peclet et un faible nombre de Morton. Le choix du système gaz-liquide s'est porté sur le système air-eau dans le cas du transfert de l'oxygène dans l'eau. L'installation expérimentale, localisée à l'IMFT à Toulouse, est une colonne à bulles de section carrée, de côté 15 cm, de hauteur 1 m, utilisée précédemment dans les travaux de thèse de Riboux (2007) sur l'étude de l'hydrodynamique d'un essaim de bulles. Le second objectif de ce travail a été l'amélioration de la description des effets collectifs sur la traînée d'une bulle dans un essaim. Ces expériences ont eu pour avantage d'initier le développement des métrologies utilisées par la suite comme le suivi lagrangien des bulles ou la mesure par sonde optique.

Dans le chapitre 5, nous présentons un second travail expérimental qui s'est focalisé d'abord sur la description de la dynamique des bulles isolées sphériques et déformées en conditions industrielles pour le système diazote-cyclohexane, à $P = 1 - 20 \text{ bar}$ et $30 \leq T \leq 150^\circ$. Ce chapitre permet d'apporter une réponse à la question de la contamination des interfaces. La dynamique d'une bulle dans un essaim est ensuite abordée et l'effet collectif sur la traînée est comparé aux résultats du chapitre 4 obtenus avec les expériences air-eau en conditions ambiantes. Les expériences sont réalisées à l'Institut für Chemische VerfahrensTechnik à Stuttgart (Allemagne), dans une colonne à bulles de diamètre 53 mm et de hauteur 1 m, précédemment employée durant les travaux de thèse de Schäfer (2005).

Avec le chapitre 6, nous entrons dans le coeur du procédé en abordant le transfert de masse en conditions industrielles pour une bulle sphérique en présence d'un équilibre liquide-vapeur. Les mesures de transfert se basent sur la vitesse de décroissance de la taille de bulles sub-millimétriques de diazote dans le cyclohexane, à $P = 20 \text{ bar}$ et $30 \leq T \leq 150^\circ$. Nous abordons ce sujet en analysant tout d'abord de façon qualitative les transferts de masse et de chaleur dans le cas de l'absorption et la désorption d'un gaz soluble pour une bulle saturée en vapeur. La comparaison des temps caractéristiques des différents transferts à l'échelle de la bulle et l'identification du transfert

le plus lent nous permet ensuite d'accéder à l'analyse de nos mesures. Ce dernier travail nous amène également à réaliser la simulation numérique directe du transfert interne à une bulle sphérique, en condition isotherme.

Remarques : Pour faciliter la lecture par les examinateurs non francophones, une partie de la thèse est rédigée en anglais (sections 2.8.3 et 2.9 dans le chapitre 2, chapitre 4) et les introductions et conclusions sont également traduites en anglais.

Oxidation of hydrocarbon (Cumène, Toluene, and Cyclohexane) is an important part in the petrochemical industry. The oxidation of cyclohexane is one of the typical processes having a significant industrial interest. This process provides one of the essential precursors for the production of nylon : adipic acid.

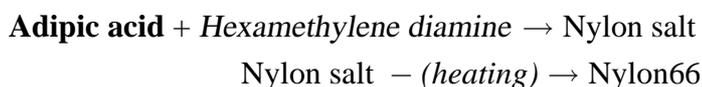
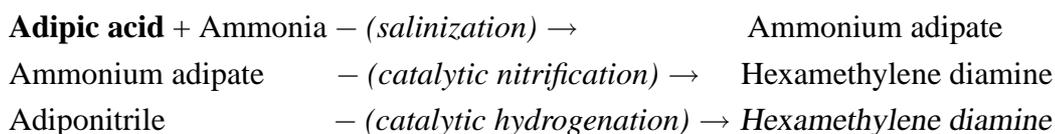
Nylon is first produced in 1935 by Wallace Hume Carothers and Gérard Jean Brecher at DuPont experimental station during a study on the molecular of very high molar mass so-called "super-polymers". In the United States of America, as early as 1939, Nylon is rapidly used in the textile industrial, in the form of fiber, to manufacture sewing threads and underwear. Nylon revolutionized initially the fashion with the success of nylons stocking. This new material also affects the army with the emergence of new parachutes much more resistant. At the same time, it became a synthetic replacement for silk and substituted for it in many different products like tennis racket or toothbrush.

The formulation and the questions concerning to this new molecular have given rise to the numerous exchanges between French and American researchers. So that very soon after its discovery in Europe, a license is granted by DuPont to a company specializing in artificial silk : Rhodiaceta. This provide the possibility to set up progressively the industrial production of nylon and the launch several research programs principally conducted by Rhône-Poulenc company in its laboratories located in Saint-Font, Lyon.

In Europe, this agreement marked the beginning of numerous researches and innovations in the field of polyamides.

Thereafter, the properties of mechanical and thermal resistance of Nylon have been exploited in the automotive industry where it is thermoformed to produce some mechanical components such as screws, gears, bumpers, door handles, dashboards.... The main producers of Nylon are Rhodia, Invista, Ascend, Asahi, BASF, DSM and Bayer. In 2010, Rhodia is the second largest producer of Nylon66 and the number one in intermediates production based on adipic acid in the world.

The production of Nylon66 from adipic acid is the result of several chemical reactions as described as follows :



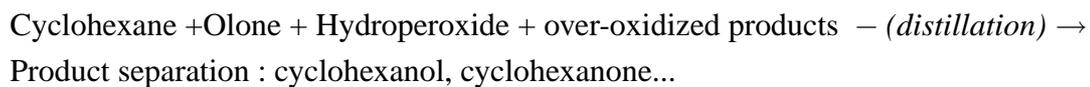
The precursors of the polyamide nylon salts are formed by the reaction between adipic acid ($C_6H_{10}O_4$) and hexamethylene diamine ($C_6H_{16}N_2$) which itself is produced from adipic acid. It can be seen here the importance of the production of adipic acid in the production chain of the polyamide (or Nylon) 66.

Adipic acid and hexamethylen diamine are both composed of 6 carbon atoms that gave the name Nylon 66 as we know it today. Depending on its application, there are other polyamides, each has different mechanical and thermal properties.

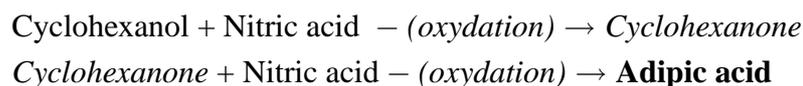
Oxidation of cyclohexane (C_6H_{12} , RH), described below, occurs at upstream of the Nylon production chain, in order to provide a mixture of cyclohexanol ($C_6H_{11}OH$, ROH) and cyclohexanone ($C_6H_{10}O$, $R'O$), named "Olon".



Thereafter, cyclohexanol and cyclohexanone are separated from the reaction mixture by distillation.



Cyclohexane and cyclohexanone are then gradually oxidized via the reaction with nitric acid to form adipic acid which is necessary for the production of Nylon :



The objective of the oxidation process is therefore to provide a mixture of cyclohexanol and cyclohexanone with a high conversion rate of cyclohexane and a high selectivity of the reaction in respect of cyclohexanone.

The method is similar to the reactive absorption. The reactive, oxygen and cyclohexane are brought into contact in a bubble column reactor.

As presented in figure 1, bubbles composed of a mixture of oxygen and nitrogen gas are injected in the hot cyclohexane. Cyclohexane evaporates in the bubbles and then makes the bubble being saturated in vapor. At the same time, the oxygen contained in the bubble transfers from the gas phase to the liquid phase. In parallel, in the liquid phase, dissolved oxygen reacts with cyclohexane.

The oxidation of cyclohexane is an autocatalytic reaction that can be represented, in a simplified manner, as two global competitive reactions (Khinast *et al.*, 2003)



with RH cyclohexane, I the desired intermediate products : cyclohexanol, cyclohexanone, hydroperoxide, and S the unwanted over-oxidized product (adipic acid).

In fact, similar to the oxidation of hydrocarbons in the gas phase (combustion), the oxidation of cyclohexane involves many radical reactions and many intermediate products. For some of these intermediate products, their formations accelerate the chemical reaction and turn it into autocatalytic reaction.

Industrial bubble column type contactors provide a large interfacial area and an efficient agitation (Roustan, 2003). In this process, the autocatalytic nature of the chemical reaction leads to the re-injection of the products at the liquid inlet zone of the reactor. To achieve this re-injection, the gasolifts (airlift) are usually adopted by putting in several series of bubble columns or dividing the column into several compartments. Moreover, as we all know that the performance of the reactor depends on the type of flow which influences both the oxygen transfer and the mixing level of the reagents in the liquid phase. Such practice also helps control the reactions by establishing a plug flow in the reactor which provides higher selectivity of the reactions for the desired products (Shimada *et al.*, 2007).

In this process, the complexity of the mechanisms involved (hydrodynamic, transfers, reactions) makes it difficult to predict the conversion rate of cyclohexane as well as the selectivity of the reaction.

Moreover, oxidation of cyclohexane is generally carried out under the operating conditions with high temperature and pressures (150 to 200 °C, 10 to 20 bars). In industry, a high gas volume fraction (> 15%) is usually used to optimize the mass transfer, which generates a complex hydrodynamics. A high operating temperature ensure the activation of the chemical reaction in the liquid phase, however it requires a pressurization of the reactor to maintain the cyclohexane in liquid form, so to reduce its evaporation. In addition, the mixture of cyclohexane and oxygen becomes explosive at high temperature, that makes it difficult to carry out on-site measurements and pilot scale experiments.

It is therefore necessary to develop numerical simulation tools for representing the contactor's behaviours in order to improve the performance and the safety of this process, to validate or not the design options and to reduce the volume of the contactor.

This work serves to improve the simulation of industrial reactors for cyclohexane oxidation. The objective is to obtain a thorough knowledge of the mechanisms controlling the contactors so as to render the process simulation as realistic as possible.

This manuscript is divided into six chapters.

The first chapter of this work addresses to the previous studies on the autocatalytic oxidation of cyclohexane process. This chapter completes the introduction and presents different problematic issues related to the hydrodynamics, the transfers and the reactions involved in this process. The first part is a review of the principle results existed in the literature concerning the contactors performance. This analysis identifies the main problems of the existing process, such as the contamination of the gas-liquid system, the performance/ behaviour of contactors in response to the increase of pressure and temperature, or the influence of the chemical reaction on the mass transfer. This review serves as a guideline for the following work. The second chapter presents the

state of the art on the simulation of bubble columns. This chapter explains in detail the general formulation of two-fluid model, in order to identify the existing shortcomings or the expected progress in the simulation of a complete reactor of industrial scale. The requirement of the simulation primarily concerns to the interfacial interactions that control all transfer phenomena (momentum, mass, heat). From a practical point of view, these transfers between liquid and gas require a description, or closure law, which for most of the time is based on the phenomenology of a single bubble. This description is a priori inappropriate for fluid flow with high gas fraction due to the strong coupling between the phases and the appearance of collective effects.

This limitations with respect to modelling or, more generally, understanding the details of the process become a hindrance to the development and the use of computational fluid dynamics for the studies of such reactor and so the technological innovation. To explore different key steps of this process, in this work, we have adopted an experimental approach. In order to develop the simulation of bubble columns under industrial conditions, we then aimed to answers as clearly as possible to certain questions about the process and to provide a closure law appropriated to a dense bubbly flow. To achieve this objective, we have carried out the experiments under ambient conditions in an air-water system and retain some similarities with the process being studied. In a second step, the experiments have been performed under industrial conditions in a nitrogen-cyclohexane system with high pressure and high temperature.

The metrology adopted in these two experiments to characterize the hydrodynamics and the mass transfer is discussed in Chapter 3. This chapter describes in detail the different techniques used and developed to measure bubbles sizes, shapes and velocities, the volume fraction of gas as well as the oxygen concentration in the liquid phase.

Chapter 4 is contributed to the first experimental study (air-water system), of which the first objective is to examine the existence and to describe the collective effect on the mass transfer, under the conditions as close as possible to the studied process, that means a high volume fraction of gas (29%), mass transfer at high Peclet number and small Morton number. The choice of gas-liquid system is focused on the air-water system in the case of transferring oxygen into the water. The experimental device, located at IMFT in Toulouse, is a square-section glass column 15 cm in width of 15 cm, with a height of 1 m, previously used by Riboux (2007) in his thesis work for hydrodynamics study of a bubble swarm. The second objective of this work is to improve the description of collective effects on the drag of a bubble in a swarm.

Chapter 5 is contributed to the second experimental study (nitrogen/cyclohexane system). This work has firstly focused on the description of dynamics of a single bubble (spherical or deformed) under industrial conditions at $P = 1$ to 20 bars and $30 < T < 150$ °C. This study provides an answer to the question of interface contamination. The dynamics of a bubble in a swarm is secondly discussed and the collective effect on the drag is compared with the results obtained in the previous chapter. The experiments have been performed in a stainless steel column of 53 mm in diameter and 1 m in height, situated in Institut für Chemische Verfahrenstechnik in Stuttgart, Germany. This experimental pilot has previously been used during the thesis work of Schäfer (2005).

Chapter 6 is addressed to the mass transfer phenomena, the core of the oxidation process. The study is carried under industrial conditions ($P = 20$ bars, $30 < T < 150$ °C) for a spherical bubble in the presence of liquid-vapor equilibrium. The measurement of mass transfer are based on the rate of the size decrease of sub-millimeter nitrogen bubbles in cyclohexane. Mass transfer has first qualitatively analysed, as well as heat transfer in the case of absorption and desorption soluble

gas for the case of a vapour saturated bubble. Then, the comparison of the characteristic times for different type of transfer across the bubble and the identification of the slowest transfer allow us to analysis the measurement results. This work also leads finally to the direct numerical simulation of internal transfer in a spherical bubble under isothermal conditions.

Remark : In this document a part of the thesis is written in English (sections [2.8.3](#) and [2.9](#) in chap. [2](#), chap. [4](#)), and each introduction and conclusion are also translated in English.

Chapitre 1

Eléments sur le procédé d'oxydation autocatalytique du cyclohexane

Sommaire

1.1	Introduction	13
1.2	Travaux antérieurs	14
1.3	Propriétés du système gaz-liquide	14
1.3.1	Propriétés physiques volumiques	14
1.3.2	Tension interfaciale	15
1.3.3	Constantes d'équilibre thermodynamique	18
1.3.4	Calcul des coefficients de diffusion binaire en phase liquide	19
1.3.5	Calcul des coefficients de diffusion binaire en phase gaz	22
1.3.6	Impact de la contamination sur la coalescence	23
1.4	Taille des bulles en conditions industrielles	26
1.4.1	Mesures de diamètre de bulles formées en conditions industrielles	27
1.4.2	Prédiction du diamètre des bulles formées	29
1.4.3	Comparaison avec les mesures existantes	32
1.4.4	Influence de la température sur la taille des bulles	34
1.4.5	Influence de la pression sur la taille des bulles	34
1.5	Hydrodynamique des colonnes à bulles pressurisées	37
1.5.1	Influence du débit de gaz sur l'hydrodynamique des colonnes à bulles	37
1.5.2	Influence de la pression sur l'hydrodynamique des colonnes à bulles	39
1.6	Influence de la tension interfaciale sur l'hydrodynamique des colonnes à bulles	39
1.7	Description des transferts dans le procédé	41
1.7.1	Transferts non réactifs isotherme	41
1.7.2	Transfert liquide/gaz du cyclohexane	43
1.7.3	Flux de masse et concentration massique	46
1.7.4	Conclusion	46
1.8	Transfert de masse en présence d'une réaction chimique en phase liquide	47
1.9	Taux de conversion et sélectivité de la réaction	49

1.10 Cinétiques réactionnelles	50
1.11 Influence de la réaction sur le transfert de masse de l'oxygène	51
1.12 Synthèse	55

1.1 Introduction

Ce premier chapitre présente l'étude bibliographique sur les différents aspects du procédé : l'hydrodynamique, la physico-chimie, le transfert et la réaction.

Dans un premier temps, nous réalisons un bref bilan sur les travaux antérieurs qui ont abordé le procédé d'oxydation autocatalytique du cyclohexane. Puis, nous présentons les propriétés physiques du système gaz-liquide étudié. Ensuite, dans le but d'obtenir un ordre de grandeur sur la taille des bulles présentes dans le procédé, ainsi que pour mieux comprendre l'influence des conditions opératoires (pression, température), nous analysons les expériences ayant étudié l'évolution de la taille des bulles en conditions industrielles pour le système diazote-cyclohexane. Ceci nous amène à présenter l'influence de l'augmentation de pression opératoire et de la diminution de tension interfaciale sur l'hydrodynamique des réacteurs à bulles.

Dans un second temps, nous abordons les différents transferts de masse présents dans le procédé (oxygène, diazote, vapeur) dans le but de localiser les résistances au transfert et de permettre la simplification leur description.

Dans un troisième et dernier temps, nous cherchons à déterminer l'influence de la réaction chimique en phase liquide sur l'accélération du transfert de masse de l'oxygène.

Ce bilan sur les connaissances dont nous disposons pour comprendre et décrire les réacteurs d'oxydation participe à l'orientation des travaux de thèse. Les conclusions principales de cette synthèse sont reprises dans la dernière section de ce chapitre.

This first chapter presents a review on the different aspects of the oxydation process : hydrodynamics, physicochemical properties, transfer and reaction.

In this first step, we review briefly the previous studies on the auto-catalytic cyclohexane oxidation process. Then, we present the physical properties of the gas-liquid system. To obtain an order of magnitude of the bubble size in the process and to better understand the influence of the temperature and the pressure on bubble size, we analyse experiments results obtained from the study of size evolution under industrial conditions. This enable us to explain the influence of the operating pressure and surface tension on the hydrodynamic of bubble columns.

In a second step, we examine the different mass transfers in the process (oxygen, nitrogen, vapour) in order to identify the mass transfer resistance and to simplify the mass transfer description.

In a third and last step, we try to estimate the influence of the chemical reaction in the liquid phase on the enhancement of the oxygen mass transfer.

This review of the comprehension and the description of industrial reactors behaviour is a guide to the different studies in this thesis. The main conclusions of this synthesis on auto-catalytic cyclohexane oxidation process are summarized in the conclusion of this chapter.

1.2 Travaux antérieurs

Depuis l'invention du Nylon, les études sur le procédé d'oxydation du cyclohexane se sont multipliées. Compte tenu de coût important des installations et de leur certification (pression et température) la majorité des travaux expérimentaux antérieurs a été réalisée en collaboration avec les principaux producteurs de Nylon.

En Europe de l'ouest, à notre connaissance, seules deux installations expérimentales en Allemagne à Stuttgart (Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Schäfer (2005); Schafer *et al.* (2002)) et à Varsovie en Pologne (Politechnika Warszawska, Krzysztoforski *et al.* (1986); Pohorecki *et al.* (1992, 2001c, 2005)) permettent d'étudier le procédé à l'échelle pilote dans les conditions industrielles de température et de pression élevées, avec réaction. En France, à Toulouse, différentes études expérimentales ont été réalisées en collaboration avec la société Rhodia au Laboratoire de Génie Chimique (Chaumat, 2004; Chaumat *et al.*, 2005a,b, 2007a,b) ainsi qu'au Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (Moustiri & Hébrard, 2001). Différents travaux non publiés ont aussi été menés à l'Ecole des Mines d'Albi Carmaux, ainsi que dans les laboratoires de recherche de Rhodia. Aux Etats-Unis, nous pouvons noter que l'Université de Rutgers (Khinast *et al.*, 2003), en collaboration avec la société Dupont, a réalisé différentes simulations numériques directes du transfert réactif autour de bulles sphériques et ellipsoïdales pour étudier le procédé d'oxydation du cyclohexane.

Par ailleurs, l'étude de la réaction chimique d'oxydation en phase liquide et l'établissement de schémas réactionnels ont aussi été abordés par de nombreux travaux antérieurs (Suresh *et al.*, 1988b; Kharkova *et al.*, 1989; Wen *et al.*, 1997; Tekie, 1997; Pohorecki *et al.*, 2001b, 2009) menés dans divers laboratoires.

L'ensemble des études citées ci-dessus représente une source importante d'informations sur le procédé, que nous avons synthétisées dans les paragraphes suivants.

1.3 Propriétés du système gaz-liquide

1.3.1 Propriétés physiques volumiques

Dans cette étude, la majorité des propriétés physiques de base comme la viscosité dynamique (μ), la masse volumique (ρ), la conductivité thermique (λ), la capacité calorifique (C_p) ainsi que l'enthalpie d'évaporation (L) sont extraites de la base de données DIPPR (2010) ou du Handbook de Génie Chimique (Yaws, 1977, 2008).

Les principales propriétés physiques du cyclohexane liquide sont présentées dans la figure 1.1. Une augmentation en température diminue la masse volumique (Fig. 1.1a) et la viscosité dynamique (Fig. 1.1b). La viscosité cinématique ($\nu_L = \mu_L/\rho_L$) diminue également (Fig. 1.1c), car μ_L diminue plus rapidement que ρ_L . Une augmentation en température induit aussi une diminution de la conductivité thermique du liquide λ_L (Fig. 1.1d) et une augmentation de la capacité calorifique thermique C_{pL} (Fig. 1.1e). L'effet de la pression sur ces propriétés est négligeable.

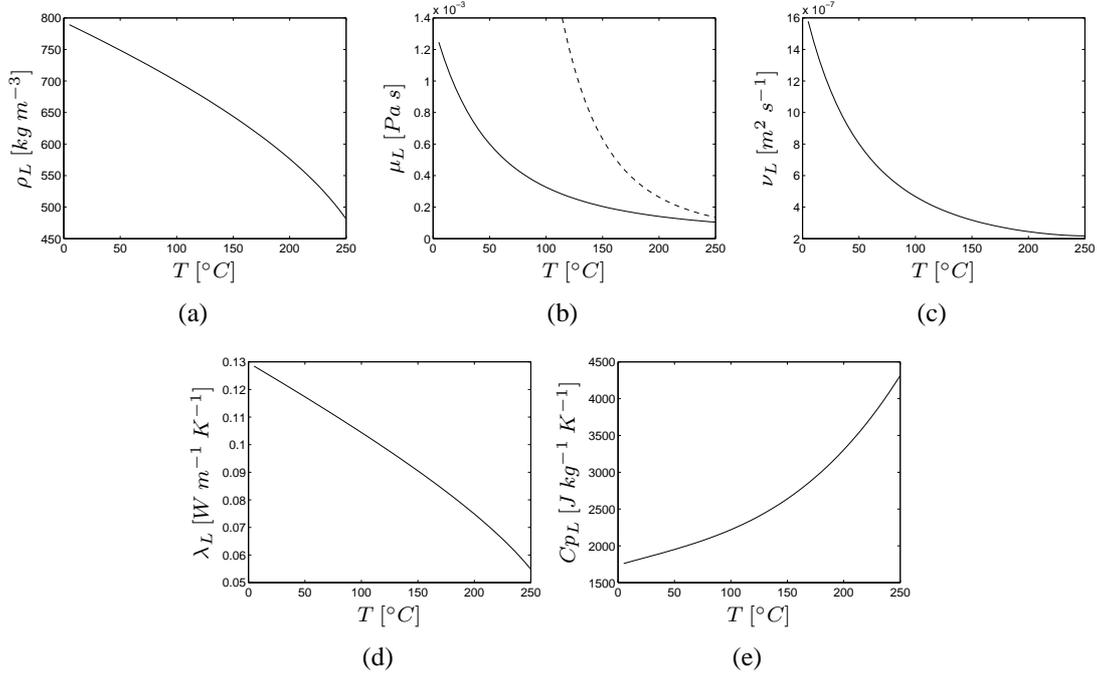


FIGURE 1.1: Propriétés physiques du cyclohexane en phase liquide : (a) Masse volumique, (b) Viscosité dynamique (Yaws, 1977), — Viscosité dynamique du cyclohexanol (Yaws, 2008), (c) Viscosité cinématique, (d) Conductivité thermique, (e) Capacité calorifique massique à pression constante du cyclohexane en phase liquide

1.3.2 Tension interfaciale

Dans la littérature, il existe différentes corrélations pour décrire l'évolution de la tension interfaciale en fonction de la température. Parmi elles, la relation de van der Waals - Guggenheim est amplement répandue (Guggenheim, 1965)

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n, \quad (1.1)$$

avec σ_0 la tension interfaciale fictive à $T = 0 \text{ K}$ et n une constante proche de l'unité.

Pour le système diazote-cyclohexane, Yaws (2008) (p. 708 dans l'ouvrage) propose $n = 1.2553$ et $\sigma_0 = 65.097 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ (Eq. 1.1, en N m^{-1}) pour $279 < T < 553 \text{ K}$. En conditions industrielles ($T = 150 - 200 \text{ °C}$, Fig. 1.2a), la tension interfaciale est donc de l'ordre de $\sigma \approx 7 \text{ mN m}$. Ainsi, le système gaz-liquide est caractérisé par une faible tension interfaciale ce qui tend à diminuer l'ensemble des effets capillaires.

Mesure de tension interfaciale Expérimentalement, différents travaux ont abordé la mesure de la tension interfaciale du cyclohexane à pression ambiante. Pour $T = 20, 25$ et 30 °C , Lam & Benson (1970) utilisent la méthode de la mesure de la "pression de bulle maximale" pour en déduire la tension interfaciale. Cette technique consiste à former au bout d'un capillaire une fine

bulle dans le liquide tout en mesurant l'élévation et la diminution de la pression P_G dans le capillaire. La pression maximale correspond alors à la pression dans la bulle lors de son détachement. On utilise ensuite la loi de Laplace pour en déduire la tension interfaciale ($\sigma = (P_G^{max} - P_L)r/2$). Le rayon de référence pris dans cette approche est souvent basé sur le rayon interne du capillaire ($r = r_c$). Nous pouvons penser qu'il serait plus juste d'utiliser le rayon de la bulle qui est sans doute supérieur au rayon interne du capillaire ($r = r_b > r_c$). Ce qui fournirait une tension interfaciale σ plus importante.

Des données intéressantes balayant une gamme de température plus importante ($T = 5-70^\circ C$) sont présentées dans la review proposée par [Jasper \(1972\)](#). Les travaux de références sont de [Vogel \(1938\)](#) qui utilise également la méthode de mesure de la pression de bulle maximale.

Pour $T = 20$ et $80^\circ C$, [Korösi & Kovats \(1981\)](#) utilisent la méthode dite de "montée capillaire". Cette méthode consiste à mesurer la hauteur h parcourue verticalement par le liquide (le cyclohexane) dans un fin capillaire en verre grâce aux effets capillaires. On utilise ensuite la loi de Jurin pour en déduire la tension interfaciale ($\sigma = (hr\rho_L g)/(2\cos(\alpha))$), r étant le rayon interne du capillaire et α l'angle de contact entre le liquide et la paroi du capillaire).

Généralement, l'ensemble des mesures de tension interfaciale se fait en présence d'un gaz inerte saturé en vapeur, à une pression égale ou supérieure à la pression de saturation du liquide.

Dans un système non purifié, il peut être observé que la mesure de la tension interfaciale diminue avec le temps ([Abi Chebel \(2009\)](#) p. 27, Age de l'interface). Ce résultat est souvent dû à la présence de contaminants qui s'accumulent progressivement à l'interface gaz-liquide via des mécanismes de diffusion.

Cette observation justifie la définition d'une mesure de tension interfaciale aux "temps courts" et aux "temps longs". Les mesures statiques tel que la méthode de "montée capillaire", la méthode de la "goutte pendante", les méthodes de Du Nouy (anneau) ou de Wilhelmy (plaque) représentent des mesures aux temps longs. En revanche, la méthode de la pression de bulle maximale est une mesure dynamique aux temps courts (ou variable).

Si le système n'est pas pur, suite à la contamination progressive de l'interface gaz-liquide, des différences peuvent donc exister selon les techniques de mesure. Dans notre cas, d'après les données expérimentales dont nous disposons (Fig. 1.2a), il est intéressant de noter que les mesures aux temps courts ([Vogel, 1938](#); [Lam & Benson, 1970](#)) et aux temps longs ([Korösi & Kovats, 1981](#)) sont en excellent accord avec la corrélation proposée par [Yaws \(2008\)](#) (Eq. 1.1).

Effet de la pression sur la tension interfaciale Dans la littérature, différents travaux sur l'heptane ([Reno & Katz, 1943](#); [Dechoz & Rozé, 2004](#)) observent une diminution de la tension interfaciale avec l'augmentation de la pression. Pour le cas du cyclohexane, les travaux de [Dechoz \(2002\)](#), à température constante, montrent une légère chute de la tension interfaciale.

Nous avons reporté les mesures de [Dechoz \(2002\)](#) dans la figure 1.2b. Sous diazote, la diminution de σ due à la pression fournit une loi quasiment affine de type :

$$\sigma = \sigma_{(P=1bar)} + a P \quad (1.2)$$

avec $a = -0.79 \times 10^{-9} m$, P en Pa et σ en $N m^{-1}$. A $T = 18^\circ C$, pour une augmentation de pression de 1 à 20 *bar*, la tension interfaciale diminue d'environ $2 \times 10^{-3} N m^{-1}$, soit une diminution relative d'environ 8%. Nous pouvons donc noter que si ce résultat reste valable à des températures plus importantes, l'effet relatif de la pression sur la tension interfaciale du système

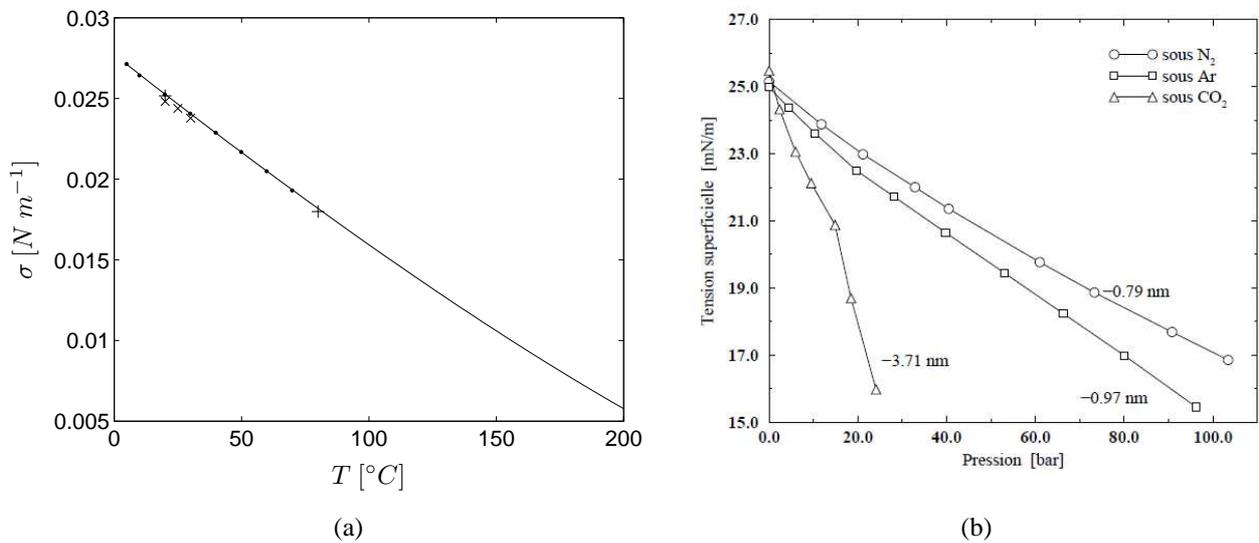


FIGURE 1.2: (a) Tension interfaciale du cyclohexane en fonction de la température : — selon Yaws (2008) Eq. 1.1 ; Exp. de la littérature selon la méthode de "pression de bulle maximale" : \times Lam & Benson (1970), \bullet Vogel (1938), selon la méthode de montée capillaire : $+$ Korösi & Kovats (1981) ; (b) Influence de la pression : Mesures de tension interfaciale sous différentes atmosphères à $T = 18^{\circ}C$ selon Dechoz (2002) (p. 61)

gaz-liquide étudié conduit à une légère diminution de σ avec la pression. En absence de données à haute pression et haute température pour le système diazote-cyclohexane, on pourra admettre que l'effet de la diminution de la tension interfaciale avec la pression est négligeable et nous considérerons uniquement l'effet de la température donnée par l'équation 1.1.

Effet de la présence de contaminants Il est reconnu que la tension interfaciale peut être affectée par la présence en solution de contaminants. Comme le montre la figure 1.3, pour un système aqueux, la tension interfaciale d'un système gaz-liquide peut être principalement influencée par quatre effets :

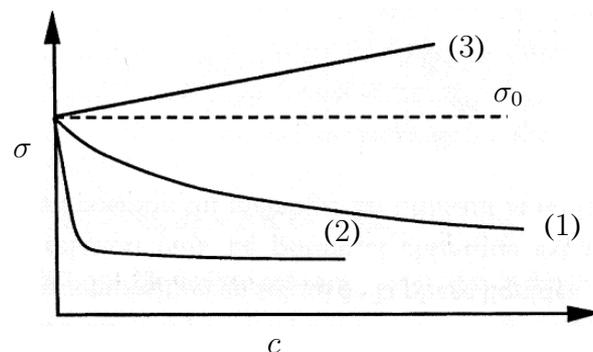


FIGURE 1.3: Evolutions typiques de la tension interfaciale pour un système aqueux (c concentration en soluté Fabre & Legendre (2000))

1. : la présence d'un soluté qui peut générer une diminution progressive de σ (ex : eau-alcool),
2. : la présence d'un soluté qui, même en très faible quantité, génère une diminution importante de σ . Ce composé, qui s'accumule préférentiellement à l'interface, est appelé "tensio-actif",
3. : la présence d'électrolyte en solution peut induire une augmentation de σ .

De part l'affinité pouvant exister entre les contaminants en solution et l'interface gaz-liquide des bulles, la tension interfaciale peut être facilement modifiée par une faible contamination du liquide. En revanche, la viscosité ainsi que la masse volumique du liquide ne sont pas influencées par la présence de contaminants en faible quantité.

1.3.3 Constantes d'équilibre thermodynamique

Certaines constantes de référence interviennent pour le calcul des équilibres thermodynamiques présents à l'interface des bulles. La pression de saturation (P^{sat}) du cyclohexane que nous avons considérée est issue de la base de données [DIPPR \(2010\)](#). Les constantes de Henry (H_e) de l'oxygène et du diazote sont données par des corrélations internes à la société Rhodia, non reproduites dans ce document.

1.3.4 Calcul des coefficients de diffusion binaire en phase liquide

Le coefficient de diffusion d'un soluté A, à très faible concentration dans un solvant B, peut être donné par la corrélation empirique de [Wilke & Chang \(1955\)](#)

$$D_{L,AB} = \frac{7.4 \cdot 10^{-12} (\phi M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0.6}} \quad (1.3)$$

avec

M_B : masse molaire du solvant B, $g \text{ mol}^{-1}$

μ_B : viscosité du solvant B, cP

V_A : volume molaire du soluté A, à sa température normale d'ébullition, $cm^3 \text{ mol}^{-1}$

ϕ : facteur d'association

T : température, K

Pour un solvant apolaire comme le cyclohexane, le facteur d'association est $\phi = 1$ ([Wilke & Chang, 1955](#)). Dans les travaux de [Wilke & Chang \(1955\)](#), l'expression (1.3) est validée pour la diffusion dans le cyclohexane du bromobenzène ($0.90 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$) et du 1-bromo-naphthalène ($0.85 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$) à $T = 7.3 \text{ }^\circ C$, du tétrachlorure de carbone à $T = 25 \text{ }^\circ C$ ($1.49 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$) et de l'iode à $T = 15 \text{ }^\circ C$ ($1.54 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$). L'expression (1.3) est utilisée par [Schäfer \(2005\)](#) puis par [Fischer et al. \(2010\)](#) pour estimer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans du cyclohexane respectivement à $P = 15 \text{ bar}$, $T = 137 - 157 \text{ }^\circ C$ et à $P = 20 - 80 \text{ bar}$, $T = 180 - 260 \text{ }^\circ C$.

L'expression proposée par [Sridhar & Potter \(1977\)](#) a aussi retenue notre attention, car elle est employée dans plusieurs travaux abordant l'étude du procédé d'oxydation du cyclohexane ([Suresh et al., 1988b](#); [Wen et al., 1997](#)). [Sridhar & Potter \(1977\)](#) proposent d'exprimer le coefficient de diffusion d'un soluté A dans un solvant B, en se basant sur les volumes molaires à température critique, sous la forme

$$D_{L,AB} = 0.088 \frac{V_{Bc}^{4/3}}{N^{2/3}} \frac{RT}{\mu_L V_0} V_{Ac}^{-2/3} \quad (1.4)$$

avec $V_0 = 0.31 V_{Bc}$, où V_{Ac} et V_{Bc} représentent respectivement les volumes molaires du soluté A et du solvant B à la température critique. N correspond au nombre d'Avogadro $N = 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Dans les travaux de [Sridhar & Potter \(1977\)](#), cette expression empirique est validée pour la diffusion du dioxygène dans le cyclohexane à $29.6 \text{ }^\circ C$ avec une valeur expérimentale de $5.31 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$ ([Krieger et al., 1967](#)) et une valeur prédite de $4.74 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$. Dans les travaux de [Krieger et al. \(1967\)](#) une fine bulle d'oxygène est fixée dans du cyclohexane et la vitesse de décroissance de son diamètre permet de déduire le coefficient de diffusion.

Pour comparaison, afin d'évaluer le coefficient de diffusion d'une espèce dans un liquide, nous avons aussi retenu la relation de Stokes-Einstein (ou de Sutherland-Einstein)

$$D_{L,AB} = \frac{k_B T}{3\pi \mu_B \sigma_A} \quad (1.5)$$

avec $k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ la constante de Boltzmann et σ_A le diamètre de la molécule (soluté). Dans cette approche théorique, les molécules de soluté sont assimilées à des sphères rigides de faible diamètre se déplaçant de façon aléatoire dans le solvant sous l'effet de l'agitation brownienne. Cette théorie est souvent retenue par défaut lorsque peu de mesures sont disponibles. Cette expression est également considérée comme valide pour la diffusion de l'oxygène dans le cyclohexane pour $T = 20.05 \text{ }^\circ\text{C}$ (Schumpe & Luehring, 1990).

Dans la figure 1.4, nous comparons ces différentes relations (Eq. 1.3, 1.4 et 1.5) pour estimer le coefficient de diffusion de l'oxygène et du diazote dans le cyclohexane liquide. Comme le montre cette figure, nous constatons que même pour des températures de $20 - 30 \text{ }^\circ\text{C}$, les trois expressions fournissent des valeurs possédant un écart relatif non négligeable. Ces différences deviennent de plus en plus importantes lorsque la température augmente. Pour la gamme de température $150 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$, les valeurs prédites par la corrélation de Sridhar & Potter (1977) par rapport à celles fournies par la relation de Stokes-Einstein sont nettement plus élevées. Par ailleurs, selon ces trois corrélations, le coefficient de diffusion du diazote est toujours 10 à 25% inférieur à celui du dioxygène.

Dans cette figure, nous avons également reporté les résultats de Krieger *et al.* (1967) ainsi que ceux de Schumpe & Luehring (1990) pour le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le cyclohexane. Dans les travaux de Schumpe & Luehring (1990) le coefficient de diffusion est mesuré par une cellule polarographique de type Clark dont le fonctionnement de base est très proche de celui des sondes à oxygène que nous utiliserons. Le coefficient de diffusion est alors obtenu en mesurant le transport par diffusion de l'oxygène dans le cyclohexane, le long d'un capillaire en verre de diamètre interne 2.2 mm . Pour la diffusion de l'oxygène dans le cyclohexane, Schumpe & Luehring (1990) obtiennent un coefficient de $D_{L,O_2-RH} = 3.29 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à $T = 20.05 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nous pouvons observer dans la figure 1.4 que la corrélation de Sridhar & Potter (1977) (Eq. 1.4) semble fournir des valeurs cohérentes avec les mesures de Krieger *et al.* (1967) à $T = 29.6 \text{ }^\circ\text{C}$ mais aussi avec les mesures de Schumpe & Luehring (1990) à $T = 20.05 \text{ }^\circ\text{C}$. En revanche, nous n'avons pas trouvé dans la littérature des mesures de coefficient de diffusion de l'oxygène ou du diazote dans le cyclohexane pour des températures supérieures à $29.6 \text{ }^\circ\text{C}$. Bien que celles-ci soient utilisées par Wen *et al.* (1997); Suresh *et al.* (1988b); Schäfer (2005); Fischer *et al.* (2010), aucune des relations présentées dans ce paragraphe ne semble réellement être validées pour les conditions standards du procédé ($150 \leq T \leq 200 \text{ }^\circ\text{C}$). La principale raison de ce constat est que dans les conditions du procédé l'oxygène réagit avec le cyclohexane. Néanmoins, il reste toujours possible d'étudier en conditions industrielles la diffusion des composées inertes telles que le diazote, le dioxyde de carbone ou les gaz rares. Ces relations permettent cependant d'obtenir un ordre de grandeur des coefficients de diffusion de l'oxygène ou du diazote dans le cyclohexane. Par conséquent, pour la suite les trois expressions seront comparées.

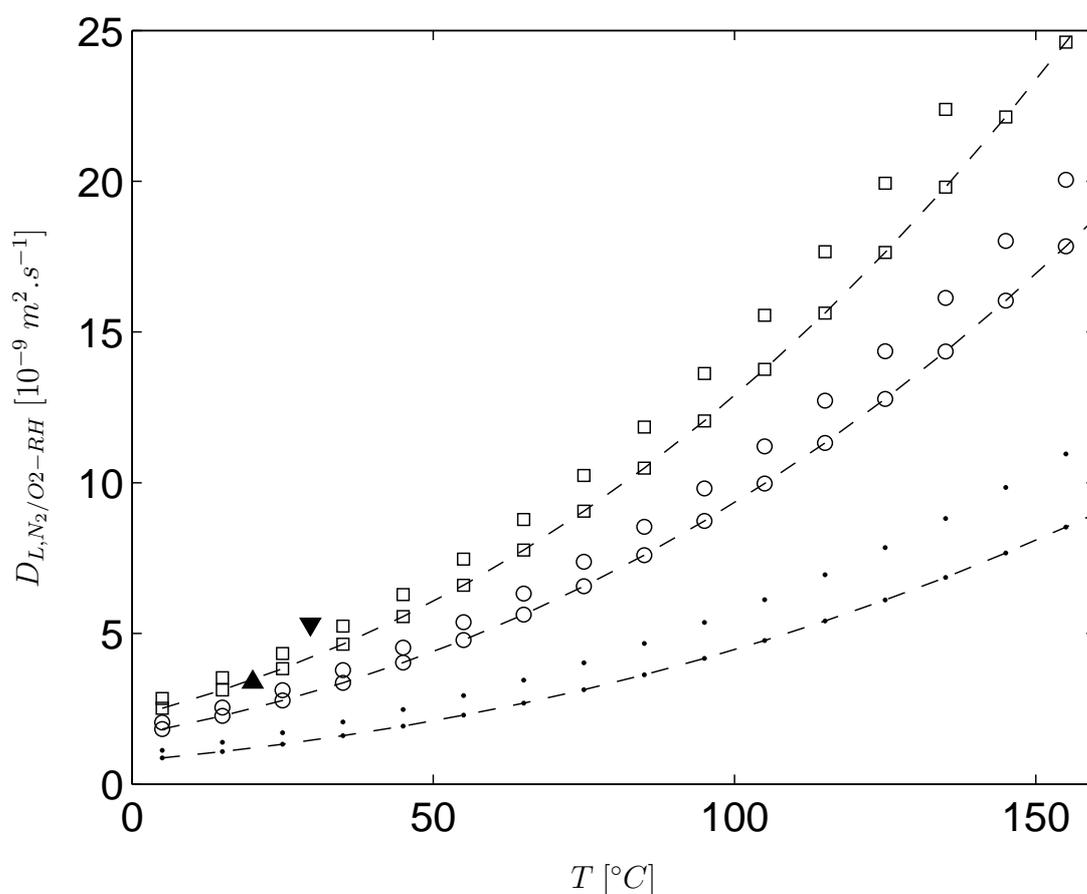


FIGURE 1.4: Coefficient de diffusion dans le cyclohexane liquide pour le dioxygène : \circ Wilke & Chang (1955) (Eq. 1.3), \square Sridhar & Potter (1977) (Eq. 1.4), ... relation de Stokes-Einstein (Eq. 1.5); pour le diazote : $-\circ-$ Wilke & Chang (1955) (Eq. 1.3), $-\square-$ Sridhar & Potter (1977) (Eq. 1.4), $-.-$ relation de Stokes-Einstein (Eq. 1.5), Mesures pour le dioxygène : \blacktriangledown Krieger *et al.* (1967), \blacktriangle Schumpe & Luehring (1990)

1.3.5 Calcul des coefficients de diffusion binaire en phase gaz

A basse pression, les coefficients de diffusion d'un soluté gazeux A dans un solvant gazeux B ($D_{G,AB}$) ainsi que les coefficients d'auto-diffusion ($D_{G,AA}$) sont donnés par la théorie cinétique des gaz de Chapman-Enskog sous la forme suivante (Reid *et al.*, 1988)

$$D_{G,AB} = \frac{2.628 \cdot 10^{-23} T^{1.5} \sqrt{\frac{1}{2}(1/M_A + 1/M_B)}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \quad (1.6)$$

$$D_{G,AA} = \frac{2.628 \cdot 10^{-23} T^{1.5} \sqrt{1/M_A}}{P \sigma_A^2 \Omega_{AA}} \quad (1.7)$$

avec

$M_{B/A}$: masse molaire des gaz, $g \text{ mol}^{-1}$

T : température, K

P : pression, atm

σ_A : diamètre de la molécule A, cm

σ_{AB} : diamètre moyen des molécules : $\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2$, cm

Ω_{AA} : intégrale de collision, fonction de $T^* = T/(\epsilon_A/k)$

Ω_{AB} : intégrale de collision, fonction de $T^* = T/(\epsilon_{AB}/k)$ où $(\epsilon/k)_{AB} = \sqrt{(\epsilon/k)_A(\epsilon/k)_B}$

k, ϵ : constantes de Lennard-Jones

$D_{G,AB}$: diffusion du gaz A dans le gaz B en $m^2 \text{ s}^{-1}$

$D_{G,AA}$: diffusion du gaz A dans le gaz A en $m^2 \text{ s}^{-1}$

D'après ces deux équations, pour des pressions modérées (quelques bars) le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la pression. Cependant à haute pression, on observe que le produit $P \times D_{AB}$ diminue quand la pression augmente.

Soit κ le rapport du produit $P \times D_{AB}$ à basse pression et à haute pression défini comme

$$\kappa = \frac{(P \times D_{AB})_{\text{haute pression}}}{(P \times D_{AB})_{\text{faible pression}}} \quad (1.8)$$

κ dépend de la température et de la pression réduites suivantes : $T_r = T/T_c$ et $P_r = P/P_c$. Avec la température critique définie par $T_c = x_A T_{cA} + x_B T_{cB}$ et la pression critique donnée par $P_c = x_A P_{cA} + x_B P_{cB}$ (x_A, x_B : fractions molaires de A et de B ; T_{cA}, T_{cB} : températures critiques de A et de B ; P_{cA}, P_{cB} : pressions critiques de A et de B).

Quand la température réduite est supérieure à 2 ($T > 2T_c$), κ reste proche de 1 même pour des pressions importantes. Pour des températures réduites entre 0.9 et 1.5, κ diminue de façon importante dès que la pression réduite est supérieure à 0.5. L'évolution du rapport κ est alors déduite du tableau 1.1. L'évolution du coefficient de diffusion de la vapeur de cyclohexane dans le diazote en fonction de la température est présentée dans la figure 1.5 pour $\kappa = 1$.

TABLE 1.1: Evolution du rapport κ en fonction de la pression et température réduites (Roustan (2003), p.90)

$Pr(\downarrow) Tr(\rightarrow)$	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.8	2	2.5
0.5	0.79	0.84	0.88	0.89	0.91	0.93	0.94	0.95	0.965	0.99	1.00
1.0	/	0.51	0.69	0.78	0.84	0.875	0.90	0.93	0.95	0.97	0.99
1.5	/	/	0.50	0.66	0.76	0.82	0.86	0.90	0.94	0.96	0.99
2.0	/	/	0.42	0.60	0.71	0.79	0.84	0.875	0.925	0.955	1.0
2.5	/	/	0.41	0.58	0.70	0.775	0.825	0.86	0.925	0.955	1.0
3.0	/	/	0.41	0.575	0.695	0.765	0.825	0.86	0.925	0.955	1.0

Dans la littérature abordant les contacteurs gaz-liquide, il est admis que les propriétés physiques locales des interfaces (charge, contamination) influencent fortement l'hydrodynamique et les transferts à l'échelle d'une bulle mais aussi à l'échelle d'un réacteur complet. Pour le procédé d'oxydation du cyclohexane, la caractérisation des propriétés physico-chimiques des interfaces et leurs conséquences sur des phénomènes affectant la population de bulles (coalescence, rupture) est un enjeu important déjà abordé dans de précédents travaux.

1.3.6 Impact de la contamination sur la coalescence

Une partie des travaux de thèse de Schäfer (2005), à l'Institut für Chemische Verfahrenstechnik de Stuttgart (ICVT), est dédiée à l'étude de l'inhibition de la coalescence de bulles de diazote pour les mélanges cyclohexane/cyclohexanol et cyclohexane/cyclohexanone ; le cyclohexanol et la cyclohexanone étant potentiellement des contaminants pour le système diazote-cyclohexane. L'installation utilisée est présentée en détails dans le chapitre 5.

Etude de la coalescence statique de deux bulles Dans les expériences de Schäfer (2005) sur la coalescence statique deux injecteurs sont placés dans la colonne, face à face. Deux bulles de diazote de volumes identiques sont lentement formées puis mises en contact. Le temps nécessaire au drainage du film entre les bulles est mesuré grâce à une camera (25 images s^{-1}).

Dans la figure 1.6a, nous avons reporté le temps de coalescence obtenu pour le n-hexane (C_6H_{14}) avec différents contaminants : le 1-hexanol ($C_{12}H_{25}OH$), le 1-octanol ($C_8H_{17}OH$), le 1-dodecanol ($C_{22}H_{44}OH$). Ce temps de coalescence est normalisé par le temps de coalescence mesuré en absence d'impureté. Les premiers résultats obtenus avec du n-hexane, à pression et température ambiante, montrent une augmentation significative du temps de drainage avec la concentration en impureté ainsi qu'avec la longueur de la molécule contaminante.

Dans la figure 1.6b, nous avons reporté les résultats obtenus par Schäfer (2005) pour le cyclohexane contenant une proportion de cyclohexanol ($C_6H_{11}OH$) ou de cyclohexanone ($C_6H_{10}O$). Ces travaux dénotent également une augmentation importante du temps de coalescence en présence de cyclohexanol.

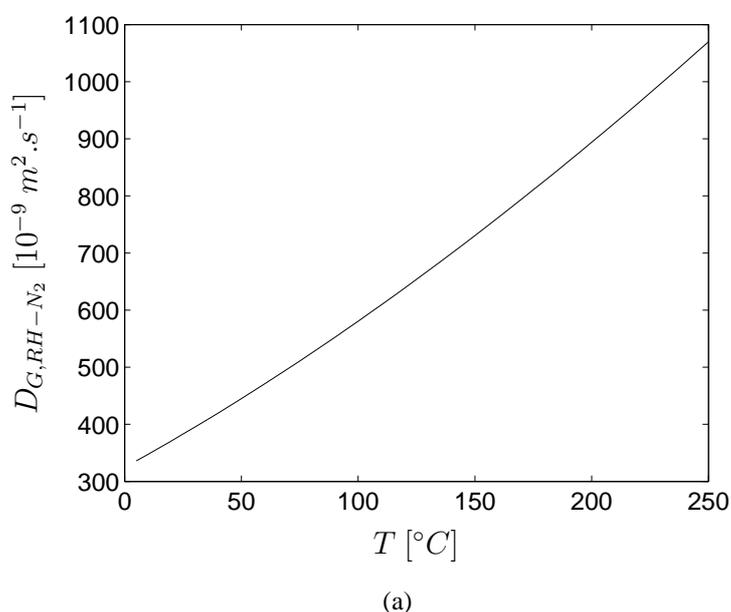


FIGURE 1.5: Coefficient de diffusion de la vapeur de cyclohexane dans le diazote (phase gaz) (Eq. 1.6 avec $\kappa = 1$)

Selon les travaux de [Chester \(1991\)](#), en régime visqueux, le temps de drainage théorique entre deux bulles sphériques propres déformables s'exprime sous la forme suivante

$$\tau^{dra} = \frac{3\mu_L d_b}{4\sigma} \quad (1.9)$$

Ainsi, pour des bulles de même diamètre, une diminution du temps de drainage est le fruit d'une diminution de la tension interfaciale (σ) ou d'une augmentation de la viscosité du liquide (μ_L).

A ce jour, l'augmentation du temps de drainage du film entre les bulles est attribuée à la contamination par le cyclohexanol qui pourrait diminuer la tension interfaciale (σ) et générer un effet de répulsion stérique du à l'agencement des longues molécules de cyclohexanol ($C_6H_{11}OH$) à la surface de la bulle. Cependant, le temps mesuré par [Schäfer \(2005\)](#) peut être également sensible à la viscosité de la phase liquide.

Or, comme le montre la figure 1.1b (...), la viscosité du cyclohexanol pur est beaucoup plus importante que celle du cyclohexane. Ainsi, un mélange composé de cyclohexane et de cyclohexanol possède une viscosité plus importante que celle du cyclohexane pur. Cet effet peut être négligé lorsque le cyclohexanol est en faible proportion. Cependant, pour des fractions molaires supérieures à quelques pourcents la viscosité de la phase liquide a pu être modifiée. Par conséquent, la variation de la viscosité du mélange cyclohexanol-cyclohexane a pu influencer les mesures de [Schäfer \(2005\)](#).

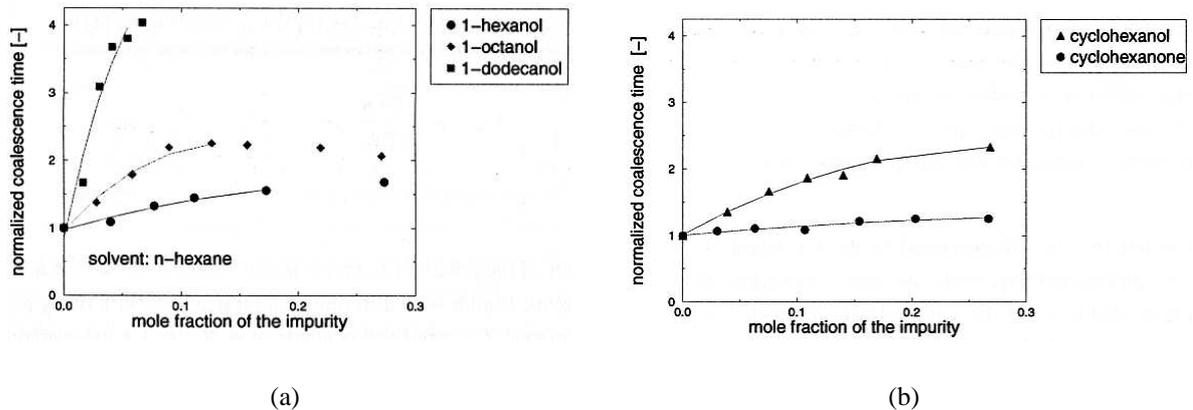


FIGURE 1.6: Influence de la nature et de la fraction molaire en impuretés sur le temps de coalescence normalisé pour le (a) n-hexane et pour le (b) cyclohexane (Schäfer, 2005)

Modification de la distribution en taille de bulle pendant l'oxydation Un des objectifs des travaux de thèse de Schäfer (2005) fut aussi l'étude et la validation de la cinétique chimique d'oxydation du cyclohexane. Dans ces expériences, les fractions molaires de cyclohexanol (ROH) et de cyclohexanone ($R'O$) sont respectivement de l'ordre de 2 et 4 %. Ces valeurs de fraction molaire d'impureté correspondent à une faible augmentation du temps de coalescence (voir Fig. 1.6b). Pourtant, comme le montre la figure 1.7 qui représente un cliché de l'écoulement à $t = 0$ et $t = 480 \text{ min}$, lors de l'oxydation du cyclohexane, la faible modification de la composition de la phase liquide semble se traduire par une modification de la distribution en taille de bulles.

Malgré un temps de coalescence peu affecté à ces concentrations, cette observation est attribuée par Schäfer (2005) à l'inhibition de la coalescence générée par la production de contaminants (cyclohexanol et cyclohexanone) pendant la réaction et identifié par Schäfer (2005) lors des expériences de coalescence statique. Nous pouvons également ajouter que l'effet des contaminants peut jouer dès la phase de création des bulles, leur taille initiale étant d'autant plus petite que la tension interfaciale est faible.

Suite aux travaux de Schäfer (2005), il apparaît donc nécessaire de poursuivre la caractérisation de la physico-chimie présente dans le procédé. La notion de niveau de contamination du système gaz-liquide n'a pas été directement abordée dans ces travaux mais la présence d'un possible effet contaminant des produits de réaction a clairement été mis en évidence.

Dans cette section, nous avons, d'une part, introduit les propriétés physiques des fluides et, d'autre part, présenté les propriétés qui caractérisent le système gaz-liquide étudié. Dans ce qui suit, avant d'aborder plus en détails le transfert et la réaction, nous exposons les données disponibles dans la littérature sur la taille des bulles en conditions industrielles et sur l'hydrodynamique des réacteurs gaz-liquide pressurisés.

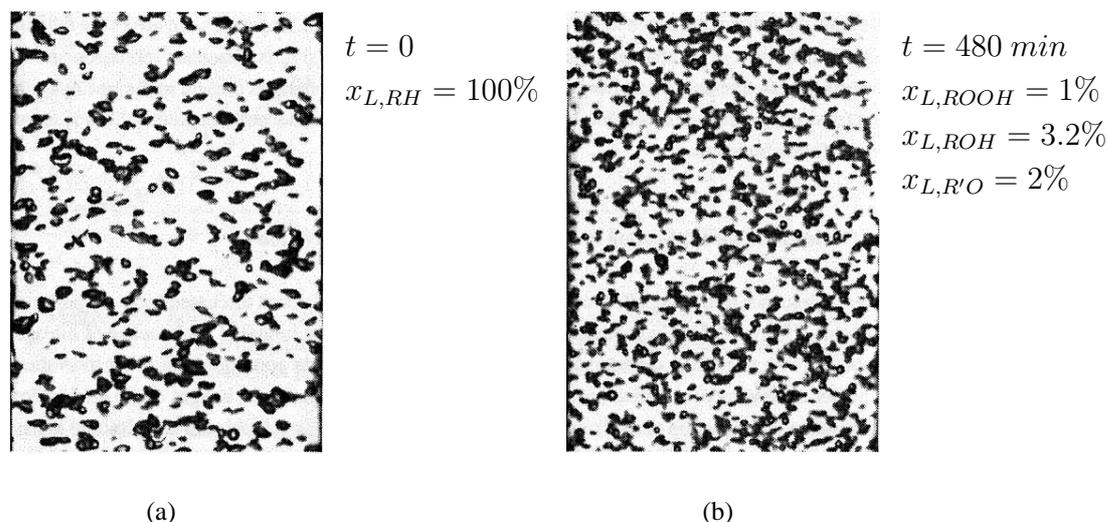


FIGURE 1.7: Observation expérimentale de la modification de la distribution de taille de bulles durant la réaction d'oxydation (Schäfer (2005) p.152) : (a) en début de réaction - (b) après 480 min de réaction (visualisation à 56 cm de l'injection, $P = 14.7 \text{ bar}$, $T = 421 \text{ K}$, $u_G^s = 0.18 \text{ cm s}^{-1}$, injecteurs capillaires, x_L représente la fraction molaire en phase liquide, RH =cyclohexane, ROH =cyclohexanol, $ROOH$ =hydroperoxyde de cyclohexyle, $R'O$ cyclohexanone)

1.4 Taille des bulles en conditions industrielles

La taille des bulles en conditions industrielles est une question récurrente qui représente une inconnue importante à toute modélisation ou simulation. De cette information dépendent à la fois la dynamique de l'écoulement et le transfert de masse. Les réacteurs d'oxydation étant le plus souvent démunis de fenêtre de visualisation, il est pratiquement impossible de mesurer la taille des bulles présentes dans le procédé. Seules les études sur pilotes permettent d'avoir un ordre de grandeur sur la taille des bulles en conditions industrielles (Pohorecki *et al.*, 2001a,c; Schäfer, 2005; Schafer *et al.*, 2002; Chaumat *et al.*, 2007b; Moustiri & Hébrard, 2001).

Dans un premier temps, nous allons présenter les données disponibles dans la littérature pour le cyclohexane. Puis, nous présenterons quelques modèles permettant de prédire la taille des bulles, selon leur régime de formation. Finalement, nous confronterons les résultats expérimentaux aux modèles et nous analyserons la réponse de ces modèles à une augmentation de pression et de température opératoire.

1.4.1 Mesures de diamètre de bulles formées en conditions industrielles

La mesure de la taille des bulles en conditions industrielles est aussi traitée par Schäfer (2005) pour le système diazote-cyclohexane. Pour un injecteur composé de 19 capillaires, de diamètre interne $d_c = 0.15 \text{ mm}$ et de longueur $l_c \approx 20 \text{ mm}$, Schäfer (2005) étudie l'influence de la pression et de la température sur la taille des bulles. Dans cette étude, le choix des injecteurs capillaires est justifié par le souhait de générer une distribution de taille de bulles mono-dispersée permettant l'analyse de l'évolution de la taille des bulles le long de la colonne.

Nous avons reporté dans la figure 1.8 un des principaux résultats présentant l'évolution du diamètre de Sauter le long de la colonne pour différentes conditions opératoires, à vitesse superficielle constante (débit volumique constant). Les diamètres observés vont de 1 à 2 mm environ. Les auteurs observent que l'augmentation de la pression ou de la température tend à diminuer le diamètre des bulles formées. On note aussi une légère augmentation de la taille des bulles avec la hauteur.

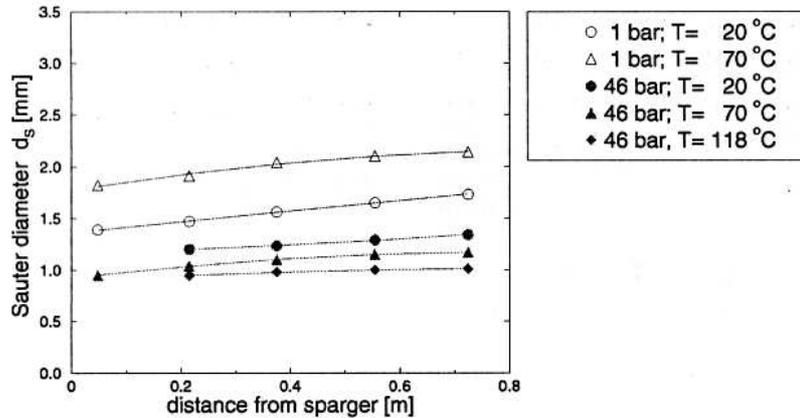


FIGURE 1.8: Influences de la pression et de la température opératoire sur le diamètre de Sauter des bulles pour le système diazote-cyclohexane avec $J_G = 0.125 \text{ cm s}^{-1}$ Schäfer (2005) ($d_c = 0.15 \text{ mm}$, $D_c = 53 \text{ mm}$, $u_c = 8.2 \text{ m s}^{-1}$)

Pohorecki *et al.* (2001a) et Pohorecki *et al.* (2001c) ont également étudié l'évolution du diamètre des bulles en conditions industrielles avec le système diazote-cyclohexane. Les injecteurs utilisés dans ces deux études sont composés de 1 à 27 orifices possédant un diamètre interne compris entre 1 et 5 mm.

Dans ces travaux l'évolution du diamètre de Sauter est présentée en fonction de la vitesse superficielle du gaz saturé en vapeur pour $T = 30 - 160 \text{ °C}$, $P = 2 - 11 \text{ bar}$. Comme le montre la figure 1.9, les diamètres de Sauter mesurés expérimentalement par Pohorecki *et al.* (2001a) varient entre 2 et 5 mm. Les auteurs comparent leurs résultats à différentes corrélations empiriques disponibles dans la littérature.

Les corrélations testées par Pohorecki donnent des résultats aussi dispersés que les mesures expérimentales. On pourra retenir l'ordre de grandeur de la taille des bulles. Cette dispersion des résultats peut être liée au système d'injection. En effet, l'intégralité des résultats est présentée sur la même figure alors que le système d'injection varie de 1 à 27 orifices !

Nous pouvons donc noter qu'en conditions industrielles, le diamètre de Sauter mesuré par Pohorecki (Fig. 1.9) et Schäfer (Fig. 1.8) reste compris entre 1 et 5 mm pour un système d'injecteurs composés respectivement d'orifices de 1 à 5 mm de diamètre ou de capillaires de

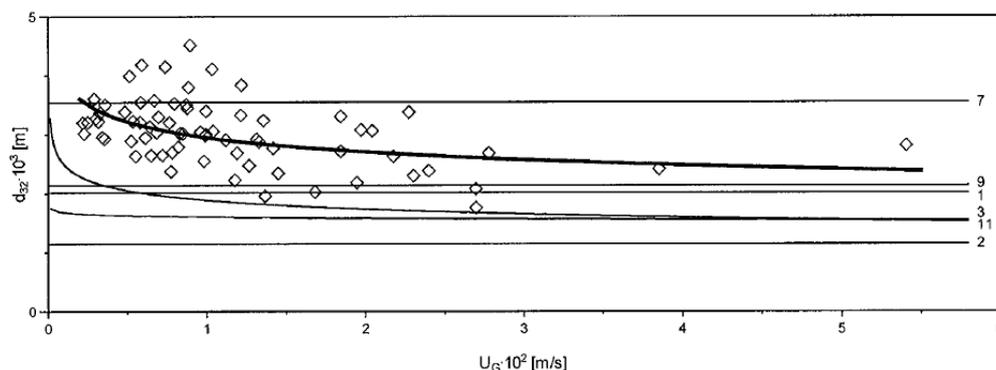


FIGURE 1.9: Variation du diamètre de Sauter en fonction de la vitesse superficielle de gaz saturé en vapeur pour le système diazote-cyclohexane pour $T = 30 - 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 2 - 11 \text{ bar}$ selon (Pohorecki *et al.*, 2001a) : \diamond Exp.; (1) Hughmark (1967); (2) van Dierendonck (1970); (3) Akita & Yoshida (1974); (7) Idogawa *et al.* (1986); (9) Idogawa *et al.* (1987); (11) Wilkinson (1991); — $d_{32} = 1.659 \cdot 10^{-3} J_G^{-0.12}$

diamètre interne 0.15 mm .

Une partie des travaux de thèse de Chaumat (2004), au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, est dédiée au développement de la mesure de taille des bulles par traitement d'images et par sonde optique (Chaumat *et al.*, 2005a, 2007b), pour les systèmes diazote-eau et diazote-cyclohexane.

Le dispositif expérimental se compose d'une colonne à bulles, de section circulaire de diamètre $D_c = 0.2 \text{ m}$ et de hauteur $H = 1.6 \text{ m}$. Un capteur de pression différentielle permet de mesurer la fraction volumique globale de gaz dans la colonne. Une boucle de recirculation du liquide est présente, permettant d'étudier l'influence de la présence d'un écoulement de liquide ($0 < J_L < 0.08 \text{ m s}^{-1}$).

Dans cette installation, le transfert de masse du CO_2 , dans l'eau ou le cyclohexane, est étudié en condition stationnaire afin de s'affranchir des problèmes de temps de réponse des sondes (Chaumat *et al.*, 2005b). La vitesse superficielle du gaz varie entre 0.02 et 0.14 m s^{-1} . Les injecteurs utilisés sont deux tores perforés par des trous de diamètres $d_c = 0.5$ et 1 mm .

Les mesures de taille de bulles obtenues par Chaumat *et al.* (2007b) sont reportées dans la figure 1.10. Pour le cyclohexane, les diamètres de Sauter mesurés varient entre 3.5 et 6 mm . Pour l'eau, les diamètres de Sauter mesurés varient entre 5 et 9 mm . Pour des conditions opératoires identiques (même débit volumique), les auteurs montrent que la taille des bulles formées dans l'eau est plus importante que pour celles formées dans le cyclohexane. Cette observation est principalement attribuée à une plus faible tension interfaciale pour le cyclohexane ($\sigma = 24 \text{ mN m}^{-1}$) que pour l'eau ($\sigma = 73 \text{ mN m}^{-1}$) à $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Finalement, nous pouvons aussi citer les travaux non publiés de Moustiri & Hébrard (2001) réalisés à température et pression ambiante. Les auteurs étudient, par traitement d'images, la taille des bulles générées par un unique orifice en régime de jet dans du cyclohexane. Ils observent alors qu'une première population de grosses bulles, appelées bulles primaires, est générée proche de l'injecteur. Cette population évolue en s'éloignant de la zone d'injection où son diamètre moyen diminue. Ce phénomène en accord avec les précédentes observations de Heijnen & Van't Riet (1984)

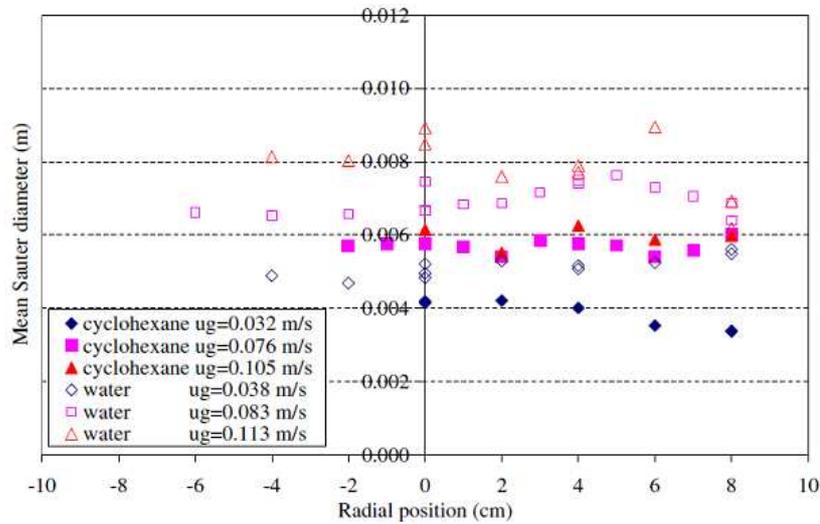


FIGURE 1.10: Mesure du diamètre de Sauter en fonction de la position radiale (sonde optique double), pour différentes vitesses de superficielles de gaz et en absence de débit liquide, symbole vide : diazote-eau ; symbole plein : diazote-cyclohexane (Chaumat *et al.*, 2007b) ($P = 1 \text{ bar}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

et est attribué à la rupture des bulles primaires.

Pour le système diazote-cyclohexane, nous avons reporté les mesures de Schäfer (2005); Chaumat *et al.* (2007b); Pohorecki *et al.* (2001a,c) dans le tableau 1.2. Afin d'analyser ces résultats, il est nécessaire de présenter les modèles permettant de prédire la taille des bulles formées par un orifice.

1.4.2 Prédiction du diamètre des bulles formées

Malgré de nombreux travaux, la prédiction du diamètre équivalent des bulles formées par un orifice n'est pas un exercice trivial. En effet, comme le montre Pohorecki *et al.* (2001a) (Fig. 1.9) une dispersion importante entre les corrélations est souvent observée. Dans la littérature, il existe de nombreuses corrélations permettant d'estimer la taille des bulles générées par un orifice. L'écriture de ces relations repose, plus ou moins, sur les mécanismes physiques contrôlant la formation des bulles. On distingue classiquement trois régimes de formation : le régime de bullage quasi-statique, le bullage dynamique et le régime de jet. Dans les paragraphes suivants nous présentons quelques unes des corrélations utilisées pour prédire le diamètre des bulles formées à débit constant.

1.4.2.1 Formation des bulles en régime quasi-statique

En régime de bullage quasi-statique (débit très faible), l'équilibre des forces au niveau d'un orifice permet d'estimer la taille des bulles qui est alors indépendante du débit de gaz. Pour un angle de contact de $\alpha = 90^\circ$, l'égalité entre les forces de flottabilité ($\Delta\rho g \pi d_b^3/6$) et de capillarité

$(\sigma\pi d_c \sin(\alpha))$ se traduit par la loi de Tate

$$\frac{d_b}{d_c} = \left[\frac{6\sigma}{d_c^2 \Delta \rho g} \right]^{1/3} = \left[\frac{6}{E_{o_o}} \right]^{1/3} \quad (1.10)$$

avec le nombre de Eotvos à l'orifice $E_{o_o} = \rho_L g d_c^2 / \sigma$, où d_c représente le diamètre de l'orifice et $\Delta \rho \approx \rho_L$.

La transition entre le régime de bullage quasi-statique et le régime de bullage dynamique peut se caractériser par un débit de gaz à l'orifice Q_c supérieur à un débit critique. La vitesse critique débitante correspondant à la fin du régime de bullage quasi-statique peut être estimée par (Oguz & Prosperetti, 1993) :

$$u_{crit} \approx \frac{4}{d_c^2} \left(\frac{16}{3g^2} \right)^{1/6} \left(\frac{\sigma d_c}{2\rho_L} \right)^{5/6} \quad (1.11)$$

1.4.2.2 Formation des bulles en régime de bullage dynamique

Le régime de bullage dynamique se situe entre le régime quasi-statique et le régime de jet. Dans ce régime, la vitesse de croissance des bulles est plus élevée et la loi de Tate n'est plus valable. L'intégration des forces de flottabilité, de capillarité, de masse ajoutée et de traînée dans le bilan de quantité de mouvement au niveau d'un orifice permet à Gaddis & Vogelpohl (1986) de proposer l'expression suivante pour le bullage dynamique

$$\frac{d_b}{d_c} = \left[\left(\frac{6\sigma}{g\rho_L d_c^2} \right)^{4/3} + \frac{81}{\pi} \frac{\nu_L Q_c}{g d_c^4} + \left(\frac{135}{4\pi^2} \frac{Q_c^2}{g d_c^5} \right)^{4/5} \right]^{1/4} \quad (1.12)$$

avec le débit de gaz à travers l'orifice $Q_c = u_c \pi d_c^2 / 4$, où u_c est la vitesse du gaz à l'orifice. En définissant le nombre de Froude de l'orifice $Fr_o = u_c^2 / (g d_c)$ et le nombre d'Archimède de l'orifice $Ar_o = \rho_L^2 g d_c^3 / \mu_L^2$, l'expression de Gaddis & Vogelpohl (1986) peut s'écrire sous la forme adimensionnelle suivante

$$\frac{d_b}{d_c} = \left[\left(\frac{6}{E_{o_o}} \right)^{4/3} + \frac{81}{4} \left(\frac{Fr_o}{Ar_o} \right)^{1/2} + \left(\frac{135 Fr_o}{64} \right)^{4/5} \right]^{1/4} \quad (1.13)$$

La transition entre le régime de bullage dynamique et le régime de jet est souvent caractérisée par un nombre de Weber d'orifice $We_o = \rho_G u_c^2 d_c / \sigma$ supérieur à une valeur critique comprise entre 1 et 3 (Gaddis & Vogelpohl, 1986). En moyenne, le régime de jet apparaît lorsque We_o est supérieur à 2 (Mersmann, 1977; Neubauer, 1977).

1.4.2.3 Formation des bulles en régime inertiel

En régime inertiel, lorsque la viscosité du liquide est faible ou lorsque la vitesse du gaz est importante, de nombreux travaux prédisent une évolution de la taille des bulles comme (Gaddis & Vogelpohl, 1986) :

$$\frac{d_b}{d_c} = C_2 Fr_o^{1/5} \quad (1.14)$$

Dans la littérature, on trouve $C_2 = 1.16$ selon [Gaddis & Vogelpohl \(1986\)](#) (dernier terme de l'équation 1.13), 1.35 selon [Van Krevelen & Hoftijzer \(1950\)](#), 1.25 selon [Davidson & Schüler \(1960\)](#), 1.17 selon [Davidson & Harrison \(1963\)](#) et 1.11 selon [Kumar & Kuloor \(1970\)](#). Par la suite, nous utiliserons cette relation en considérant une valeur arbitraire de $C_2 \approx 1.2$.

[Iguchi et al. \(1990\)](#) et [Iguchi et al. \(1995\)](#) étudient la formation des bulles en régime de jet, grâce à l'emploi d'une sonde résistive et d'une méthode Doppler. Les auteurs étudient la structure du jet de bulles à travers la mesure des profils radiaux et axiaux de fraction volumique, de fréquence de bullage et de vitesse de gaz pour des conditions de fort débit de gaz avec une fréquence de bullage pouvant atteindre 90 bulles par seconde pour le plus fort débit étudié. [Iguchi et al. \(1995\)](#) proposent de décrire le diamètre moyen des bulles à partir de la fréquence moyenne de bullage et du débit de gaz sous la forme suivante

$$\langle d_b \rangle = \left(\frac{6Q_c}{\pi f_b} \right)^{1/3} \quad \text{avec} \quad f_b = 1.06 \left(\frac{\rho_L g^3}{\sigma} \right)^{1/4} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{1/5} \left[\frac{(Q_c^2/g)^{1/5}}{d_c} \right]^n \quad (1.15)$$

Cette expression peut s'écrire sous la forme adimensionnelle suivante

$$\frac{\langle d_b \rangle}{d_c} = \left(1.415 N_\rho^{1/5} \left(\frac{Fr_o^2}{Eo_o} \right)^{1/4} \left[\frac{16}{\pi^2 Fr_o} \right]^{n/5} \right)^{1/3} \propto Fr_o^{(1/2-n/5)1/3} \quad (1.16)$$

avec $N_\rho = \rho_L/\rho_G$. L'exposant n est une fonction de la géométrie du jet de bulles caractérisée par la distance axiale z_{50} pour laquelle la fraction volumique de gaz est $\alpha_G(z = z_{50}) = 50\%$ et par la distance radiale $b_{\alpha_G,50}$ correspondant au demi-rayon du jet à $z = z_{50}$. L'exposant n s'exprime alors comme

$$n = 0.5 \quad \text{pour} \quad \frac{z_{50}}{b_{\alpha_G,50}} < \frac{10}{3} \quad (1.17)$$

$$n = 0.3 + 0.06 \frac{z_{50}}{b_{\alpha_G,50}} \quad \text{pour} \quad \frac{z_{50}}{b_{\alpha_G,50}} \geq \frac{10}{3} \quad (1.18)$$

Les caractéristiques géométriques du jet sont estimées de façon empirique comme

$$\frac{z_{50}}{d_c} = 0.77 N_\rho^{0.28} \left(\frac{\pi^2 Fr_o}{16 N_\rho} \right)^{0.89 N_\rho^{-0.16}} \quad (1.19)$$

$$\frac{b_{\alpha_G,50}}{d_c} = 0.26 N_\rho^{0.07} \left(\frac{\pi^2 Fr_o}{16} \right)^{1/5} \quad (1.20)$$

Par ailleurs, alors que l'équation 1.14 propose une loi puissance en $Fr_o^{1/5}$, selon l'équation 1.16, pour $z_{50} b_{\alpha_G,50} < 10/3$, $n = 0.5$ et l'évolution du diamètre des bulles suit une loi puissance moins raide en $Fr_o^{4/30}$.

1.4.3 Comparaison avec les mesures existantes

Nous pouvons à présent comparer ces différents travaux aux mesures de taille de bulles existantes pour le système diazote-cyclohexane. De par le manque de précision dans les articles sur les conditions d'injection du gaz (nombre et diamètre des orifices) pour des expériences de Pohorecki *et al.* (2001a) et Pohorecki *et al.* (2001c) nous ne pourrions pas comparer leurs mesures aux corrélations. Nous allons donc uniquement utiliser les données de Schäfer (2005) et de Chaumat *et al.* (2007b).

Dans le tableau 1.2, nous avons reporté les valeurs de la vitesse critique u_{crit} (Eq. 1.11) marquant la fin du régime de bullage quasi-statique ainsi que le nombre de Weber d'orifice We_o indiquant la fin du régime de bullage dynamique. Nous observons que seules les expériences de Schäfer (2005) à $P = 1 \text{ bar}$ sont en régime de bullage dynamique alors que le reste des mesures correspond au régime de jet où $We_o > 2$ (très largement).

Comme le montrent les valeurs de u_{crit} , seule la première expérience de Schäfer (2005), à $P = 1 \text{ bar}$ et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, se rapproche du régime de bullage quasi-statique où la loi de Tate s'applique (Eq. 1.10). C'est d'ailleurs une des conditions pour lesquelles le diamètre des bulles formées prédit par la loi de Tate donne le meilleur résultat avec une mesure de $d_b^{exp} = 1.38 \text{ mm}$ pour une prédiction de 1.44 mm . Pour l'expérience de Schäfer (2005), à $P = 1 \text{ bar}$ et $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, nous pouvons noter que la corrélation de Gaddis & Vogelpohl (1986) semble se rapprocher des mesures expérimentales avec une prédiction de 1.70 mm et une mesure de $d_b^{exp} = 1.81 \text{ mm}$.

Outre ces deux expériences à $P = 1 \text{ bar}$, les autres cas présentés sont en régime de jet. Nous observons alors qu'il existe une différence importante entre les valeurs prédites par les deux corrélations dont nous disposons (Eq. 1.14 et 1.16). En effet, pour des nombres de Weber d'orifice modéré, la corrélation basée sur le nombre de Froude uniquement (Eq. 1.14 avec $C_2 = 1.2$) se rapproche le plus des résultats de Schäfer (2005). Pour des nombres de Weber d'orifice supérieurs à 50, nous observons en revanche que, dans les expériences de Chaumat *et al.* (2007b), la corrélation de Iguchi *et al.* (1995) prédit une valeur plus cohérente. Il n'en reste pas moins que pour les expériences de Chaumat *et al.* (2007b) les corrélations surestiment fortement les mesures.

Il semblerait donc que pour la prédiction de la taille des bulles en régime de jet seul un ordre de grandeur de la taille des bulles peut être fourni par les corrélations précédemment citées. De nombreux mécanismes peuvent expliquer les différences observées comme la présence d'effets collectifs à la formation. En effet, le plus souvent, l'étude de la taille des bulles générées par un système d'injection se fait pour un orifice unique. Puis, les résultats obtenus sont souvent généralisés parfois à des injecteurs composés de centaines d'orifices confinés. La formation de boucles de recirculation du liquide dans la colonne peut par exemple influencer la taille des bulles qui entraînées par le liquide seront d'un diamètre plus faible.

Malgré la dispersion observée entre les valeurs prédites et les mesures, nous pouvons néanmoins analyser l'effet de la température et de la pression sur la taille des bulles, en utilisant, les corrélations avec les propriétés physiques calculées dans les conditions de température et de pression des quelques expériences disponibles.

TABLE 1.2: Mesures et prédictions du diamètres des bulles formées par un orifice pour le système diazote-cyclohexane - Données expérimentales de - A :Schäfer (2005), B :Chaumat *et al.* (2007b), C :Pohorecki *et al.* (2001a), D :Pohorecki *et al.* (2001c) - 1 Bullage quasi-statique, 2 Bullage dynamique, 3 Bullage inertiel et régime de jet

	d_c <i>mm</i>	u_c <i>m s⁻¹</i>	T <i>°C</i>	P <i>bar</i>	u_{crit} <i>m s⁻¹</i>	We_o	Eo_o $\times 10^{-3}$	Ar_o	Fr_o $\times 10^3$	N_ρ	d_b^{exp} <i>mm</i>	1 Eq. 1.10	2 Eq. 1.13	3 Eq. 1.14 Eq. 1.16	
A	0.15	8.2	20	1	7.3	0.45	6.8	21	45	675	1.38	1.44	1.76		
	0.15	8.2	70	1	6.1	0.51	8.3	82	45	743	1.81			1.70	
	0.15	8.2	20	46	7.3	21	6.8	21	45	14	1.19			1.53	0.16
	0.15	8.2	70	46	6.1	23	8.3	82	45	16	0.93			1.53	0.20
	0.15	8.2	118	46	4.9	28	11	206	45	17	0.94			1.53	0.22
B	1	16	20	1	0.79	11	301	6498	260	675	4			9.17	7.21
	1	38	20	1	0.79	65	301	6498	147	675	5.8			12.9	8.60
	1	52.5	20	1	0.79	125	301	6498	280	675	6			14.7	9.14
C	1-5		30-160	2-11							2.5-5				
D	1-5		160	10							2-3				

1.4.4 Influence de la température sur la taille des bulles

Pour des conditions de formation identiques (d_c, u_c constants), lors des expériences de Schäfer (2005) (Tab. 1.2) l'augmentation de la température se traduit expérimentalement par une diminution de la taille des bulles. Pour ces mêmes expériences, en bullage quasi-statique et dynamique, la relation de Tate et la corrélation de Gaddis & Vogelpohl (1986) prédisent également une diminution de la taille des bulles avec la température. Une ébauche d'explication peut être donnée en analysant la loi de Tate.

Comme le montre la figure 1.12 le rapport $\sigma/\Delta\rho$ diminue avec la température. Ce qui tend, selon la loi de Tate (Eq. 1.10), à diminuer le diamètre des bulles formées. Cependant, dans le même temps, l'augmentation de la température augmente la pression de saturation du cyclohexane et l'évaporation est plus importante. L'effet de la température sur la taille des bulles reste donc complexe.

Par ailleurs, dans les travaux de Pohorecki *et al.* (2001a) (voir Fig. 1.11a), l'effet de la température est aussi étudié pour une pression de $P = 11 \text{ bar}$. Contrairement à Schäfer (2005), les auteurs n'observent, dans leur installation, aucune dépendance de la taille des bulles à la température. Cette observation semblerait plus en accord avec le régime de formation inertiel où la taille des bulles est contrôlée par le nombre de Froude qui est indépendant de la température (Eq. 1.14).

Sur la base de ces deux travaux, pour des conditions de formation identiques, aucune conclusion ne peut être établie sur l'effet de la température sur la taille des bulles. En réalité, l'interprétation de l'effet de la température n'est possible que si les conditions de formation des bulles sont bien identifiées (u_{crit}, We_o). Aucun résultat expérimental ne vient toutefois contredire l'effet des simples modifications des propriétés physiques des fluides dans les relations pour les trois régimes de génération des bulles.

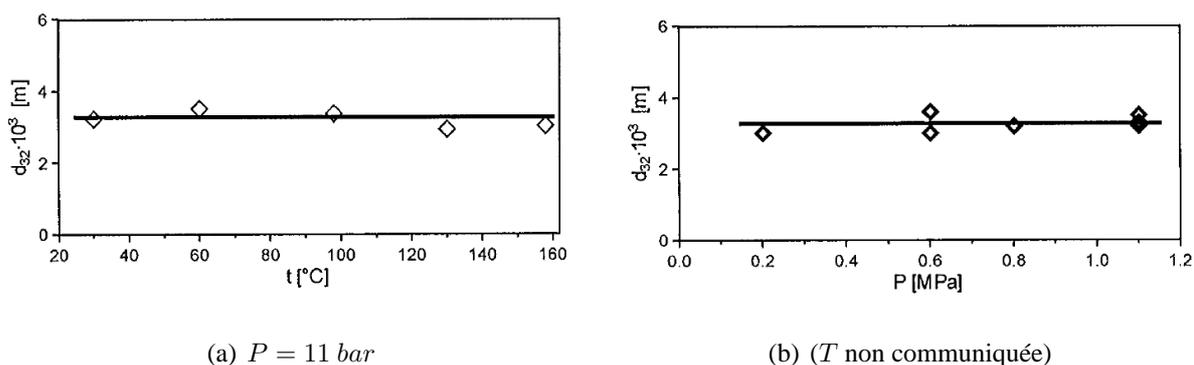


FIGURE 1.11: Influence de la (a) température et de la (b) pression opératoire sur le diamètre de Sauter des bulles avec $J_G = 0.35 \text{ cm s}^{-1}$ dans les expériences de Pohorecki *et al.* (2001a)

1.4.5 Influence de la pression sur la taille des bulles

En bullage dynamique, dans la littérature, l'effet de la pression sur la taille des bulles formées à partir d'un unique orifice a été étudié par Bier *et al.* (1978). Les auteurs observent que la taille des bulles n'est pas influencée par l'augmentation de la pression. Cependant Bier *et al.* (1978) notent

que l'apparition du régime de jet intervient à des débits de gaz plus faibles lorsque la pression augmente. Ce résultat est parfaitement compréhensible en analysant la structure du nombre de

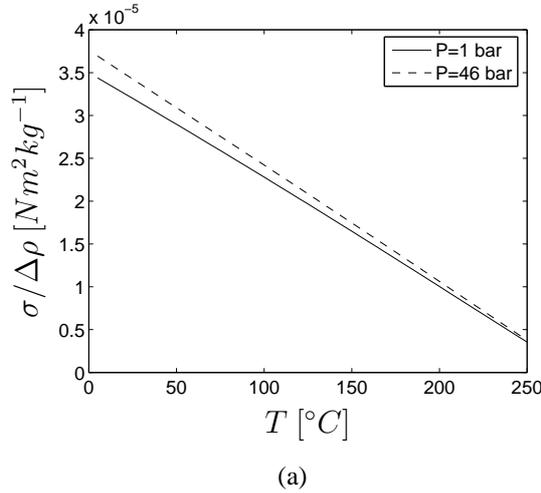


FIGURE 1.12: Evolution du rapport $\sigma/(\rho_L - \rho_G)$ en fonction de la température et de la pression

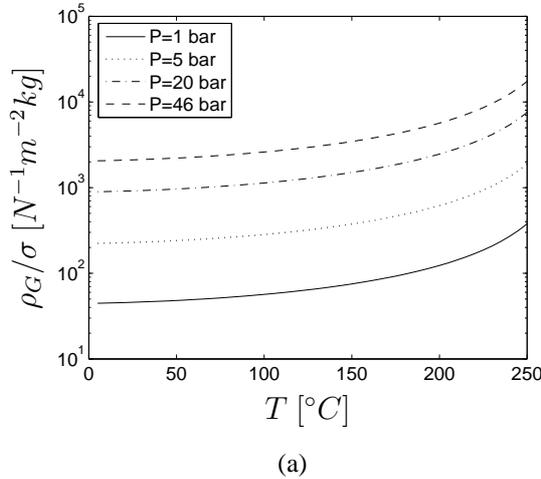


FIGURE 1.13: Evolution du rapport ρ_G/σ en fonction de la température et de la pression

Weber d'orifice : $We_o = \rho_G u_c^2 d_c / \sigma$ qui est proportionnel au rapport (ρ_G/σ) . Comme le montre la figure 1.13, pour une température donnée, ρ_G/σ augmente avec la pression. Le nombre de Weber critique ($We_o \approx 2$) est atteint pour des vitesses débitantes u_c plus faibles. Le régime de jet apparaît donc plus tôt sous pression.

Dans le cas du régime de jet ($We_o > 2$), l'étude de l'influence de la pression sur la taille des bulles générées est abordée par [Idogawa et al. \(1986\)](#) avec le système air-eau. Les mesures sont réalisées grâce à une bi-sonde à résistance électrique. Nous avons reporté dans la figure 1.14 les mesures de diamètre moyen effectuées dans ces travaux pour $1 \leq P \leq 150 \text{ bar}$ à température ambiante. Il est intéressant de remarquer qu'en régime de jet l'augmentation de la pression se

traduit également par une diminution du diamètre des bulles. La diminution de la taille des bulles avec la pression opératoire est également prédite par la corrélation de [Iguchi *et al.* \(1995\)](#).

Par ailleurs, dans les travaux de [Pohorecki *et al.* \(2001a\)](#) (voir Fig. 1.11b), l'effet de la pression est aussi étudiée pour une température constante. Contrairement à [Idogawa *et al.* \(1986\)](#), les auteurs n'observent, dans leur installation, aucune dépendance de la taille des bulles à la pression. Cette observation semblerait, encore une fois, en accord avec le régime de formation inertiel où la taille des bulles est contrôlée par le nombre de Froude qui est indépendant de la pression (Eq. 1.14). Comme le montre le tableau 1.2, ce résultat s'oppose également aux observations de [Schäfer \(2005\)](#) qui mesure une diminution de la taille des bulles lorsque la pression augmente.

Sur la base de ces trois travaux, il est encore une fois difficile de conclure quant à l'effet de la pression sur la taille des bulles. Nous pouvons cependant retenir que la pressurisation des réacteurs favorise la formation des bulles en régime de jet. En conditions industrielles, il est donc fort probable que le régime de jet soit prédominant même pour de très faibles débits volumiques de gaz.

Finalement, les mesures dont nous disposons, pour le système diazote-cyclohexane, semblent montrer (voir Tab. 1.2) que pour une large gamme d'injecteurs ($0.15 \leq d_c \leq 5 \text{ mm}$) et pour une formation de bulles en régime de bullage dynamique ou en régime de jet, la taille moyenne des bulles reste de l'ordre de quelques millimètres ($1 < d_b^{exp} < 6 \text{ mm}$). Nous pouvons donc retenir, pour la suite, cet ordre de grandeur.

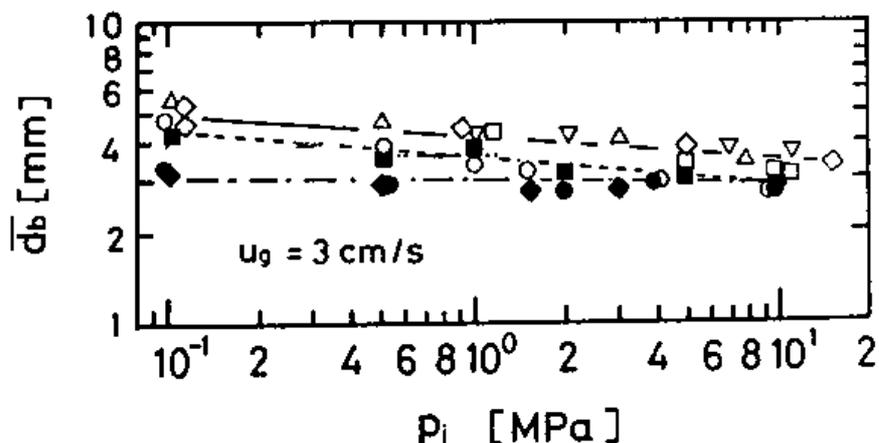


FIGURE 1.14: Evolution de la taille des bulles en fonction de la pression ($1 < P < 150 \text{ bar}$) en régime de jet pour différentes conditions d'injection ([Idogawa *et al.* \(1986\)](#), $J_G = 3 \text{ cm/s}$); pour un unique orifice : \circ $d_c = 1 \text{ mm}$ ($We_o = 90 - 9000$), \triangle $d_c = 3 \text{ mm}$ ($We_o = 3 - 300$), ∇ \square \diamond $d_c = 5 \text{ mm}$ ($We_o = 0.7 - 100$); pour une plaque percée : \blacksquare $d_c = 1 \text{ mm}$, pour une plaque poreuse : \bullet , \blacklozenge

1.5 Hydrodynamique des colonnes à bulles pressurisées

Dans la littérature, l'hydrodynamique des colonnes à bulles pressurisées semble se démarquer de celle des colonnes à bulles à pression atmosphérique (Idogawa *et al.*, 1986; Wilkinson, 1991; Letzel *et al.*, 1999). Il n'y a pourtant aucune raison de penser que les lois physiques n'y sont pas identiques ! Ils est surtout mentionné dans la littérature qu'à débits identiques, le régime d'écoulement peut être modifié quand la pression augmente. Il convient d'abord de revenir sur cette notion de régime d'écoulement en colonne à bulles, dont le paramètre principal est le débit volumique de gaz.

1.5.1 Influence du débit de gaz sur l'hydrodynamique des colonnes à bulles

Expérimentalement, pour le système air-eau, il est observé que l'augmentation du débit de gaz génère tout d'abord un écoulement "homogène", caractérisé par une augmentation linéaire de la fraction volumique de gaz avec le débit de gaz, puis un écoulement dit "hétérogène". Comme l'illustre la figure 1.15, Krishna (2000) suggère que le régime homogène correspond à une population de bulles mono-disperse alors que le régime hétérogène représente une population de bulles plutôt bi-disperse. La transition entre les deux régimes serait due à une modification de l'équilibre rupture/coalescence et à l'apparition de calottes possédant une vitesse de glissement plus importante. Krishna (2000) propose de simplifier la représentation du régime hétérogène à la présence de deux classes de bulles : les calottes sphériques et les autres bulles de tailles inférieures.

Par ailleurs, dans une colonne à bulles, l'hypothèse de la présence de calottes pour des débits importants est confortée par l'analyse de l'évolution du gradient vertical de pression, lors du désengagement complet de la phase gazeuse (Deshpande *et al.*, 1995; Fransolet *et al.*, 2005).

Pour le système air-eau, en conditions ambiantes, Hebrard (1995) étudie également l'hydrodynamique des colonnes à bulles pour différentes dimensions de colonne et différents systèmes d'injections (membrane, poreux, plaque percée). Dans ces travaux, en analysant l'évolution de la fraction volumique de gaz en fonction de la vitesse superficielle de gaz, la transition d'un régime homogène vers un régime hétérogène est également observée. Par la suite, les travaux de Talvy (2003) montrent que grâce à la modélisation 1D des écoulements diphasiques, il est possible d'expliquer les mesures de Hebrard (1995) en considérant comme le propose Krishna (2000) la présence de deux classes de bulles et l'apparition d'une proportion de calottes sphériques.

Cette représentation est une approche très intéressante pour les écoulements diphasiques à forte fraction volumique de gaz mais elle nécessite la prédiction de la vitesse superficielle de transition (U_{trans} dans fig. 1.15) correspondant au début du régime hétérogène et à la fin du régime homogène. Elle nécessite également la connaissance de la proportion volumique de calottes sphériques dans la phase gaz composée des calottes et des fines bulles. Malgré les travaux de Krishna, de Reilly *et al.* (1994) ou de Wilkinson (1991), ces deux paramètres restent encore très difficiles à estimer.

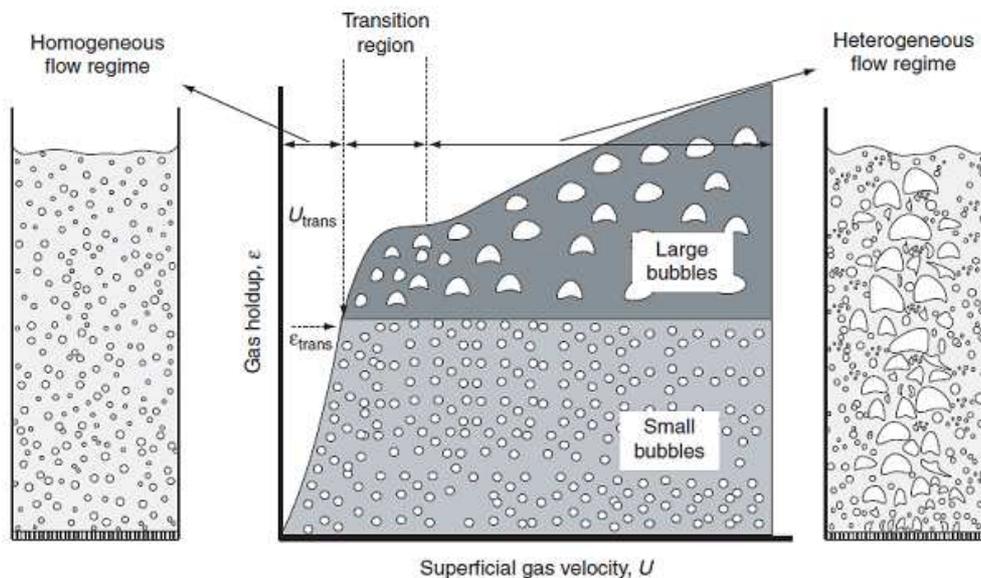


FIGURE 1.15: Régimes homogène et hétérogène en colonne à bulles selon Krishna (2000)

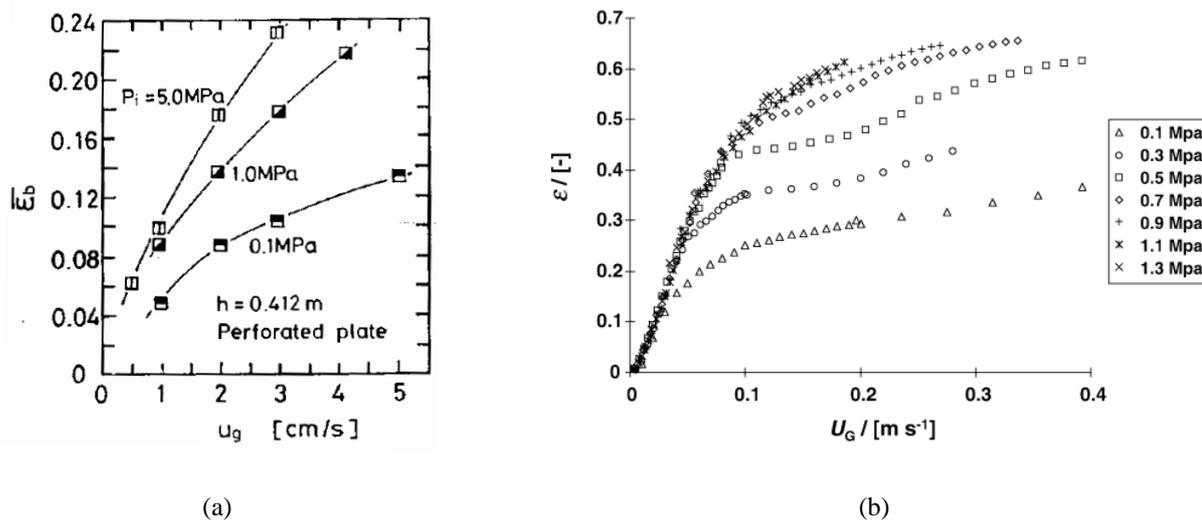


FIGURE 1.16: Mesures de la fraction volumique moyenne de gaz (ϵ) pour différentes pressions opératoires et vitesses superficielles de gaz ($U_G = Q_G/S$) (a) Idogawa *et al.* (1986) injecteur plaque percée, système air-eau (19 trous, $d_c = 1\text{ mm}$, $D_c = 0.05\text{ m}$, $H = 0.83\text{ m}$) (b) Letzel *et al.* (1999) injecteur plaque percée, système air-eau (200 trous, $d_c = 0.5\text{ mm}$, $D_c = 0.15\text{ m}$, $H = 1.22\text{ m}$)

1.5.2 Influence de la pression sur l'hydrodynamique des colonnes à bulles

L'influence de la pression sur l'écoulement d'une colonne à bulle et notamment sur la fraction volumique de gaz est un point très intéressant industriellement. Déjà dans les années 80, [Idogawa et al. \(1986\)](#) identifiaient que l'augmentation de la pression produit :

- une diminution de la taille des bulles (Fig. 1.14),
- une augmentation de la fréquence de bullage locale (passage d'interfaces),
- un net resserrement de la distribution en taille de bulle à partir de $P = 50 \text{ bar}$,
- une augmentation de la fraction volumique de gaz (Fig. 1.16a).

Il en résulte finalement une augmentation de l'aire interfaciale par unité de volume (proportionnelle au rapport fraction volumique de gaz sur diamètre de bulle). Malheureusement, ces premiers travaux très exploratoires ne fournissent pas d'explication aux modifications hydrodynamiques observées.

Il faut attendre les travaux de [Wilkinson \(1991\)](#), de [Reilly et al. \(1994\)](#) ou de [Letzel et al. \(1999\)](#) (voir Fig. 1.16b) pour obtenir une première explication. Selon ces auteurs l'effet de la pression serait de retarder la vitesse superficielle (ou le débit) de gaz correspondant à la transition entre le régime homogène et hétérogène (U_{trans}).

Par la suite, en utilisant une technique de tomographie à rayon gamma, [Kemoun et al. \(2001\)](#) confirment également l'augmentation de la fraction volumique avec la pression. Les auteurs analysent alors la moyenne de la fraction volumique de gaz sur une section de la colonne pour des pressions comprises entre 1 et 7 bar. Grâce à l'obtention des profils radiaux, les auteurs montrent aussi que l'augmentation de la pression retarde la transition d'un régime homogène, caractérisé par un profil plat de fraction volumique, vers un régime plus turbulent caractérisé par un profil parabolique de fraction volumique. La présence d'un profil quasiment parabolique de fraction volumique est aussi expliquée par la formation de larges re-circulations de liquide classiquement présentes dans les colonnes à bulles à fort débit de gaz ([Molerus & Kurtin, 1986](#)). Ainsi, pour compléter la représentation de [Krishna \(2000\)](#) du régime "hétérogène", il serait donc nécessaire d'ajouter la présence de recirculations du liquide dans la colonne représentée dans la figure 1.15 (à droite). L'apparition de ces larges recirculations de liquide serait donc plus tardive lorsque la pression opératoire augmente. Nous pouvons raisonnablement penser que la diminution du diamètre des bulles avec l'augmentation de la pression (ex : Fig. 1.14) intervient également dans ce mécanisme.

Les colonnes à bulles industrielles employant des liquides organiques sont souvent caractérisées par des systèmes gaz-liquide possédant une faible tension interfaciale. Comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, la présence d'une faible tension interfaciale est un élément important du procédé influençant à la fois la taille des bulles et les fractions volumiques de gaz.

1.6 Influence de la tension interfaciale sur l'hydrodynamique des colonnes à bulles

De nombreux auteurs ([Kantak et al., 1995](#); [Camarasa et al., 1999](#); [Veera et al., 2001](#); [Loubière & Hébrard, 2004](#); [Mouza et al., 2005](#); [Chaumat et al., 2007a](#)) ont utilisé le système air-eau en ajoutant une faible proportion de butanol ($< 0.5\% \text{ mol}$) dans la phase liquide afin d'étudier les écoulements à bulles à faible tension interfaciale.

L'influence de l'ajout d'alcool dans l'eau peut se caractériser par l'évolution de la tension interfaciale. A l'aide d'un tensiomètre à anneau (méthode de Du Nouy, mesure statique), [Habrdova et al. \(2004\)](#) ont mesuré la tension de surface à $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ pour une solution aqueuse eau + butanol très diluée ($< 1.5\%$ mol). Pour comparaison, nous disposons également des mesures de tension interfaciale de [Vazquez et al. \(1995\)](#) par tensio-mètre à plaque (méthode de Wilhelmy, mesure statique) pour un mélange eau + éthanol ou eau + méthanol.

Dans la figure 1.17, nous avons reporté l'évolution de la tension interfaciale en fonction de la fraction molaire en alcool noté x_{OH}^L dans l'eau, pour l'éthanol, le méthanol et le butanol. Nous observons que la tension interfaciale d'un mélange eau + butanol diminue beaucoup plus rapidement que pour un mélange eau + éthanol ou eau + méthanol lorsque la fraction molaire en alcool augmente. Ainsi, pour une fraction molaire de butanol de 1% la tension interfaciale du mélange eau + butanol correspondrait à la moitié de celle de l'eau pure. Cette constatation nous permet de comprendre pourquoi les expériences utilisant le système air-eau+butanol se limitent à des fractions molaires de butanol généralement inférieures ou égales à 0.5%.

Malgré cette forte diminution de σ , le butanol n'est pas pour autant considéré comme un tensio-actif. Le butanol correspond, a priori, au cas 1 de la figure 1.3 car il modifie la tension de surface sans provoquer une immobilisation de l'interface par effet Marangoni.

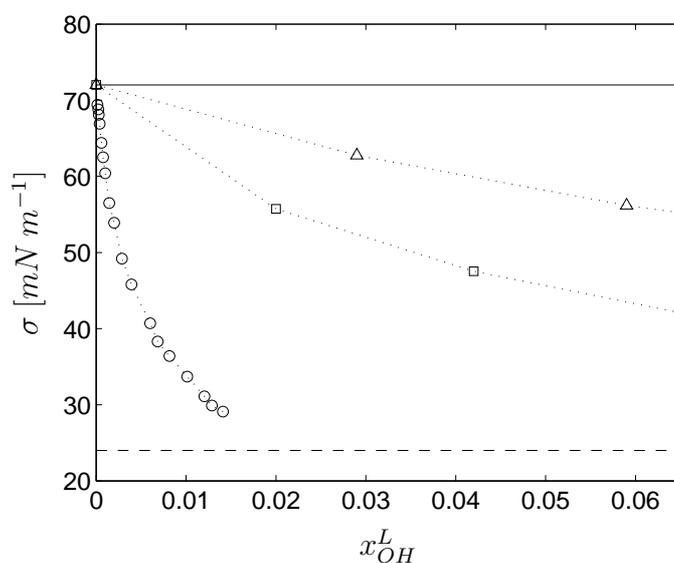


FIGURE 1.17: Evolution de la tension interfaciale pour un mélange eau+alcool à $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$: — eau pure, — butanol pur - Mesures statiques de σ pour un mélange \circ eau+butanol selon [Habrdova et al. \(2004\)](#), \square eau+éthanol et \triangle eau+méthanol selon [Vazquez et al. \(1995\)](#)

La diminution de la tension interfaciale moyenne provoque une diminution de la coalescence (Eq. 1.9) favorisant la conservation du régime homogène ([Camarasa et al., 1999](#)). Par comparaison avec le système air-eau, il est aussi admis que la diminution de la coalescence favorise la présence de fines bulles possédant une vitesse d'ascension plus faible. L'ensemble de ces phénomènes induisent principalement une augmentation de la fraction volumique globale de gaz dans les réacteurs pour une même vitesse superficielle (J_G , [Veera et al. \(2001\)](#)).

En conditions ambiantes, [Chaumat et al. \(2007a\)](#) étudient et comparent l'hydrodynamique d'une colonne à bulles pour le système diazote-cyclohexane et le système diazote-eau. Pour une vitesse superficielle de gaz comprise entre 0.02 et 0.125 $m s^{-1}$, [Chaumat et al. \(2007a\)](#) remarquent que le régime hétérogène apparaît plus rapidement avec le système diazote-cyclohexane qu'avec le système air-eau. Les auteurs proposent alors que l'équilibre rupture/coalescence soit plus précocement altéré dans le cas du cyclohexane qu'avec l'eau.

1.7 Description des transferts dans le procédé

L'étude et la prédiction des paramètres de conception des contacteurs d'oxydation du cyclohexane impose l'identification et la description des transferts de masse et de chaleur présents aux interfaces gaz-liquide. Dans un premier temps, nous allons examiner les transferts en présence sans tenir compte des réactions chimiques en phase liquide, objets du paragraphe 1.8. Il s'agit donc :

- du transfert du dioxygène et du diazote,
- de l'évaporation/condensation du cyclohexane.

1.7.1 Transferts non réactifs isotherme

Dans ce procédé, la phase gazeuse est un mélange dioxygène/diazote (O_2/N_2), la phase liquide étant composée majoritairement de cyclohexane (RH). Le dioxygène, mais aussi le diazote, transfèrent entre la phase gaz et la phase liquide :

$$(O_2)_G \rightleftharpoons (O_2)_L \quad (1.21)$$

$$(N_2)_G \rightleftharpoons (N_2)_L \quad (1.22)$$

L'oxygène et le diazote transfèrent à faible flux, car leur solubilité est limitée en phase liquide. Ce transfert de masse n'est pas accompagné d'un transfert de chaleur suffisant pour modifier la température à l'interface. Au niveau de l'interface gaz liquide (notée I), l'égalité des fugacités de ces deux composés dans le gaz et le liquide se traduit par l'équilibre de Henry. A l'interface, cet équilibre permet de lier les fractions molaires dans le gaz et le liquide grâce aux expressions suivantes :

$$x_{O_2}^{LI} = x_{O_2}^{GI} \frac{P}{He_{O_2}(T^I)} \quad (1.23)$$

$$x_{N_2}^{LI} = x_{N_2}^{GI} \frac{P}{He_{N_2}(T^I)} \quad (1.24)$$

avec P la pression totale et x_j^{kI} la fraction molaire de l'espèce j dans la phase k à l'interface. $He_j(T^I)$ représente la constante de Henry (en Pa) de l'espèce j qui dépend principalement de la température locale de l'interface noté T^I . Pour plus de clarté, nous avons représenté les profils de fraction molaire au niveau d'une l'interface plane dans la figure 1.18a et b.

Dans cette figure, x_k^j représente la fraction molaire supposée constante loin de l'interface car on considère que le mélange y est suffisant. $\delta_{D,j}^k$ représente l'épaisseur de la couche limite massique

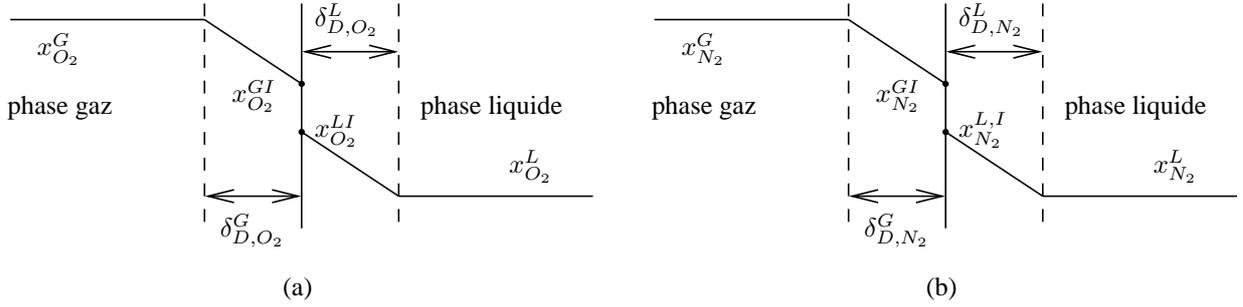


FIGURE 1.18: Représentation schématique des profils de fractions molaire d'après le modèle de double film pour (a) le dioxygène et (b) le diazote à l'interface gaz-liquide

de l'espèce j dans la phase k , qui dépend principalement du transport de l'espèce dans la phase considérée. Si le transport des espèces dans la couche limite est purement diffusif, nous retrouvons la représentation du modèle de double film proposée par [Lewis & Whitman \(1924\)](#).

Dans la pratique, on exprime le flux de matière φ'_j d'une espèce à partir des potentiels de transfert de la phase gaz ($x_j^G - x_j^{GI}$) et liquide ($x_j^{LI} - x_j^L$) comme ([Roustan, 2003](#)) :

$$\varphi'_j = k_G(x_j^G - x_j^{GI}) = k_L(x_j^{LI} - x_j^L) \quad (1.25)$$

k_G et k_L représentent les coefficients de transfert respectivement dans la phase gaz et dans la phase liquide (en [$m s^{-1}$]).

Expérimentalement, nous avons principalement accès aux concentrations (où fractions molaires) loin de l'interface ($C_{L,j}$, $C_{G,j}$). C'est pourquoi, on introduit les coefficients de transferts globaux de masse suivant

$$K_L = \frac{\varphi'_j}{(x_j^{L*} - x_j^L)} \quad \text{et} \quad K_G = \frac{\varphi'_j}{(x_j^G - x_j^{G*})} \quad (1.26)$$

où x_j^{G*} représente la fraction molaire de saturation, en se basant sur la fraction molaire coté liquide loin de l'interface x_j^L . De même, x_j^{L*} représente la fraction molaire de saturation, en se basant sur la fraction molaire coté gaz loin de l'interface x_j^G . Avec cette définition, il vient :

$$x_j^{G*} = x_j^L \frac{He_j}{P} = m x_j^L \quad \text{et} \quad x_j^{LI} = x_j^{GI} m \quad (1.27)$$

$$x_j^{L*} = x_j^G \frac{P}{He_j} = x_j^G / m \quad (1.28)$$

avec le paramètre $m = He_j/P$. La combinaison des équations [1.25](#), [1.26](#), [1.27](#), [1.28](#) permet d'exprimer les coefficients de transferts globaux K_L et K_G en fonction des coefficients locaux de transfert sous la forme suivante

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{mk_G} \quad (1.29)$$

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{m}{k_L} \quad (1.30)$$

L'inverse des coefficients globaux de transfert est interprété comme la résistance globale, correspondant à la somme des résistances partielles présentes dans les deux couches limites, de part et d'autre de l'interface. Les deux équations précédentes peuvent aussi s'écrire comme

$$\frac{k_L}{K_L} = 1 + \frac{k_L}{mk_G} \quad (1.31)$$

$$\frac{k_G}{K_G} = 1 + \frac{mk_G}{k_L} \quad (1.32)$$

Ainsi, d'après ces deux dernières équations, en fonction de la valeur de m deux situations asymptotiques peuvent être rencontrées (Roustan, 2003) :

- si m est élevé : la résistance au transfert est principalement localisée dans la phase liquide. L'équation 1.31 se simplifie en $K_L = k_L$. Nous avons de plus $x_j^{GI} \approx x_j^G$ et par conséquent $x_j^{L*} \approx x_j^{LI}$,
- si m est faible : la résistance au transfert est principalement localisée dans la phase gaz. L'équation 1.32 se simplifie en $K_G = k_G$. Nous avons de plus $x_j^{LI} \approx x_j^L$ et par conséquent $x_j^{G*} \approx x_j^{GI}$.

Nous avons estimé la valeur du coefficient m pour le cas du transfert de l'oxygène et du diazote dans le cyclohexane pour les conditions standards du procédé : $150 \leq T \leq 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 15 - 20 \text{ bar}$. Pour le transfert de l'oxygène et du diazote dans le cyclohexane nous avons respectivement $m_{O_2} = 28 - 45$ et $m_{N_2} = 32 - 56$. Ainsi, dans les deux cas m reste grand devant l'unité. Par conséquent, le transfert de masse de l'oxygène et du diazote peut donc se décrire en considérant uniquement la présence d'une résistance dans la phase liquide (k_L). La représentation du transfert en figure 1.18 se réduit à la figure 1.20 où seule la couche limite côté liquide est conservée ($\delta_{D,j}^G = 0$). Cette représentation simplifiée du transfert de l'oxygène qui consiste à considérer uniquement la résistance au transfert dans la phase liquide a déjà été adoptée dans certains travaux (Krzysztoforski *et al.*, 1986; Pohorecki *et al.*, 2009; Fischer *et al.*, 2010).

1.7.2 Transfert liquide/gaz du cyclohexane

Outre le transfert de l'oxygène et du diazote, à l'entrée du gaz dans le réacteur, le cyclohexane s'évapore dans la phase gaz, car le gaz injecté ($O_2 + N_2$) ne contient pas de cyclohexane

$$(RH)_L \rightleftharpoons (RH)_G \quad (1.33)$$

Il faut noter que la vapeur de cyclohexane peut également se re-condenser à nouveau, dans le réacteur, si la température diminue localement.

Au niveau de l'interface gaz liquide, l'égalité des fugacités dans le gaz et dans le liquide se traduit par l'équilibre de Raoult. Cet équilibre permet de lier les fractions molaires côté gaz et liquide grâce à l'expression suivante

$$x_{RH}^{GI} = x_{RH}^{LI} \frac{P_{RH}^{sat}(T^I)}{P} \quad (1.34)$$

avec $P_{RH}^{sat}(T^I)$ la pression de saturation du cyclohexane qui dépend de la température locale de l'interface T^I . Nous avons représenté, dans la figure 1.19a, l'évolution de la fraction molaire de cyclohexane générée par ce transfert de masse, de part et d'autre de l'interface.

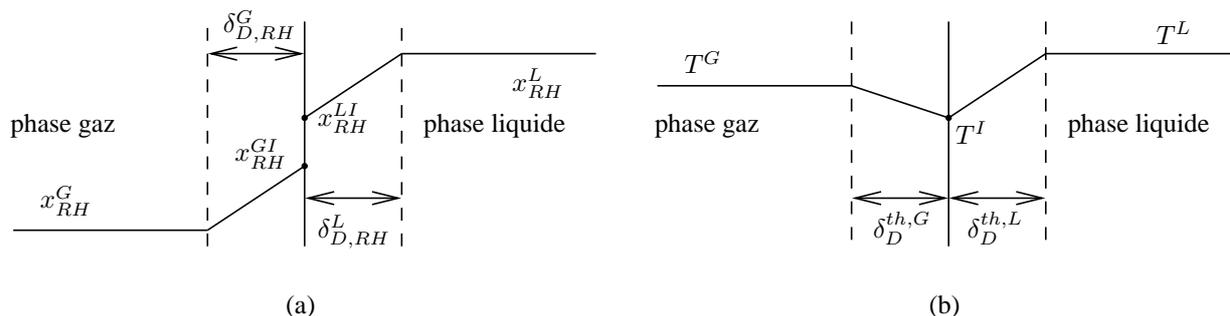


FIGURE 1.19: Représentation schématique : (a) Profil de fraction molaire de cyclohexane à l'interface gaz-liquide - (b) Profil de température à l'interface gaz-liquide dans le cas de l'évaporation

Avec le même raisonnement que précédemment, pour le transfert d'oxygène ou de diazote, nous pouvons définir les coefficients de transfert de masse globaux pour le cas du cyclohexane comme

$$\frac{k_L}{K_L} = 1 + \frac{k_L}{m'k_G} \quad (1.35)$$

$$\frac{k_G}{K_G} = 1 + \frac{m'k_G}{k_L} \quad (1.36)$$

avec ici le paramètre $m' = P_{RH}^{sat}/P$. La valeur de m' permet d'identifier les mêmes situations asymptotiques que celles observées avec le transfert d'oxygène ou de diazote, à savoir,

- si m' est élevé : la résistance au transfert est principalement localisée dans la phase liquide. L'équation 1.35 se simplifie en $K_L = k_L$ et $x_{RH}^{GI} \approx x_{RH}^G$, $x_{RH}^{L*} \approx x_{RH}^{LI}$,
- si m' est faible : la résistance au transfert est principalement localisée dans la phase gaz. L'équation 1.36 se réduit à $K_G = k_G$ et $x_{RH}^{LI} \approx x_{RH}^L$, $x_{RH}^{G*} \approx x_{RH}^{GI}$.

Nous avons estimé la valeur du coefficient m' pour le cas du transfert de la vapeur dans une phase gaz constituée de diazote pour les conditions standards du procédé : $150 \leq T \leq 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 15 - 20 \text{ bar}$. La valeur obtenue n'est pas négligeable devant l'unité avec $m'_{RH} = 0.08 - 0.67$. Ce qui laisserait penser que c'est la couche limite de cyclohexane dans le liquide qui contrôle le transfert de la vapeur dans le diazote.

Cependant, à l'aide des équilibres de Henry et de Rault, nous pouvons également estimer les fractions molaires de saturation pour une phase gaz correspondant à la composition de l'air ($x_{O_2}^{G0} = 20.9\%$, $x_{N_2}^{G0} = 70.1\%$). En admettant que l'évaporation se réalise de façon instantanée, les valeurs estimées sont présentées dans le tableau 1.3.

TABLE 1.3: Estimation de l'ordre de grandeur des principales fractions molaires pour $150 \leq T \leq 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 15 - 20 \text{ bar}$ avec $x_{O_2}^{G0} = 20.9\%$ et $x_{N_2}^{G0} = 70.1\%$

x_{RH}^{G*}	$x_{O_2}^{L*}$	$x_{N_2}^{L*}$	$x_{RH}^L = 1 - x_{N_2}^{L*} - x_{O_2}^{L*}$
0.08 - 0.67	$0.5 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-2} - 11 \cdot 10^{-3}$	0.983 - 0.997

Ce qui nous permet de montrer que les fractions molaires de saturation du diazote et de l'oxygène dans la phase liquide restent très faibles. Cette constatation nous permet de considérer que

dans la phase liquide, la fraction molaire de cyclohexane reste quasiment constante telle que : $x_{RH}^{LI} = x_{RH}^L \approx 1$. Par conséquent, l'apport en cyclohexane à l'interface des bulles n'est pas limité par la couche limite en phase liquide car le liquide se compose majoritairement du cyclohexane. Ainsi, le transfert de masse du cyclohexane (Fig. 1.19a) se simplifie à la figure 1.21a où la couche limite dans la phase liquide est négligeable ($\delta_{D,RH}^L = 0$).

Le transfert de la vapeur de cyclohexane est induit par le changement de phase qui s'accompagne donc d'un transfert de chaleur. L'évaporation est causée par l'absence de vapeur dans la phase gaz. Afin de permettre ce changement de phase, de la chaleur (enthalpie) est prise au mélange gaz-liquide, au niveau de l'interface, lieu de l'évaporation. Le profil de température induit par le transfert de masse du cyclohexane est présenté dans la figure 1.19b. Dans cette figure, $\delta_D^{th,k}$ représente l'épaisseur de couche limite thermique de la température dans la phase k . Le flux de chaleur φ^{thI} vers l'interface peut s'exprimer comme la différence entre le flux thermique en provenance de la phase liquide φ_L^{th} et celui apporté par la phase gaz φ_G^{th} sous la forme suivante

$$\varphi^{thI} = \varphi_L^{th} - \varphi_G^{th} = h_L(T^L - T^I) - h_G(T^G - T^I) \quad (1.37)$$

Avec h_G et h_L les coefficients de transfert de chaleur respectivement dans la phase gaz et liquide ($[W m^{-2} K^{-1} s^{-1}]$). Notons la continuité de la température à travers l'interface ($T^{GI} = T^{LI} = T^I$).

Il est également possible de simplifier la représentation du transfert de chaleur. Nous revenons sur ce point précis dans le chapitre 6, car il a nécessité un travail particulier.

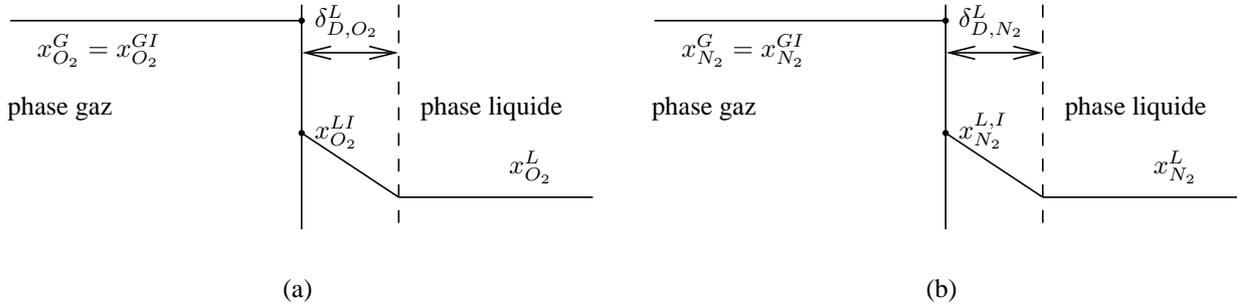


FIGURE 1.20: Profil simplifiée de fractions molaire (a) de l'oxygène et (b) du diazote à l'interface gaz-liquide

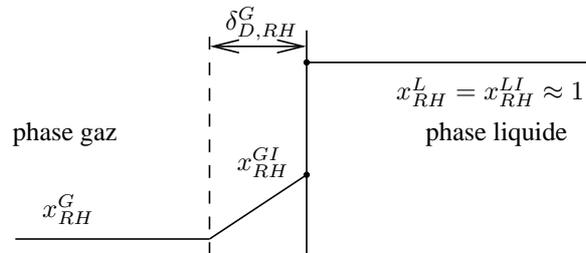


FIGURE 1.21: Profil simplifiée de fractions molaire de cyclohexane à l'interface gaz-liquide

1.7.3 Flux de masse et concentration massique

Dans de nombreuses études, le transfert de masse est exprimé en fonction d'un potentiel de transfert basé sur la concentration massique de l'espèce j dans la phase k défini comme (en $kg\ m^{-3}$)

$$C_{k,j} = \rho_k \frac{M_j}{M_k} x_j^k = \rho_k y_j^k \quad (1.38)$$

avec M_j et M_k les masses molaires de l'espèce j et de la phase k . ρ_k correspond à la masse volumique de la phase k . Nous pouvons noter également que la concentration massique revient tout simplement au produit entre la masse volumique de la phase k et la fraction massique de l'espèce j dans la phase k noté y_j^k . L'utilisation de la concentration massique (Eq. 1.38) permet de définir le flux massique d'une espèce sous la forme (en $kg\ m^{-2}s^{-1}$)

$$\varphi_j = k_k (C_{ks,j} - C_{k,j}) \quad (1.39)$$

avec $C_{ks,j}$ la concentration de saturation évaluée grâce à l'équation 1.38 à partir de la fraction molaire de saturation x_j^{k*} . Cette définition nous permet d'identifier les coefficients de transfert en phase liquide k_L et gaz k_G (en $m\ s^{-1}$) intervenant dans l'expression du flux massique (Eq. 1.39). Dans la suite de ces travaux, nous allons nous référer à ce formalisme et considérer le flux massique.

Par définition (Eq. 1.38), le lien entre le flux de matière φ'_j (Eq. 1.25) et le flux massique d'une espèce (Eq. 1.39) est donné par l'expression suivante

$$\varphi_j = \rho_k \frac{M_j}{M_k} \varphi'_j \quad (1.40)$$

1.7.4 Conclusion

Nous pouvons conclure cette section en notant que le transfert de masse du diazote et de l'oxygène se simplifie à un **transfert externe** à la bulle alors que le transfert de masse du cyclohexane s'apparente à un **transfert interne** de masse.

Pour un transfert externe à la bulle, la description du coefficient de transfert (k_L , h_L) sera présentée plus en détail dans le chapitre 2. De même, Pour un transfert interne à la bulle, la description du coefficient de transfert (k_G , h_G) sera présentée plus amplement dans le chapitre 6.

Par ailleurs, nous venons d'analyser et de considérer le transfert externe de l'oxygène en absence de réaction. Il est donc maintenant naturel de se demander quelle est l'effet de la présence de la réaction en phase liquide sur le transfert de masse de l'oxygène. Cela nous permettra également d'identifier si la réaction en phase liquide est limitée par le transfert de l'oxygène.

1.8 Transfert de masse en présence d'une réaction chimique en phase liquide

La présence d'une réaction chimique en phase liquide peut générer une accélération du transfert de masse. Cet effet est dû à la consommation du réactif en phase liquide alors que celui-ci transfère de la phase gaz vers la phase liquide. L'effet de la réaction sur le transfert de masse est pris en compte par l'intermédiaire d'un facteur d'accélération noté E (avec $E \geq 1$). Ce facteur dépend de la vitesse de réaction, de l'hydrodynamique des phases et des concentrations dans le liquide.

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. Le flux de transfert de masse (Eq. 1.39) est alors écrit sous la forme

$$\varphi_A = Ek_L(C_{L,A}^* - C_{L,A}) \quad (1.41)$$

Le coefficient de transfert k_L est évalué en absence de réaction chimique. Le facteur d'accélération E est défini par

$$E = \frac{\text{flux moyen transféré en présence de réaction chimique}}{\text{flux moyen transféré sans réaction chimique}} \quad (1.42)$$

Ce facteur d'accélération peut s'exprimer en fonction du nombre de Hatta :

$$Ha = \frac{\text{consommation dans le film}}{\text{flux à travers le film}} \quad (1.43)$$

Le nombre de Hatta peut s'interpréter comme le rapport entre la quantité de A qui est consommée dans le film liquide (terme puit) et la quantité de A qui traverse par diffusion le film liquide (flux). Il indique ainsi le régime du transfert réactif. Suivant la valeur du nombre de Hatta on distingue ainsi différents régimes de réaction :

Réaction lente $Ha \ll 1$ 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 $E \approx 1$.

Réaction modérément rapide 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 à 1 ($E > 1$).

Régime de réaction rapide 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 1 ($E \gg 1$).

Régime instantané de surface, $Ha \gg 1$ 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.

Dans la pratique, l'expression du nombre de Hatta va dépendre de l'ordre de la réaction en phase liquide par rapport à l'espèce qui transfère. Dans la littérature, on peut trouver plusieurs solutions analytiques dans le cadre du modèle de film, permettant d'exprimer le facteur d'accélération en fonction du nombre de Hatta. Dans le tableau 1.4, nous avons reporté quelques unes de ces solutions pour une réaction d'ordre zéro, du premier ordre et du second ordre par rapport au réactif qui transfère de la phase gaz vers la phase liquide.

TABLE 1.4: Expression du nombre de Hatta et du facteur d'accélération dans le cadre du modèle de film selon l'ordre de la réaction (Hikita & Asai, 1964; Van Krevelen & Hofstijzer, 1948; Roustan, 2003)

Ordre de la réaction	Ha	E
0	$\sqrt{2D_{L,A}k/(C_{L,A}^I - C_{L,A}^e)}/k_L$	$1 + \frac{Ha^2}{2}$
1	$\sqrt{kD_{L,A}}/k_L$	$\frac{1}{(1-f)} \left(1 - \frac{f}{\cosh(Ha)}\right) \frac{Ha}{\tanh(Ha)}$
2	$\sqrt{k_1C_{L,B}D_{L,A}}/k_L$	$\frac{Ha\sqrt{(E_i-E)/(E_i-1)}}{\tanh\left(Ha\sqrt{(E_i-E)/(E_i-1)}\right)}$

Comme attendu, en comparant les différentes solutions (tab. 1.4) nous observons que la définition pratique du facteur d'accélération E ainsi que celle du nombre de Hatta Ha dépendent de l'ordre de la réaction. En revanche, l'interprétation physique de ces nombres (Eq. 1.42 1.43) reste bien universelle.

Par ailleurs, pour une réaction du premier ordre (ou du pseudo-premier ordre), nous pouvons noter que le facteur d'accélération dépend du nombre de Hatta et du rapport de concentration $f = C_{L,A}^e/C_{L,A}^I$, où $C_{L,A}^e$ représente la concentration massique en phase liquide de l'espèce qui transfère et $C_{L,A}^I$ sa concentration à l'interface côté liquide ($f \leq 1$). Il est intéressant de noter qu'à partir de la solution issue du modèle de film (Tab. 1.4, seconde ligne) les approximations suivantes sont souvent rencontrées pour f proche de 0

$$Ha < 0.3 \quad E = 1 \quad (1.44)$$

$$0.3 < Ha < 3 \quad E \approx \sqrt{1 + Ha^2} \quad (1.45)$$

$$Ha > 3 \quad E = Ha \quad (1.46)$$

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 détails sur l'absorption réactive, nous renvoyons le lecteur à consulter Danckwerts (1970) et Roizard *et al.* (1997).

Comme le montre le tableau 1.4, le calcul du nombre de Hatta puis du facteur d'accélération E nécessite l'estimation de la vitesse de consommation de l'oxygène (k ou k_1) dans la phase liquide. Seul l'emploi d'un schéma réactionnel décrivant l'oxydation du cyclohexane en phase liquide peut nous permettre d'estimer ce terme.

Avant d'introduire les cinétiques utilisées dans le cas de l'oxydation du cyclohexane pour décrire la réaction chimique en phase liquide, nous avons jugé nécessaire de définir, à ce stade, les paramètres permettant de caractériser l'efficacité du procédé.

1.9 Taux de conversion et sélectivité de la réaction

Par la suite, pour alléger l'écriture, la concentration molaire d'une espèce A dans la phase liquide sera notée simplement $[A] = C_{L,A}/M_A$. La concentration d'un radical \dot{A} sera notée $[\dot{A}]$.

L'évaluation de l'efficacité du procédé d'oxydation du cyclohexane se base principalement sur les critères de taux de conversion du cyclohexane et de sélectivité de la réaction envers les espèces désirées. Le taux de conversion du cyclohexane est donné par l'expression suivante

$$X_{RH} = \frac{[RH]_0 - [RH]}{[RH]_0}, \quad (1.47)$$

avec $[RH]_0$ et $[RH]$ les concentrations molaires en cyclohexane respectivement en début de réaction et à un temps t donné. Industriellement, ce taux de conversion ne dépasse pas 4%. Dans la figure 1.22, nous avons reporté l'évolution temporelle typique des concentrations des principales espèces, pour l'oxydation en cuve agitée aérée. Au delà de $X_{RH} = 4\%$, comme le montre cette figure, les produits formés (cyclohexanol, cyclohexanone) commencent à s'oxyder en formant de l'acide acétique et de l'eau, qui sont tous deux non désirées. L'eau se sépare alors du mélange réactionnel pour créer une seconde phase liquide. L'eau a pour effet de ralentir l'oxydation. A moins que l'eau formée ne soit soutirée, l'oxydation s'arrête naturellement à un taux de conversion correspondant à $X_{RH} = 25 - 40\%$ (Suresh *et al.*, 1988b).

Nous pouvons remarquer que lors de l'oxydation complète des hydrocarbures, en phase liquide ou gaz, les produits de réactions sont principalement de l'eau (H_2O), du dioxyde de carbone (CO_2) et du mono-oxyde de carbone (CO). Dans le procédé étudié, l'oxydation de l'hydrocarbure (cyclohexane) est incomplète dans le but de former des produits partiellement oxydés (Oloné). Dans le cas de l'oxydation des hydrocarbures en phase gaz (combustion), la formation de produits partiellement oxydés a lieu préférentiellement pour des conditions où l'hydrocarbure est largement en excès par rapport à l'oxygène (Vervisch, 2002). Dans le cas de l'oxydation des hydrocarbures en phase liquide (colonne à bulle), nous rencontrons également ce principe : en phase liquide, l'hydrocarbure est très majoritaire devant l'oxygène dissous favorisant ainsi la formation de produits partiellement oxydés souvent baptisés "intermédiaires".

La sélectivité de la réaction envers l'espèce A désirée s'écrit comme suit

$$S_A = \frac{[A]}{[RH]_0 - [RH]} = \frac{1}{X_{RH}} \frac{[A]}{[RH]_0} \quad (1.48)$$

Industriellement, la sélectivité de la réaction envers les produits désirés (cyclohexanol, cyclohexanone, hydroperoxyde de cyclohexyle) est de l'ordre de 85% (Krzysztoforski *et al.*, 1986;

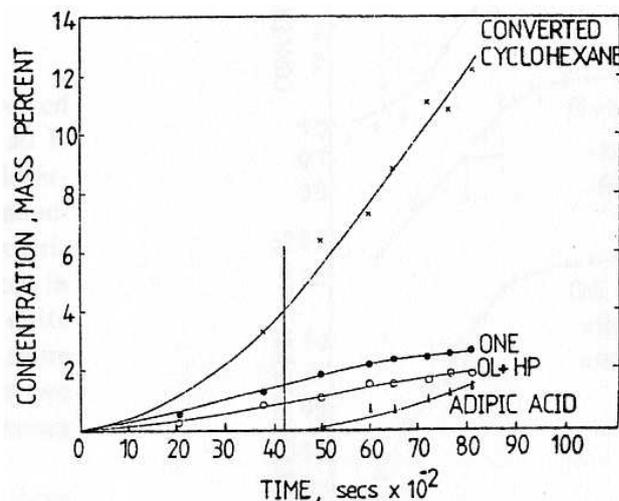


FIGURE 1.22: Evolution de la concentration des principales espèces pour l'oxydation du cyclohexane en cuve agitée aérée selon [Suresh *et al.* \(1988a\)](#) ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$), "converted cyclohexane" : X_{RH} , "ONE" : $[R'O]$, "OL + HP" : $[ROH] + [ROOH]$

[Fischer *et al.*, 2010](#)). Cette forte valeur est principalement due au fait que le taux de conversion X_{RH} reste faible. Cependant, comme dans toute réaction chimique, il est nécessaire de chercher à obtenir un taux de conversion et une sélectivité les plus importantes possibles. Le taux de conversion et les sélectivités sont intimement liés aux conditions dans lesquelles ont lieu le transfert de l'oxygène et la réaction d'oxydation. La description de la réaction chimique passe tout d'abord par la détermination d'un mécanisme réactionnel.

1.10 Cinétiques réactionnelles

Le mécanisme d'oxydation autocatalytique du cyclohexane est un mécanisme complexe faisant intervenir de nombreuses réactions radicalaires et de nombreuses espèces. Dans la littérature, afin de décrire la cinétique de cette réaction, plusieurs études antérieures ont permis de proposer des schémas réactionnels globaux ([Suresh *et al.*, 1988b](#); [Khinast *et al.*, 2003](#)) ou détaillés ([Kharkova *et al.*, 1989](#); [Tolman, 1997](#); [Schäfer, 2005](#); [Pohorecki *et al.*, 2009](#)).

A ce jour, le schéma détaillé de référence pour décrire la réaction d'oxydation autocatalytique du cyclohexane est celui de [Kharkova *et al.* \(1989\)](#). A partir de ces travaux, différents auteurs ont apporté leur contribution afin d'améliorer, de compléter voire de simplifier légèrement ce schéma. Nous pouvons citer les versions de [Tekie \(1997\)](#), [Schäfer \(2005\)](#) ainsi que les récents travaux de [Pohorecki *et al.* \(2009\)](#) qui proposent de prendre en compte les produits secondaires non-réactifs en phase gaz (CO , CO_2).

Parmi les différentes cinétiques réactionnelles nous devons également citer le mécanisme simplifié de [Suresh *et al.* \(1988b\)](#) qui comme le notent [Khinast *et al.* \(2003\)](#) peut s'interpréter comme deux réactions consécutives. Selon les travaux de [Schäfer \(2005\)](#) le mécanisme proposé par [Suresh *et al.* \(1988b\)](#) fournit une représentation trop simplifiée de la cinétique d'oxydation qui surestime la formation de produits suroxydés (acide adipique) et sous-estime la formation des intermédiaires. Il est donc important de noter que dans une démarche de modélisation ou de

simulation du procédé, l'utilisation des schémas simplifiés, tel que le mécanisme de [Suresh et al. \(1988b\)](#), ne peut en aucun cas permettre de prédire quantitativement la production de cyclohexanol ou de cyclohexanone. L'intégration des schémas détaillés voir très détaillés ([Tolman, 1997](#)) est la seule alternative afin de permettre une estimation de la production des intermédiaires.

L'usage des mécanismes réactionnels est indispensable pour la simulation de la réaction d'oxydation mais également afin d'estimer la vitesse de consommation de l'oxygène dissous en phase liquide, indiquant ainsi le couplage existant entre la réaction et le transfert de masse de l'oxygène.

1.11 Influence de la réaction sur le transfert de masse de l'oxygène

Pour ce procédé, on rencontre dans la littérature des conclusions contradictoires sur le couplage entre le transfert de masse de l'oxygène et la réaction. Selon les termes de [Krzysztoforski et al. \(1986\)](#) la vitesse d'oxydation du cyclohexane par rapport à la vitesse de transfert de l'oxygène se positionne entre les régimes "lent" et "très lent". Selon [Suresh et al. \(1988a\)](#), la réaction est lente au début, mais plus des produits sont formés, plus la réaction d'oxydation accélère le transfert de masse générant des facteurs d'accélération supérieurs à 1. D'autres travaux plus récents ([Schäfer, 2005](#); [Pohorecki et al., 2009](#); [Fischer et al., 2010](#)) estiment que la réaction n'a quasiment pas d'effet sur le transfert de masse.

Approche de Suresh et al. : simplification à une réaction d'ordre zéro Le schéma proposé par [Suresh et al. \(1988b\)](#) présente deux comportements asymptotiques selon les valeurs de la concentration en oxygène dissous $[O_2]$. Selon le schéma de [Suresh et al. \(1988b\)](#), si la concentration en oxygène dissout est très importante ou très faible, l'évolution de $[O_2]$ suit une loi d'ordre zéro ou d'ordre un par rapport à la concentration en oxygène tel que

$$r_{O_2}([O_2] \rightarrow \infty) = -(k_{01}[tP] + k_{02}[tP]^2) \quad (1.49)$$

$$r_{O_2}([O_2] \rightarrow 0) = -k_3[tP][O_2] \quad (1.50)$$

où $[tP]$ représente l'ensemble des produits de la réaction et k_{01} , k_{02} k_3 sont des constantes cinétiques. Pour le cas d'une cuve agitée aérée (STR) ainsi que pour un réacteur à interface plane (FIR), [Suresh et al. \(1988a\)](#) mesurent le facteur d'accélération E en se basant sur la mesure globale (sortie-entrée) du flux d'oxygène en présence de la réaction (φ_{O_2} (avec réaction)) divisé par le flux d'oxygène en absence de réaction (φ_{O_2} (sans réaction) = $k_L C_{L,O_2}^*$). Les valeurs des coefficients de transfert k_L sont issues d'une précédente étude ([Suresh et al., 1988c](#)).

Le réacteur à cuve agitée possède une géométrie cylindrique ($D_c = 0.13 \text{ m}$) dans laquelle est placé un agitateur. Le réacteur à interface plane se compose aussi de deux agitateurs, de part et d'autre de l'interface, pour homogénéiser les concentrations dans la phase liquide et dans la phase gazeuse. L'avantage du réacteur FIR est la connaissance précise de l'aire interfaciale correspondant à la section du réacteur.

Nous avons reporté les facteurs d'accélération ($E = \varphi_{O_2}$ (sans réaction) / φ_{O_2} (avec réaction)) mesurés par [Suresh et al. \(1988a\)](#) dans la figure 1.23b. Dans cette même figure, les auteurs utilisent la définition du nombre de Hatta valable pour une réaction d'ordre zero en utilisant la solution

analytique basée sur le modèle de film (Tab. 1.4 première ligne avec $C_{L,O_2}^I = C_{L,O_2}^*$ et $C_{L,O_2}^e = 0$) tel que

$$Ha = \frac{\sqrt{2D_{L,O_2}k/C_{L,O_2}^*}}{k_L} = \frac{\sqrt{2D_{L,O_2}(k_{01}[tP] + k_{02}[tP]^2)/C_{L,O_2}^*}}{k_L} \quad (1.51)$$

où $k = r_{O_2}([O_2] \rightarrow \infty) = (k_{01}[tP] + k_{02}[tP]^2)$. D'après cette étude, le facteur d'accélération expérimental (Fig. 1.23), mesuré par Suresh *et al.* (1988a), varie significativement de 1 à 4, pour le cas de la cuve agitée aérée (STR). Alors que pour le cas du réacteur à interface plane (FIR) le facteur d'accélération reste proche de l'unité $E \approx 1$ (points noirs situés sur l'axe des abscisses).

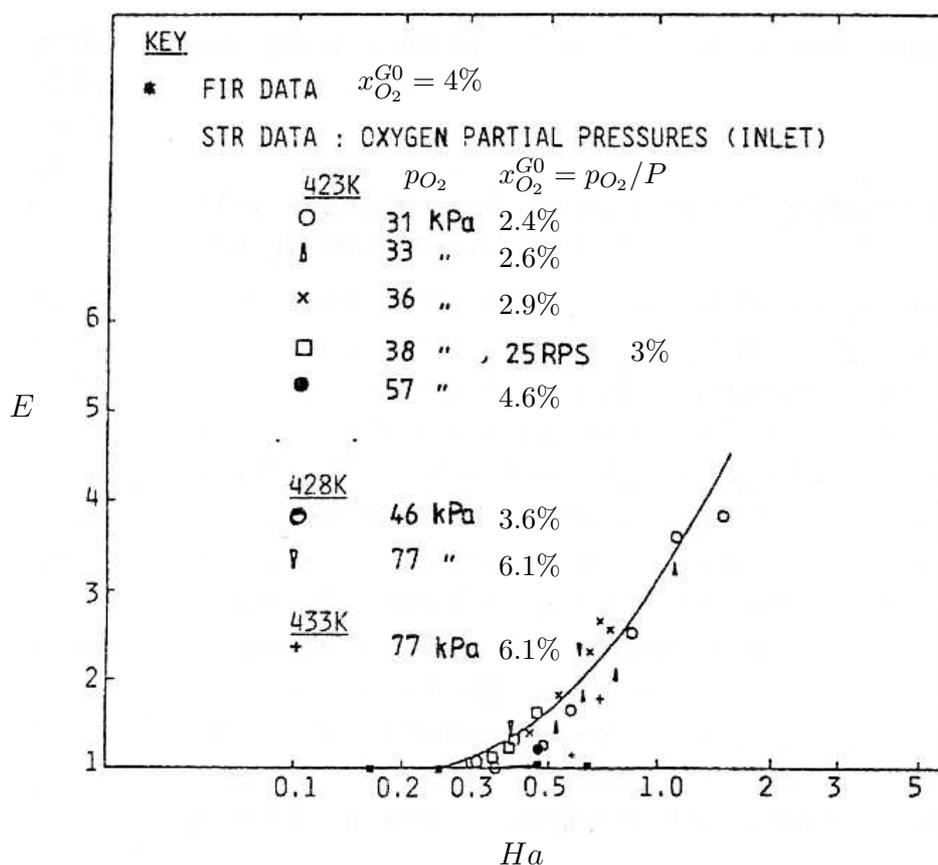
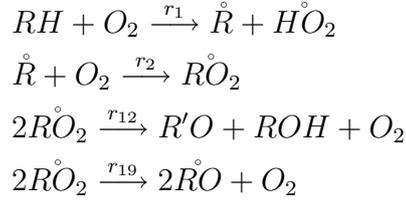


FIGURE 1.23: Evolution du facteur d'accélération expérimentale en fonction du nombre de Hatta Ha pour la réaction autocatalytique d'oxydation du cyclohexane, pour $T = 150 - 155 - 160 \text{ } ^\circ\text{C}$ et $P \approx 12.5 \text{ bar}$: Mesures issues d'une cuve agitée aérée (STR) et d'un réacteur à interface plane (FIR)

Approche de et Pohorecki et al. : simplification à une réaction d'ordre un Selon le schéma de Pohorecki *et al.* (2009), la concentration de l'espèce dioxygène est contrôlée par les quatre réactions élémentaires suivantes



avec les vitesses de réaction suivantes

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1[O_2][RH] & r_{12} &= k_{12}[R\dot{O}_2]^2 \\ r_2 &= k_2[\dot{R}][O_2] & r_{19} &= k_{19}[R\dot{O}_2]^2 \end{aligned}$$

où les coefficients k_i sont des constantes cinétiques. Les espèces représentent respectivement : RH le cyclohexane, \dot{R} le radical cyclohexyl, $R\dot{O}_2$ le radical cyclohexyl-peroxy, ROH le cyclohexanol, $R'O$ la cyclohexanone, $H\dot{O}_2$ le radical hydroperoxyde et $\dot{R}O$: radical cyclohexyl-oxo. Avec cette architecture, la consommation en dioxygène en phase liquide est donnée par l'expression suivante

$$r_{O_2} = \frac{d[O_2]}{dt} = -r_1 - r_2 + r_{12} + r_{19} = -(k_1[RH] + k_2[\dot{R}])([O_2]) + (k_{12} + k_{19})[R\dot{O}_2]^2 \quad (1.52)$$

Krzysztoforski *et al.* (1986) simplifient la description de la consommation en oxygène (Eq. 1.52) en se basant sur deux observations. Les auteurs notent premièrement que le réactif, le cyclohexane (RH), est en excès tel que sa concentration est très supérieure aux autres ($[RH] \gg [\dot{R}]$, $[RH] \gg [R\dot{O}_2]$). Dans un second temps, les auteurs font remarquer que comme le taux de conversion est faible ($X_{RH} = ([RH]_0 - [RH])/[RH]_0 = 4\%$), la concentration en cyclohexane peut être considérée comme constante tel que : $[RH] \approx cste \approx [RH]_0$.

Les auteurs considèrent finalement que la consommation de l'oxygène est principalement contrôlée par les réactions 1 et 2 tel que

$$r_{O_2} \approx -r_1 - r_2 = -k[O_2] \quad \text{avec} \quad k = (k_1[RH] + k_2[\dot{R}]) \quad (1.53)$$

Par conséquent, avec cette simplification, l'oxydation du cyclohexane peut être représentée comme une réaction irréversible du pseudo-premier ordre par rapport au dioxygène, avec k comme vitesse de consommation. Cette approche permet à Krzysztoforski *et al.* (1986) et Pohorecki *et al.* (2009) d'utiliser la solution analytique issue du modèle de film pour l'évaluation du flux de masse en présence de la réaction. Le nombre de Hatta est alors exprimé comme (Tab. 1.4 seconde ligne)

$$Ha = \frac{\sqrt{kD_{L,O_2}}}{k_L} = \frac{\sqrt{(k_1[RH]_0 + k_2[\dot{R}])D_{L,O_2}}}{k_L} \quad (1.54)$$

Dans les expériences de Pohorecki *et al.* (2009), sans donner explicitement sa valeur, les auteurs estiment la vitesse de consommation de l'oxygène k à partir de l'ordre de grandeur des concentrations $[RH]_0$ et $[\dot{R}]$. Grâce aux travaux antérieurs de Moniuk *et al.* (1997) sur le transfert de masse en cuve agitée, l'ordre de grandeur du coefficient de transfert de masse est estimé à $2.9 \cdot 10^{-4} < k_L < 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$. Ainsi, pour ce procédé, Pohorecki *et al.* (2009) identifient des valeurs de nombre de Hatta comprises entre $0.1 < Ha < 0.5$, ce qui correspond à $1 < E < 1.12$ (Eq. 1.45). Soit une augmentation maximale du transfert de masse de 12%.

Approche de Schäfer et al. : résolution numérique du modèle de double film Quelques années plus tôt, Schäfer (2005) préféra résoudre numériquement le modèle de double films. Il effectue la résolution des équations de transport de l'ensemble des espèces en présence de la réaction et du transfert de masse dans les films gazeux et liquide. Cette approche permet de limiter les hypothèses et de ne pas avoir à évaluer un nombre de Hatta ou un facteur d'accélération. L'auteur réalise plusieurs simulations sur la base de ses propres résultats expérimentaux et de ceux présents dans la littérature, avec différents schémas cinétiques (Suresh *et al.*, 1988b; Kharkova *et al.*, 1989). Ses conclusions sur l'influence du transfert de masse (Schäfer (2005), p. 157) sont identiques à celles de Pohorecki *et al.* (2009) : le transfert de masse de l'oxygène n'est pas significativement accéléré par la réaction chimique.

Travaux de Fisher et al. : simplification à une réaction d'ordre un pour l'étude de l'oxydation en micro-réacteur Récemment, suite aux travaux de Schäfer (2005), Fischer *et al.* (2010) étudient l'oxydation auto-catalytique du cyclohexane en micro réacteur. Dans ces travaux, les auteurs estiment la force du couplage existant entre la réaction et le transfert de l'oxygène pour le cas des micro-réacteurs et pour le cas des colonnes à bulles. En considérant une réaction d'ordre 1, les estimations de nombre de Hatta réalisées par Fischer *et al.* (2010) concluent également à une accélération du transfert de masse faible voire inexistante pour une colonne à bulle (Fig. 11 dans l'article).

Par ailleurs, il est intéressant de noter que même en augmentant les températures ($180 \leq T \leq 260^\circ C$) et pressions opératoires ($20 \leq P \leq 80 \text{ bar}$), Fischer *et al.* (2010) observent que l'emploi de micro réacteurs ne s'avère pas plus efficace que le procédé conventionnel en colonne à bulles en terme de sélectivité de la réaction par rapport aux produits désirés. En effet, la sélectivité en micro-réacteurs est estimée à $S \approx 70\%$ contre $S \approx 85\%$ pour une colonne à bulles. L'utilisation de micro-réacteurs permet en revanche de travailler avec des pressions beaucoup plus importantes réduisant le volume des réacteurs, tout en garantissant une sécurité de fonctionnement plus intéressante.

Conclusion sur le couplage transfert/réaction Les mesures de Suresh *et al.* (1988b) semblent démontrer que le transfert de masse est fortement influencé par la réaction (voir Fig. 1.23, $1 \leq E \leq 4$). Cependant, nous devons noter que les expériences de Suresh *et al.* (1988b,a) sont principalement réalisées dans des réacteurs en acier inoxydable. Or, il faut savoir (Wen *et al.*, 1997) que l'acier s'avère être un catalyseur de la réaction d'oxydation du cyclohexane et qu'il est généralement recommandé d'inertiser les parois des réacteurs ou d'utiliser une enveloppe en aluminium. Il est donc fort probable que les résultats de Suresh *et al.* (1988b,a) soient faussés par la présence d'un catalyseur en paroi : l'acier.

Dans les expériences de Schäfer (2005), la colonne à bulles est constituée d'un tube en verre afin d'éviter tout contact avec les parois du réacteur. Dans les travaux de Pohorecki *et al.* (2009), les expériences ont lieu dans un réacteur en acier inoxydable, dont les parois ont été soigneusement inertées.

Par conséquent, à ce jour, les résultats de Schäfer (2005) et Pohorecki *et al.* (2009) sont les moins discutables et les plus récents. De plus, de nos jours, les réacteurs couramment employés pour l'oxydation du cyclohexane possèdent des parois inertées. Ainsi, selon ces travaux, nous pouvons considérer le transfert de masse comme découplé de la réaction chimique ($E \approx 1$).

1.12 Synthèse

La faible conversion du cyclohexane ($X_{RH} \approx 4\%$ et $[RH] \approx cst$) nous permet de baser les propriétés physiques de la phase liquide sur celles du cyclohexane. Pour la phase gaz, il est raisonnable de baser les propriétés physiques de la phase gaz sur celle du diazote.

Les principales propriétés physiques du système gaz-liquide étudié, ainsi que les coefficients de diffusion des espèces, sont accessibles grâce aux bases de données (DIPPR, 2010), à certains handbooks de génie chimique (Yaws, 1977, 2008), ou corrélations empiriques (Wilke & Chang, 1955; Reid *et al.*, 1988).

Les travaux de Schäfer (2005) sur la coalescence statique de deux bulles montrent que la présence de cyclohexanol ou de cyclohexanone peut influencer les propriétés interfaciales du procédé (Fig. 1.7, Fig. 1.6b). Ces résultats suggèrent aussi que ces deux produits de la réaction pourraient être identifiés comme des tensio-actifs. Dans le même temps, nous savons que le temps de drainage mesuré (Eq. 1.9) dans ces travaux a pu être influencé par la modification de la viscosité des mélanges. La question de la contamination des interfaces par la présence de cyclohexanol ou de cyclohexanone reste donc ouverte. Il apparaît déjà ici, un réel besoin de la caractérisation du niveau de contamination du système gaz-liquide étudié. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, il est maintenant connu que cette contamination peut avoir un effet important sur la dynamique des bulles et les transferts.

Grâce à l'étude bibliographique sur les mesures de taille de bulles en conditions industrielles (Tab. 1.2), nous savons que les bulles formées possèdent un diamètre moyen de l'ordre de quelques millimètres ($1 < \langle d_b \rangle < 6 \text{ mm}$) et ce pour une large gamme d'injecteurs ($0.15 < d_c < 5 \text{ mm}$). L'estimation des nombres de Weber d'orifice montre que dans les réacteurs industriels le régime de jet est sans doute prédominant même à faible débit de gaz.

En régime de jet, nous savons, que l'utilisation d'une pression opératoire élevée favorise la formation de bulles plus petites et donc l'augmentation de la fraction de gaz moyenne (Idogawa *et al.* (1986), Fig. 1.16). L'utilisation de pressions élevées, à l'origine imposée pour amoindrir la quantité de vapeur dans les bulles (Eq. 1.34), s'avère donc avoir un effet positif sur l'aire interfaciale.

Les travaux de Chaumat *et al.* (2007a), en conditions ambiantes, montrent que pour le système étudié, le régime hétérogène apparaît de façon plus précoce qu'avec le système air-eau, lorsque le débit de gaz augmente. Cependant, les travaux de Letzel *et al.* (1999) suggèrent que l'augmentation de la pression retarde l'apparition du régime hétérogène et favorise donc le régime homogène. Il est donc raisonnable d'envisager que les deux régimes (homogène ou hétérogène) peuvent régner dans les réacteurs, selon les conditions opératoires.

L'analyse des transferts présents dans le procédé et l'estimation de certaines grandeurs clés (m_{O_2} , m_{N_2} , 1.3), nous a permis de simplifier la description des transferts de masse. Ainsi, les transferts massiques de l'oxygène et du diazote s'apparentent à un transfert limité dans le liquide et externe à la bulle, caractérisé par un coefficient de transfert côté liquide k_L . En revanche, l'évaporation du cyclohexane représente un transfert limité dans le gaz et interne à la bulle, caractérisé par un coefficient de transfert coté gaz k_G . Le procédé fait donc intervenir deux transferts bien distincts : le transfert externe et le transfert interne à la bulle. Ces deux modes de transfert seront abordés respectivement dans les chapitres 4 et 6.

Finalement, grâce aux travaux de [Suresh *et al.* \(1988a\)](#), [Schäfer \(2005\)](#) et [Pohorecki *et al.* \(2009\)](#), nous possédons différents schémas réactionnels plus ou moins complexes, permettant de décrire la réaction en phase liquide. De plus, les cinétiques chimiques et les travaux antérieurs ont permis d'envisager avec confiance que, dans ce procédé, la réaction chimique peut être considérée comme découplée du transfert de masse ($E \approx 1$).

Après cette présentation des différents mécanismes intervenant dans le procédé, il est maintenant nécessaire de présenter les outils de simulation numérique dont nous disposons, afin d'identifier les besoins de la simulation d'un réacteur complet.

The low conversion rate of cyclohexane ($X_{RH} \approx 4\%$ et $[RH] \approx cst$) let us consider that physical properties of the liquid phase can be given as those of pure cyclohexane. For the gas phase, it is reasonable to fix the physical properties on those of nitrogen.

The main physical properties of the gas-liquid system considered, as well as diffusion coefficient of species, are given in the database ([DIPPR, 2010](#)), in some chemical engineering handbooks ([Yaws, 1977, 2008](#)), or in empirical correlations ([Wilke & Chang, 1955](#); [Reid *et al.*, 1988](#)).

The work of [Schäfer \(2005\)](#) on static coalescence of two identical nitrogen bubbles in cyclohexane show us that cyclohexanol or cyclohexanone may influence the interfacial properties of the process (Fig. 1.7, Fig. 1.6b). Those results suggest that these two products of the oxidation reaction may contaminate bubble surfaces. Meanwhile, we know that the coalescence time measured in this previous work may also have been influenced by the variation of the liquid viscosity (Eq. 1.9). The question of the contamination of interfaces by cyclohexanol or de cyclohexanone is still open. It shows here the requirement in the characterisation of the contamination level of the gas-liquid system for study. As we will see in the next chapter, it is currently well-known that contamination can have an important effect on the dynamic of bubbles and on mass transfer.

Basing on the review on the bubble size measured under industrial conditions (Tab. 1.2), we know that bubbles have typically a diameter of a few millimetres ($1 < \langle d_b \rangle < 6 \text{ mm}$). The estimation of orifice Weber numbers shows us that in industrial reactors, the jet regime is predominant even at low gas flow-rates.

In jet regime, we have seen, that the high operating pressure results in smaller bubbles and thus larger gas volume fraction ([Idogawa *et al.* \(1986\)](#), Fig. 1.16). The use of high operating pressure, originally to decrease the vapour quantity in bubbles (Eq. 1.34), appears to have a positive effect on the interfacial area.

The work of [Chaumat *et al.* \(2007a\)](#), under ambient conditions, showed that in the system considered, the heterogeneous regime is reached earlier than in air-water system, when the gas flow rate increases. However, the work of [Letzel *et al.* \(1999\)](#) suggested that the increase of the operating pressure delay the apparition of the heterogeneous regime. It is thus reasonable to consider that in the industrial reactors both homogeneous and heterogeneous regime can be observed, depending the operating conditions.

The analysis of transfer occurring in the oxidation process and the estimation of the key variables (m_{O_2} , m_{N_2} , 1.3), enable us to simplify the description of mass transfers. Thus, the transfer of oxygen and nitrogen can be considered to takes place outside the bubble, and can be characterised by a liquid side mass transfer coefficient k_L . Whereas, evaporation of cyclohexane happens inside the bubble, and can be characterised by a gas side mass transfer coefficient k_G . As a result, the cyclohexane oxidation process involves two different kind of transfer : external transfer and internal transfer of the bubble. Those two different modes of transfer will be studied respectively in chapter 4 and 6.

Finally, basing on researches of Suresh *et al.* (1988a), Schäfer (2005) and Pohorecki *et al.* (2009), we get different less or more complex kinetic schemes to describe oxidation reaction in the liquid phase. Moreover, conclusion of those previous works let us to be confident in the fact that, in this process, mass transfer can be considered as not coupled with chemical reaction ($E \approx 1$).

After having identified the different mechanisms involved in the oxydation process, we present the numerical tools that can be used to perform the simulation of a complete gas-liquid contactor.

Chapitre 2

Modélisation des écoulements diphasiques

Sommaire

2.1	Introduction	61
2.2	Modélisation des colonnes à bulles	62
2.3	Ecriture des équations moyennées	64
2.4	Dynamique d'une bulle	67
2.5	Déformation des bulles de gaz	69
2.6	Force de traînée	72
2.6.1	Bulle sphérique	72
2.6.2	Bulle déformée	73
2.6.3	Bulle contaminée	80
2.6.4	Effets collectifs	85
2.7	Autres effets dynamiques	95
2.7.1	Force de masse ajoutée	95
2.7.2	Effet de portance	97
2.7.3	Force d'histoire	99
2.8	Fermeture des termes de transfert	99
2.8.1	Fermeture du terme de transfert de masse	99
2.8.2	Fermeture du terme de transfert de chaleur	100
2.8.3	Sherwood number definition	101
2.9	Description of external mass transfer	103
2.9.1	Single bubble mass transfer	103
2.9.2	Spherical clean bubble	103
2.9.3	Fully contaminated spherical bubble	107
2.9.4	Partially contaminated spherical bubble	108
2.9.5	Deformed clean bubble	109
2.9.6	Effect of liquid phase agitation	111
2.9.7	Effect of bubble shape oscillations	111
2.9.8	Collective effects	112
2.10	Description des transferts internes de masse	119

2.11 Ordres de grandeur des nombres adimensionnels du procédé	120
2.12 Synthèse	123

2.1 Introduction

L'outil de modélisation doit permettre de décrire et de prédire l'hydrodynamique des colonnes à bulles, les transferts internes (cyclohexane) et externes aux bulles (oxygène, diazote, chaleur) ainsi que la réaction en phase liquide, pour des conditions de forte fraction volumique de gaz ($\alpha_G > 15\%$).

Ce second chapitre décrit l'état de l'art de la modélisation des colonnes à bulles. Il présente en particulier le modèle à deux fluides. Cette analyse a pour objectif de mettre en évidence l'ensemble des verrous scientifiques à vaincre pour envisager une modélisation la plus réaliste des réacteurs industriels grâce à une approche Euler/Euler.

Dans un premier temps, nous introduisons les outils de simulation numérique dont nous disposons pour la simulation des colonnes à bulles. Nous présentons ensuite brièvement les équations du modèle à deux fluides. Cette première étape nous permet d'identifier les fermetures à apporter dans cette approche. Dans un second temps, nous présentons la dynamique des bulles et les forces qui la régissent. Nous tachons alors de détailler l'influence de la forme des bulles et des effets collectifs sur les différentes forces.

Ensuite, nous abordons l'expression des transferts de masse et de chaleur en introduisant les différentes relations existantes pour estimer le nombre de Sherwood. Dans ce chapitre, nous décrivons également l'influence de la contamination des interfaces sur la dynamique des bulles et le transfert de masse.

Finalement, grâce aux différentes relations introduites dans ce chapitre nous calculons alors les ordres de grandeur des nombres adimensionnels caractérisant le procédé d'oxydation autocatalytique du cyclohexane. Cette dernière étape nous permet d'identifier les régimes d'écoulement, les régimes de transfert de masse et de chaleur ainsi que l'impact de la contamination des interfaces.

Les conclusions principales de cette synthèse sur la modélisation des colonnes à bulles par une approche modèle à deux fluides sont reprises dans la dernière section de ce chapitre.

Remarque : Dans le but de faciliter la lecture par des examinateurs non francophones, les sections 2.8.3 et 2.9 de ce chapitre, concernant la description du transfert de masse gaz-liquide, sont rédigées en anglais.

The modelling tools have to be able to describe hydrodynamic of bubbles columns, internal (cyclohexane) and external (oxygen, nitrogen) mass transfer as well as reaction in the liquid phase, for high gas volume fraction bubbly flow ($\alpha_G > 15\%$).

This second chapter describes the state of art of the modelling of bubble columns. It presents in particular the two-fluid flow model. The objective of this analysis is to point out the scientific challenge to overcome in order to obtain a model that can simulate as fairly as possible industrial reactors by using an Eulerian-Eulerian approach.

Firstly, we introduce the existing modelling tools for bubble columns . Then, we present briefly the two-fluid flow model equations. This step enables us to identify the closure law required.

Secondly, we present the different forces that control bubbles dynamics. The influence of the bubble shape and collective effects on each force are then identified.

Thirdly, we present the mass and heat transfer term by introducing different relations to estimate the Sherwood number. Then, the influence of interface contamination on bubble dynamic and mass transfer is discussed.

Finally, basing on the different relations introduced in this chapter, we estimate the order of magnitude of dimensionless numbers that characterised the cyclohexane oxidation process, that enables us to identify concretely the flow and the transfer regimes as well as the impact of the contamination.

The main conclusions of this synthesis on the modelling of bubble columns by using a two-fluid model are summarized at the end of this chapter.

Remark : Sections 2.8.3 and 2.9 of this chapter, about mass transfer, are written in English.

2.2 Modélisation des colonnes à bulles

La simulation numérique locale d'une colonne à bulles complète peut être réalisée selon deux formalismes :

- l'approche Euler-Lagrange (E-L) où la phase continue représente le liquide et la phase discrète représente le gaz ;
- l'approche Euler-Euler (E-E) où les phases liquide et gaz sont représentées par deux phases continues inter-pénétrantes.

Dans la première approche (E-L, voir Fig. 2.1a) une équation de trajectoire est résolue pour chaque inclusion (bulle) en se basant sur le champ hydrodynamique de la phase liquide. L'avantage de l'approche E-L est qu'elle permet de définir facilement des modèles décrivant la dynamique et la variation du diamètre des bulles dues à la rupture, à la coalescence ou au transfert de masse. Comme le notent de nombreux auteurs, le désavantage principal des méthodes E-L réside dans la limitation du nombre de bulles suivies, de l'ordre de 10^5 . Cette approche est à l'heure actuelle plutôt réservée à la simulation de colonnes à bulles à faible fraction volumique de gaz.

Dans la seconde approche (E-E, voir Fig. 2.1b), les bulles sont représentées par la fraction volumique de la phase gaz. On résout alors les équations de conservation moyennées sur un volume de contrôle. Les deux phases sont représentées de façon continue et la dynamique de la phase gaz est contrôlée entre autre par un terme de transfert de quantité de mouvement. L'avantage majeur de l'approche E-E est sa robustesse et son adaptabilité.

Nous pouvons aussi citer les approches de type "Front Traking" (Roghair *et al.*, 2011b) (voir Fig. 2.1c) ou de type "Level Set" (Tanguy & Ménard, 2007) qui consistent à suivre l'interface gaz liquide par l'emploi d'une fonction de ligne de niveau ou par la définition explicite d'une discontinuité. Actuellement, ces méthodes seraient, ponctuellement, applicables à la simulation d'une colonne à bulles complète. Mais cela nécessiterait des ressources informatiques importantes et une parallélisation efficace des codes de calcul.

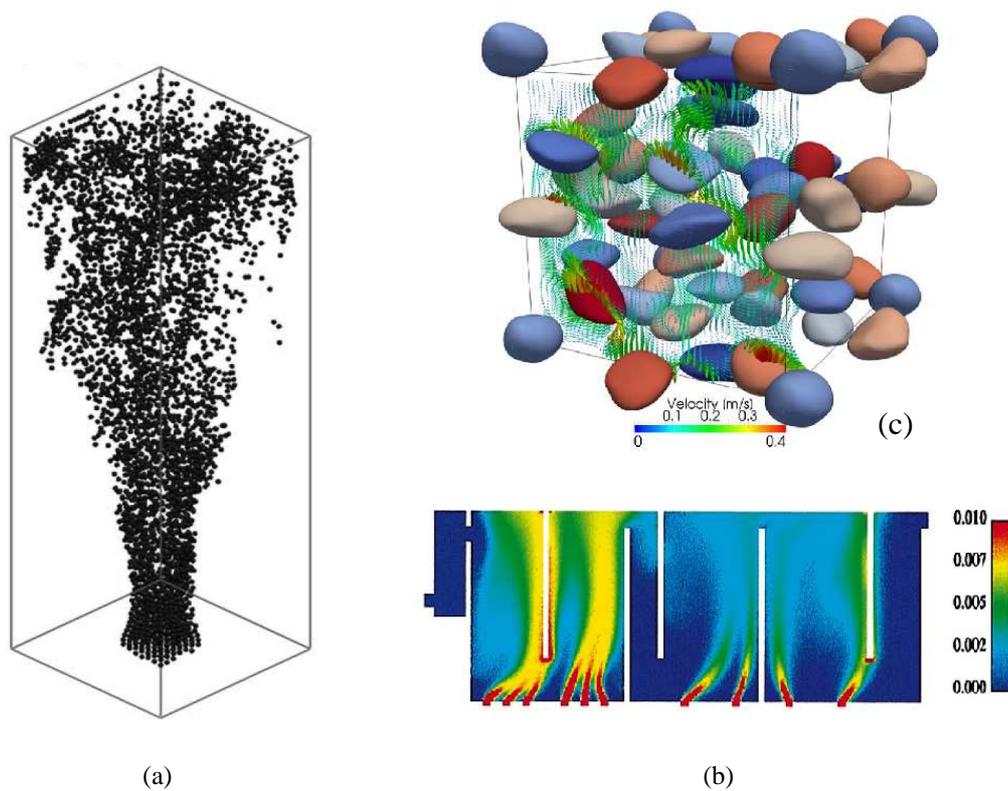


FIGURE 2.1: (a) Exemple de simulation E-L : position des bulles, simulation d'une colonne à bulle avec transfert réactif de bulles de CO_2 dans une solution de $NaOH$, pour de faibles fractions volumiques de gaz (Darmana *et al.*, 2005a) (b) Exemple de simulation E-E : Champ de fraction volumique de gaz dans une tour industrielle d'ozonation (Cockx *et al.*, 1999) (c) Exemple de simulation de type Front Tracking : Champ de vitesse (Roghair *et al.*, 2011b)

Une dernière alternative permettant la modélisation de réacteurs complexes réside dans le développement d'outils de simulation 1D, basés sur la résolution des équations de conservation du modèle Euler-Euler moyennées sur la section du réacteur (Zuber & Findlay, 1965; Fleischer *et al.*, 1996; Talvy *et al.*, 2005).

Pour la simulation des réacteurs industriels, en 2D ou en 3D, le choix de l'approche Euler-Euler s'impose. En particulier, c'est celle choisie par la société Rhodia. Il est donc nécessaire maintenant de comprendre les fondements de cette approche.

Nous nous intéressons ici à la description des écoulements turbulents à bulles par une approche Euler-Euler. L'objectif de cette partie est de mettre en évidence les termes nécessitant une fermeture afin de permettre la simulation du réacteur industriel. L'établissement des équations locales instantanées, à partir de la fonction de présence de phase, est donné en Annexe A.

2.3 Ecriture des équations moyennées

Dans l'approche Euler-Euler, les grandeurs considérées sont moyennées sur la phase d'intérêt. Expérimentalement, on est souvent amené à mesurer les grandeurs conditionnées par la présence d'une des phases. C'est le cas par exemple de la concentration d'une espèce dans une phase liquide ou gaz. On définit ainsi la moyenne phasique. Soit χ_k la fonction de présence de la phase k , on applique aux équations instantanées une moyenne phasique définie comme suit

$$\overline{\psi}_k^k = \langle \chi_k \psi_k \rangle / \alpha_k \quad \text{soit} \quad \langle \chi_k \psi_k \rangle = \alpha_k \overline{\psi}_k^k \quad (2.1)$$

où α_k est la fraction volumique de la phase k , définie à partir de la moyenne statistique : $\alpha_k = \langle \chi_k \rangle$.

Une fois exprimées en moyennes phasiques, les équations A.11, A.17, A.21, développées en Annexe A, peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{\partial(\alpha_k \rho_k)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k \alpha_k \overline{\vec{u}}_k^k) = \langle m_k \rangle \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\alpha_k \rho_k \overline{\vec{u}}_k^k)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\alpha_k \rho_k \overline{\vec{u}}_k^k \otimes \overline{\vec{u}}_k^k) &= -\vec{\nabla}(\alpha_k \overline{P}_k^k) + \vec{\nabla} \cdot (\alpha_k \overline{\vec{\tau}}_k^k) \\ &+ \langle \vec{M}_k \rangle + \langle \vec{u}_k m_k \rangle + \alpha_k \rho_k \vec{g} \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial(\alpha_k \rho_k \overline{\phi}_k^k)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\alpha_k \rho_k \overline{\vec{u}}_k^k \overline{\phi}_k^k) = \alpha_k \overline{s}_k^k - \vec{\nabla} \cdot (\alpha_k \overline{\vec{J}}_k^k) + \langle \phi_k m_k \rangle + \langle L_k \rangle \quad (2.4)$$

avec $\langle \vec{u}_k m_k \rangle$ et $\langle \phi_k m_k \rangle$ des termes générés par le transfert de masse à l'interface $\langle m_k \rangle$. L'équation 2.2 représente l'équation de conservation de la masse pour la phase k . L'équation 2.3 correspond à l'équation de conservation de la quantité de mouvement de la phase k . L'équation de conservation d'un scalaire ϕ_k (concentration, température) présent dans la phase k est donnée par l'équation 2.4.

Comme en monophasique, de part le caractère aléatoire d'un écoulement turbulent, la résolution des équations précédentes n'est pas envisageable pour toutes les échelles de l'écoulement, car elle nécessiterait des résolutions temporelles et spatiales trop élevées. On applique alors la décomposition de Reynolds. Une grandeur instantanée est décomposée comme la somme de sa moyenne statistique ($\overline{\psi_k^k}$) et de sa fluctuation ($\widetilde{\psi_k^{k'}}$) comme suit :

$$\overline{\psi_k^k} = \overline{\psi_k^k} + \widetilde{\psi_k^{k'}} \quad (2.5)$$

avec $\overline{\widetilde{\psi_k^{k'}}} = 0$ et pour un produit $\overline{\widetilde{\psi_k^{k'}} \widetilde{\phi_k^{k'}}} \neq 0$. Si l'on considère uniquement les fluctuations des vitesses et des scalaires transportés, cette décomposition fait apparaître les produits de fluctuations (terme A et B) et le système d'équations précédent devient

$$\frac{\partial(\alpha_k \rho_k)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k \alpha_k \widetilde{\vec{u}_k^k}) = \langle \widetilde{m_k} \rangle \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\alpha_k \rho_k \widetilde{\vec{u}_k^k})}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\alpha_k \rho_k \widetilde{\vec{u}_k^k} \otimes \widetilde{\vec{u}_k^k}) = & \underbrace{-\vec{\nabla}(\alpha_k \widetilde{P_k^k})}_I + \vec{\nabla} \cdot (\alpha_k (\widetilde{\vec{\tau}_k^k} - \underbrace{\rho_k \widetilde{u_k^{k'}} \widetilde{u_k^{k'}}}_A)) \\ & + \langle \widetilde{\vec{M}_k} \rangle + \langle \widetilde{\vec{u}_k^k m_k} \rangle + \underbrace{\alpha_k \rho_k \vec{g}}_{II} \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial(\alpha_k \rho_k \widetilde{\phi_k^k})}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\alpha_k \rho_k \widetilde{\vec{u}_k^k} \widetilde{\phi_k^k}) = \alpha_k \widetilde{s_k^k} - \vec{\nabla} \cdot (\alpha_k (\widetilde{\vec{J}_k^k} + \underbrace{\rho_k \widetilde{\phi_k^{k'}} \widetilde{u_k^{k'}}}_B)) + \langle \widetilde{\phi_k^k m_k} \rangle + \langle \widetilde{L_k} \rangle \quad (2.8)$$

Dans l'équation de conservation de la QDM (Eq. 2.7), on voit aussi apparaître le terme de transfert moyen de quantité de mouvement entre les phases $\langle \widetilde{\vec{M}_k} \rangle$ qui représente la somme des contraintes de pression et des contraintes visqueuses appliquées aux interfaces :

$$\langle \widetilde{\vec{M}_k} \rangle = \langle -\widetilde{P_k} \vec{n}_{I,k} \delta_I \rangle + \langle \widetilde{\tau_k} \vec{n}_{I,k} \delta_I \rangle \quad (2.9)$$

De même, dans l'équation de conservation d'un scalaire, on observe qu'un terme de transfert moyen apparaît

$$\langle \widetilde{L_k} \rangle = \langle \widetilde{\vec{J}_k} \vec{\nabla} \chi_k \rangle = \langle -\widetilde{\vec{J}_k} \vec{n}_{I,k} \delta_I \rangle \quad (2.10)$$

$\langle \widetilde{L_k} \rangle$ correspond à la diffusion de la masse ou de la chaleur à travers les interfaces.

Quant à $\widetilde{\vec{\tau}_k^k}$ il représente le tenseur des contraintes visqueuses pour la phase k et s'écrit pour des fluides incompressibles comme suivant

$$\widetilde{\vec{\tau}_k^k} = \mu_k (\nabla \widetilde{\vec{u}_k^k} + \nabla^T \widetilde{\vec{u}_k^k}) \quad (2.11)$$

où μ_k est la viscosité dynamique de la phase k .

Ce rappel des équations du modèle Euler-Euler nous permet d'identifier les fermetures nécessaires à la résolution des équations de conservation qui nécessite les définitions :

- du lien entre les pressions moyennes dans la phase gaz et liquide,
- des termes de transfert de masse ou de chaleur $\langle \widetilde{L}_k \rangle$,
- du transport turbulent $\overline{\phi_k^{k'} \widetilde{u_k^{k'}}$,
- du tenseur de Reynolds $\overline{u_k^{k'} \widetilde{u_k^{k'}}$,
- du terme de transfert de quantité de mouvement entre les phases $\langle \widetilde{\vec{M}}_k \rangle$,
- du taux moyen de réaction $\overline{s_k^k}$.

Notons, qu'à ce bilan, nous devons ajouter le terme source d'énergie turbulente $\Pi_{k,L}$ présent dans la modélisation de la turbulence (Annexe B).

L'influence de chacun de ces termes sur les grandeurs moyennes est un enjeu capital dans la simulation d'un réacteur gaz-liquide. De nombreux travaux antérieurs (Bel F'dhila & Simonin, 1992; Cockx *et al.*, 1999; Ayed, 2004; Talvy *et al.*, 2007b; Fayolle *et al.*, 2007; Rahmani *et al.*, 2010) montrent qu'il est possible de définir des fermetures permettant de se rapprocher du comportement réel des écoulements à bulles pour de faibles fractions volumiques de gaz. Ces fermetures se basent alors directement sur les grandeurs moyennes résolues ou sur l'ajout d'équations de conservation additionnelles.

Dans ce travail, nous avons choisi de nous intéresser principalement à la description des termes de transfert de quantité de mouvement $\langle \widetilde{\vec{M}}_k \rangle$, de masse et de chaleur $\langle \widetilde{L}_k \rangle$ dans le cadre de la simulation des réacteurs d'oxydation du cyclohexane. Dans l'Annexe B, nous présentons également des lois de fermetures complémentaires existantes pour le cas de la simulation Euler-Euler des colonnes à bulles à faibles fractions volumiques de gaz.

La fermeture du terme de transfert de quantité de mouvement joue un rôle clé dans l'analyse des écoulements diphasiques.

Le terme de transfert de quantité de mouvement du modèle Euler-Euler se base généralement sur la description Lagrangienne de l'ascension d'une bulle présente au sein de l'écoulement. Pour passer de la description Lagrangienne à une description Eulérienne, nous considérerons le bilan volumique des forces au niveau d'une bulle défini comme

$$\rho_G \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{\vec{f}}{V_b} = \frac{\vec{f}^0}{V_b} + \frac{\vec{f}^p}{V_b} = \vec{F}^0 + \vec{F}^p \quad (2.12)$$

où $\vec{F}^0 = \vec{f}^0/V_b$ représente la densité volumique des forces du champ non perturbé qui sont déjà incluses dans l'écriture du modèle Euler-Euler (Eq. 2.7). Le terme de transfert de QDM $\langle \widetilde{\vec{M}}_G \rangle$ s'exprime, alors à partir de la densité volumique des forces du champ perturbé par la présence d'une bulle $\vec{F}^p = \vec{f}^p/V_b$ comme suit

$$\langle \widetilde{\vec{M}}_G \rangle = \langle \widetilde{\chi_G \vec{F}^p} \rangle = \langle \widetilde{\chi_G / V_b \vec{f}^p} \rangle \approx \frac{\alpha_G}{V_b} \langle \widetilde{\vec{f}^p} \rangle \quad \text{avec} \quad \langle \widetilde{\vec{M}}_L \rangle = -\langle \widetilde{\vec{M}}_G \rangle \quad (2.13)$$

Afin de décrire le terme de transfert de QDM $\langle \widetilde{M}_G \rangle$, il est donc nécessaire de se baser sur l'expression des forces du champs perturbé f^p à l'échelle de chaque bulle.

2.4 Dynamique d'une bulle

L'équation suivante décrit la trajectoire d'une particule isolée :

$$\rho_G V_b \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{f} = \underbrace{\vec{f}_A + \vec{f}_{Tchen}}_{\vec{f}^0} + \underbrace{\vec{f}_D + \vec{f}_{MA} + \vec{f}_L + \vec{f}_H}_{\vec{f}^p} \quad (2.14)$$

L'expression de la résultante de l'ensemble des forces \vec{f} se décompose en une somme de plusieurs forces : f_A la force de flottabilité, f_D la force de traînée, f_{MA} la force de masse ajoutée (variation de vitesse et variation de volume de la bulle), f_{Tchen} la force de Tchen, f_L la force de portance et f_H la force d'histoire. La somme des forces de Tchen et d'Archimède représente la résultante des forces du champs non perturbé par la présence de la bulle \vec{f}^0 . Comme indiqué précédemment, ces deux forces sont déjà incluses dans l'écriture du modèle Euler-Euler (voir Eq. 2.7, $I =$ Tchen, $II =$ Flottabilité). La somme des autres forces représente la résultante des forces du champs perturbé par la présence de la bulle \vec{f}^p .

L'équation de la trajectoire d'une particule sphérique (p) dans un écoulement au sein d'une phase continue (C) peut être décrite par l'expression suivante (Legendre *et al.*, 1998; Magnaudet & Eames, 2000)

$$\begin{aligned}
 \rho_p V_p \frac{d\vec{v}}{dt} = & \underbrace{(\rho_p - \rho_C) V_p \vec{g}}_{\text{Force de flottabilité}} - \underbrace{A_p C_D \frac{1}{2} \rho_C \|\vec{v} - \vec{v}_C\| (\vec{v} - \vec{v}_C)}_{\text{Force de traînée stationnaire}} \\
 & + \underbrace{C_M \rho_C V_p \left(\frac{D\vec{v}_C}{Dt} - \frac{d\vec{v}}{dt} \right)}_{\text{Force de masse ajoutée liée à l'accélération relative}} \\
 & + \underbrace{C_M \rho_C \frac{dV_p}{dt} (\vec{v}_C - \vec{v})}_{\text{Force de masse ajoutée induite par une variation de volume}} + \underbrace{\rho_C V_p \frac{D\vec{v}_C}{Dt}}_{\text{Force de Tchen}} \\
 & + \underbrace{C_L \rho_C V_p (\vec{v}_C - \vec{v}) \times \vec{\Omega}}_{\text{Force de portance}} + \underbrace{3\pi d_p \mu_C \int_0^t K_H(t-s) \frac{\partial (\vec{v}_C - \vec{v})}{\partial s} ds}_{\text{Force d'histoire}}
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

où \vec{v} correspond à la vitesse de la particule, \vec{v}_C à la vitesse de la phase continue et $\vec{\Omega} = \text{rot}(\vec{v}_C)$ à sa vorticité. ρ_C et ρ_p représentent respectivement les masses volumiques de la phase continue et de la particule. μ_C est la viscosité dynamique de la phase continue. $V_p = \pi d_p^3/6$ et $A_p = \pi d_p^2/4$ correspondent respectivement au volume et à l'aire projetée de la particule. D/Dt indique la dérivée temporelle d'un vecteur en suivant l'élément de fluide (dérivée matérielle) et est évaluée au centre de l'inclusion. d/dt indique la dérivée temporelle d'un vecteur en suivant l'inclusion.

On observe dans cette équation que, pour une particule isolée, la description des forces contrôlant sa trajectoire impose la connaissance du coefficient de traînée stationnaire noté C_D , du coefficient de masse ajoutée noté C_M , du coefficient de portance noté C_L et du noyau K_H pour la force d'histoire. Pour une bulle isolée, on rencontre dans la littérature de nombreuses corrélations permettant de décrire l'évolution de ces quatre coefficient.

Comme le montre l'équation 2.15, la dynamique d'une bulle est influencée par les forces d'inertie, les forces visqueuses, de gravité et de tension interfaciale. Plusieurs nombres adimensionnels permettent de comparer ces différents effets présents à l'échelle de la bulle :

- le nombre de Reynolds de la bulle compare les forces d'inertie aux forces visqueuses,

$$Re_b = \frac{\text{Forces d'inertie}}{\text{Forces visqueuses}} = \frac{\rho_L v_r^2 d_{eq}^2}{v_r \mu_L d_{eq}} = \frac{\rho_L v_r d_{eq}}{\mu_L}, \tag{2.16}$$

- le nombre de Eotvos, appelé aussi nombre de Bond, compare la force de gravité (flottabilité) aux forces de tension interfaciale,

$$Eo = \frac{\text{Forces de flottabilité}}{\text{Forces de tension interfaciale}} = \frac{\Delta \rho g d_{eq}^3}{\sigma d_{eq}} = \frac{\Delta \rho g d_{eq}^2}{\sigma} \tag{2.17}$$

- le nombre de Morton caractérise le système gaz/liquide et ne dépend que des propriétés des fluides,

$$Mo = \frac{\text{Flottabilité(Visqueux)}^4}{\text{Inerties}^2(\text{Tension interfaciale})^3} = \frac{\Delta\rho g d_{eq}^3 (v_r \mu_L d_{eq})^4}{(\rho_L v_r^2 d_{eq}^2)^2 (\sigma d_{eq})^3} = \frac{g \mu_L^4 \Delta\rho}{\rho_L^2 \sigma^3} \quad (2.18)$$

- le nombre de Weber est le rapport des forces d'inertie et de tension interfaciale,

$$We = \frac{\text{Forces d'inertie}}{\text{Forces de tension interfaciale}} = \frac{\rho_L v_r^2 d_{eq}^2}{\sigma d_{eq}} = \frac{\rho_L v_r^2 d_{eq}}{\sigma} \quad (2.19)$$

- le nombre de Froude compare les forces d'inertie aux forces de gravité,

$$Fr^2 = \frac{\text{Forces d'inertie}}{\text{Forces de flottabilité}} = \frac{\rho_L v_r^2 d_{eq}^2}{\Delta\rho g d_{eq}^3} = \frac{\rho_L v_r^2}{\Delta\rho g d_{eq}} \quad (2.20)$$

avec d_{eq} le diamètre équivalent en volume des bulles et $v_r = \|\vec{v} - \vec{v}_C\|$ la vitesse relative de la bulle par rapport au liquide. Notons que, par la suite, en absence d'écoulement moyen de liquide ($v_C = 0$), cette vitesse sera souvent prise égale à la vitesse relative moyenne des bulles par rapport au liquide selon l'axe vertical $v_r = \langle V_z \rangle$.

2.5 Déformation des bulles de gaz

Une bulle est déformable. Sa vitesse va dépendre de la forme qu'elle adopte sous l'effet de l'écoulement. Lors du mouvement d'une bulle dans un milieu infini, on peut distinguer trois grandes catégories de formes : sphérique, ellipsoïdale ou en forme de calotte sphérique. Le rapport d'aspect χ entre le demi-grand axe b et le demi-petit axe a est souvent utilisé pour caractériser la déformation de la bulle quand il s'agit d'une ellipsoïde

$$\chi = b/a \quad (2.21)$$

On définit alors le diamètre équivalent en volume (ou "diamètre équivalent") de la bulle comme le diamètre d'une sphère de même volume tel que :

$$d_{eq} = (8ab^2)^{1/3} \quad (2.22)$$

Plusieurs forces interviennent dans la déformation d'une bulle : la tension interfaciale tend à maintenir la bulle sphérique, alors que les pressions statiques et dynamiques contribuent à son aplatissement.

La transition de la forme sphérique à la forme ellipsoïde, suite aux effets d'inertie, dépend du nombre de Weber (Eq. 2.19) qui compare les effets d'inertie aux effets de tension de surface. Pour la cas d'une bulle propre, on considère souvent que tant que le nombre de Weber des bulles est inférieur à 1 les effets d'inertie ne sont pas assez importants pour déformer la bulle (Maxworthy *et al.*, 1996).

L'évolution de la déformation d'une bulle en fonction du nombre de Weber a été le sujet de différents travaux théoriques (Moore, 1965) et expérimentaux (Duineveld, 1994), pour le cas de bulles propres. Tant que la déformation de la bulle est faible, pour un liquide de très faible viscosité

(faible Mo), l'écoulement autour de la bulle est très proche d'un écoulement potentiel. Dans ces conditions, la bulle possède une trajectoire rectiligne, car l'écoulement ne décolle pas dans son sillage. Moore (1965) montre alors analytiquement que la déformation d'une bulle ne dépend que du nombre de Weber

$$\chi = 1 + \frac{9}{64}We \quad (2.23)$$

Les observations expérimentales de Duineveld (1994), dans de l'eau ultra pure, suggèrent que l'équation 2.23 surestime légèrement la déformation. Le nombre de Weber serait plutôt lié à la déformation par la relation empirique suivante

$$We = 4.41 - 4.39\chi^{-2} \quad (2.24)$$

Très récemment, Legendre *et al.* (2012) ont mis à jour ces corrélations sur la base de leurs propres expériences ainsi que de celles de la littérature. En appliquant l'analyse dimensionnelle, on montre que la déformation est une fonction de deux nombres adimensionnels indépendants. Pour une gamme de nombre de Morton de compris entre $O(10^{-11})$ et $O(1)$, les auteurs montrent que la déformation peut être décrite en fonction du nombre de Morton et du nombre de Weber sous la forme

$$\chi = \frac{1}{1 - \frac{9}{64}We(1 + K(Mo)We)^{-1}} \quad \text{avec} \quad K(Mo) = 0.2Mo^{1/10} \quad (2.25)$$

Nous avons reporté les principaux résultats de cette étude dans la figure 2.2.

Comme le montre la figure 2.2, l'effet de Mo sur la déformation se fait sentir pour $Mo > 10^{-10}$. La forme des bulles est alors fortement dépendante au nombre de Morton (Eq. 2.18). Le nombre de Morton caractérise le système gaz/liquide et ne dépend que des propriétés des fluides.

Pour un même nombre de Weber, si le Morton augmente, la déformation est plus importante et les bulles sont plus aplaties. En revanche, pour de très faibles nombres de Morton, comme pour le système air-eau en conditions ambiantes ($Mo = 2.5 \cdot 10^{-11}$), les auteurs observent que la corrélation 2.25 et les résultats expérimentaux tendent vers l'expression suivante indépendante de Mo

$$\chi = \frac{1}{1 - \frac{9}{64}We} \quad (2.26)$$

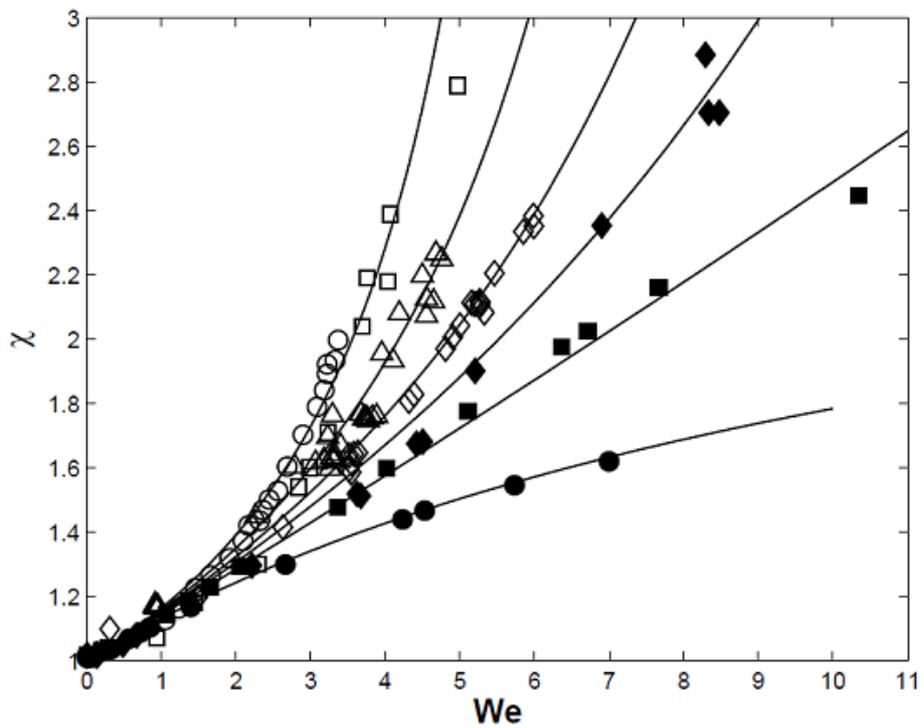


FIGURE 2.2: Effet du nombre de Weber et du nombre de Morton sur la déformation de bulles ellipsoïdale selon Legendre *et al.* (2012), \circ eau ultra pure (Duineveld, 1994), \square eau filtrée (Aybers & Tapucu, 1969); \diamond ($Mo = 9.9 \cdot 10^{-6}$) et \triangle ($Mo = 1.6 \cdot 10^{-8}$) huiles de silicone (Zenit & Magnaudet, 2008); \blacklozenge ($Mo = 1.3 \cdot 10^{-3}$), \blacksquare ($Mo = 2.9 \cdot 10^{-2}$), \bullet ($Mo = 1.7$) mélange eau-glycérine (Legendre *et al.*, 2012); Les lignes continues correspondent à l'équation 2.25 en utilisant le nombre de Morton de chaque expérience

2.6 Force de traînée

La force de traînée est la principale force à prendre en compte pour décrire la dynamique des écoulements dispersés. La force de traînée, souvent nommée force de traînée stationnaire, décrit la force qui vient s'opposer à la force de flottabilité dans le cas de l'ascension stationnaire d'une bulle. Nous allons tout d'abord présenter le cas de la bulle propre sphérique et déformée, avant d'analyser l'effet de la contamination et de la fraction volumique de gaz. La description de la force de traînée est ici développée de façon plus approfondie car elle conditionne la vitesse des bulles par rapport au liquide, influençant la fraction volumique de gaz et l'air interfaciale dans le réacteur ! Cette partie constitue également une base bibliographique importante dans la suite de notre travail (chap. 5).

2.6.1 Bulle sphérique

En pratique, on peut simplifier l'équation de trajectoire (Eq. 2.15) selon les conditions hydrodynamiques. Considérons une bulle en régime stationnaire et à volume constant. La bulle a atteint sa vitesse terminale et l'équation de trajectoire (Eq. 2.15) se résume à l'égalité entre la force de traînée et la force de flottabilité

$$0 = (\rho_G - \rho_L)V_b\vec{g} - A_p C_D \frac{1}{2} \rho_L \|\vec{v}_r\| \vec{v}_r \quad (2.27)$$

avec $\vec{v}_r = \vec{v} - \vec{v}_L$ la vitesse relative de la bulle. Cette égalité permet d'établir le lien entre la vitesse terminale d'une bulle v_r et son coefficient de traînée stationnaire C_D (avec $V_b/A_p = 2d_b/3$)

$$C_D = \frac{4}{3} \frac{\Delta\rho}{\rho_L} \frac{gd_b}{v_r^2} \quad (2.28)$$

C_D peut être évalué à partir de la mesure expérimentale de la vitesse d'ascension d'une bulle ayant atteint sa vitesse terminale, en régime stationnaire. On peut aussi l'obtenir par simulation numérique.

Pour une bulle sphérique, on montre que le coefficient de traînée dépend du nombre de Reynolds Re_b (Eq. 2.16) et du niveau de contamination de l'interface gaz-liquide que nous caractériserons par la suite par l'angle θ_{cap} (section 2.6.3), tel que

$$C_D(\chi = 1) = f(Re_b, \theta_{cap}) \quad (2.29)$$

Des corrélations de la littérature couvrant une large gamme de Re_b , pour des bulles sphériques propres, donnent le coefficient de traînée en fonction du nombre de Reynolds de la bulle (Tab. 2.1).

TABLE 2.1: Coefficient de traînée d'une bulle sphérique propre

Re	Corrélation de C_d	Auteur
$Re_b \ll 1$	$\frac{16}{Re_b}$	Hadamard (1911); Rybczynski (1911)
$Re_b \leq 1$	$\frac{16}{Re_b} \left(1 + \frac{1}{8}Re_b + \frac{1}{40}Re_b^2 \ln(Re_b) + O(Re_b^2)\right)$	Taylor & Acrivos (1964)
$Re_b \gg 1$	$\frac{48}{Re_b}$	Levich (1962)
$Re_b > 50$	$\frac{48}{Re_b} \left(1 - \frac{2.211}{Re_b^{0.5}}\right)$	Moore (1963)
Tous Re_b	$\frac{16}{Re_b} \left(1 + \frac{Re_b}{8+0.5(Re_b+3.315Re_b^{0.5})}\right)$	Mei <i>et al.</i> (1994)

2.6.2 Bulle déformée

Pour une bulle déformée, on montre que le coefficient de traînée dépend des nombres de Reynolds et de Eotvos, du niveau de contamination de l'interface ainsi que du nombre de Morton tel que

$$C_D(\chi \geq 1) = f(Re_b, Eo, Mo, \theta_{cap}) \quad (2.30)$$

Dans la littérature, certains auteurs préfèrent décrire l'ascension d'une bulle déformée (Maxworthy *et al.*, 1996) en utilisant les nombres de Weber We ou de Froude Fr . Ces deux nombres peuvent être exprimés en fonction des nombres de Morton, Eotvos et Reynolds.

$$We = \frac{\rho_L v_r^2 d_{eq}}{\sigma} = Re_b^2 \left(\frac{Mo}{Eo}\right)^{1/2} \quad (2.31)$$

$$Fr^2 = \frac{\rho_L v_r^2}{\Delta \rho g d_{eq}} = \frac{We}{Eo} = \frac{Re_b^2}{Eo} \left(\frac{Mo}{Eo}\right)^{1/2} \quad (2.32)$$

En effet, cette approche est équivalente car l'analyse dimensionnelle (Maxworthy *et al.*, 1996) montre qu'il suffit de choisir trois nombres adimensionnels indépendants pour caractériser le coefficient de traînée d'une bulle propre déformée.

Dans la littérature, pour un liquide de faible viscosité, à la fin du régime sphérique, lorsque les bulles commencent à se déformer et que leur nombre de Weber reste proche de l'unité ($We = O(1)$), Moore (1965) démontre qu'il est possible d'approcher analytiquement l'évolution de la

déformation des bulles et de leurs coefficient de traînée tel que pour $Re_b > 50$

$$C_D = \frac{48G(\chi)}{Re_b} \left(1 + \frac{H(\chi)}{Re_b^{1/2}} + O(Re_b^{-1/2}) \right) \quad (2.33)$$

$$We(\chi) = 4\chi^{-4/3}(\chi^3 + \chi - 2) [\chi^2 \sec^{-1}(\chi) - (\chi^2 - 1)^{1/2}]^2 (\chi^2 - 1)^{-3} \quad (2.34)$$

Cette expression est obtenue en estimant la dissipation visqueuse à partir de la solution de l'écoulement potentiel autour d'une bulle ellipsoïdale. $G(\chi)$ s'exprime explicitement en fonction de χ comme suit

$$G(\chi) = \frac{1}{3}\chi^{4/3}(\chi^2 - 1)^{3/2} [(\chi^2 - 1)^{1/2} - (2 - \chi^2)\sec^{-1}(\chi)] / [\chi^2 \sec^{-1}(\chi) - (\chi^2 - 1)^{1/2}]^2 \quad (2.35)$$

$H(\chi)$ s'obtient par intégration numérique. Il est cependant possible de l'estimer par interpolation linéaire à partir des valeurs données dans le tableau 2.2.

TABLE 2.2: Evolution de $H(\chi)$ en fonction de χ

χ	1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2
$H(\chi)$	-2.211	-2.129	-2.025	-1.899	-1.751	-1.583	-1.394	-1.186	-0.959	-0.714	-0.45
χ	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3	3.1
$H(\chi)$	-0.168	0.131	0.448	0.781	1.131	1.499	1.884	2.286	2.684	3.112	3.555
χ	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	4		
$H(\chi)$	4.013	4.484	4.971	5.471	5.987	6.517	7.061	7.618	8.189		

Pour le système air/ParathermNF, pour une large gamme de pressions opératoires ($1 \leq P \leq 194 \text{ bar}$) et à différentes températures ($T = 27 - 47 - 78^\circ\text{C}$), [Fan et al. \(1999\)](#) valident l'expression empirique suivante couvrant les trois régimes : bulles sphériques, ellipsoïdales et calottes sphériques :

$$v_r = \left(\frac{\sigma g}{\rho_L} \right)^{1/4} \left[\left(\frac{Mo^{-1/4}}{K_b} \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_L} \right)^{5/4} d'^2 \right)^{-n} + \left(\frac{2c}{d'} + \frac{\Delta\rho d'}{2\rho_L} \right)^{-n/2} \right]^{-1/n} \quad (2.36)$$

avec

$$d' = d_b (\rho_L g / \sigma)^{1/2}$$

$n = 0.8$ pour système contaminé et 1.6 pour un système propre

$c = 1.2$ pour un liquide mono-composant et 1.4 pour un liquide multi-composants

$$K_b = \max(K_{b0} Mo^{-0.038}, 12)$$

$K_{b0} = 14.7$ pour une solution aqueuse et 10.2 pour une solution organique

Cette expression est initialement issue des travaux de [Fan & Tsuchiya \(1990\)](#) sur différents systèmes gaz/liquide.

Pour des bulles déformées, [Mendelson \(1967\)](#) proposa de décrire empiriquement la vitesse terminale des bulles sous la forme suivante

$$v_r = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho_L d_b} + \frac{\Delta\rho g d_b}{2\rho_L}} \quad (2.37)$$

[Tomiyama et al. \(1998\)](#) montre que cette expression est équivalente au coefficient de traînée suivant

$$C_D = \frac{8}{3} \frac{Eo}{4 + Eo}, \quad (2.38)$$

Cette expression a pour avantage de tendre de façon continue vers la solution de [Davies & Taylor \(1950\)](#), correspondant au régime de calotte sphérique :

$$C_D(Eo > 40) = \frac{8}{3} \quad (2.39)$$

Pour le régime de bulle sphérique, [Tomiyama et al. \(1998\)](#) adopte, entre autres, le coefficient de traînée proposé par [Levich \(1962\)](#) pour $Re_b \gg 1$

$$C_D = \frac{48}{Re_b} \quad (2.40)$$

Cette expression est établie analytiquement en calculant la dissipation visqueuse et en considérant que l'écoulement autour de la bulle est potentiel et purement irrotationnel. Les résultats de [Levich \(1962\)](#) et [Mendelson \(1967\)](#) sont utilisés par [Tomiyama et al. \(1998\)](#) pour décrire le coefficient de traînée d'une bulle propre sphérique ou déformée comme suit

$$C_D = \max \left\{ \min \left[\frac{16}{Re_b} (1 + 0.15 Re_b^{0.687}), \frac{48}{Re_b} \right], \frac{8}{3} \frac{Eo}{4 + Eo} \right\} \quad (2.41)$$

Nous pouvons noter que [Comolet \(1979\)](#) propose également une expression très proche de celle de [Mendelson \(1967\)](#) pour exprimer la vitesse des bulles déformées. La relation de [Comolet \(1979\)](#) peut s'écrire comme suit, pour $d_{eq}(\rho_L g / \sigma)^{1/2} > 3.8 Mo^{1/14}$

$$C_D = \frac{8}{3} \frac{Eo}{4.28 + 1.02 Eo} \quad (2.42)$$

[Maxworthy et al. \(1996\)](#) identifient expérimentalement différents régimes entre le régime de bulle sphérique et celui de calotte sphérique (voir Fig. 2.4), pour des nombres de Morton compris entre $2.7 \times 10^{-11} < Mo < 5.7 \times 10^{-9}$.

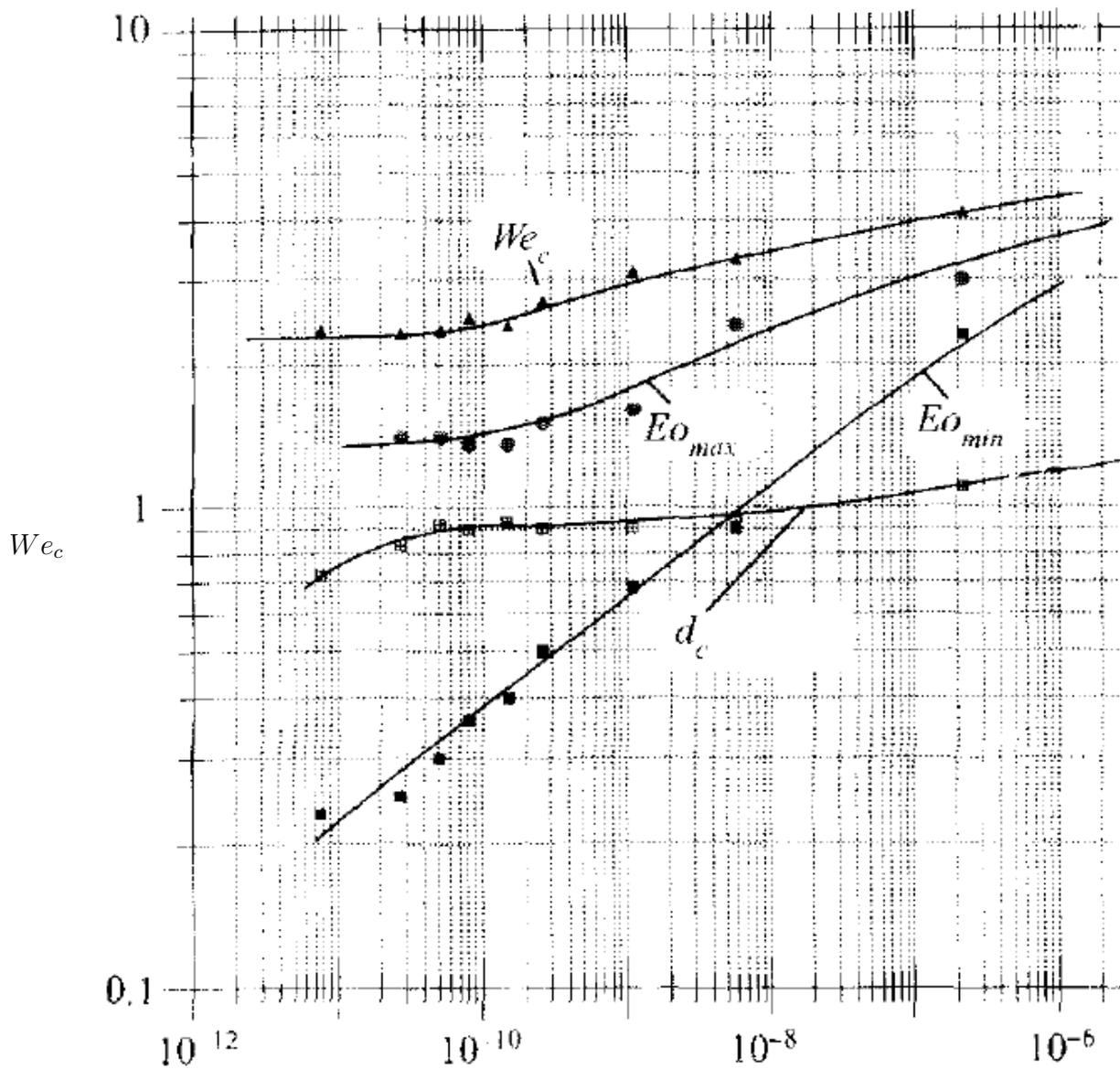


FIGURE 2.3: Evolution du nombre de Weber critique We_c et des Nombre de Eotvos limites Eo_{min} et Eo_{max} en fonction nombre de Morton Mo (Maxworthy *et al.*, 1996)

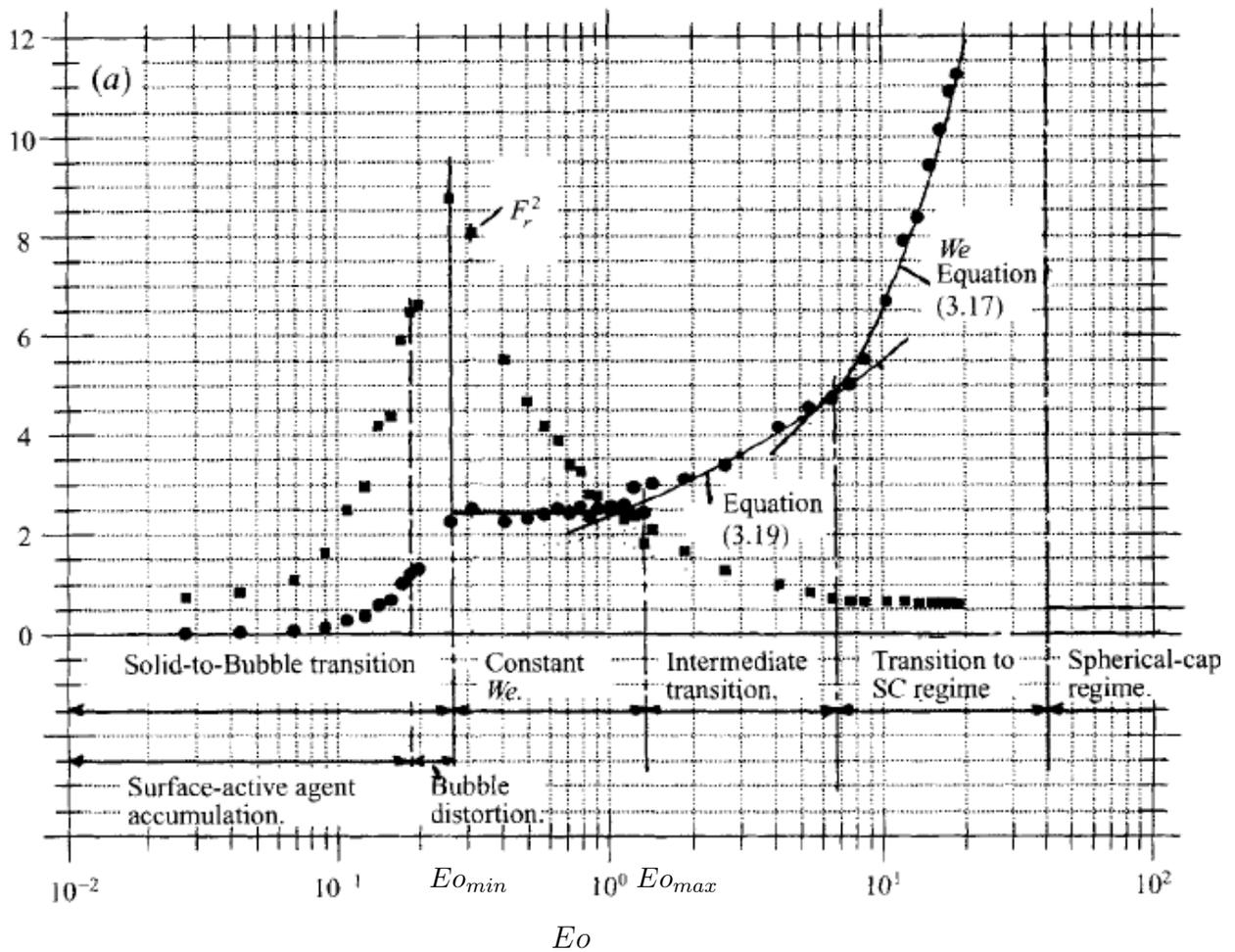


FIGURE 2.4: Evolution des nombres de Weber et de Froude des bulles en fonction du nombre de Eotvos (Maxworthy *et al.*, 1996) pour $Mo = 2.722 \times 10^{-11}$, \bullet We , \blacksquare Fr^2

A l'intérieur même du régime dit de "bulle déformée", où [Mendelson \(1967\)](#) propose une loi unique pour décrire la vitesse des bulles, [Maxworthy et al. \(1996\)](#) observent la présence de quatre zones distinctes.

La première zone correspond à la déformation progressive des bulles, caractérisée par un nombre de Weber compris entre l'unité et un nombre de Weber critique We_c qui par la suite est conservé ($1 \leq We \leq We_c$). Cette zone de transition (Fig. 2.4, "Bubble distortion") représente la plage de Eotvos où les bulles subissent une forte déformation ($\chi > 1$), tout en conservant une trajectoire rectiligne.

La seconde zone décrite par [Maxworthy et al. \(1996\)](#) correspond aux bulles déjà déformées conservant un nombre de Weber constant et égale au nombre de Weber critique We_c , malgré l'augmentation du nombre de Reynolds ou du nombre de Eotvos (Fig. 2.4, "Constant We"). Les auteurs obtiennent alors

$$We_1 = We_c(Mo) = cst \quad \text{Soit : } C_{D1} = \frac{4}{3} \frac{Eo}{We_c} \quad (2.43)$$

Selon [Maxworthy et al. \(1996\)](#), ce régime de nombre de Weber constant est conservé tant que le nombre de Eotvos des bulles reste compris entre deux limites : Eo_{min} et Eo_{max} . Dans ces travaux, les expressions de Eo_{min} , Eo_{max} et We_c dépendent du nombre de Morton mais leurs évolutions ne sont pas données explicitement (voir Fig. 2.3). En utilisant les résultats de [Maxworthy et al. \(1996\)](#), nous pouvons proposer de décrire l'évolution de We_c sous la forme suivante

$$We_c = \max(0.517 \log(Mo) + 7.624, 2.326) \quad (2.44)$$

De même, une estimation de Eo_{min} , correspondant à l'apparition du régime de nombre de Weber constant, peut se déduire de l'expression suivante

$$Eo_{min} = 72.66 Mo^{0.227} \quad (2.45)$$

Même si cela n'est pas précisé dans l'article de [Maxworthy et al. \(1996\)](#), l'identification d'un régime à nombre de Weber constant n'est pas un résultat nouveau. En effet, [Peebles & Garber \(1953\)](#) et [Wallis \(1974\)](#) ont également identifié un régime à nombre de Weber constant. D'après [Peebles & Garber \(1953\)](#) $We_c = 3.65$. Les travaux de [Wallis \(1974\)](#) suggéreraient plutôt une valeur de $We_c = 4$. Dans la figure 2.3, nous pouvons noter que ces deux valeurs sont bien proposées par l'analyse de [Maxworthy et al. \(1996\)](#) (pour $Mo \approx 10^{-8} - 10^{-7}$).

Selon [Wallis \(1974\)](#) l'apparition du régime de Weber constant correspondrait à une modification de la nature de la trajectoire des bulles déformées : passant d'une trajectoire droite à une trajectoire en zig-zag ou hélicoïdale. [Maxworthy et al. \(1996\)](#) observent également ce comportement.

Les expériences de [Maxworthy et al. \(1996\)](#) montrent également que la valeur de Eo_{min} coïncide environ au nombre de Eotvos pour lequel le nombre de Froude des bulles est maximum tel que : $Fr^2(Eo_{min}) \approx \max(Fr^2) = \min(C_D)$ (voir Fig. 2.4). En effet, on montre que le nombre de Froude (Eq. 2.20) est inversement proportionnel au coefficient de traînée C_D tel que : $Fr^2 = 4/(3C_D)$. Ce qui explique que lorsque Fr^2 est maximal : C_D est minimal.

La troisième zone identifiée dans ces travaux correspond à $Eo_{max} \leq Eo \leq 7.12$, où selon [Maxworthy et al. \(1996\)](#) la vitesse d'ascension des bulles suit la loi suivante (Fig. 2.4, "Intermediate transition")

$$We_2 = 2.5 Eo^{1/3} \quad \text{Soit : } C_{D2} = \frac{8}{15} Eo^{2/3} \quad (2.46)$$

Avec cette définition, il est également possible de déduire le nombre de Eotvos limite Eo_{max} qui correspond à l'égalité entre C_{D1} et C_{D2} . On obtient simplement

$$Eo_{max} = \left(\frac{2}{5}We_c\right)^3 \quad (2.47)$$

La troisième zone correspond à $7.12 \leq Eo \leq 40$. L'approche du régime de calotte sphérique est donnée de façon précise par l'expression ci-dessous (Fig. 2.4, "Transition to spherical cap regime")

$$We_3 = 1.25 + \frac{1}{2}Eo \quad \text{Soit : } C_{D3} = \frac{8}{3} \frac{Eo}{(2.5 + Eo)} \quad (2.48)$$

Cette dernière équation pour C_D possède la même structure que les équations 2.38 et 2.42.

Par conséquent, pour les bulles déformées, les trois zones identifiées par [Maxworthy et al. \(1996\)](#) peuvent être simplement décrits par l'expression suivante pour $We \geq We_c$

$$\begin{aligned} C_D &= \min \left\{ \frac{4}{3} \frac{Eo}{We_c}, \frac{8}{15} Eo^{2/3} \right\} \quad \text{pour } Eo \leq 7.12 \\ &= \frac{8}{3} \frac{Eo}{(2.5 + Eo)} \quad \text{pour } Eo > 7.12 \end{aligned} \quad (2.49)$$

Récemment, [Dijkhuizen et al. \(2010\)](#) proposent de décrire le coefficient de traînée des bulles sous la forme suivante, pour le cas d'une bulle propre sphérique ou déformée

$$\begin{aligned} C_D &= \sqrt{C_D(Re_b)^2 + C_D(Eo)^2} \\ C_D(Re_b) &= \frac{16}{Re_b} \left(1 + \frac{Re_b}{8 + 0.5(Re_b + 3.315Re_b^{1/2})} \right) \\ C_D(Eo) &= \frac{4Eo}{9.5 + Eo} \end{aligned} \quad (2.50)$$

avec $C_D(Re_b)$ issu de la corrélation de [Mei et al. \(1994\)](#) (bulle sphérique propre, Tab. 2.1). L'équation 2.50 a été validée sur la base des résultats de simulations numériques 3D de l'ascension d'une bulle, via une méthode de type "Front Tracking". Dans ces simulations, le domaine de calcul est un cube de coté correspondant à quelques diamètres de bulle ($a = 5d_{eq}$). Cette corrélation est également en très bon accord avec les mesures de vitesse d'ascension de [Duineveld \(1994\)](#) et [Veldhuis \(2007\)](#) pour le cas d'une bulle dans de l'eau ultra pure, pour $Re_b < 1400$.

Dans le chapitre 5, nous comparerons nos résultats pour le système diazote-cyclohexane avec quelques unes de ces corrélations.

2.6.3 Bulle contaminée

En pratique, l'interface peut être : propre (exempte d'impuretés), totalement contaminée ou partiellement contaminée. En effet, les fluides industriels sont la plupart du temps impurs et contiennent parfois des agents tensioactifs, des particules ou d'autres impuretés. Ces impuretés peuvent s'adsorber à la surface de la bulle. La surface de la bulle est alors dite contaminée. Cuenot *et al.* (1997) ont montré par simulation numérique directe les conséquences de la contamination de l'interface d'une bulle qui par un effet de Marangoni solutal peut annuler la vitesse tangentielle du liquide à l'interface notée u_Γ . Par abus de langage, on considère que la surface de la bulle est "immobilisée".

D'après Cuenot *et al.* (1997), on peut distinguer quatre situations selon la cinétique d'adsorption-désorption des impuretés à l'interface de la bulle :

- les impuretés sont advectées dans le sillage de la bulle par convection avant d'atteindre l'interface, l'interface reste mobile ($u_\Gamma \neq 0$);
- les impuretés atteignent et s'adsorbent à l'interface à de faibles concentrations, sans immobiliser l'interface;
- les impuretés adsorbées sont fortement convectées sur la surface vers l'aval de la bulle. Ainsi, l'interface de la bulle est composée d'une partie mobile ($u_\Gamma \neq 0$) sur l'avant et d'une partie immobile ($u_\Gamma = 0$) sur l'arrière. Cette situation, qui correspond à un nombre de Peclet interfacial de l'espèce tensio-active très grand, peut être décrite par le modèle de capsule stagnante (Fig. 2.5).
- l'interface de la bulle est complètement contaminée : l'interface est immobile sur toute la surface de la bulle $u_\Gamma = 0$, comme dans le cas d'une sphère solide.

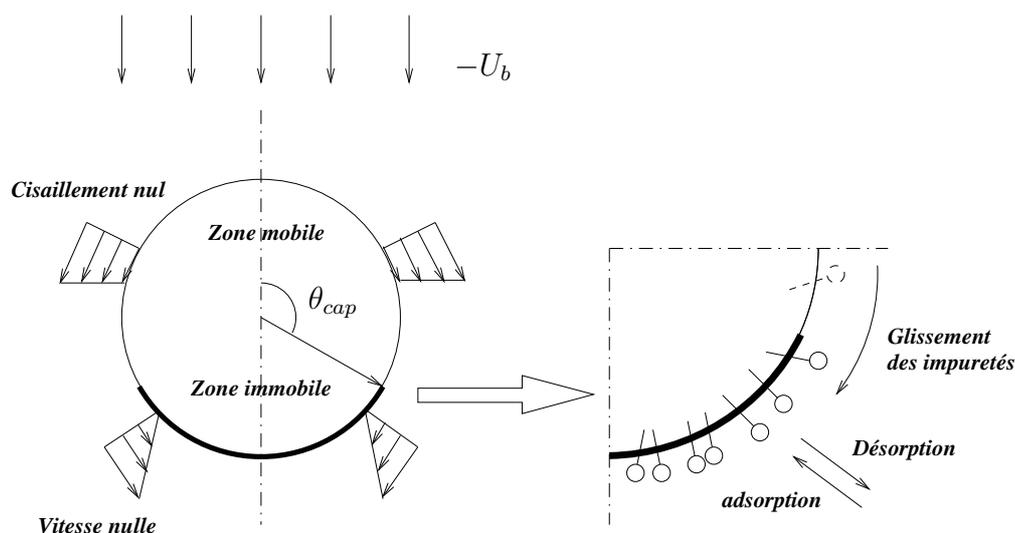


FIGURE 2.5: Modèle de capsule stagnante

La figure 2.5 présente schématiquement le modèle de capsule stagnante de Sadhal & Johnson (1983). Dans la zone propre, le liquide peut glisser le long de la surface jusqu'à un angle θ_{cap} .

Au-delà de θ_{cap} , c'est la zone contaminée où le liquide adhère à la surface. Quand $\theta_{cap} = 180^\circ$, la bulle a une interface totalement propre. Quand $\theta_{cap} = 0^\circ$, la bulle est complètement contaminée et se comporte comme une sphère solide, sa force de traînée étant alors celle d'une particule solide. Quand seule une partie de la surface de la bulle est immobilisée, la traînée de la bulle est comprise entre celle d'une bulle propre et celle d'une sphère solide. La première investigation théorique du comportement hydrodynamique de la capsule stagnante a été réalisée par [Savic \(1953\)](#). Ce modèle est le plus utilisé pour rendre compte de la contamination de l'interface d'une bulle sphérique ([Sadhal & Johnson, 1983](#); [Cuenot et al., 1997](#); [Sarrot et al., 2005](#); [Dani et al., 2006](#); [Huang et al., 2011](#)).

Le tableau 2.3 donne les trois principales expressions permettant de calculer le coefficient C_D d'une sphère solide ou d'une bulle sphérique complètement contaminée pour une large gamme de Re_b .

TABLE 2.3: Coefficient de traînée d'une bulle sphérique complètement contaminée (ou sphère solide)

Re_b	Corrélation de C_d	Auteurs
$Re_b \ll 1$	$\frac{24}{Re_b}$	Stokes (1851)
$Re_b \leq 1$	$\frac{24}{Re_b} \left(1 + \frac{3}{16} Re_b + \frac{9}{160} Re_b^2 \ln(Re_b)\right)$	Oseen (1910)
$Re_b \leq 800$	$\frac{24}{Re_b} \left(1 + 0.15 Re_b^{0.687}\right)$	Schiller & Nauman (1933)

Dans la littérature, le cas de la contamination de la surface d'une bulle sphérique est largement documenté ([Savic, 1953](#); [Sadhal & Johnson, 1983](#); [Cuenot et al., 1997](#); [Sarrot et al., 2005](#); [Dani et al., 2006](#); [Huang, 2009](#)). Pour une contamination partielle ($0 \leq \theta_{cap} \leq 180^\circ$), en écoulement de Stokes ($Re_b \rightarrow 0$), [Sadhal & Johnson \(1983\)](#) ont relié le coefficient de traînée d'une bulle partiellement contaminée $C_D(\theta_{cap})$ aux coefficients de traînée d'une bulle propre C_D^m et d'une bulle totalement contaminée C_D^{im} . Pour cela, les auteurs proposent de définir le coefficient de traînée normalisé $C_D^*(\theta_{cap})$ qui est une fonction de l'angle de contamination θ_{cap} , tel que

$$\begin{aligned} C_D^*(\theta_{cap}) &= \frac{C_D(\theta_{cap}) - C_D^m}{C_D^{im} - C_D^m} \\ &= \frac{1}{2\pi} \left\{ 2(\pi - \theta_{cap}) + \sin \theta_{cap} + \sin 2\theta_{cap} - \frac{1}{3} \sin 3\theta_{cap} \right\}, \end{aligned} \quad (2.51)$$

où $C_D^{im} = 24/Re_b$ est la traînée pour une bulle totalement contaminée et $C_D^m = 16/Re_b$ pour une bulle totalement propre, en écoulement de Stokes ($Re_b \rightarrow 0$). Comme le montre la figure 2.6 qui reporte les résultats de simulations numériques directes de [Huang \(2009\)](#) pour différents

nombre de Reynolds, cette expression peut être étendue aux nombres de Reynolds intermédiaires en prenant C_D^{im} donné par la corrélation de [Schiller & Nauman \(1933\)](#) ($Re_b \leq 800$) :

$$C_D^{im} = \frac{24}{Re_b} (1 + 0.15Re_b^{0.687}) \quad (2.52)$$

et C_D^m donné par la corrélation de [Mei et al. \(1994\)](#) ($\forall Re_b$) :

$$C_D^m = \frac{16}{Re_b} \left(1 + \frac{Re_b}{8 + 0.5(Re_b + 3.315Re_b^{0.5})} \right) \quad (2.53)$$

Les résultats numériques de [Cuenot et al. \(1997\)](#) et de [Dani \(2007\)](#) montrent que cette relation (Eq. 2.51) reste acceptable jusqu'à $Re = 300$.

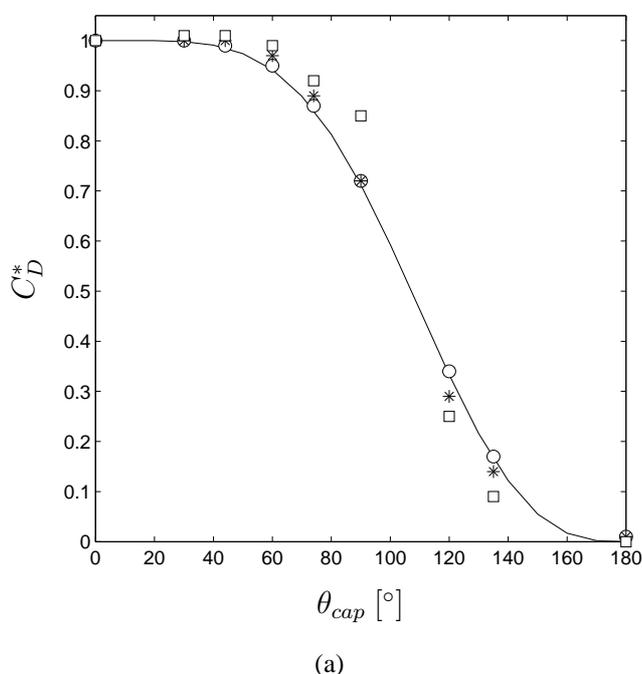


FIGURE 2.6: Coefficient de traînée normalisé C_D^* en fonction de l'angle de contamination θ_{cap} pour différents nombres de Reynolds selon [Huang \(2009\)](#) : \circ $Re_b = 1$, $*$ $Re_b = 10$, \square $Re_b = 100$, — relation 2.51 utilisant C_D^{im} donnée par (2.52) et C_D^m donnée par (2.53)

Pour une bulle déformée complètement contaminée de diamètre équivalent $1.5 < d_b < 5.0$ mm, [Tomiyama et al. \(2002a\)](#) ont proposé pour la vitesse terminale

$$v_r = \frac{\sin^{-1} \sqrt{1 - E^2} - E\sqrt{1 - E^2}}{1 - E^2} \sqrt{\frac{8\sigma}{\rho_L} E^{4/3} + \frac{\Delta\rho g d_b}{2\rho_L} \frac{E^{2/3}}{1 - E^2}} \quad (2.54)$$

avec $E = 1/\chi = 1/(1 + 0.163Eo^{0.757})$. En utilisant l'équation 2.28, on peut en déduire le coefficient de traînée. Nous pouvons raisonnablement considérer que la contamination d'une bulle ellipsoïdale décrit un scénario très proche de celui présenté pour une bulle sphérique (Fig. 2.5) avec une phase d'advection, d'adsorption et une possible accumulation des tensio-actifs à l'arrière

de la bulle. Il faut noter que la relation de [Fan & Tsuchiya \(1990\)](#) (Eq. 2.36) avec $n = 0.8$ fournit également une loi pour le cas d'une bulle complètement contaminée déformée.

Le degré de contamination de l'interface est bien souvent inconnu, car difficilement prédictible. Nous verrons cependant dans le chapitre 5, qu'à partir de la relation de 2.51, il est possible d'estimer le niveau de contamination des bulles en utilisant la méthode proposée récemment par [Huang et al. \(2011\)](#).

La figure 2.7 présente quelques résultats concernant les variations du coefficient de traînée d'une bulle d'air dans l'eau en tenant compte de sa déformation et de la condition à l'interface. La simulation numérique directe d'une bulle sphérique propre ([Huang, 2009](#)) est représentée également sur la figure 2.7. Nous avons aussi reporté les différents types de trajectoires. Le tronçon [1] correspond au bulle initialement sphérique qui se déforme lorsque le nombre de Reynolds augmente tout en conservant une trajectoire rectiligne. Le tronçon [2] correspond aux bulles frottement déformées possédant une trajectoire en zig-zag ou hélicoïdale. [3] représente le régime où les bulles possèdent une forme de calotte sphérique et une trajectoire relativement droite.

Pour une bulle propre, nous pouvons ainsi noter que tant que la bulle est sphérique C_D^m diminue avec le nombre de Reynolds jusqu'à environ $Re_b \approx 450$. Une discontinuité apparaît alors, lorsque la bulle commence à se déformer en conservant une trajectoire droite (fin de [1]) et le coefficient de traînée augmente fortement avec Re_b . Lorsque les bulles déformées évoluent selon une trajectoire en zigzag ou en hélice [2], C_D continue à augmenter avec Re_b pour tendre "lentement" vers la solution de calotte sphérique $C_D(Eo > 40) = 8/3$ [3].

Pour une bulle contaminée, la même évolution est observée. La traînée diminue puis augmente à partir de $Re \approx 300$. Le coefficient de traînée d'une bulle complètement contaminée C_D^{im} est toujours supérieur ou égal (pour $Eo > 40$) à celui d'une bulle propre. Pour un même diamètre équivalent, cela se traduit, en pratique, par une vitesse d'ascension plus faible pour une bulle complètement contaminée que pour une bulle propre.

Pour les bulles fortement déformées propres [2], un très bon accord a été constaté entre les corrélations de [Tomiyaama et al. \(1998\)](#); [Fan & Tsuchiya \(1990\)](#); [Maxworthy et al. \(1996\)](#) et les résultats expérimentaux de ([Gaudin, 1957](#)) pour le système air-eau. Nous pouvons noter les plus grands écarts entre [Tomiyaama et al. \(1998\)](#), [Fan & Tsuchiya \(1990\)](#) et [Dijkhuizen et al. \(2010\)](#) pour le régime où la bulle possède une trajectoire droite [1]. Des différences importantes sont également observées entre les corrélations de [Tomiyaama et al. \(2002a\)](#) et [Fan & Tsuchiya \(1990\)](#) pour une bulle complètement contaminée.

Par ailleurs, nous remarquons que, pour $500 \leq Re_b \leq 1500$, la relation proposée par [Dijkhuizen et al. \(2010\)](#) fournit un coefficient de traînée plus faible que ceux issus des autres expressions ([Tomiyaama et al., 1998](#); [Fan & Tsuchiya, 1990](#); [Maxworthy et al., 1996](#)). Alors que pour $Re_b > 1500$ et $Eo > 40$, cette même expression ne tend pas vers $8/3$ mais vers 4 (Eq. 2.50).

Finalement, nous notons que la corrélation de Moore et celle de [Dijkhuizen et al. \(2010\)](#) (basée sur [Mei et al. \(1994\)](#)) se rapprochent le plus des résultats de simulation numérique directe de [Huang \(2009\)](#) pour de faible nombre de Reynolds [1], car la déformation y est alors très proche de 1.

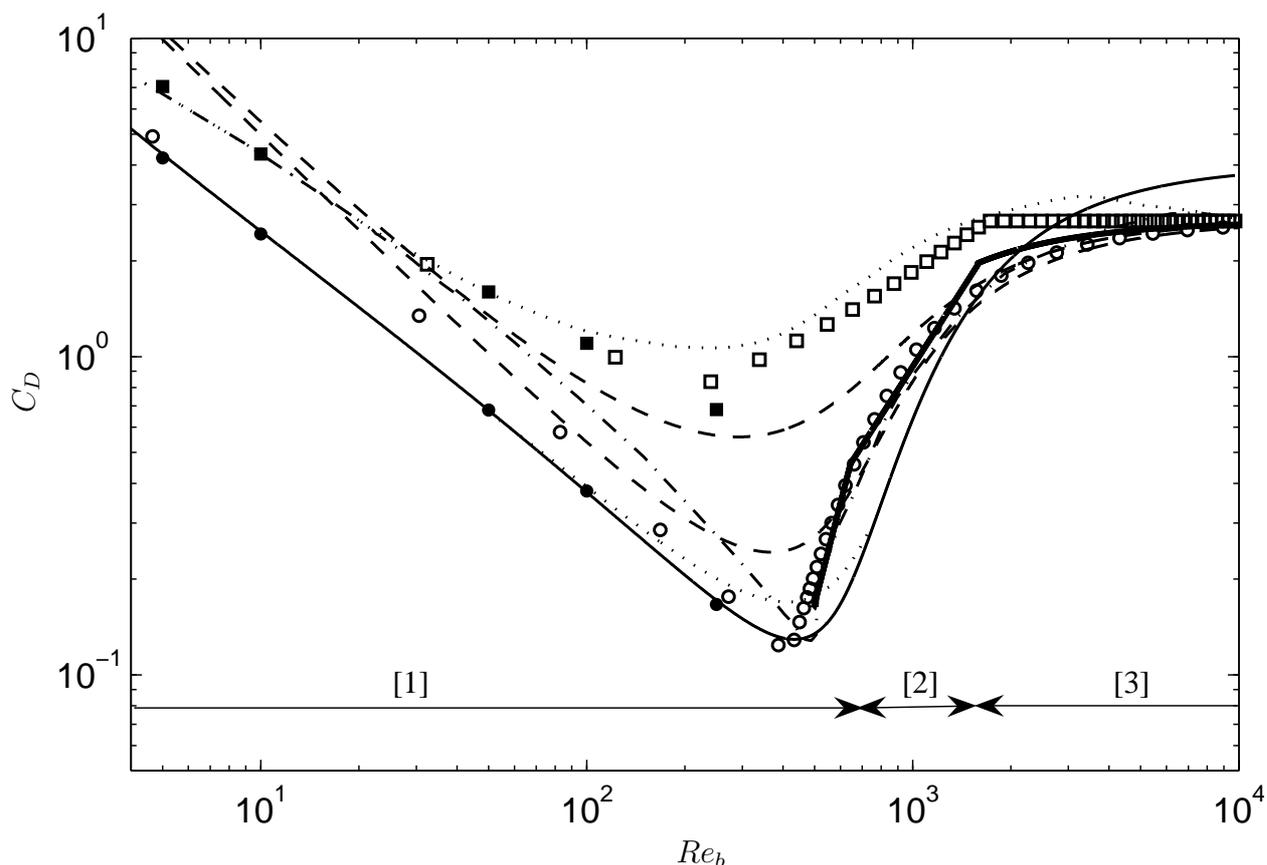


FIGURE 2.7: Coefficient de traînée pour une bulle isolée d'air dans de l'eau ($Mo = 2.5 \times 10^{-11}$) - \circ : Corrélation de Tomiyama *et al.* (1998) pour une bulle propre, \square : Corrélation de Tomiyama *et al.* (2002a) pour une bulle contaminée, — Corrélation de Maxworthy *et al.* (1996), — Corrélation de Dijkhuizen *et al.* (2010), (bas) Théorie de Moore (1965), Corrélation de Fan & Tsuchiya (1990) pour une bulle propre -- (bas) avec $n = 1.6$ et pour une bulle complètement contaminée -- (haut) avec $n = 0.8$ ($c = 1.2$, $K_{b0} = 14.7$), \bullet : DNS pour une bulle sphérique propre (Huang, 2009), \blacksquare : DNS pour une bulle sphérique et totalement contaminée (Huang, 2009), (haut) : Courbe expérimentale pour une bulle en ascension dans une solution contenant des surfactants (Gaudin, 1957), -.- : Courbe expérimentale pour une bulle en ascension dans de l'eau distillée (Gaudin, 1957); [1] trajectoire rectiligne : bulles sphériques puis faiblement déformées; [2] trajectoire en zig-zag ou hélicoïdale : bulles fortement déformées; [3] trajectoire droite : calottes sphériques

Dans la figure 2.7, nous présentons la courbe C_D-Re_b pour le cas du système air-eau. Un des objectifs des expériences effectuées dans le chapitre 5 sera donc de savoir si ces lois sont directement applicables dans les conditions industrielles avec les fluides réels (cyclohexane).

2.6.4 Effets collectifs

2.6.4.1 Répartition des bulles dans l'espace

Différents travaux (Sangani & Didwania, 1993; Zenit *et al.*, 2001; Bunner & Tryggvason, 2002; Martínez Mercado *et al.*, 2010) suggèrent que les écoulements denses seraient sujet à des regroupements selon un agencement horizontal ou vertical des bulles (cluster).

Bunner & Tryggvason (2002) étudient un petit essaim de bulles sphériques avec $12 \leq Re_b \leq 30$ par simulation numérique directe afin d'analyser l'agencement des bulles dans l'espace. La position angulaire des bulles est étudiée en utilisant la densité de probabilité angulaire $G(\theta, r/r_b)$. Cette fonction représente la densité de probabilité de trouver une bulle selon l'angle θ formé par la verticale et le segment reliant le centre de 2 bulles voisines présentes dans une sphère de rayon $r^* = r/r_b$, autour de la bulle (voir Fig. 2.8a). Lorsque la fraction volumique de gaz augmente ($2 \leq \alpha_G \leq 24\%$), les auteurs observent (Fig. 2.8b) que les bulles se placent préférentiellement côte à côte horizontalement ($\max(G(\theta)) = G(\theta = \pi/2)$). Cet agencement horizontal des bulles est également rencontré dans les simulations numériques de Sangani & Didwania (1993) en écoulement potentiel pour des bulles sphériques.

Expérimentalement, pour $Re_b \approx 300$, Zenit *et al.* (2001) observent qualitativement la formation de clusters horizontaux dans une colonne à bulles quasiment 2D. Grâce à un suivi lagrangien des bulles, via quatre caméras rapides, pour des bulles déformées et $Re_b = O(10^3)$, Martínez Mercado *et al.* (2010) observent le regroupement des bulles selon un agencement vertical (voir Fig. 2.8b, $\max(G(\theta)) = G(\theta = 0, \pi)$). Cet agencement vertical serait induit par l'inversion de la force de portance (Adoua *et al.*, 2009) qui favoriserait l'accumulation des bulles dans leurs sillages.

Pour des bulles déformées à nombre de Reynolds modéré, les récents résultats de simulations de Esmaeeli & Tryggvason (2005) et Roghair *et al.* (2011a) se montrent moins favorables à l'hypothèse de la formation de cluster (Fig. 2.8b). En effet, Roghair *et al.* (2011a) observent que la densité de probabilité angulaire $G(\theta)$ possède des maximums locaux pour $\theta = \pi/4$ et $\theta = 3\pi/4$. Ce qui correspond à un agencement des bulles voisines sur les diagonales ayant pour centre la bulle de référence et donc à un simple remplissage de l'espace libre. Esmaeeli & Tryggvason (2005) observent que la densité de probabilité angulaire $G(\theta)$ prédit plutôt la formation de tandems de bulles (cluster verticaux de deux bulles) pour $r^* = 2.5$ et une distribution des bulles équiprobable (homogène) pour $r^* = 4$ où $G(\theta)$ est quasiment constante. Ces résultats s'opposent ainsi à l'hypothèse de stratification horizontale ou verticale des écoulements à bulles.

Ces observations contradictoires pourraient en partie s'expliquer par la comparaison d'écoulements à bulles différents en terme de forme des bulles (χ), de régime d'écoulement (Re_b), de contamination des interfaces et de configuration de la colonne à bulle (2D ou 3D, Hallez & Legendre (2011)).

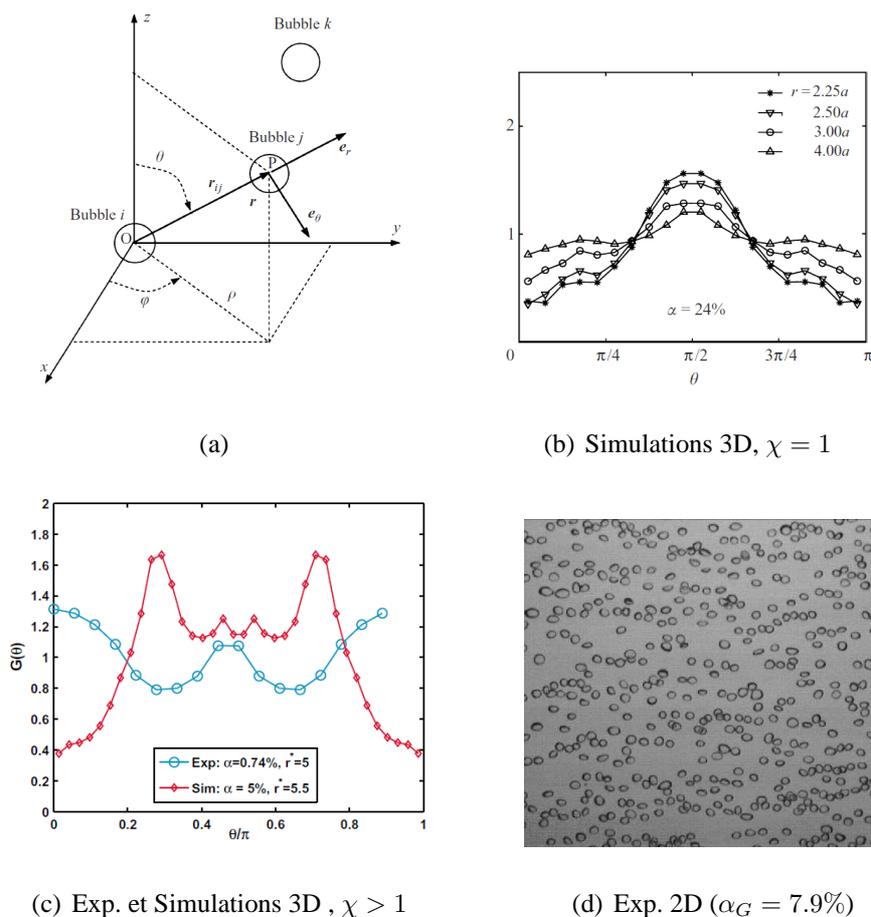


FIGURE 2.8: Densité de probabilité angulaire $G(\theta)$: (a) Définition de l'angle θ et (b) résultats expérimentaux de [Bunner & Tryggvason \(2002\)](#) pour un volume sphérique (centré sur la bulle de référence) d'un rayon de $r^* = r/r_b = 2.25$ à 4 avec $12 \leq Re_b \leq 30$ - (c) - \circ - Résultats numériques de [Roghair et al. \(2011a\)](#) pour $r^* = 5.5$, $\alpha_G = 5\%$ et - \diamond - résultats expérimentaux de [Martínez Mercado et al. \(2010\)](#) pour $r^* = 5$ avec $Re_b = O(1000)$ - (d) Visualisation de la formation de clusters horizontaux en cellule de Hele-Shaw (2D) avec $90 < Re_b < 250$ [Figueroa-Espinoza & Zenit \(2005\)](#)

Selon [Batchelor \(1972\)](#), [van Wijngaarden & Kapteyn \(1990\)](#) ou [Koch \(1993\)](#), pour une suspension d'inclusions diluée (typiquement $\alpha_D < 5\%$) il est fort probable que la dynamique d'une inclusion parmi les autres soit contrôlée par les interactions binaires (entre 2 inclusions) générant une modification de leurs trajectoires et dans certains cas une déformation des inclusions (bulles, gouttes). En admettant cette hypothèse, une explication partielle de la formation des clusters horizontaux dans le cas des écoulements à bulles sphériques est donnée par [Koch \(1993\)](#), [Cartellier & Rivière \(2001\)](#) et [Hallez & Legendre \(2011\)](#).

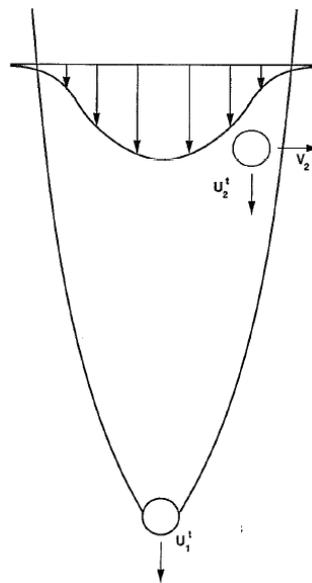


FIGURE 2.9: Chute d'une particule (2) dans le sillage d'une autre particule (1) et apparition d'une force de portance générée par le cisaillement et produisant une migration latérale de la particule suiveuse selon [Koch \(1993\)](#)

Pour un cas de sédimentation, pour des nombres de Reynolds faibles voir modérées, [Koch \(1993\)](#) suggéra que la force de portance générée par le cisaillement présent dans le sillage d'une inclusion contrôle la dispersion des particules. Ce mécanisme particulier créerait un "déficit" de particule au centre du sillage de l'inclusion et un "excès" de particules au position radiale (voir Fig. 2.9). Expérimentalement, dans des conditions hydrodynamiques soigneusement contrôlées, pour $2 < Re_b < 47$, pour un écoulement gaz-liquide constitué de bulles sphériques, [Cartellier & Rivière \(2001\)](#) et [Cartellier *et al.* \(2009\)](#) observent également une diminution de la probabilité de présence de bulles dans la zone arrière des bulles (pair density deficit). Ce mécanisme induit par la force de portance favoriserait donc l'éjection des bulles vers l'extérieur du sillage des bulles et l'observation de clusters horizontaux.

Par la suite, une description détaillée de la dynamique d'ascension de deux bulles voisines est proposée par [Hallez & Legendre \(2011\)](#). Par simulation numérique direct, les auteurs étudient et décrivent les forces subies par deux bulles sphériques en ascension dans un écoulement selon un angle ($0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$) et une distance de séparation S . Les simulations sont réalisées pour une large gamme de nombre de Reynolds ($50 \leq Re_b \leq 500$) et de distance de séparation $2.5 \leq S \leq 10$. Les auteurs montrent que l'interaction entre la dynamique de deux bulles en ascension peut être décrite par trois contributions : un effet potentiel, une correction visqueuse (correction de Moore)

et un effet important du sillage de la bulle de tête sur la dynamique de la bulle suiveuse lorsque celle-ci est présente dans le sillage de la première bulle. Les résultats de cette étude démontrent que la situation la plus stable pour deux bulles en ascension dans un liquide correspond au cas où les deux bulles montent cote à cote horizontalement. La ligne de centre des deux bulles forme alors un angle de 90° avec la verticale. Les auteurs suggèrent que cet effet peut favoriser la formation de cluster horizontaux comme ceux rencontrés dans les travaux de [Sangani & Didwania \(1993\)](#); [Zenit *et al.* \(2001\)](#); [Bunner & Tryggvason \(2002\)](#) pour le cas d'un essaim de bulles sphériques ou dans les travaux de [Figueroa-Espinoza & Zenit \(2005\)](#) (Fig. 2.8d) pour le cas d'un essaim en cellule de Hele-Shaw (2D).

Cependant, il est important de noter que la formation de cluster n'est pas particulièrement rencontrée dans les écoulements à bulles en 3 dimensions à fort nombre de Reynolds ([Lance & Bataille, 1991](#); [Roig & Larue de Tounemine, 2007](#); [Riboux *et al.*, 2010a](#)) ou dans certaines simulations numériques directes ([Roghair *et al.*, 2011b](#)). Par ailleurs, ce phénomène reste très difficile à étudier et à quantifier. Comme le soulignent [Hallez & Legendre \(2011\)](#) puis [Bouche *et al.* \(2012\)](#), dans un nuage de bulles à fort nombre de Reynolds, un second phénomène influence l'écoulement : l'agitation induite par l'ascension des bulles. L'agitation du liquide favorise la dispersion des bulles (voir ([Bouche *et al.*, 2012](#))). Par conséquent, au sein d'un nuage de bulles sphériques deux mécanismes seraient en compétition : l'éjection des bulles suiveuses dans le sillage des bulles de tête favorisant la formation de cluster horizontaux et la dispersion des bulles sous l'effet de l'agitation induite.

2.6.4.2 Augmentation de la traînée

De nombreux travaux sur les écoulements à bulles ([Bridge *et al.*, 1964](#); [Wallis, 1969](#); [Zenit *et al.*, 2001](#); [Garnier *et al.*, 2002](#); [Riboux *et al.*, 2010a](#)) observent que la vitesse moyenne d'ascension des bulles s'avère plus faible que celle d'une bulle isolée lorsque la fraction volumique de gaz augmente. Nous pouvons citer par exemple l'expression très répandue de [Richardson & Zaki \(1954\)](#)

$$v_r = v - v_C = v_r^\infty (1 - \alpha_G)^n \quad (2.55)$$

où v_r représente la vitesse moyenne relative de la bulle dans le nuage de bulles et v_r^∞ la vitesse moyenne de la bulle isolée en ascension stationnaire dans un écoulement au repos. L'exposant n prend, pour les écoulements à bulles, une valeur comprise entre 1 et 2 selon les auteurs ([Bridge *et al.*, 1964](#); [Wallis, 1969](#)).

Ainsi, la variable α_G est souvent ajoutée, en tant que paramètre, à l'expression du coefficient de traînée d'une bulle dans un nuage de bulles (Eq. 2.30) tel que

$$C_D = f(Re_b, Eo, Mo, \alpha_G, \theta_{cap}) \quad (2.56)$$

Cette diminution de la vitesse relative des inclusions, ou augmentation du coefficient de traînée, est également rencontrée dans l'étude des écoulements liquide-liquide ([Augier *et al.*, 2003](#)) ou solide-liquide ([Wen & Yu, 1966](#)). L'augmentation de la fraction volumique de la phase dispersée produit une diminution de la vitesse moyenne d'ascension ou de sédimentation. Ce phénomène est le fruit d'une modification drastique de l'écoulement résultant de l'augmentation de la dissipation induite par les interactions entre bulles.

Avant de présenter les corrélations empiriques permettant de décrire cet effet collectif, nous proposons d'essayer d'identifier les mécanismes globaux pouvant expliquer cette décroissance de la vitesse (ou augmentation de la traînée).

A partir des travaux de Moore (1963) et Kok (1993), Legendre *et al.* (2003) montrent par simulation numérique que le coefficient de traînée de deux bulles côte à côte en ascension perpendiculairement à l'écoulement augmente lorsque la distance S qui les sépare diminue, tel que pour $Re_b \gg 1$

$$\frac{C_D(Re_b, S)}{48/Re_b} \approx 1 + S^{-3} + \frac{3}{4}S^{-6} + \frac{11}{3}S^{-8} + \frac{1}{2}S^{-9} + \frac{39}{4}S^{-10} - (1 + S^{-3})\frac{2.211}{Re_b^{1/2}} \quad (2.57)$$

où $S = L/r_b$ représente le rapport entre la distance entre le centre des bulles L et leur rayon r_b . Legendre *et al.* (2003) montrent que les bulles sont d'abord attirées lorsqu'elle se rapprochent. Puis, à partir d'une certaine distance, la vorticité générée entre les deux bulles produit un effet de blocage produisant une augmentation de la pression, une répulsion entre les deux bulles et une augmentation du coefficient de traînée de chacune des bulles. Ce résultat numérique permet donc de décrire l'effet de la présence d'une bulle dans un plan transverse à l'écoulement. Pour un réseau cubique à faces centrées de sphères fixes, les simulations directes de Massol (2004) montrent également que la diminution de la section de passage du liquide engendre des modifications importantes de la distribution de la pression à la surface des bulles. Ainsi, nous pouvons considérer que les interactions transverse à l'écoulement freinent l'ascension des bulles (Fig 2.10 a, cas ellipsoïdal).

Dans le même temps, pour un écoulement gaz liquide 2D, contrairement au cas 3D, Bouche *et al.* (2012) observent que l'augmentation de la fraction volumique de gaz et donc de l'agitation induit une diminution de la traînée des bulles. La vitesse d'ascension des bulles augmente avec la fraction volumique de gaz suite à un entraînement des bulles suiveuses dans le sillage des bulles de tête. Cette observation laisse penser que, comme à la tête d'un peloton de cyclistes, les interactions longitudinales à l'écoulement favorisent leur déplacement (Fig 2.10b).

Pour les particules déformables, une dernière conséquence de la réduction de la vitesse relative (v_r) est la diminution de l'inertie des particules (We). Ce qui se traduit par une diminution de la déformation des particules (Eq. 2.25, Fig 2.10c)

Par conséquent, pour un diamètre de bulle et un système gaz liquide donnés, à nombre de Reynolds élevé, nous pouvons considérer que la modification de la distribution de la pression à la surface des bulles ainsi que l'augmentation de la vorticité entre les bulles sont sans doute les mécanismes responsables de l'augmentation de la traînée des bulles avec α_G . Cet effet de g  ne de l'écoulement du liquide autour des bulles générée par les interactions dans un plan transverse à l'écoulement (Fig. 2.10a) serait alors dominant face à l'augmentation de la vitesse d'ascension des bulles induites par l'entraînement des bulles dans leurs sillages (Fig. 2.10b) ou face à la diminution du facteur d'aspect avec α_G (Fig. 2.10c).

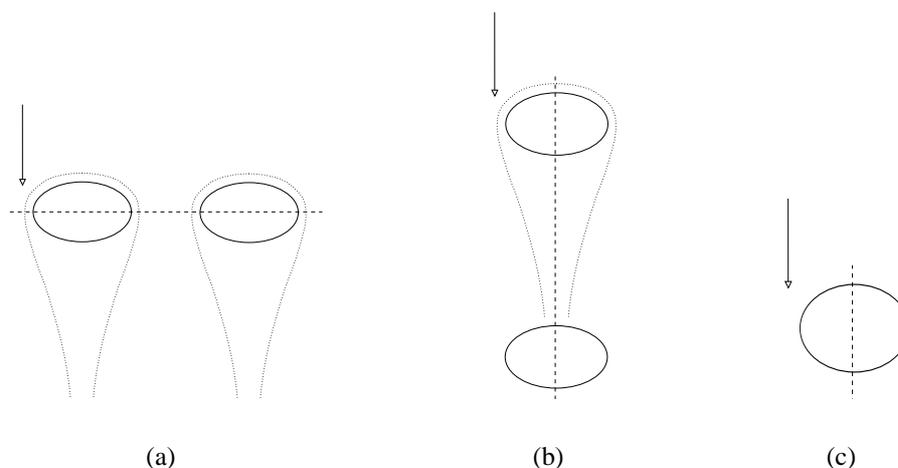


FIGURE 2.10: (a) Interaction transverse, (b) Interaction longitudinale, (c) Diminution de la déformation moyenne

Afin d'étudier et de décrire les effets collectifs, nous allons considérer le rapport des coefficients de traînée suivant

$$h = \frac{C_D(Re_b, Eo, Mo)}{C_D^\infty(Re_b^\infty, Eo, Mo)} = \left(\frac{v_r^\infty}{v_r} \right)^2 \quad (2.58)$$

où $C_D(Re_b, Eo, Mo)$ est le coefficient de traînée de la bulle dans l'essaim $C_D = 4\Delta\rho g d_{eq} / (3\rho_L v_r^2)$ calculé à partir de la vitesse moyenne de la bulle dans l'essaim et du diamètre équivalent moyen. $C_D^\infty(Re_b^\infty, Eo, Mo)$ représente le coefficient de traînée de la bulle isolée $C_D = 4\Delta\rho g d_{eq} / (3\rho_L (v_r^\infty)^2)$ calculé à partir de la vitesse terminale de la bulle isolée de même diamètre (v_r^∞). Notons que le coefficient de traînée de la bulle isolée C_D^∞ peut être estimé grâce aux corrélations introduites précédemment.

La relation 2.58 permet à la fois de présenter les lois exprimées sous la forme d'un rapport de coefficient de traînée ainsi que celles exprimées sous la forme d'un rapport de vitesse d'ascension. D'après l'équation 2.58, h est estimé à diamètre équivalent constant. Cette condition particulière peut s'avérer être une source d'erreur dans les travaux présentant uniquement l'évolution des vitesses relatives en fonction de la fraction volumique de gaz sans prendre en compte l'effet de la variation de la taille des bulles avec α_G sur la vitesse relative de la bulle isolée v_r^∞ .

En utilisant la relation de [Richardson & Zaki \(1954\)](#) (Eq. 2.55) l'équation 2.58 devient

$$h = (1 - \alpha_G)^{-2n} = \alpha_L^{-2n} \quad (2.59)$$

Pour un écoulement à bulles, [Bridge et al. \(1964\)](#) propose une valeur de $n = 1.39$. Alors que quelques années plus tard, dans sa définition du flux de dérive, [Wallis \(1969\)](#) recommande une valeur de $n = 1$, pour un essaim de bulles homogène (p. 14, 93, 252 dans le livre).

Expérimentalement, en présence d'un écoulement de liquide, [Garnier et al. \(2002\)](#) identifient une correction plus importante, pour $0 \leq \alpha_G \leq 30\%$ et $300 \leq Re_b \leq 500$, telle que

$$v_r = (1 - \alpha_G^{1/3})v_r^\infty \quad \text{soit} \quad h = (1 - \alpha_G^{1/3})^{-2} \quad (2.60)$$

Dans les travaux de [Garnier et al. \(2002\)](#), un soin particulier est porté au système d'injection muni de 271 capillaires de diamètre interne 0.62 mm . La vitesse des bulles et la fraction volumique de gaz sont mesurées grâce à une sonde optique. La vitesse du liquide est également mesurée (fil chaud). Le diamètre des bulles est estimé à partir de la mesure de la corde moyenne et de la déformation des bulles ($\chi \approx 2$). Les auteurs observent une augmentation du diamètre des bulles de 3.4 à 5.5 mm avec le débit de gaz. Cette variation du diamètre des bulles est, a priori, prise en compte dans le calcul de la vitesse de la bulle isolée v_r^∞ , mais ce calcul n'est pas détaillé.

[van Wijngaarden \(1993\)](#) propose une approche théorique en considérant l'analyse du mouvement relatif de deux bulles sphériques de même diamètre. L'écoulement autour des deux bulles est considéré comme potentiel. En calculant la densité de probabilité de trouver une paire de bulles à une position x et à un temps t dans un essaim de bulles, les auteurs décrivent l'évolution de la vitesse d'ascension des bulles comme (Eq. 7.11 dans l'article), pour $\alpha_G \approx 0$

$$v_r = v_r^\infty(1 - 1.56\alpha_G) \quad \text{soit} \quad h = (1 - 1.56\alpha_G)^{-2} \quad (2.61)$$

A partir d'une base de données de différents résultats expérimentaux dont ceux de [Larue de Tournemine \(2001\)](#), [Rusche & Issa \(2000\)](#) proposent de décrire l'évolution du coefficient de traînée des bulles comme suit, pour $0 \leq \alpha_G \leq 45\%$ et $27 \leq Re_b \leq 960$, (Eq. 7 dans l'article)

$$h = \exp(3.64\alpha_G) + \alpha_G^{0.864} \quad (2.62)$$

En résolvant l'écoulement potentiel autour d'une bulle ellipsoïdale et en appliquant un modèle de cellule pour prendre en compte l'augmentation de la fraction volumique de gaz, [Léon-Becerril et al. \(2002\)](#) proposent de décrire la vitesse d'une bulle déformée dans un essaim sous la forme suivante

$$v_r = v_r^\infty(1 - p(\chi)\alpha_G) \quad \text{soit} \quad h = (1 - p(\chi)\alpha_G)^{-2} \quad (2.63)$$

avec

$$p(\chi) = \frac{1.43(2 + Z(\chi))}{3} \quad (2.64)$$

$$Z(\chi) = 2 \frac{(\chi^2 - 1)^{1/2} - a \cos(\chi^{-1})}{a \cos(\chi^{-1}) - (\chi^2 - 1)^{1/2}/\chi^2} \quad (2.65)$$

Nous pouvons noter que pour $\chi \rightarrow 1$ nous retrouvons une expression très proche de celle proposée par [van Wijngaarden \(1993\)](#) : $h = (1 - 1.43\alpha_G)^{-2}$ au lieu de $h = (1 - 1.56\alpha_G)^{-2}$ selon l'équation 2.61. Ces corrections de traînée étant très similaires nous conserverons l'expression la plus récente prenant en compte l'influence de la forme des bulles (Eq. 2.63).

Récemment [Roghair et al. \(2011b\)](#) ont utilisé l'approche "front tracking" pour simuler les écoulements gaz-liquide dense. Cette approche permet aux auteurs d'exclure numériquement la coalescence des bulles afin de conserver le diamètre des bulles et donc le nombre de Eotvos. Les simulations sont réalisées dans un domaine périodique d'une longueur caractéristique correspondant à quelques diamètres de bulles. Une étude de sensibilité montre que le nombre de bulles présent dans le domaine de calcul influence la convergence des résultats. Pour un nombre de bulles compris entre 5 et 20, la vitesse relative des bulles converge vers une valeur quasiment constante.

Roghair *et al.* (2011b) observent que la correction de la vitesse possède une dépendance au nombre de Eotvos des bulles et proposent la loi suivante, pour $\alpha_G \leq 45\%$, $4 \times 10^{-12} \leq Mo \leq 2 \times 10^{-9}$, $1 \leq Eo \leq 5$ et $150 \leq Re_b \leq 1200$

$$h = 1 + \frac{18}{Eo} \alpha_G \quad (2.66)$$

Les auteurs notent que la correction de la vitesse ne serait pas sensible à la variation du nombre Morton alors que celui-ci varie de 3 ordres de grandeur.

Les différentes corrections de traînées que nous allons considérer par la suite sont résumées dans le tableau 2.4 et présentées dans la figure 2.11. Dans cette figure, nous pouvons noter que comme attendu le coefficient de traînée d'une bulle dans un essaim est supérieur à celui de la bulle isolée ($h \geq 1$) lorsque la fraction volumique de gaz augmente. Une dispersion assez importante des différentes relations pour h est constatée. Selon la littérature, cette dispersion pourrait être due à la variation du nombre de Eotvos (Roghair *et al.*, 2011b) ou à la variation de la forme des bulles (Léon-Becerril *et al.*, 2002).

La figure 2.11 nous permet également d'observer que, pour $\alpha_G \leq 40\%$, la majorité des relations (Bridge *et al.*, 1964; Wallis, 1969; Wen & Yu, 1966; van Wijngaarden, 1993; Rusche & Issa, 2000) et Roghair *et al.* (2011b) avec $Eo \leq 2$ prédit une correction inférieure à 6. Finalement, notons que la correction proposée par Garnier *et al.* (2002), établie en présence d'un écoulement de liquide, apparait comme la plus importante.

Ce bilan bibliographique met à notre disposition différentes descriptions de la relation permettant de prendre en compte les effets collectifs sur le coefficient de traînée des bulles. Nous utiliserons ces différentes relations dans le chapitre 4 (air/eau) et dans le chapitre 5 (diazote/cyclohexane) afin d'identifier la loi la plus adaptée pour le procédé, à savoir pour un écoulement à fraction volumique de gaz et nombre de Reynolds de bulles élevés.

Notons que la formation de cluster et la réduction de la vitesse des bulles n'est pas la seule caractéristique d'un essaim de bulles. En effet, de nombreux travaux (Lance & Bataille, 1991; Cartellier & Rivière, 2001; Riboux *et al.*, 2010a) montrent également que la présence des bulles influence l'agitation de la phase liquide favorisant le mélange des espèces chimiques ou l'homogénéisation de la température.

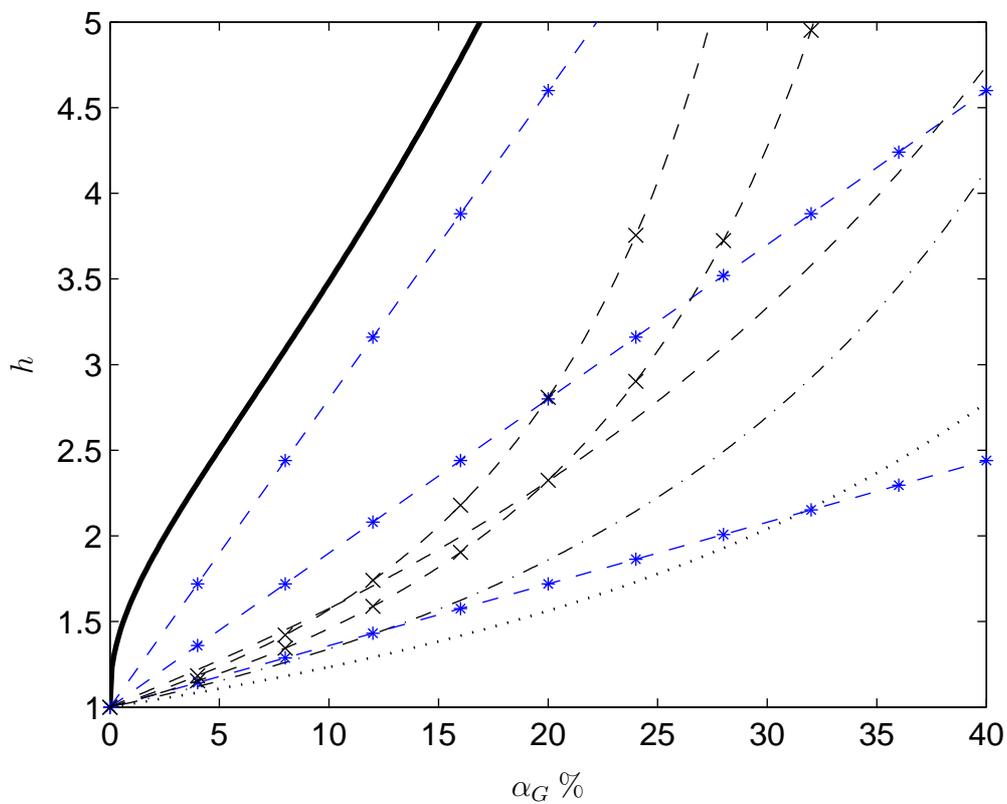


FIGURE 2.11: Comparaison des différentes fonctions de correction h en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée; $-\cdot-$ Bridge *et al.* (1964) $n = 1.39$ et \dots Wallis (1969) $n = 1$ (Eq. 2.59); $--$ Rusche & Issa (2000) (Eq. 2.62); $- \times$ Léon-Becerril *et al.* (2002) (Eq. 2.63) avec de bas en haut $\chi = 1.5 - 2$; $—$ Garnier *et al.* (2002) (Eq. 2.60); $-*$ Roghair *et al.* (2011b) (Eq. 2.66) avec de bas en haut $Eu = 1, 2, 5$

TABLE 2.4: Correction de la traînée h pour une bulle dans un essaim homogène de bulles

h	Auteurs	Forme	Commentaire
$(1 - \alpha_G)^{-2n}$	Bridge <i>et al.</i> (1964) Wallis (1969)	$\chi > 1$	$n = 1.39$ $n = 1$
$(1 - 1.56\alpha_G)^{-2}$	van Wijngaarden (1993)	$\chi = 1$	$\alpha_G \approx 0$ $Re_b \gg 1$
$exp(3.64\alpha_G) + \alpha_G^{0.864}$	Rusche & Issa (2000)	$\chi > 1$	$0 \leq \alpha_G \leq 45\%$ $27 \leq Re_b \leq 960$
$(1 - p(\chi)\alpha_G)^{-2}$	Léon-Becerril <i>et al.</i> (2002)	$\chi \geq 1$	$Re_b \gg 1$
$(1 - \alpha_G^{1/3})^{-2}$	Garnier <i>et al.</i> (2002)	$\chi \approx 2$	$0 \leq \alpha_G \leq 30\%$ $300 \leq Re_b \leq 500$
$1 + 18\alpha_G/Eo$	Roghair <i>et al.</i> (2011b) et $4 \times 10^{-12} \leq Mo \leq 2 \times 10^{-9}$	$\chi > 1$	$0 \leq \alpha_G \leq 45\%$ $1 \leq Eo \leq 5$ $150 \leq Re_b \leq 1200$

2.7 Autres effets dynamiques

2.7.1 Force de masse ajoutée

En situation instationnaire, dans l'équation de la trajectoire d'une particule (Eq. 2.15) les effets d'inertie sont traduits dans la force de masse ajoutée et la force de Tchen

$$\vec{f}_{Inertie} = \underbrace{C_M \rho_C V_p \left(\frac{D\vec{v}_C}{Dt} - \frac{d\vec{v}}{dt} \right)}_{\text{Force de masse ajoutée liée à l'accélération relative}} + \underbrace{C_M \rho_C \frac{dV_p}{dt} (\vec{v}_C - \vec{v})}_{\text{Force de masse ajoutée induite par une variation de volume}} + \underbrace{\rho_C V_p \frac{D\vec{v}_C}{Dt}}_{\text{Force de Tchen}} \quad (2.67)$$

La force de masse ajoutée se décompose de deux contributions :

- la masse ajoutée liée à l'accélération relative entre la phase gaz et la phase liquide,
- la masse ajoutée générée par la variation de volume de la particule.

Cette dernière contribution intervient par exemple dans le cas de l'ébullition ou de la condensation des bulles. Dans les conditions où le volume des bulles varie significativement sous l'effet du transfert de masse, cette variation peut influencer fortement les effets d'inertie et la dynamique des bulles (Magnaudet & Legendre, 1998; Legendre *et al.*, 1998). Nous pouvons remarquer que cette force est motrice pour une diminution de volume ($dV_p/dt < 0$) alors qu'elle ralentit la particule pour une augmentation de volume ($dV_p/dt > 0$).

La force de masse ajoutée augmente l'inertie de la particule. On montre que cette force est négligeable pour le cas où la masse volumique de la particule est bien supérieure celle de la phase continue ($\rho_C/\rho_p \ll 1$, ex : particules solide dans un gaz). En revanche, dans le cas contraire ($\rho_C/\rho_p \gg 1$) et particulièrement pour les écoulements à bulles, la force de masse ajoutée ne peut être négligée, dans la description des effets d'inertie.

Le volume de fluide entraîné par une particule ne dépend que de sa forme. C_M est donc indépendant du niveau de contamination de l'interface. Pour une bulle sphérique, on montre que le coefficient de masse ajoutée est $C_M = 1/2$.

2.7.1.1 Bulle déformée

Pour une bulle ellipsoïdale, les effets de masse ajoutée s'expriment sous la forme d'un tenseur (Lamb, 1932). Pour un ellipsoïde de révolution, le tenseur de masse ajoutée s'écrit dans les axes propres (x,y,z) de l'ellipsoïde sous la forme

$$T = \rho_C V_p \begin{pmatrix} T_{11} & 0 & 0 \\ 0 & T_{22} & 0 \\ 0 & 0 & T_{22} \end{pmatrix}, \quad T_{11} = \frac{a_0}{2 - a_0}, \quad T_{22} = \frac{b_0}{2 - b_0} \quad (2.68)$$

T_{11} et T_{22} sont les coefficient de masse ajoutée. a_0 et b_0 sont des fonctions du facteur de forme χ :

$$a_0 = 2(1 + e^2)(1 - e \cot^{-1} e) \quad b_0 = e(1 - e^2) \cot^{-1} e - e^2 \quad e = (\chi^2 - 1)^{-1/2} \quad (2.69)$$

Par ailleurs, pour un ellipsoïde possédant une trajectoire rectiligne tel que le petit axe de la bulle reste vertical, seule une unique composante du tenseur est conservée. Le coefficient de masse ajoutée augmente alors avec la déformation selon l'expression suivante

$$C_M = T_{11} = \frac{a_0}{2 - a_0} \quad (2.70)$$

Comme le montre la figure 2.12a, cette expression est équivalente à celle que l'on peut rencontrer dans de précédent travaux (Milne-Thomson, 1968; Léon-Becerril *et al.*, 2002) présentée sous la forme

$$C_M = \frac{(\chi^2 - 1)^{1/2} - \cos^{-1}\chi^{-1}}{\cos^{-1}\chi^{-1} - (\chi^2 - 1)^{1/2}/\chi^2} \quad (2.71)$$

Une expression simplifiée est donnée par Adoua (2007) :

$$C_M = 0.5 + 0.621(\chi - 1) \quad (2.72)$$

2.7.1.2 Effets collectifs

Les travaux de Sokolichin *et al.* (1997) et de Léon-Becerril *et al.* (2002) démontrent l'importance de la description des effets de masse ajoutée dans la simulation des panaches de bulles oscillants. Une première corrélation que nous pouvons recenser, décrivant la masse ajoutée d'un nuage de bulles sphériques, réside dans l'expression de Zuber (1964) :

$$\frac{C_M}{C_M^\infty} = \frac{1 + 2\alpha_G}{1 - \alpha_G} \quad (2.73)$$

avec $C_M^\infty = 1/2$ le coefficient de masse ajoutée d'une bulle isolée sphérique. Cette expression est établie sur la base d'un modèle de cellule. Sangani *et al.* (1991) observent la même évolution pour la simulation numérique d'un essaim de bulles en écoulement potentiel.

Pour un nuage de bulles sphériques dilué, van Wijngaarden (1976) propose l'expression suivante

$$\frac{C_M}{C_M^\infty} = 1 + 2.78\alpha_G \quad (2.74)$$

Cette expression est obtenue par un développement analytique en estimant la vitesse d'un nuage de bulle homogène, dans un mélange gaz/liquide mis soudainement en mouvement.

Pour un nuage de bulles sphériques dense, Biesheuvel & Spoelstra (1989) proposent la corrélation suivante valable jusqu'à $\alpha_G = 35\%$:

$$\frac{C_M}{C_M^\infty} = -1.98 \ln(0.62 - \alpha_G) + 0.05 \quad (2.75)$$

Comme le montre la figure 2.12b, qui décrit l'évolution des coefficients de masse ajoutée en fonction de la fraction volumique de gaz, nous pouvons noter que les expressions de Zuber (1964) et Biesheuvel & Spoelstra (1989) donnent un résultat équivalent. Pour une gamme de fraction volumique de gaz de $0 \leq \alpha_G \leq 35\%$, l'expression de van Wijngaarden (1976) (Eq. 2.74) fournit

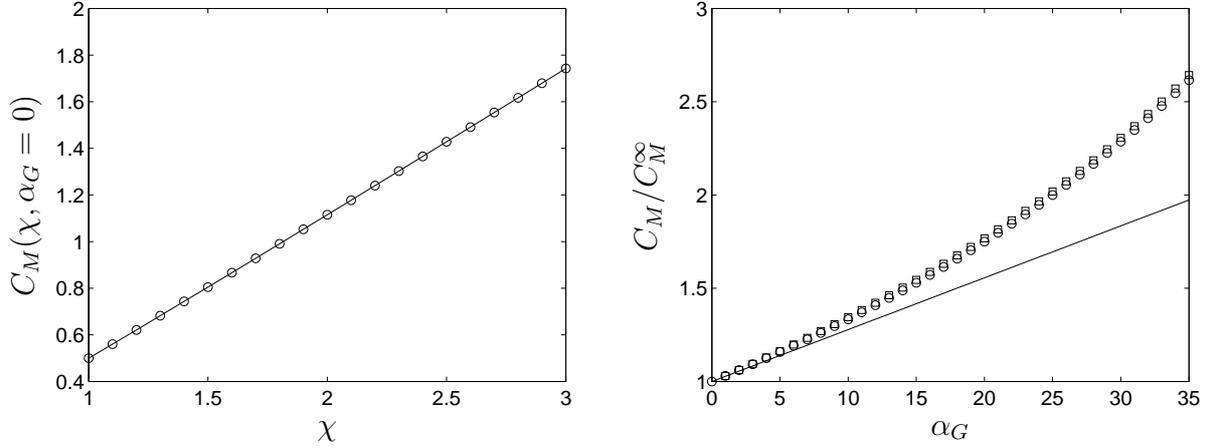


FIGURE 2.12: (a) Influence de l'aplatissement de la bulle sur le coefficient de masse ajoutée : — Eq. 2.70 (Lamb, 1932), \circ Eq. 2.71 (Milne-Thomson, 1968); (b) Influence de la fraction volumique de gaz sur le coefficient de masse ajoutée pour un essaim de bulles sphériques ($\chi = 1$) : \circ Eq. 2.73 avec (Zuber, 1964; Sangani *et al.*, 1991), — Eq. 2.74 (van Wijngaarden, 1976), \square Eq. 2.75 (Biesheuvel & Spoelstra, 1989)

un coefficient de masse ajoutée compris entre de $1/2$ et 1 . Pour cette même gamme de α_G , les expressions de Biesheuvel & Spoelstra (1989) (Eq. 2.75) et Zuber (1964) (Eq. 2.73) prédisent un coefficient de masse ajoutée jusqu'à 30% plus élevé.

Il reste difficile de trancher entre telle ou telle corrélation. Cependant, nous pouvons garder à l'esprit qu'il existe également un effet collectif non négligeable sur la masse ajoutée.

2.7.2 Effet de portance

Bien qu'étant souvent considérée comme une force de second ordre, l'effet de la force de portance peut être important en présence d'un écoulement fortement cisailé. En effet, la force de portance apparaît quand l'écoulement de la phase continue n'est pas uniforme. Pour une bulle sphérique, Legendre & Magnaudet (1998) montrent par simulation numérique directe que le coefficient de portance dépend du nombre de Reynolds particulaire ($10 \leq Re_b \leq 500$)

$$C_L = \frac{1}{2} - \frac{6.5}{Re_b} \quad (2.76)$$

A grand nombre de Reynolds, le coefficient de portance tend vers la solution analytique de Auton (1987) ($C_L = 0.5$) obtenue pour un écoulement faiblement cisailé.

Pour une colonne à bulle, la force de portance peut expliquer certains résultats expérimentaux. En présence d'un profil de vitesse non uniforme, l'effet de la force de portance se traduit par une migration latérale des bulles. Comme cela est illustré dans la figure 2.13 la direction de la force de portance dépend du sens de l'écoulement vis à vis de la gravité. Pour un écoulement ascendant (Fig. 2.13 \square), les bulles migrent à la paroi, alors qu'elle s'accumulent au centre de la conduite pour un écoulement descendant (Fig. 2.13 \triangle , ex : colonne à contre courant, partie descendante d'un airlift).

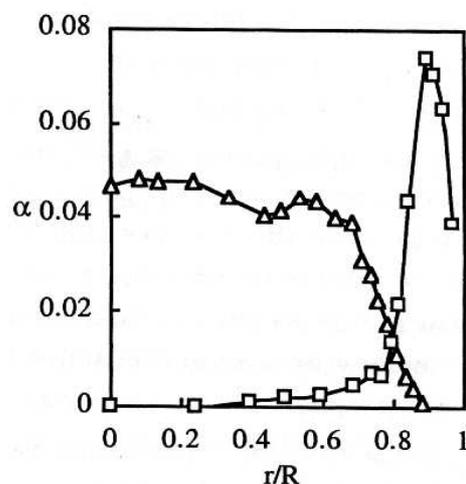


FIGURE 2.13: Mesure du profil de fraction volumique locale de gaz en conduite verticale selon [Kamp \(1996\)](#) ($d_b = 0.5 \text{ mm}$, $Re_c = 50000$, $J_L = 1 \text{ m s}^{-1}$, $J_G = 0.023 \text{ m s}^{-1}$), \square écoulement ascendant, \triangle écoulement descendant

2.7.2.1 Bulle déformée

A la différence du coefficient de masse ajoutée qui ne dépend que de la forme de la particule, le coefficient de portance dépend de la nature de la particule, du nombre de Reynolds particulaire, de l'intensité de la vorticité ($\|\vec{\Omega}\|$) et de la forme de la particule. Ainsi, pour une bulle ellipsoïdale, les récentes simulations numériques de [Adoua et al. \(2009\)](#) démontrent, que pour une certaine gamme de Reynolds, une inversion de la direction de la force de portance peut apparaître suite aux instabilités de sillage. Expérimentalement, dans un écoulement linéairement cisailé, [Kariyasaki \(1987\)](#) puis [Tomiyama et al. \(2002b\)](#) observent aussi cette inversion du coefficient de portance. [Tomiyama et al. \(2002b\)](#)  tudient cet effet pour des bulles d'air déformées ($2.84 \leq d_b \leq 5.7 \text{ mm}$) en ascension dans un mélange eau-glycérine, pour des nombres de Morton compris entre $10^{-5.5}$ et $10^{-2.8}$ et un cisaillement allant jusqu'à $\|\vec{\Omega}\| = 8.3 \text{ s}^{-1}$. Les auteurs observent que l'inversion du signe apparaît pour un nombre d'Eotvos de $Eo \approx 6$. Ils proposent alors l'expression suivante

$$C_L(4 \leq Eo \leq 10) = 0.00105Eo^3 - 0.0159Eo^2 - 0.0204Eo + 0.474 \quad (2.77)$$

$$C_L(Eo > 10) = -0.29 \quad (2.78)$$

Cette équation permet de reproduire l'inversion de la force de portance pour $Eo \approx 6$.

Grâce à la simulation numérique directe, [Adoua \(2007\)](#) montre que l'inversion de la force de portance apparaît pour $\chi > 2.2$. Pour $\chi < 2$ et $Re_b > 300$, l'évolution du coefficient de portance peut alors être donnée par l'expression suivante

$$C_L = C_L^\infty - \frac{3160(\chi - 1)^{2.75}}{Re_b^{3/2}} \quad \text{avec} \quad C_L^\infty = 0.5 + 0.612(\chi - 1) \quad (2.79)$$

avec C_L^∞ le coefficient de portance de la bulle déformée dans un fluide parfait proposée par [Naciri \(1992\)](#). Pour plus de détails sur l'évolution de la force de portance pour une bulle déformée, nous invitons le lecteur à consulter [Adoua \(2007\)](#) et [Adoua et al. \(2009\)](#).

2.7.2.2 Effets collectifs

A notre connaissance, nous n'avons pas rencontré de travaux abordant l'influence de la fraction volumique de gaz sur la force de portance. En effet, expérimentalement, la force de portance en présence de plusieurs inclusions est difficile à mettre en évidence du fait de l'agitation induite par les bulles.

2.7.3 Force d'histoire

Finalement, si nous revenons à l'équation de trajectoire (Eq ; 2.15), la force d'histoire quant à elle représente l'existence de retards temporels successifs entre l'application d'une force instantanée dans l'écoulement de la phase continue et son effet sur la particule. Dans le cas des bulles, à nombre de Reynolds élevée, cette force est généralement négligeable (Magnaudet *et al.*, 1995).

2.8 Fermeture des termes de transfert

2.8.1 Fermeture du terme de transfert de masse

Dans cette section nous considérons la description du transfert de masse. Le scalaire ϕ_k dans l'équation 2.8 représente ici la fraction massique d'une espèce dans la phase k : soit $\phi_k = y_j^k$.

Comme pour l'expression du terme de transfert de quantité de mouvement, la fermeture du terme de transfert de masse se base sur l'expression du flux de masse pour une bulle présente au sein de l'écoulement. Pour passer de la description Lagrangienne à une description Eulérienne, nous considérerons le bilan volumique du flux de masse au niveau d'une bulle défini comme

$$\Phi = \frac{\varphi_b}{V_b} \quad (2.80)$$

avec ψ_b le flux de masse au niveau d'une bulle qui s'exprime comme

$$\varphi_b = S_b Ek_k (\rho_k y_j^{k*} - \rho_k y_j^k) = S_b Ek_k (C_{k,s,j} - C_{k,j}) \quad (2.81)$$

Le terme $(\rho_k y_j^{k*} - \rho_k y_j^k)$ représente le potentiel de transfert de masse entre les phases. Par définition (Eq. 1.38), ce terme est équivalent à $(C_{k,s,j} - C_{k,j})$ exprimé en concentration massique. De façon similaire à $\langle \widetilde{M}_G \rangle$ (Eq. 2.13), le terme de transfert de masse $\langle \widetilde{L}_L \rangle$ s'exprime alors à partir du bilan volumique du flux de masse comme suit

$$\langle \widetilde{L}_G \rangle = \langle \widetilde{\chi}_G \Phi \rangle = \langle \widetilde{\chi}_G / V_b \varphi_b \rangle \approx \frac{\alpha_G}{V_b} \langle \widetilde{\varphi}_b \rangle \quad \text{avec} \quad \langle \widetilde{L}_L \rangle = -\langle \widetilde{L}_G \rangle \quad (2.82)$$

A partir de l'équation 2.81, en développant le terme de transfert de masse d'une espèce, par exemple, pour un transfert du gaz vers le liquide avec une résistance au transfert localisée dans la phase liquide (k_L), cette expression fait apparaître l'aire interfaciale par unité de volume a_I

$$\langle \widetilde{L}_L \rangle = Ek_L \left(\alpha_G \frac{S_b}{V_b} \right) (C_{L,s,j} - C_{L,j}) = Ek_L a_I (C_{Ls} - C_L) \quad (2.83)$$

Comme nous le détaillerons dans la section 3.4, l'aire interfaciale par unité de volume a_I s'exprime en fonction de α_G , de la surface et du volume des bulles.

En exprimant le nombre de Sherwood Sh en fonction du coefficient de transfert de masse k_k

$$Sh_k = \frac{k_k d_{eq}}{D_k}, \quad (2.84)$$

le terme de transfert de masse peut s'écrire directement en fonction du nombre de Sherwood. L'équation 2.83 devient

$$\langle \widetilde{L}_L \rangle = E \left(\frac{Sh_L D_L}{d_{eq}} \right) a_I (m C_G - C_L) \quad (2.85)$$

avec $C_{Ls} = m C_G$, où m est un coefficient de partage issu de la loi de Henry (cf eq. 1.23-1.24) et C_G la concentration de l'espèce dans la phase gaz.

Comme précédemment pour la fermeture de $\langle \widetilde{M}_G \rangle$, pour de faibles fractions volumiques de gaz, le coefficient de transfert (Eq. 2.84) peut se baser sur les corrélations des nombres de Sherwood Sh décrivant le transfert de masse pour une bulle isolée. Pour un transfert stationnaire de masse, le nombre de Sherwood est une fonction de la forme de la bulle (χ), du nombre de Reynolds (Re_b), du nombre Schmidt (Sc), du niveau de contamination de l'interface θ_{cap} ainsi que de la fraction volumique de gaz α_G (Rowe & Claxton, 1965) :

$$Sh_L = f(\chi, Re_b, Sc_L, \theta_{cap}, \alpha_G), \quad (2.86)$$

avec le nombre de Schmidt défini par l'expression suivante

$$Sc_L = \frac{\nu_L}{D_L} \quad (2.87)$$

Le nombre de Schmidt compare la diffusion de quantité de mouvement à la diffusion de l'espèce dans la phase liquide.

2.8.2 Fermeture du terme de transfert de chaleur

Dans cette section nous considérons la description du transfert de chaleur. Le scalaire ϕ_k dans l'équation 2.8 représente la température dans la phase k : soit $\phi_k = T_k$. En réalisant le même raisonnement que précédemment, le terme de transfert $\langle \widetilde{L}_k \rangle$, que nous noterons $\langle \widetilde{L}_k^{th} \rangle$ pour le différencier d'un transfert de masse, est défini à partir

- du potentiel de transfert de chaleur entre les phases : $(T^I - T_k)$,
- du coefficient de transfert de chaleur h_k défini en fonction du nombre de Nusselt N_u comme

$$N_{uk} = \frac{h_k d_{eq}}{\lambda_k} \quad (2.88)$$

avec λ_k la conductivité thermique de la phase k .

– de l'aire interfaciale par unité de volume a_I

Pour une résistance au transfert localisée dans la phase liquide (h_L), on peut définir le terme de transfert de chaleur comme

$$\langle \widetilde{L_L^{th}} \rangle = h_L a_I (T^I - T^L) = \left(\frac{N_{uk} \lambda_k}{d_{eq}} \right) a_I (T^I - T^L) \quad \text{avec} \quad \langle \widetilde{L_G^{th}} \rangle = -\langle \widetilde{L_L^{th}} \rangle \quad (2.89)$$

Comme dans le paragraphe précédent, la fermeture de ce terme, pour de faibles fractions volumiques de gaz, peut se baser sur les corrélations des nombres de Nusselt N_u décrivant le transfert de chaleur pour une bulle isolée. Pour un transfert stationnaire de masse, comme pour Sh , le nombre de Nusselt est une fonction de la forme de la bulle (χ), du nombre de Reynolds (Re_b), du nombre Prandtl (Pr), du niveau de contamination de l'interface θ_{cap} ainsi que de la fraction volumique de gaz (α_G , (Massol, 2004)) :

$$N_{uL} = f(\chi, Re_b, Pr_L, \theta_{cap}, \alpha_G), \quad (2.90)$$

avec le nombre de Prandtl défini par l'expression suivante

$$Pr_L = \frac{\nu_L}{D_L^{th}} \quad (2.91)$$

Le nombre de Prandtl compare la diffusion de quantité de mouvement à la diffusion de la chaleur dans la phase liquide. Comme le montre l'analogie de Chilton et Colburn, les mécanismes de bases (advection, diffusion) qui contrôlent le transfert de masse et de chaleur sont similaires. Pour un transfert de masse, on considère le coefficient de diffusion de l'espèce et le nombre Schmidt (Eq. 2.87). Pour un transfert de chaleur, on considère le coefficient de diffusion de la chaleur et le nombre Prandtl (Eq. 2.91). Ainsi, dans la pratique, l'estimation du nombre de Nusselt pour un transfert de chaleur peut donc se baser sur les corrélations décrivant le nombre de Sherwood. Les paragraphes suivants proposent un bilan bibliographique sur la description du nombre de Sherwood pour le transfert de masse externe à la bulle isolée et en essaim.

Dans les paragraphes qui suivent nous allons considérer principalement le transfert de masse. Les corrélations présentées sont a priori transposable au transfert de chaleur.

2.8.3 Sherwood number definition

In mass transfer process, two main cases can be found : internal mass transfer where the mass transfer resistance is located in the gas phase (ex : oxygen absorption by water) and external mass transfer where the mass transfer resistance is located in the liquid phase (ex : ammonia absorption by water). For both internal and external problems (see Fig. 2.14), the mass transfer coefficient k , inside or outside the bubble, is linked to the Sherwood number Sh defined by the following expression

$$Sh = \frac{k d_b}{D} = \frac{1}{S_b} \oint Sh_{loc} dS, \quad (2.92)$$

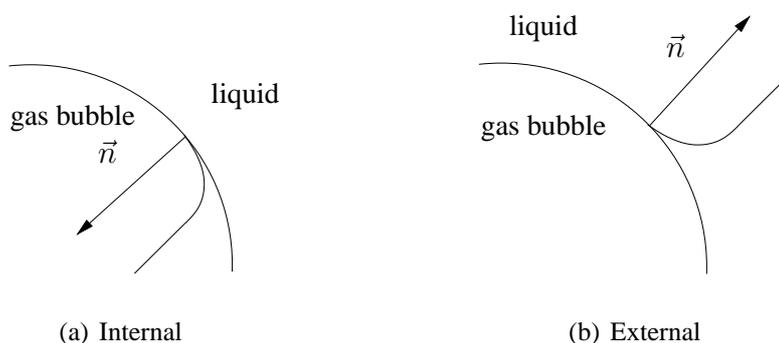


FIGURE 2.14: Definition of (a) internal and (b) external mass transfer

where d_b and S_b are respectively the bubble diameter and surface area. D is the diffusion coefficient. The Sherwood number Sh corresponds to the surface average of the local Sherwood number Sh_{loc} defined as

$$Sh_{loc} = \frac{d_b J_{loc}}{D(c_s - \langle c \rangle)}, \quad (2.93)$$

where c_s and $\langle c \rangle$ correspond respectively to the saturation concentration of the species at bubble interface and to the local spacial averaged concentration in the continuous phase where species are transferred. For external mass transfer from a single bubble in an unbounded liquid with an uniform concentration c^∞ , we have

$$\langle c \rangle = c^\infty, \quad (2.94)$$

where c^∞ is the species concentration far away from the bubble. c^∞ is also assimilated to the concentration at the bubble center in the absence of the bubble. Thus, the mass transfer potential became $(c_s - \langle c \rangle) = (c_s - c^\infty)$. This definition only applies if we consider mass transfer from a single bubble (or particle) in an infinite volume of liquid.

For internal mass transfer in a single bubble, this simplification is not valid and the above definition of the mass transfer potential $(c_s - \langle c \rangle)$ in Eq. 2.93 must not be simplified (see Clift *et al.* (1978) p. 57).

In equation 2.93, J_{loc} represents the local mass flux at the bubble surface. It can be for instance evaluated via the Fick law at the interface as

$$J_{loc} = -D \left(\frac{\partial c}{\partial n} \right)^I, \quad (2.95)$$

with n the coordinate hold by the normal to the bubble surface. The normal vector is defined as shown in figure 2.14 so that Sh remains positive.

If we consider J the surface average mass flux (in $kg\ m^{-2}\ s^{-1}$)

$$J = \frac{1}{S} \oint J_{loc} dS \quad (2.96)$$

The (surface averaged) Sherwood number can be interpreted as a dimensionless mass flux as

$$Sh = \frac{J}{D(c_s - \langle c \rangle)/d_b} \quad (2.97)$$

The estimation of the Sherwood numbers can be obtained from accurately experimental or numerical works. In this chapter, only literature review on external mass transfer from bubbles is investigated. Supplementary focus on internal mass transfer will be given in chapter 6.

2.9 Description of external mass transfer

The first objective of this section is to introduce the description of mass transfer for a single bubble and for a bubble swarm. The second objective is to identify possible mechanisms, induced by the increase of the gas volume fraction, that can alter mass transfer rate.

2.9.1 Single bubble mass transfer

For a single bubble rising in a liquid at rest, the Sherwood number is controlled by 4 main parameters

- bubble shape (χ),
- contamination level of the gas-liquid interface (θ_{cap}),
- Schmidt number ($Sc = \nu_L/D$),
- bubble's Reynolds number ($Re_b = V_z d_{eq}/\nu_L$).

According to the value of these parameters, various reviews on the correlations defining the Sherwood number can be found in the literature (Clift *et al.*, 1978; Michaelides, 2006; Dani *et al.*, 2006; Figueroa & Legendre, 2010). The next paragraphs present briefly a review of Sherwood number correlations for a single bubble. The selected relations are also summarized in Table 2.5.

2.9.2 Spherical clean bubble

Numerous investigations have used mass transfer models based on the Higbie's penetration theory (Higbie (1935)), where the liquid-side mass transfer coefficient k_L depends on the molecular diffusion coefficient D_L and a characteristic time t_c as

$$k_L^{Hig} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_L}{t_c}}, \quad (2.98)$$

t_c is the so-called exposure or contact time. It represents the characteristic time of transfer by the fluid motion and it is also presented as the residence time of fluid particles at the interface. Different models can be found to calculate t_c . It has been expressed as the ratio of the bubble diameter to

the bubble rise velocity, the ratio of the bubble surface area to the rate of surface area formation, or using eddy fluctuations velocity (Nedeltchev *et al.* (2007); Huang *et al.* (2010)).

In most of the studies dedicated to bubbly reactors, the contact time is defined as $t_c = d_{eq}/V_z$, where d_{eq} is the bubble's equivalent diameter and V_z is the bubble rise velocity. With such a definition, the normalized transfer coefficient, $Sh = k_L d_{eq}/D_L$, is equivalent to the analytical solution obtained by considering the potential flow around a spherical clean bubble having the same diameter and velocity (Boussinesq, 1905)

$$Sh = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(Re_b Sc)^{1/2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}Pe^{1/2}, \quad (2.99)$$

where $Re_b = d_{eq}V_z/\nu_L$ is the bubble's Reynolds number and Sc is the Schmidt number. The Boussinesq solution is known to be very accurate to describe mass transfer for the case of isolated clean spherical bubbles rising in a liquid at a large Reynolds number (Figueroa & Legendre, 2010). This development used the solution of the potential flow around a clean spherical bubble, which is valid at large Reynolds number ($Re_b, Pe \rightarrow \infty$).

In the literature, some authors have tried to take into account the effect of a finite Reynolds number ($Re_b \neq \infty$). Among those works, Winnikow (1967) used the tangential velocity profile previously proposed by Moore (1963) and valid for $Re_b > 50$ to establish the following correlation

$$Sh = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[1 - \frac{2.89}{\sqrt{Re_b}} \right]^{1/2} Pe^{1/2} \quad (2.100)$$

As shown by Figueroa & Legendre (2010), in order to avoid the divergence of this relation, when the Reynolds number tends to zero, it is possible to use a simpler correction for $Re_b > 1$ as

$$Sh = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[1 + \frac{2.89}{\sqrt{Re_b}} \right]^{-1/2} Pe^{1/2} \quad (2.101)$$

For moderate Reynolds numbers and high Schmidt numbers, Takemura & Yabe (1998) determined the mass transfer of bubbles of a few millimeters (almost spherical) by means of accurate time-varying diameter measurements. They proposed a semi-empirical relation, which is in good agreement with both their experimental and numerical results

$$Sh = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[1 - \frac{2}{3} \frac{1}{(1 + 0.09Re_b^{2/3})^{3/4}} \right]^{1/2} (2.5 + Pe^{1/2}) \quad (2.102)$$

This expression is numerically validated up to $Re_b = 1000$ by Figueroa & Legendre (2010). On the contrary, for small Reynolds and Peclet numbers, Brenner (1963) proposed the following expression

$$Sh = 2 + \frac{1}{2}Pe \quad (2.103)$$

Finally, Oellirich *et al.* (1973) show that the Sherwood number of a clean spherical bubble is bounded by two limiting relations corresponding to $Re_b \rightarrow 0$ and $Sc \rightarrow \infty$, and $Re_b \rightarrow \infty$ and $Sc \rightarrow 0$, respectively.

$$Sh_{inf} = 2 + \frac{0.651Pe^{1.72}}{1 + Pe^{1.22}} \quad (2.104)$$

$$Sh_{sup} = 2 + \frac{0.232Pe^{1.72}}{1 + 0.205Pe^{1.22}} \quad (2.105)$$

By direct numerical simulations, Dani (2007) (p. 83) confirmed the validity of those two relations for $1 \leq Sc \leq 500$ and $1 \leq Pe \leq 1.5 \times 10^5$. Those two limits will be very helpful in chapter 6 to bound mass transfer in cyclohexane from a single spherical bubble.

To describe mass transfer, from a single clean bubble at high Peclet number, the concentration boundary layer approximation can also be applied.

Concentration boundary layer approximation For external mass transfer at steady state, from a clean bubble, taking place at high Peclet number $Pe \rightarrow \infty$, the concentration varies only in a thin liquid layer δ_D around the bubble. The normal concentration gradient is thus much larger than the tangential concentration gradient, so that (in spherical coordinate)

$$\frac{\partial^2 c}{\partial \theta^2} \ll \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \quad (2.106)$$

This approximation is valid for $Sc \rightarrow \infty$ and seems to be reasonable for finite Reynolds number (Clift *et al.*, 1978).

In spherical coordinate (see fig. 2.15), applying the boundary layer approximation on a spherical fluid particle leads to the following Sherwood number expression (Lochiel & Calderbank, 1964)

$$Sh^m = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} Pe^{1/2} \left[\int_0^\pi \frac{(u_\theta)_{r=r_b} \sin^2 \theta d\theta}{U} \right]^{1/2}, \quad (2.107)$$

where U is the particle velocity (in our case $U = V_z$) and $(u_\theta)_{r=R}$ is the tangential velocity at the interface. For clean bubble, the Sherwood number depends closely to the tangential velocity at the bubble interface. Usually, $(u_\theta)_{r=R}$ depends on the tangential coordinate θ .

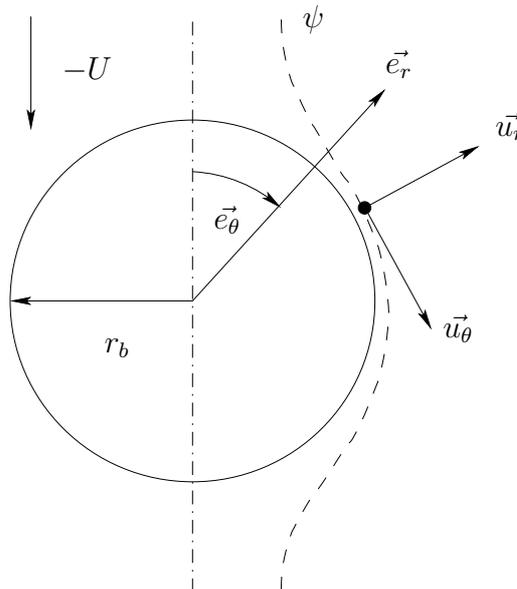


FIGURE 2.15: Notations for the liquid flow around a spherical bubble

The velocity field (u_r, u_θ) around a spherical bubble can be obtained by solving the Navier-Stokes equations. For irrotational "creeping" flow (Stokes flow, $Re_b = 0$) and potential flow ($Re_b \rightarrow \infty$) some analytical solutions have been identified.

In spherical coordinate (Fig. 2.15), due to the axisymmetry in the direction ϕ , the velocity field is expressed as a function of a stream function ψ

$$u_r = -\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \quad (2.108a)$$

$$u_\theta = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \psi}{\partial r} \quad (2.108b)$$

For Stokes flow ($Re_b \ll 1$), the solution of [Hadamard \(1911\)](#) and [Rybczynski \(1911\)](#) gives the following stream function for a gas bubble

$$\psi = \frac{Ur^2 \sin^2 \theta}{2} \left(1 - \frac{r_b}{r}\right) \quad (2.109)$$

As a result, the tangential velocity u_θ around the bubble can be written as

$$u_\theta = \frac{U \sin \theta (2r - r_b)}{2r} \quad \text{with} \quad (u_\theta)_{r=r_b} = \frac{U \sin \theta}{2} \quad (2.110)$$

Under the boundary layer concentration approximation, the Sherwood number for Stokes flow (Eq. 2.107, [Levich \(1962\)](#)) becomes :

$$Sh = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} Pe^{1/2} \left[\frac{1}{2} \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta\right]^{1/2} \quad (2.111)$$

$$= \left(\frac{2}{\sqrt{3\pi}}\right) Pe^{1/2} \approx 0.651 Pe^{1/2} \quad (2.112)$$

For potential flow ($Re_b \rightarrow \infty$) the stream function of the flow around a bubble given by [Ramsey \(1935\)](#) is written as follows

$$\psi = \frac{Ur^2 \sin^2 \theta}{2} \left(1 - \frac{r_b^3}{r^3}\right) \quad (2.113)$$

The tangential velocity u_θ around the bubble is then written as

$$u_\theta = \frac{U \sin \theta}{2} \left(2 + \frac{r_b^3}{r^3}\right) \quad \text{with} \quad (u_\theta)_{r=r_b} = \frac{3U \sin \theta}{2} \quad (2.114)$$

As a result, the Sherwood number, for potential flow, under concentration boundary layer approximation becomes (Eq. 2.107) :

$$Sh = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} Pe^{1/2} \left[\frac{3}{2} \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta\right]^{1/2} \quad (2.115)$$

$$= \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) Pe^{1/2} \approx 1.128 Pe^{1/2} \quad (2.116)$$

This result has been firstly highlighted by [Boussinesq \(1905\)](#).

Diffusive sublayer thickness Lets now recall the description of mass transfer given by the film model used in chapter 1. Using the film model the mass transfer coefficient is $k_L = D_L/e$, where e is the film thickness, so that the Sherwood number is thus given as

$$Sh = \frac{k_L d_b}{D_L} = \frac{d_b}{e} \quad (2.117)$$

As a result, with $\delta_D = e$, by analogy with the film model, the diffusive sublayer around the bubble δ_D can be expressed as

$$\frac{\delta_D}{d_b} \approx Sh^{-1/2} \quad (2.118)$$

One important parameter not considered in the correlations cited above is the bubble surface contamination. As explain in section 2.6.3, gas-liquid systems can easily be contaminated by impurities. The accumulation of impurities at the bubble surface alters significantly bubble velocity and mass transfer coefficient.

2.9.3 Fully contaminated spherical bubble

For a fully contaminated bubble, an adherence condition is present at the bubble surface. Several authors propose the following correlation

$$Sh = 2 + \alpha Re_b^{1/2} Sc^{1/3}, \quad (2.119)$$

where the coefficient α is determined experimentally : $\alpha = 0.552$ (Frossling, 1938), $\alpha = 0.6$ (Ranz & Marshall, 1952).

Clift *et al.* (1978) (p 121) proposed the following expression for $1 \leq Re_b \leq 400$ et $0.25 \leq Sc \leq 100$, on the basis of numerical results of Al-Taha (1969), Dennis & Walker (1973), Hatim (1975), Ihme *et al.* (1972), Masliyah & Epstein (1972), Woo (1971) :

$$Sh = 1 + Re_b^{0.41} Sc^{1/3} \left(1 + \frac{1}{Pe} \right)^{1/3} \quad (2.120)$$

As we will see in section 2.11, for the autocatalytic cyclohexane oxidation process at $P = 15 - 20 \text{ bar}$ and $T = 150 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$, the Schmidt number for oxygen and nitrogen evolves between $Sc = 15$ and $Sc = 40$. In order to estimate the contamination effects on mass transfer, we have plot in figure 2.16a the evolution of the Sherwood number against the Reynolds number for a spherical bubble considering $Sc = 10$ and $Sc = 100$. For given Reynolds and Schmidt numbers, the Sherwood number for a fully contaminated bubble (Sh^{im} , Eq. 2.119) is systematically lower than the one of a clean bubble (Sh^m , Eq. 2.99). The relative difference between the two Sherwood numbers is plotted in figure 2.16b. One can see in this figure that the Sherwood number for a fully contaminated system is about 40 to 50% lower than the one for a clean system. As a result, the estimation of the level of contamination of bubbles in industrial condition is of great importance for reactor simulation.

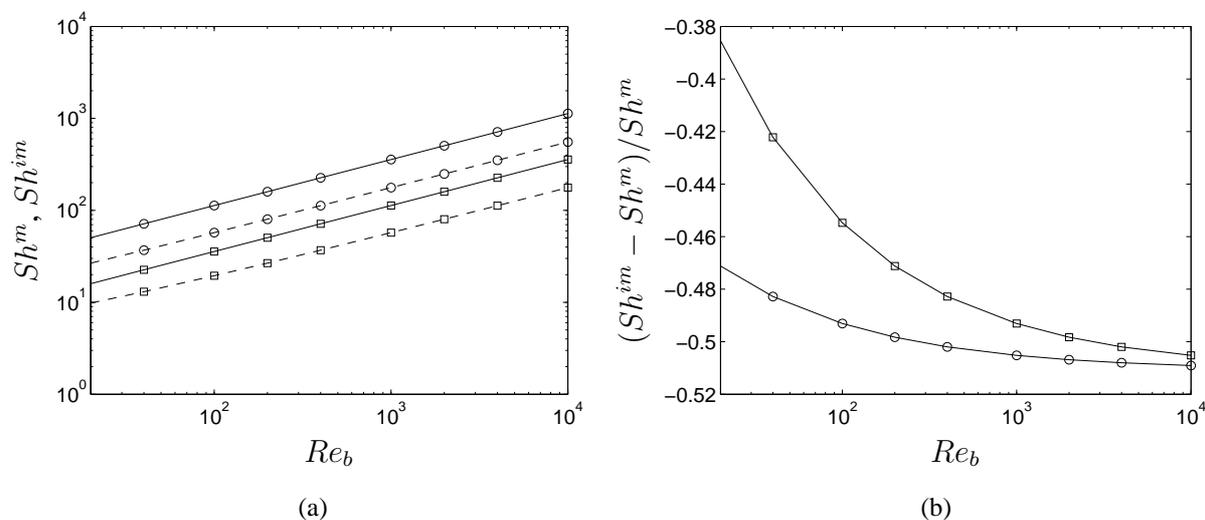


FIGURE 2.16: (a) Sherwood number for external mass transfer of a spherical bubble : — clean bubble Sh^m Eq. 2.99 (Boussinesq, 1905) and -- fully contaminated bubble Sh^{im} Eq. 2.119 (Frossling, 1938); (b) Relative difference between Sherwood numbers against Re_b ; with \square $Sc = 10$ and \circ $Sc = 100$

2.9.4 Partially contaminated spherical bubble

For bubble rising in a liquid with contaminants (surfactant, small particles), an equilibrium may be established between the adsorption and the desorption of contaminant at the bubble surface. This mechanism can be represented by the model of stagnant cap (Sadhal & Johnson, 1983).

According to this model, the bubble is considered as partially contaminated and accumulation of surfactants at rear part is hydrodynamically equivalent to the presence of a rigid surface (see Dani (2007)). Locally, the surface tension gradient due to contaminants cancels the liquid velocity. The contamination level is defined by the contamination angle θ_{cap} characterizing the transition between the mobile and immobile surface. Even if this representation is a simplification, Cuenot *et al.* (1997) have shown by direct numerical simulations (DNS) of surfactant transport that the stagnant cap model appears naturally when the surfactant concentration increases at the bubble surface.

For a spherical bubble, by DNS, Ponoth & McLaughlin (2000) have shown that for intermediate Reynolds number, mass transfer is influenced by the surface contamination level (θ_{cap}). These authors proposed the following correlation for $Re_b < 150$ and $Sc = 520$

$$Sh^* = 1 - \left(1 - \frac{Re_b - Re_b^m}{Re_b^{im} - Re_b^m}\right)^{0.434}, \quad (2.121)$$

with $Sh^* = (Sh - Sh^m)/(Sh^{im} - Sh^m)$, Re_b^m/Sh^m and Re_b^{im}/Sh^{im} are the Reynolds/Sherwood number of a clean (m) and fully (im) contaminated bubble.

Previously, having observed that the contamination affects both mass transfer and terminal velocity of bubbles, Takemura & Yabe (1999) proposed to directly link the bubble Sherwood number to the bubble drag coefficient

$$Sh^* = 1 - (1 - C_D^*)^{1/2}, \quad (2.122)$$

with $C_D^* = (C_D - C_D^m)/(C_D^{im} - C_D^m)$ the dimensionless drag coefficient. By using the stagnant cap model, [Dani et al. \(2006\)](#) found numerically that the Sherwood number begins to be really affected by surface contamination for contamination angle between 40 et 160 °. As a result, for a slightly contaminated bubble or for an almost fully contaminated bubble, classical correlations respectively for clean or fully contaminated bubble may be used.

For $1 \leq Re_b \leq 300$ and $1 \leq Sc \leq 500$, the recent work of [Dani \(2007\)](#) showed by direct numerical simulation that an upper and lower limit of the Sherwood number can be identified as

$$Sh_{up}^* = C_D^* \quad Sh_{low}^* = 1 - (1 - (C_D^*)^2)^{1/2} \quad (2.123)$$

The normalized Sherwood number Sh^* tends to the lower limit Sh_{low}^* for high Reynolds number and high Schmidt number. For low Reynolds number Sh^* tends to the upper limit Sh_{up}^* .

2.9.5 Deformed clean bubble

For a clean ellipsoidal bubble, [Lochiel & Calderbank \(1964\)](#) developed an analytical solution of the mass transfer coefficient by using the solution of the potential flow around a spheroid of minor and major semi-axis noted a and b , respectively

$$Sh(\chi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} Pe^{1/2} f(\chi) \quad (2.124)$$

The function $f(\chi)$ accounts for the effect of the bubble deformation which is characterised by the value of the bubble aspect ratio χ . Since this correlation is based on the potential flow solution, this expression is theoretically valid for high Reynolds number only.

The validity of such solution has been recently discussed in [Figueroa & Legendre \(2010\)](#). Based on direct numerical simulations, this study revealed that, the Sherwood number is close (within about 10%) to the Sherwood number of a spherical bubble with the same Peclet number. [Figueroa & Legendre \(2010\)](#) proposed a simple correction function $f(\chi)$ to describe the effect of the deformation for $500 < Re' < 1000$ and $Sc > 100$:

$$f(\chi) = 0.524 + 0.88\chi - 0.49\chi^2 + 0.086\chi^3 \quad (2.125)$$

with $Re' = bV_z/\nu_L = (\chi/8)^{1/3} Re_b$ based on the major semi-axis of the ellipsoid.

Useful correlations for single bubble external mass transfer are summarized in [Table 2.5](#).

These correlation are dedicated to the case of a bubble rising gently in a liquid at rest. In the literature, turbulence ([Lamont & Scott, 1970](#); [Kawase et al., 1987](#); [Linek et al., 2004](#); [Calmet & Magnaudet, 1998](#); [Magnaudet & Calmet, 2006](#)) and shape oscillation ([Montes et al., 1999](#)) have been also identified to enhance mass transfer.

TABLE 2.5: External mass transfer correlations for a single bubble

Clean spherical bubble		
Conditions	Sh^m	Authors
Stokes flow $Re_b \rightarrow 0$	$\frac{2}{\sqrt{3\pi}} Pe^{1/2}$	Levich (1962)
$Re_b < 1, Pe \rightarrow 0$	$2 + \frac{1}{2} Pe$	Brenner (1963)
Potential flow $Re_b, Pe \rightarrow \infty$	$\frac{2}{\sqrt{\pi}} Pe^{1/2}$	Boussinesq (1905)
$Re_b > 50$	$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[1 - \frac{2.89}{\sqrt{Re_b}} \right]^{1/2} Pe^{1/2}$	Winnikow (1967)
$Re_b > 1$	$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[1 + \frac{2.89}{\sqrt{Re_b}} \right]^{-1/2} Pe^{1/2}$	Figuroa & Legendre (2010)
$\forall Pe$	$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[1 - \frac{2}{3} \frac{1}{(1+0.09Re_b^{2/3})^{3/4}} \right]^{1/2} (2.5 + Pe^{1/2})$	Takemura & Yabe (1998)
$Re_b \rightarrow 0, Sc \rightarrow \infty$	$2 + (0.651Pe^{1.72})/(1 + Pe^{1.22})$	Oellirich <i>et al.</i> (1973)
$Re_b \rightarrow \infty, Sc \rightarrow 0$	$2 + (0.232Pe^{1.72})/(1 + 0.205Pe^{1.22})$	Oellirich <i>et al.</i> (1973)

Fully contaminated spherical bubble		
Conditions	Sh^{im}	Authors
$2 \leq Re_b \leq Re_b^{max}$ et $0.6 \leq Sc \leq Sc^{max}$	$2 + \alpha Re_b^{1/2} Sc^{1/3}$	
	$\alpha = 0.552, Re_b^{max} = 800, Sc^{max} = 2.7$	Frossling (1938)
	$\alpha = 0.6, Re_b^{max} = 200, Sc^{max} = 2.5$	Ranz & Marshall (1952)
$1 \leq Re_b \leq 400$ et $0.25 \leq Sc \leq 100$	$1 + Re_b^{0.41} Sc^{1/3} (1 + \frac{1}{Pe})^{1/3}$	Clift <i>et al.</i> (1978)

Partially contaminated spherical bubble		
Conditions	Sh^*	Authors
$Re_b \leq 100, Sc = 500$	$Sh^* = 1 - (1 - C_D^*)^{1/2}$	Takemura & Yabe (1999)
$Re_b \leq 150, Sc = 520$	$Sh^* = 1 - \left(1 - \frac{Re_b - Re_b^m}{Re_b^{im} - Re_b^m} \right)^{0.434}$	Ponoth & McLaughlin (2000)
$1 \leq Re_b \leq 300, 1 \leq Sc \leq 500$	$Sh_{up}^* = C_D^*$ $Sh_{low}^* = 1 - (1 - (C_D^*)^2)^{1/2}$	Dani (2007)

Clean ellipsoidal bubble		
Conditions	Sh^m	Authors
Potential flow $Re_b, Pe \rightarrow \infty$	$f(\chi) \frac{2}{\sqrt{\pi}} Pe^{1/2}$	Lochiel & Calderbank (1964)
$500 \leq Re' \leq 1000$	$f(\chi) \frac{2}{\sqrt{\pi}} Pe^{1/2}$	Figuroa & Legendre (2010)
$100 \leq Sc$	$f(\chi) = 0.524 + 0.88\chi - 0.49\chi^2 + 0.086\chi^3$	

2.9.6 Effect of liquid phase agitation

In turbulent bubbly flow, it is admitted that mass transfer can be enhanced by the turbulence. At the bubble interface, if the turbulence is high, the renewal of concentration by additional liquid eddies can not be neglected (Magnaudet & Calmet, 2006). When mass transfer is controlled by turbulence, in the literature, based on experimental measurements, several authors have proposed the following expression for k_L

$$k_L = c_1 (\langle \epsilon_L \rangle \nu_L)^{1/4} \left(\frac{D}{\nu_L} \right)^{1/2} \quad (2.126)$$

where $\langle \epsilon_L \rangle$ is the averaged viscous dissipation rate in the bubbly flow, with $c_1 = 0.4$ (Lamont & Scott, 1970), $c_1 = 2/\sqrt{\pi} = 1.128$ (Kawase *et al.*, 1987) or $c_1 = 0.523$ (Linek *et al.*, 2004). This expression can be easily understood when applying the Higbie's penetration theory with a contact time t_c defined from eddy fluctuation as follow

$$t_c = \left(\frac{\nu_L}{\langle \epsilon_L \rangle} \right)^{1/2} \quad (2.127)$$

As a result, the liquid side mass transfer coefficient and the corresponding Sherwood number from Higbie's penetration theory are given as (Eq. 2.98)

$$k_L^{Hig} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D}{t_c}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (\langle \epsilon_L \rangle \nu_L)^{1/4} \left(\frac{D}{\nu_L} \right)^{1/2}, \quad (2.128)$$

$$Sh = \frac{k_L^{Hig} d_{eq}}{D} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} Sc^{-1/2} \left(\frac{d_{eq} \nu_L^{1/4}}{D} \right) \langle \epsilon_L \rangle^{1/4} \quad (2.129)$$

where $2/\sqrt{\pi} \approx 1.128$, as found by Kawase *et al.* (1987).

2.9.7 Effect of bubble shape oscillations

From analytical development, Montes *et al.* (1999) found an increase of mass transfer for oscillating clean single bubble. The enhancement of mass transfer is explained by the oscillating movement of the bubble that generates an additional convective transport at the bubble interface. Authors used the domain perturbation technique initially proposed by Joseph (1973) and the hydrodynamic oscillation theory developed by Tsamopoulos & Brown (1983). The mass transfer rate is found to be dependent to the frequency and the amplitude of bubble shape oscillations. To take into account bubble shape oscillations effect, Montes *et al.* (1999) proposed the following expression for Sh

$$Sh = \frac{2}{\sqrt{\pi}} Pe^{1/2} (1.1 + 0.027 We^{1/2}), \quad (2.130)$$

This correlation is given for the second mode of oscillation with a dimensionless oscillation amplitude $A = 0.4$.

2.9.8 Collective effects

In the last decade, the empathie for comprehension of mass transfer in a bubble swarm has more and more interest. Experimentally, some previous works have shown the ability of PLIF (see Fig. 2.17a-b) methods to obtain local concentration fields that are precious to understand qualitatively mass transfer. Recently, the effort made in μ PLIFI on single bubble have just begun to give quantitative and accurate results (Francois *et al.*, 2011). Numerically, only a few worker have tried to investigate mass transfer in a bubble swarm (Koynov & Khinast, 2006; Kishore *et al.*, 2008).

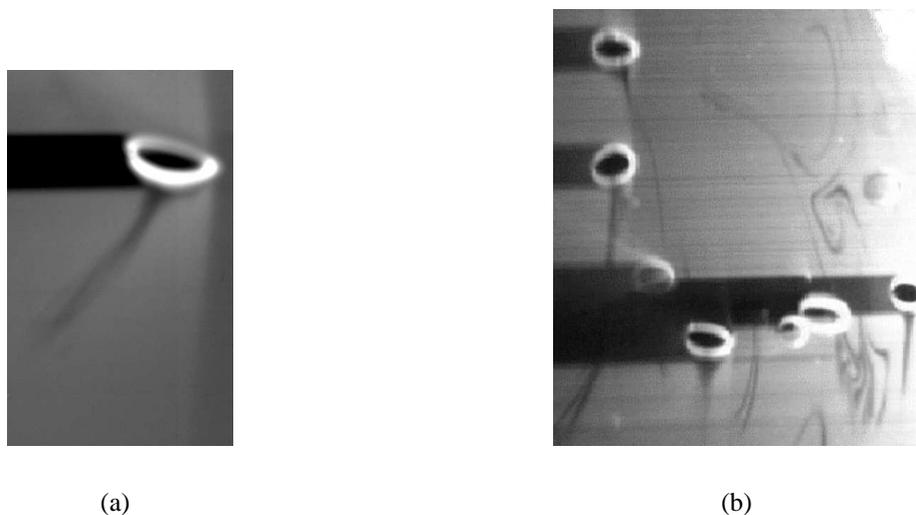


FIGURE 2.17: PLIF image for (a) a single ellipsoidal bubble (O_2 bubble in water Dani (2007)) and for (b) a swarm of ellipsoidal bubbles (reported by Koynov & Khinast (2006))

In the literature, the effect of increasing volume fraction of the dispersed phase on transfer has been essentially studied for solid particles dispersion in fixed or fluidized beds.

2.9.8.1 Mass transfer for fixed or fluidized spheres

Rowe & Claxton (1965) have studied the mass and the heat transfer from a single sphere in a network of fixed spheres with increasing sphere volume fraction. The network of fixed sphere is placed in a air or a water flow channel. In the heat transfer study, the heat flux from an electrically heated copper sphere has been measured in steady state. In the mass transfer study, the rate of dissolution of a benzoic-acide sphere in water or of a naphtalen sphere in air has been measured. The mass flux is deduced by weighting the sphere before and after each experiment. Spheres were arranged following a rhombohedral or cubic network. Spheres used were Ping-Pong ball of 3.81 cm in diameter and the space between each sphere varies from $\delta x = 0$ to $\delta x = 1$ cm. The sphere volume fraction range for this study was $36.8 \leq \alpha_G \leq 74\%$ (here α_G corresponds to the volume fraction of the dispersed phase).

In this work, the correlation proposed for mass and heat transfer is given by the following expression

$$Sh^{im} = \frac{2}{1 - \alpha_G^{1/3}} + \frac{2}{3(1 - \alpha_G)} Sc^{1/3} Re_S^n, \quad (2.131)$$

with n is defined empirically as

$$n = \frac{(2 + 4.65 Re_S^{-0.28})}{(3(1 + 4.65 Re_S^{-0.28}))}, \quad (2.132)$$

where Re_S stands for the superficial Reynolds number based on the superficial velocity ($\alpha_c V_z$) and is written as : $Re_S = \alpha_c V_z d / \nu_C$. Note that, in this work, experiments of mass transfer of benzoic-acide in water are particularly interesting, since they are performed at high Peclet number ($Pe \geq 10^5$).

Considering simplified analytical solutions for transfer, [Gunn \(1978\)](#) analyses different experimental works on heat or mass transfer ([Rowe & Claxton, 1965](#); [Littman & Silva, 1970](#); [Turner & Otten, 1973](#); [Gunn, 1974](#); [Miyauchi et al., 1976](#)) from particle suspension. For a dispersed volume fraction range of $0 \leq \alpha_G \leq 65\%$ and $Re_S \leq 10^5$, author proposed the following expression

$$Sh = (7 - 10\alpha_c + 5\alpha_c^2)(1 + 0.7 Re_S^{0.2} Sc^{1/3}) + (1.33 - 2.4\alpha_c + 1.2\alpha_c^2) Re_S^{0.7} Sc^{1/3} \quad (2.133)$$

More recently, in order to investigate heat transfer in a sphere network, [Massol \(2004\)](#) used direct numerical simulation to estimate the Sherwood (or Nusselt) number with the increase of particle volume fraction α_G for $0 \leq Re_p \leq 300$ and $0.72 \leq Pr \leq 2$. The geometry of the simulation domain is a cubic box where spheres are positioned following a body-centred or a faced-centred cubic array. The box side corresponds to a few diameters of a reference sphere, depending on the particle volume fraction. The hybrid mesh can reach more than 1 600 000 cells for $Re_p = 100$ and $\alpha_G = 60\%$. As shown in figure 2.18a, the results found an increase of the Sherwood (or Nusselt) number with the increase of α_G , for all cases considered.

To understand this result, one can consider the recent work of [Alassar & Alminshawy \(2010\)](#) that presents the analytical solution of two spheres transferring in pure diffusion regime (i.e. at $Re_p = 0$). As depicted in figure 2.19a, between the two spheres, iso-contour lines are more spaced so that the concentration (or temperature) gradient at the sphere surface is the lower when the distance between spheres surfaces is the smaller. This is also traduced in figure 2.19b as a decrease of local Sherwood (or Nusselt) number at $\theta = \pi$ that should theoretically be $Sh_{loc}(Re_p = 0, \alpha_G = 0) = 2$. Moreover in the same figure, the decrease of the distance between spheres centres H leads logically to lower local Sherwood number.

In [Massol \(2004\)](#), at $Re_p = 0$ (Fig. 2.18a,'*'), one can think that the decrease of the distance between spheres in a network, due to the increase of α_G , generates a decrease of interfacial concentration gradient, and thus a decrease of local (J_{loc}) and average mass flux (J). Consequently a too fast conclusion would be that since J decreases Sherwood number should also decreases, this would be in contradiction with figure 2.18a. It is now important to recall the (surface averaged) Sherwood number definition as (Eq. 2.97)

$$Sh = \frac{dJ}{D(c_s - \langle c \rangle)} \quad (2.134)$$

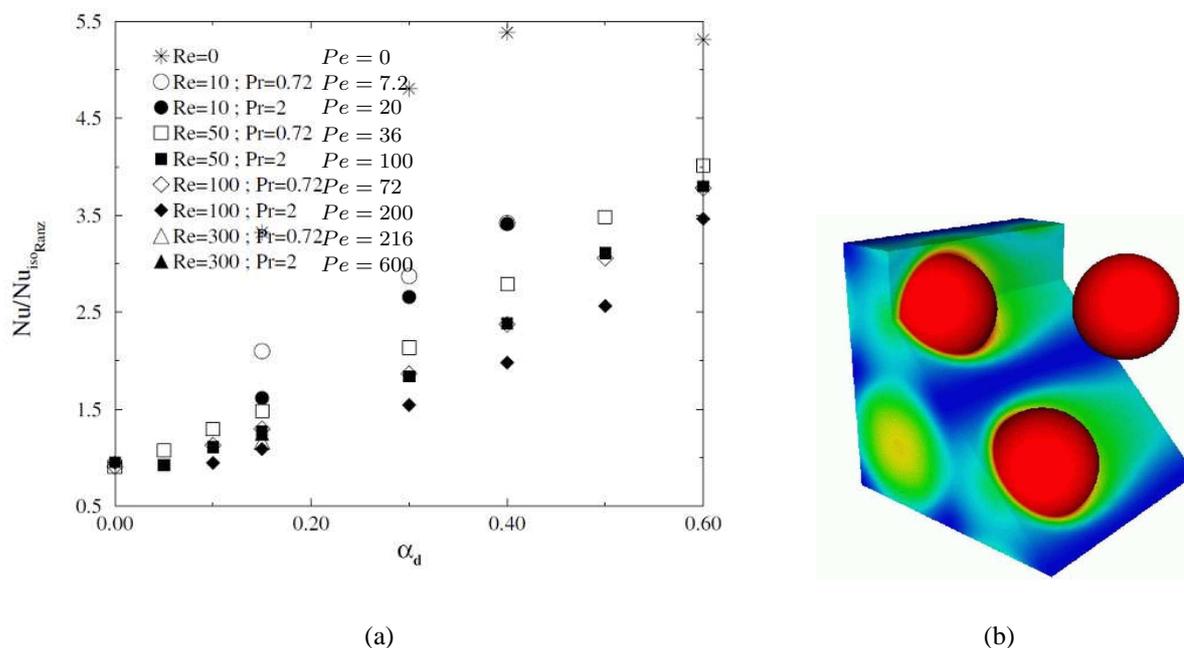


FIGURE 2.18: (a) Nusselt number as a function of particle volume fraction α_d for different values of particle Reynolds number and Prandtl number (Massol (2004), p 168, $Nu_{isoRanz}$ Eq. 2.119); (b) Example of temperature field inside the network of spheres (periodic conditions).

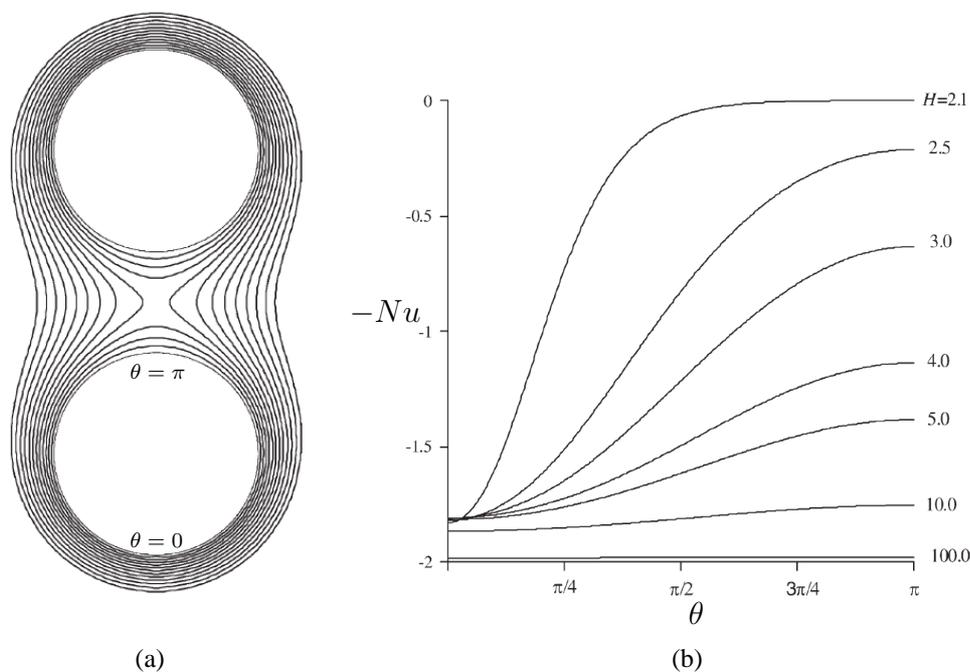


FIGURE 2.19: (a) Temperature iso-contour example for diffusion from two spheres of same diameter ($d = 2$); (b) Local Nusselt number (negative value) for one sphere against angular coordinate θ (Alassar & Alminshawy, 2010).

In this equation, for an assemble of sphere, c_s corresponds to the saturation concentration at the spheres surface and $\langle c \rangle$ corresponds to the average concentration in the continuous phase between inclusions where mass is transferring. The value of $\langle c \rangle$ is also affected by the increase of the dispersed volume fraction. In the work of Massol (2004), a periodic boundary condition is imposed to the liquid phase and the Sherwood number (Fig. 2.18a) is estimated when it reaches a quasi-steady state value. The result of Massol (2004) suggests that the mass transfer potential ($c_s - \langle c \rangle$) decreases faster than the interfacial mass flux J (Eq. 2.96), when the swarm density increases.

2.9.8.2 Mass transfer for a bubble swarm

In the literature, a few numerical works attempted to study mass transfer from a bubble swarm. This kind of exercise stays numerically difficult and time expansive.

For bubbly flow, some 2D numerical simulations of mass transfer from different arrangements of bubbles (see Fig. 2.20a) has been performed by Koynov & Khinast (2005), for small Reynolds number. Authors results are presented in Fig. 2.20b where the product $Sh.Pe^{-1/2}$ is plot against the Reynolds number. For low Reynolds number, authors observed a decrease of the Sherwood number when considering the Sherwood number of a bubble in a cluster of bubbles and the one of the same single bubble rising in a liquid at rest.

For the case of 3 bubbles initially aligned horizontally (\blacktriangle), authors observed a decrease of the Sherwood number due to a decrease of the Reynolds number. For this case, authors noticed that, taking into account the reduced Reynolds number ($Re_b \approx 6.5$), the Sherwood number stays very close to the one of a single bubble at the same Reynolds number.

A more important decrease of Sh is found for the case of bubbles arrangements with bubbles initially aligned vertically ($*$ and \blacksquare). According to the authors, this is due to the fact that bubbles are rising in the wake of each over so that concentration gradient and thus the mass flux are lower. The calculation of the Sherwood number is not detailed by the authors. However this last remark and the comparison with the work of Massol (2004), let us to think that, in the work of Koynov & Khinast (2005), the Sherwood numbers are nondimensionalized by using the concentration $c_\infty = 0$ instead of $\langle c \rangle$, the average of the concentration in the entire volume of liquid (Eq. 2.134). Moreover, as shown in figure 2.20a, the bubble swarm cannot be consider as homogeneous in the entire computation domain. One of authors conclusions is that "Mass transfer in a bubble swarm depends both on the motion of the swarm as a whole and on the motion of the individual bubbles and, in general, do not follow the trends observed in the single bubble cases".

An other approach, found in the litterature, is based on the "cell model" (Happel, 1958; Kubawara, 1959) where a particle of diameter d is transferring in a cubic or spherical volume of length scale L . In this viewpoint, an increase of the dispersed volume fraction (α_d) is simply described as a decrease of the length scale ratio d/L .

For example, for Newtonian and non-Newtonian fluid, Kishore *et al.* (2008) used a cell model of two concentric spheres to study the collective effect of mass transfer for spherical clean bubble. The authors observed an increase of the Sherwood number with the increase of the gas volume fraction. The Sherwood number was described as function of α_G

$$Sh^m = 1.1Pe^{0.475}(1 - \alpha_G)^{-(n+0.7)/(n+2)} + Pe^{0.09}(1 - \alpha_G)^{-0.9}, \quad (2.135)$$

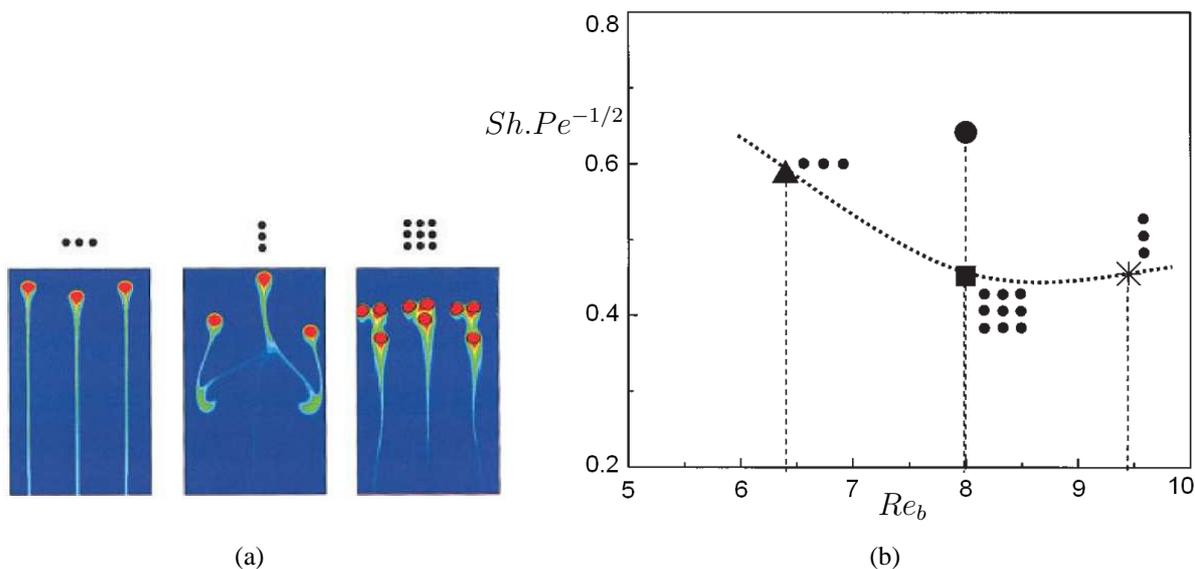


FIGURE 2.20: (a) Contour plot of the dimensionless concentration of dissolved gas from bubbles in the swarm ; (b) Sherwood number of bubbles in the swarm for different initial arrangement of bubbles : \blacktriangle 3 bubbles aligned horizontally, $*$ 3 bubbles aligned vertically, \blacksquare array of 3×3 bubbles, \bullet single bubble with $Re_b = 8$, $Eu = 3.125$, $Mo = 1.2 \cdot 10^{-3}$, from [Koyunov & Khinast \(2005\)](#)

with

$$\begin{aligned} 10^{-6} \leq \alpha_G \leq 0.6 & \quad 1 \leq Re_b \leq 200, \\ 1 \leq Sc \leq 1000 & \quad 0.6 \leq n \leq 1.6, \end{aligned}$$

where Peclet and Reynolds numbers are defined using the bubble relative velocity ($Pe = V_z d_b / D$, $Re_b = V_z d_b / \nu_C$). In the case of a Newtonian fluid, we have $n = 1$.

One shall note that the approach of considering only an unique sphere transferring, experimentally ([Rowe & Claxton, 1965](#)) or numerically [Kishore et al. \(2008\)](#), can only take into account the effect of local hydrodynamic modification near the interface, and induced by the increase of volume fraction. As a result, the mass transfer interaction between spheres such as the decrease of concentration gradient between two spheres transferring (Fig. 2.19a) is not taken into account.

Correlations describing the effect of α_G on mass transfer of a particle or bubble swarm are summarized in Table 2.6.

Consequently, we have compared relations (2.131), (2.133) and (2.135), in figure 2.21 for order of magnitude of Schmidt number corresponding to the cyclohexane oxidation process ($Sc = 10, 100$) and for different Reynolds number $Re_b = 10, 100, 1000$.

This figure shows that, as in [Massol \(2004\)](#), an increase of the Sherwood number is expected with the increase of the particle volume fraction. In the literature, the effect of increasing the gas volume fraction on mass transfer for a dense bubble swarm has not been clearly studied. For the cyclohexane oxidation process or for other applications where mass transfer takes place at high

TABLE 2.6: External mass transfer correlations for a particle or bubble swarm

Comment	Correlations	Authors
Exp. fixed spheres network	Sh^{im}	
$0.368 < \alpha_G < 0.74$	$\frac{2}{1-\alpha_G^{1/3}} + \frac{2}{3(1-\alpha_G)} Sc^{1/3} Re_S^n$	Rowe & Claxton (1965)
$136 < Re_S < 1264$	$n = \frac{(2+4.65Re_S^{-0.28})}{(3(1+4.65Re_S^{-0.28}))}$	
$1280 < Sc < 1420$		
Exp. fixed or fluidized spheres	Sh^{im}	
$0 < \alpha_G < 0.65$	$(7 - 10\alpha_c + 5\alpha_c^2)(1 + 0.7Re_S^{0.2}Sc^{1/3})$	Gunn (1978)
$Re_S < 10^5$	$+(1.33 - 2.4\alpha_c + 1.2\alpha_c^2)Re_S^{0.7}Sc^{1/3}$	
Num. work, clean bubble	Sh^m	
$10^{-6} \leq \alpha_G \leq 0.6$	$1.1Pe^{0.475}(1 - \alpha_G)^{-(n+0.7)/(n+2)}$	Kishore <i>et al.</i> (2008)
$1 \leq Re_b \leq 200$	$+Pe^{0.09}(1 - \alpha_G)^{-0.9}$	
$1 \leq Sc \leq 1000$	for a Newtonian fluid $n = 1$	

Peclet number in a dense bubble swarm, it is interesting to investigate collective effects on mass transfer with the increase of the gas volume fraction α_G in order to chose the best mass transfer correlation.

Finally, in the literature, for design purposes various authors have proposed empirical relation to describe directly the volumetric (or global) mass transfer coefficient $k_L a_I$ (Akita & Yoshida, 1973; Hikita *et al.*, 1981; Nicoletta *et al.*, 1998; Letzel *et al.*, 1999; Vandu & Krishna, 2004; Gourich *et al.*, 2005). Those correlations can be useful to predict $k_L a_I$ for reactors working exactly in the same experimental conditions. The universality of those different relations to predict $k_L a_I$ is not obvious. This particular point will be developed and discussed in section 4.4.5.

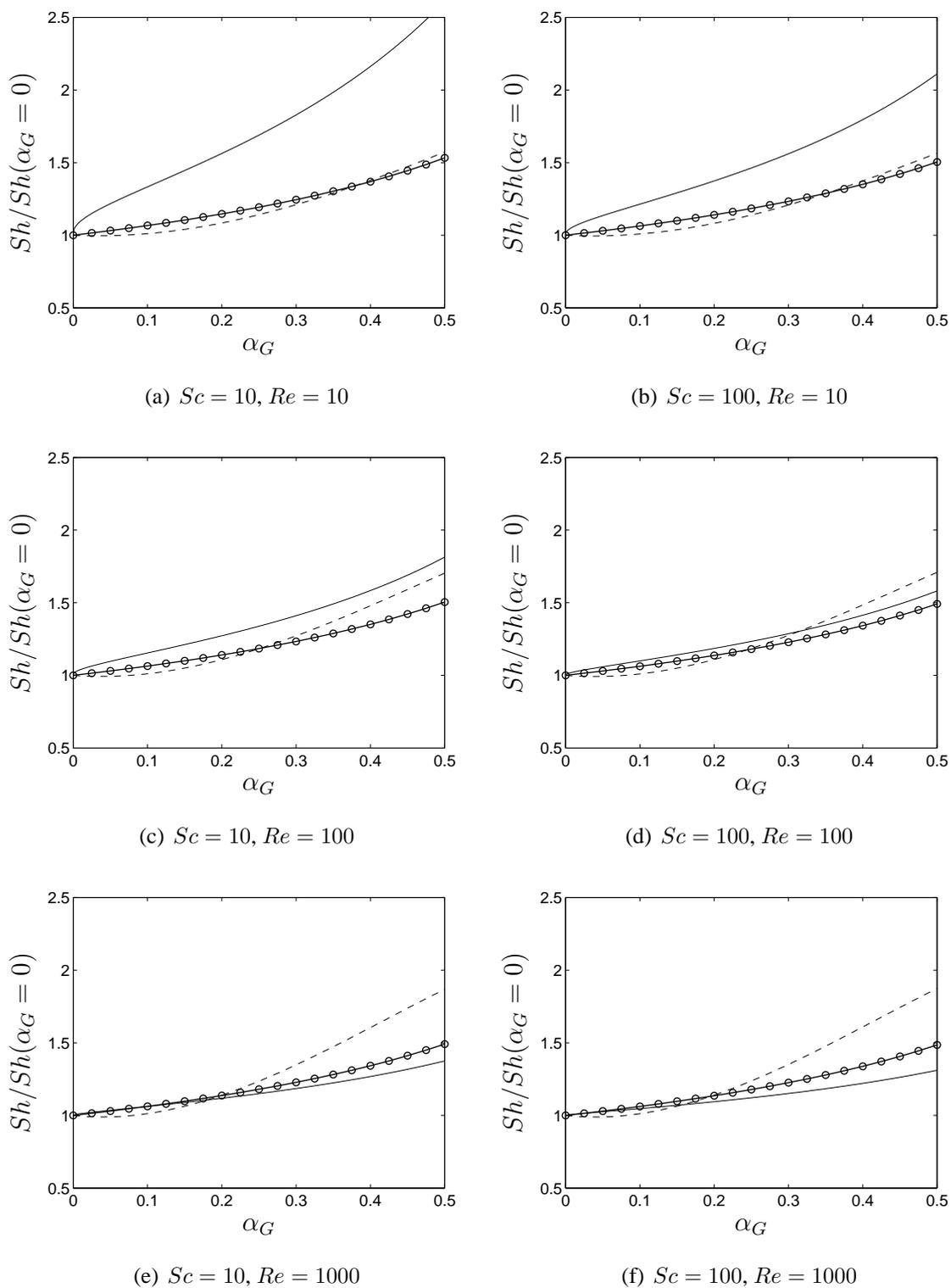
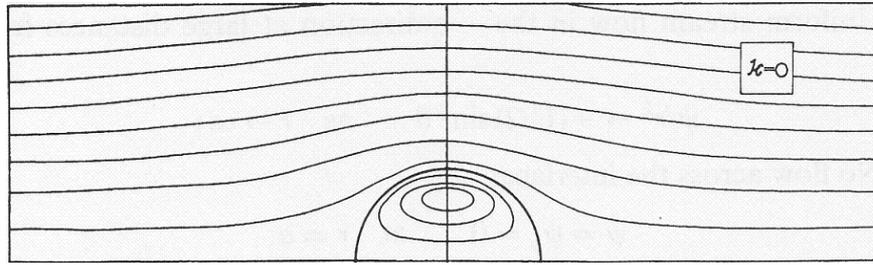


FIGURE 2.21: Comparison of Sherwood number correlations for a particle or bubble swarm : — Rowe & Claxton (1965) (Eq. 2.131), -- Gunn (1978) (Eq. 2.133), o— Kishore *et al.* (2008) (Eq. 2.135) for (left) $Sc = 10$ and (right) $Sc = 100$ for $Re_b = 10, 100, 1000$

2.10 Description des transferts internes de masse

Pour décrire le transfert interne dans une bulle sphérique contaminée, nous pouvons considérer la solution analytique de [Newman \(1931\)](#) qui résout le problème de diffusion pure d'une espèce dans une sphère rigide. En effet, lorsqu'une bulle est complètement contaminée, la vitesse du gaz et du liquide à l'interface est nulle ($u_\Gamma = 0$). Aucun transport advectif n'est donc généré à l'intérieur de la bulle. L'auteur démontre alors que dans ces conditions ($Re_b = 0$), le nombre de Sherwood vaut $Sh_G^{im} = 6.58$.



(a)

FIGURE 2.22: Lignes de courant à l'intérieur (vortex de Hill) et à l'extérieur d'une bulle à faible nombre de Reynolds : solution de [Hadamard \(1911\)](#), [Rybczynski \(1911\)](#) selon [Clift et al. \(1978\)](#)

Pour décrire le transfert interne dans d'une bulle sphérique propre, nous pouvons nous baser sur les travaux de [Kronig & Brink \(1950\)](#) qui proposent une solution analytique approchée pour le transfert à l'intérieur d'une sphère, à $Re_b \rightarrow 0$, en présence des vortex de Hill (voir Fig. 2.22). En effet, en écoulement rampant, une solution analytique peut être établie à l'intérieur et à l'extérieur de la bulle ([Hadamard, 1911](#)), [Rybczynski \(1911\)](#). Pour une bulle propre, à l'interface, localement, nous avons une continuité de la vitesse ($u_\Gamma = u_G = u_L$) et de la contrainte tangentielle. [Kronig & Brink \(1950\)](#) démontrent alors que, dans ces conditions ($Re \rightarrow 0$), selon la valeur des nombres de Schmidt, le nombre Sherwood varie entre la solution de [Newman \(1931\)](#) $Sh_G^m(Re \times Sc \rightarrow 0) = 6.58$ et $Sh_G^m(Re \times Sc \rightarrow \infty) = 17.66$.

Nous compléterons plus amplement ces différentes corrélations lors de l'étude du transfert interne de masse dans une bulle sphérique au chapitre 6.

Finalement, avant de faire la synthèse de ce chapitre et ayant introduit les lois nous permettant d'estimer la vitesse et le nombre de Reynolds des bulles ainsi que leur nombre de Sherwood, il nous est à présent possible d'estimer l'ordres de grandeur des nombres adimensionnels caractérisant l'hydrodynamique et les transferts dans le procédé.

2.11 Ordres de grandeur des nombres adimensionnels du procédé

Nous pouvons estimer l'ordre de grandeur des nombres adimensionnels relatifs au procédé, pour des conditions opératoires standard de $P = 15 - 20 \text{ bar}$ et $T = 150 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pour cela, selon la synthèse réalisée précédemment (Tab 1.2), nous pouvons raisonnablement considérer que le diamètre des bulles est compris entre $d_b = 1$ à 10 mm . Si nous avons une idée de tailles de bulles, la littérature ne nous apprend pas directement si leur surface est contaminée par des impuretés ou des espèces tensio-actives qui modifieraient les conditions hydrodynamique à l'interface. Dans un premier temps, nous allons considérer les deux cas extrêmes, celui de bulles propres, et celui de bulles complètement contaminées. Grâce aux corrélations déjà identifiées pour cette gamme de diamètre, les coefficients de traînée pour une bulle propre et complètement contaminée sont respectivement dans les gammes : $C_D^m = 0.34 - 2.55$ (Tomiyama *et al.*, 1998) et $C_D^{im} = 1 - 2.66$ (Tomiyama *et al.*, 2002a). Ce qui nous permet de déduire (Eq. 2.28) des valeurs de vitesse relative pour une bulle propre : v_r^{im} et pour une bulle complètement contaminée : v_r^m .

Il est alors possible d'estimer les principaux nombres sans dimension dont dépend la dynamique des bulles de diazote dans le cyclohexane à $P = 15 - 20 \text{ bar}$, $T = 150 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$Eo = \frac{\Delta\rho g d_b^2}{\sigma} \approx 0.5 - 95 \quad Re_b^m = \frac{d_b v_r^m}{\nu_L} \approx 610 - 9120 \quad Re_b^{im} = \frac{d_b v_r^{im}}{\nu_L} \approx 350 - 8960$$

$$Mo = \frac{g \mu_L^4 \Delta\rho}{\rho_L^2 \sigma^3} \approx 1.1 - 1.8 \cdot 10^{-11} \quad We^m = \frac{\rho_L (v_r^m)^2 d_b}{\sigma} \approx 0.7 - 48$$

Avec Re_b^m et Re_b^{im} les nombres de Reynolds de bulle respectivement pour le cas propre et le cas complètement contaminé.

On observe tout d'abord que le nombre de Morton estimé est aussi faible que celui du système air/eau à température et pression ambiante ($Mo \propto 10^{-11}$). Par ailleurs, le nombre de Weber We peut être supérieur à 1. Ceci induit que, dans ce procédé, pour la gamme de d_b choisi, des bulles sphériques ou déformées peuvent être présentes. De plus, le nombre de Eotvos Eo peut être supérieur à 40, ce qui correspond au régime de calottes sphériques. Nous pouvons donc conclure, que dans ce procédé, les bulles pourront être sphériques, déformées ou sous forme de calottes sphériques.

Finalement, même si le nombre de Reynolds pour une bulle complètement contaminée Re_b^{im} est plus faible que celui pour une bulle propre Re_b^m , nous remarquons des nombres de Reynolds de bulles importants qui varient de plusieurs centaines à plusieurs milliers.

Nous pouvons maintenant analyser les nombres adimensionnels relatifs aux transferts. La caractérisation des régimes de transfert de masse et de chaleur impose l'introduction d'un nouveau nombre adimensionnel : le nombre de Peclet. La vitesse de transfert à une interface est contrôlée par l'efficacité du transport (du soluté ou de la chaleur). Dans un écoulement laminaire, le mode de transport est de deux natures : le transport advectif caractérisé par un temps d'advection $\tau^{adv} = L/U$ et le transport diffusif caractérisé par un temps de diffusion $\tau^{dif} = L^2/D$. Dans ces définitions, L , U , et D sont la longueur, la vitesse et le coefficient de diffusion du problème considéré. Pour le cas d'un transfert autour ou dans une bulle, la vitesse caractéristique est celle de la

2.11. Ordres de grandeur des nombres adimensionnels du procédé

bulle : $U = v_r$. La longueur caractéristique est le diamètre de la bulle : $L = d_b$. Le coefficient de diffusion est le coefficient de diffusion massique $D = D_L$ ou G ou bien le coefficient de diffusion thermique noté $D = D_L^{th}$ ou G . Les temps caractéristiques de transport advectif et diffusif s'écrivent donc

$$\tau^{adv} = \frac{d_b}{v_r} \qquad \tau^{dif} = \frac{d_b^2}{D} \qquad (2.136)$$

La comparaison de ces temps caractéristiques fait naître le nombre de Peclet sous la forme

$$Pe = \frac{\tau^{dif}}{\tau^{adv}} = \frac{v_r d_b}{D} \qquad (2.137)$$

Ainsi, pour le transfert d'une espèce, le nombre de Peclet peut aussi s'écrire comme le produit entre les nombres de Reynolds et de Schmidt : on notera le nombre de Peclet massique $Pe = Re_b Sc$. Pour le transfert de la chaleur, c'est le nombre de Prandtl qui intervient : on notera le nombre de Peclet thermique $Pe^{th} = Re_b Pr$.

Le nombre de Peclet (Eq. 2.137) permet d'identifier trois régimes de transfert.

Lorsque le transport par diffusion est important devant le transport par advection, nous avons $\tau^{adv} \gg \tau^{dif}$ et $Pe \rightarrow 0$. Ce qui représente un transfert principalement diffusif, l'écoulement à l'intérieur ou autour de la bulle n'aura pas d'influence sur le transport de la chaleur ou de la masse.

A l'opposé, si le transport par advection est beaucoup plus rapide que le transport par diffusion, il vient $\tau^{dif} \gg \tau^{adv}$ et $Pe \rightarrow \infty$. Ce qui représente un transfert principalement advectif. Le transfert sera donc très dépendant d'une modification de l'écoulement des fluides à l'intérieur ou à l'extérieur de la bulle, de la nature de l'interface (propre, partiellement ou totalement contaminée).

Le dernier régime de transfert correspond au cas où le nombre de Peclet est fini et supérieur à zéro. Dans ces conditions, l'efficacité du transfert dépend conjointement des transports advectif et diffusif.

Il devient donc très intéressant d'estimer les nombres de Peclet ainsi que les nombres de Sherwood pour différentes natures de l'interface : bulle propre (m) ou complètement contaminée (im).

Pour le cas du transfert externe du diazote et de l'oxygène dans le cyclohexane, grâce aux corrélations déjà identifiées (Boussinesq, 1905; Frossling, 1938), en s'appuyant sur le coefficient de diffusion proposé par Wilke & Chang (1955) (Eq. 1.3), nous pouvons estimer les nombres adimensionnels suivant

- Transfert G \Leftrightarrow L de l'oxygène (sans réaction)

$$Sc_L = \frac{\nu_L}{D_L} \approx 15 - 30 \qquad Pe_L^m = Re_b^m Sc_L \approx (18 - 136) 10^3 \qquad Sh_L^m = Sh_L^B = \frac{k_L d_b}{D_L} \approx 150 - 420$$

$$Pe_L^{im} = Re_b^{im} Sc_L \approx (10 - 134) 10^3 \qquad Sh_L^{im} = Sh_L^{Fros} \approx 30 - 130$$

- Transfert G \Leftrightarrow L du diazote

$$Sc_L = \frac{\nu_L}{D_L} \approx 18 - 40 \qquad Pe_L^m = Re_b^m Sc_L \approx (24 - 164) 10^3 \qquad Sh_L^m = Sh_L^B = \frac{k_L d_b}{D_L} \approx 170 - 460$$

$$Pe_L^{im} = Re_b^{im} Sc_L \approx (14 - 160) 10^3 \qquad Sh_L^{im} = Sh_L^{Fros} \approx 40 - 140$$

Ces estimations nous permettent de montrer que les transferts externes de masse ont lieu dans un régime plutôt advectif, caractérisé par des nombres de Peclet importants supérieurs à 10^4 . Nous

notons aussi que les nombres de Sherwood sont 3 à 5 fois plus faibles si l'interface des bulles est contaminée. La contamination a un effet drastique sur les transferts (voir Fig. 2.16).

Nous avons reporté ci-dessous, l'estimation des nombres de Schmidt, Peclet et Sherwood pour le cas du transfert interne du cyclohexane en s'appuyant sur le coefficient de diffusion donné par l'équation 1.6.

- Transfert L \Leftrightarrow G du cyclohexane

$$Sc_G = \frac{\nu_G}{D_G} \approx 0.27 - 2 \quad Pe_G^m = Re_b^m Sc_G \approx 160 - 18300 \quad Sh_G^m = Sh_G^{KB} = \frac{k_G d_b}{D_G} \approx 6.58 - 17.5$$

$$Pe_G^{im} = 0 \quad Sh_G^{im} = Sh_G^{New} = 6.58$$

Si l'interface est complètement contaminée le nombre de Sherwood équivalent est limité à 6.58 ($Pe_G = 0$, Newman (1931)). Ceci est directement dû à l'absence de transport advectif dans les bulles si celles-ci sont contaminées ($u_T = 0$). Dans le cas d'une bulle propre, selon les travaux de Kronig & Brink (1950), la forte variation du nombre de Peclet Pe^m (160 – 18300) induit un nombre de Sherwood compris entre 6.58 et 17.5 .

Nous reviendrons en détail sur ces estimations dans le chapitre 6, ainsi que sur les conditions du transfert de chaleur lors de l'évaporation.

Par ailleurs, les nombres de Schmidt peuvent paraître faibles, surtout en phase liquide $O(10)$. En réalité, le nombre de Schmidt s'avère décroître avec une augmentation de la température du système. Cette décroissance est plus importante en phase liquide qu'en phase gaz. De plus, il est très intéressant de noter que ces valeurs modérées de nombre de Schmidt favorisent, dans le procédé d'oxydation du cyclohexane, le mélange des espèces dans chacune des phases.

De même, les valeurs des nombres de Re_b peuvent paraître assez élevées ; avec un nombre de Reynolds proche de 9000 pour une bulle de diamètre équivalent 10 mm. Ces fortes valeurs de Re_b sont le fruit de la diminution de la viscosité dynamique du liquide lorsque la température augmente (voir Fig. 1.1c).

Pour conclure, l'estimation de ces nombres fournit deux informations importantes. Pour une gamme de diamètre de bulle $d_b = 1 - 10$ mm, les bulles pourront être sphériques, ellipsoïdales ou sous forme de calottes sphériques. De plus, nous savons que les transferts externes de masse ont lieu dans un régime où le transport par advection domine. Le transfert de masse sera donc très sensible aux conditions hydrodynamiques : Reynolds de bulle, niveau de contamination.

2.12 Synthèse

Nous avons vu dans un premier temps, que l'approche du type Euler-Euler apparaît naturellement comme un outils assez robuste pour intégrer l'ensemble des connaissances que nous possédons ou que nous allons acquérir sur le procédé. La présentation du modèle à deux fluides, souvent utilisé pour la simulation des colonnes à bulles (Cockx *et al.*, 1999; Fayolle *et al.*, 2007; Talvy, 2003), à faible fraction volumique de gaz, nous a permis de clairement mettre en évidence les fermetures nécessaires à la simulation qui se résument à l'expression :

- du lien entre les pressions moyennes dans la phase gaz et liquide,
- des termes de transfert de masse $\langle \widetilde{L}_k \rangle$ ou de chaleur $\langle \widetilde{L}_k^{th} \rangle$,
- du transport turbulent $\overline{\phi_k^{k'} u_k^{k'}}$,
- du tenseur de Reynolds $\overline{u_k^{k'} u_k^{k'}}$,
- du terme de transfert de quantité de mouvement entre les phases $\langle \widetilde{M}_k \rangle$,
- du terme source d'énergie turbulente $\Pi_{k,L}$,
- ainsi que du taux moyen de réaction $\overline{s_k^k}$.

Ces fermetures représentent de réels verrous scientifiques qu'il est nécessaire de vaincre pour avancer dans notre compréhension du comportement des réacteurs gaz-liquide à forte fraction volumique de gaz.

Dans notre travail nous nous sommes attachés à la description des transferts de QDM, de masse et de chaleur pour les écoulements denses, à fort nombre de Reynolds et dans les conditions les plus proches possibles du procédé.

L'expression du terme de transfert de QDM nous a montré l'importance de la force de traînée stationnaire. Nous avons alors mis en évidence les relations qui nous permettaient de décrire le coefficient de traînée des bulles isolées (C_D^∞) pour des bulles sphériques ou déformées, propres ou contaminées. Puis, nous avons identifié et comparé les expressions empiriques nous permettant de décrire l'effet collectif existant sur la traînée des bulles dans un essaim ($h = C_D/C_D^\infty$, Bridge *et al.* (1964); Wallis (1969); Rusche & Issa (2000); Léon-Becerril *et al.* (2002); Garnier *et al.* (2002); Roghair *et al.* (2011b)). Un des objectifs des expériences en essaims de bulles que nous allons réaliser sera donc d'identifier l'expression la plus appropriée pour décrire la traînée des bulles isolées ainsi que l'effet collectif induit par l'augmentation de la fraction volumique de gaz. Ce sujet sera traité dans le chapitre 4 pour le système air-eau et à la fin du chapitre 5 pour le système diazote-cyclohexane.

L'expression du terme de transfert de masse et de chaleur nous a montré qu'il était nécessaire de décrire les nombres de Sherwood (Sh) et de Nusselt (Nu). Nous avons alors détaillé les relations à notre disposition pour estimer le transfert à partir de bulles isolées sphériques ou déformées, propres ou contaminées. Nous avons également mis en évidence que certains travaux suggéreraient un effet de l'agitation en phase liquide et de l'oscillation de forme des bulles sur le transfert de masse. Finalement, malgré certaines études proposant une diminution du nombre de Sherwood pour un ensemble de bulles (Koynov & Khinast, 2005), nous avons constaté que la majorité des

travaux antérieurs proposent une augmentation des nombres de Sherwood ou de Nusselt des bulles avec l'augmentation de fraction volumique de gaz (Rowe & Claxton, 1965; Gunn, 1978; Massol, 2004; Kishore *et al.*, 2008). La question des effets collectifs sur le transfert de masse dans un essaim dense de bulles reste donc ouverte.

Un des objectifs des expériences en essaim de bulles que nous allons réaliser sera donc d'identifier l'existence d'un effet collectif sur le transfert de masse, et, si celui-ci existe, l'expression permettant de le décrire. Ce sujet sera abordé dans le chapitre 4 avec le système air-eau en conditions ambiantes. Comme le montre l'analyse des ordres de grandeur des nombres adimensionnels du procédé le choix du système air-eau et du transfert de l'oxygène dans l'eau est justifié par le fait que ce système possède un nombre de Morton et un nombre de Peclet très proches de ceux du procédé étudié (diazote/cyclohexane/oxygène : $Mo = 1.1 - 1.8 \times 10^{-11}$, $Pe_L = O(10^4 - 10^5)$, air/eau/oxygène : $Mo = 2.5 \times 10^{-11}$, $Pe_L = O(10^5)$).

Nous avons vu également que la contamination des interfaces augmentait le coefficient de traînée des bulles (Fig. 2.7) et diminuait leur nombre de Sherwood (Fig. 2.16). Ainsi, la contamination de la surface des bulles possède un double inconvénient. En effet, dans un premier temps l'augmentation de la traînée produit une diminution de la vitesse d'ascension des bulles et donc une diminution de leur nombre de Reynolds. Dans un second temps, pour un nombre de Reynolds donné, une bulle contaminée fournit un nombre de Sherwood plus faible et donc un transfert de masse plus lent. La détermination du niveau de contamination des bulles pour le système gaz-liquide industriel (diazote-cyclohexane) représente donc un enjeu déterminant pour la simulation et la modélisation des colonnes à bulles. Ce sujet sera abordée en début du chapitre 5, via l'étude de la dynamique de bulles sphériques isolées dans les fluides réels en conditions industrielles.

Finalement, dans ce chapitre, nous n'avons fait que survoler l'aspect transfert de chaleur et changement de phase. Cet aspect sera plus discuté dans le chapitre 6 où nous analyserons qualitativement puis quantitativement le transfert d'une bulle de diazote dans du cyclohexane en conditions industrielles.

L'ensemble de ces travaux expérimentaux a nécessité l'emploi et le développement de différentes techniques de mesures comme le traitement d'image ou l'utilisation des bi-sondes optiques. Ces différentes techniques font l'objet du chapitre suivant.

In a first part, we have seen that Euler/Euler simulation appears to be an enough good modelling tool to integrate the knowledge of the mecanisme that we have or that we will get of the cyclohexane oxidation process. The presentation of the two-fluid model, often used to simulate bubble columns, at low gas volume fraction, enable us to highlight the essential closure laws for the simulation :

- the link between mean gas and liquid pressures,
- the masse $\langle \bar{L}_k \rangle$ or heat $\langle \bar{L}_k^{th} \rangle$,
- the turbulent transport $\overline{\phi_k^{k'} u_k^{k'}}$,
- the Reynolds tensor $\overline{u_k^{k'} u_k^{k'}}$,
- the momentum exchange term between phases $\langle \vec{\bar{M}}_k \rangle$,

- the source term of turbulent kinetic energy $\Pi_{k,L}$,
- as well as the source term induced by reaction in the liquid phase $\widetilde{s_k^k}$.

Those closure laws are important scientific challenge that are necessary to overcome in order to better understand the behaviour of gas-liquid reactor at high gas volume fraction.

In our work, we have focussed on the description of the momentum, mass and heat exchange term in a dense bubble swarm, at high bubble Reynolds number and in experimental condition as close as possible to the industrial process.

The expression of the momentum exchange term has showed us the importance of the drag force. In this chapter, we have firstly highlighted the relations that give drag law for single bubbles (C_D^∞). Secondly, we have identified empirical expressions in the literature that proposed to describe collective effect on bubble velocity or drag $h = C_D/C_D^\infty$, (Bridge *et al.*, 1964; Wallis, 1969; Rusche & Issa, 2000; Léon-Becerril *et al.*, 2002; Garnier *et al.*, 2002; Roghair *et al.*, 2011b)). One of the objectives of bubble swarm experiments is to identify the best expression to describe single bubble drag and collective effect induced by the increase of the gas volume fraction. This topic will be study in chapter 4 for air-water system and at the end of chapter 5 for nitrogen-cyclohexane system.

The expressions of the mass and heat transfer exchange term have show us that it is necessary to describe Sherwood (Sh) and Nusselt numbers (Nu). In this chapter, we have analysed relations existing in the literature to estimate transfer rates from a single bubble spherical or deformed, clean or contaminated. It should be pointed out that some works suggest an effect of the liquid phase agitation and of bubble shape oscillation on mass transfer. Finally, despite some studies that propose a decrease of the Sherwood number for an array of bubbles (Koynov & Khinast, 2005), it is observed that most of studies proposed an increase of the Sherwood or Nusselt number as the the gas volume fraction increase (Rowe & Claxton, 1965; Gunn, 1978; Massol, 2004; Kishore *et al.*, 2008). One of the objectives of bubble swarm experiments is to check the existence of a collective effect on mass transfer and if it exist to describe it. This topic will be study in chapter 4 with the air-water system in ambient operating conditions.

As shown in the analysis of the order of magnitude of the dimensionless numbers, the choice of studying oxygen transfer in a air-water system is justified by the fact that Morton number and Peclet numbers are very close to those of the process for study (nitrogen/cyclohexane/oxygen : $Mo = 1.1 - 1.8 \times 10^{-11}$, $Pe_L = O(10^4 - 10^5)$, air/water/oxygen : $Mo = 2.5 \times 10^{-11}$, $Pe_L = O(10^5)$).

It has also been noted that the interface contamination increases the bubble drag coefficient (Fig. 2.7) and decreases bubbles Sherwood number (Fig. 2.16). Therefore, the contamination of interface has a double disadvantages. First, the increase of the drag coefficient results in a drop of the bubble velocity and Reynolds number. In addition, for a given Reynolds number, the contamination of interface results in lower Serwood number and thus lower mass transfer rate. The estimation of the contamination level of bubbles surface for the industrial gas-liquid system (diazote-cyclohexane) is therefore an important issue for the bubble columns simulation or modelling. This topic will be study at the beginning of chapter 5, by measuring the rise velocity of nitrogen spherical bubbles in cyclohexane under in industrial conditions.

Finally, in this chapter, we have presented the classical description of heat transfer in two-fluid model. More details and discussions on this subject are given in chapter 6 in which we have tried to analyse mass transfer of a single nitrogen bubble in cyclohexane at high pressure and temperature.

All the experimental works have required different measuring techniques like image processing and dual-tip optical probes. Those different techniques are described in detail in the following chapter.

Chapitre 3

Dispositifs et techniques de mesure

Sommaire

3.1	Introduction	129
3.2	Sonde optique	131
3.2.1	Mesures par bi-sonde optique	131
3.2.2	Chaîne de mesure	133
3.2.3	Seuillage du signal brut	133
3.2.4	Mesure de la fraction volumique de gaz	133
3.2.5	Mesure de la vitesse d'ascension	134
3.2.6	Mesure du diamètre équivalent moyen	137
3.2.7	Convergence des mesures par sondes optiques	139
3.3	Suivi lagrangien des bulles	143
3.3.1	Installation du banc de mesure optique	143
3.3.2	Calibration du banc de mesure optique	147
3.3.3	Méthodes de détection	152
3.3.4	Méthode de suivi lagrangien	158
3.3.5	Mesure des caractéristiques géométriques des bulles	158
3.3.6	Mesure de la vitesse des bulles	160
3.4	Mesure de l'aire interfaciale par unité de volume	163
3.5	Sondes à oxygènes	166
3.6	Conclusion	169

3.1 Introduction

L'étude locale d'un réacteur gaz-liquide nécessite la caractérisation de la phase continue (liquide) et de la phase dispersée (les bulles). C'est dans cette optique que nous devons choisir des techniques métrologiques adaptées.

Dans ce travail, nous avons été amenés à étudier l'hydrodynamique et le transfert de masse à différentes échelles spatiales : bulle isolée, essaim de bulle et cela dans deux installations expérimentales :

- La première installation, localisée à Toulouse, est une colonne à bulles d'un mètre de hauteur et de section carrée ($L = 15 \text{ cm}$), précédemment utilisée lors des travaux de thèse de Riboux (2007). Dans cette installation, nous étudierons le transfert de masse de l'oxygène dans de l'eau pour le cas d'un essaim de bulles dense en régime homogène, à fort nombre de Peclet. Les travaux réalisés dans cette colonne à bulles ont pour objectif d'identifier l'influence de l'augmentation de la fraction volumique de gaz sur le transfert de masse.
- La seconde expérience, localisée à Stuttgart, est une colonne à bulles d'une hauteur comparable ($\approx 1 \text{ m}$) et d'une section circulaire ($D_c = 53 \text{ mm}$), précédemment utilisée dans les travaux de thèse de Schäfer (2005). Dans cette installation, nous avons étudié l'ascension d'une bulle isolée ou d'un essaim de bulles dans les conditions opératoires du procédé (T et P élevés) avec les fluides réels (diazote/cyclohexane). L'objectif de cette étape est de définir la description la plus adéquate du transfert de quantité de mouvement en terme de coefficient de traînée, dans le cas d'un essaim de bulles en conditions industrielles. Cette expérience nous a également permis d'étudier le transfert de masse d'une bulle sphérique de diazote dans du cyclohexane.

De plus amples détails sur les installations expérimentales seront donnés dans les chapitres concernés. Afin d'identifier plus clairement les mesures nécessaires dans chaque étude, nous avons reporté dans le tableau 3.1 les conditions de chaque expérience.

Comme le montre ce tableau, dans nos travaux, l'étude du transfert de masse nécessite la mesure de la concentration en oxygène dissous C_L ainsi que l'accès à l'aire interfaciale par unité de volume a_I ; qui elle même dépend de la fraction volumique de gaz α_g , du volume V_b et de la surface S_b des bulles. L'étude de l'hydrodynamique d'une bulle ou d'un nuage de bulles demande également la mesure la plus précise possible de la vitesse verticale des bulles V_z , de leur forme χ et de leur diamètre équivalent d_{eq} .

La suite de ce chapitre présente les instruments et techniques de mesure ainsi que la méthodologie appliquée pour la caractérisation de la phase dispersée (V_z , d_{eq} , χ , S_b , V_b , α_G) par sonde optique et suivi lagrangien des bulles. Puis, dans la dernière partie de ce chapitre, nous présentons les sondes utilisées pour la mesure de la concentration en oxygène dissous (C_L).

The study of a gas-liquid reactor requires the characterisation of the continuous phase (liquid) and of the dispersed phase (bubbles). It is in those conditions that we to chose adapted devices and measurement techniques.

In this work, we have studied hydrodynamic and masse transfer at different scales : single bubble, bubble swarm and in two different experimental set-ups :

- The first one, located in Toulouse, is a square bubble column ($15 \times 15 \text{ cm}$) of one meter in height, previously used in the PhD work of Riboux (2007). In this installation, we have studied the mass transfer of oxygen in water for a dense bubble swarm in homogeneous regime, at high Peclet number. This first experimental work has the objective to identify the influence of the increase of the gas volume fraction on mass transfer.
- The second one, located in Stuttgart, is a bubble column of the same height ($\approx 1 \text{ m}$), with a circular cross section ($D_c = 53 \text{ mm}$), previously used in the PhD work of Schäfer (2005). In this experimental set-up, we have studied the rising of single bubble and bubble swarm in industrial operating conditions (high T and P) with real fluids (nitrogen/cyclohexane). The objective of this work is to define the best description of the exchange of momentum between gaz and liquid phases and in particularly the drag force. This experiment has given us the opportunity to study mass transfer of nitrogen in cyclohexane from single spherical bubbles.

More details on each experimental device are given in next chapters. In order to identify the required measurements for each study, we have reported in table 3.1 experimental conditions. As shown in this table, in our work, the study of mass transfer requires the measurement of the oxygen concentration in water C_L as well as the measurement of the interfacial area per volume unit a_I which itself depend on the gas volume fraction α_g , bubbles volume V_b and surface area S_b . The study of hydrodynamic of single bubble or bubble swarm requires also the measurement of the vertical bubble velocity V_z , shape χ and equivalent diameters d_{eq} of bubbles.

The devices and methods to characterise the dispersed phase (V_z , d_{eq} , χ , S_b , V_b , α_G) by optical probe and Particle Tracking Velocimetry are explained in the next chapter. The probes used to measure the oxygen concentration in water (C_L) are presented in the last part of the chapter.

TABLE 3.1: Récapitulatif des expériences et des besoins en métrologie

Lieu	Toulouse	Stuttgart	Stuttgart
Ecoulement	Essaim de bulles	Bulle isolée	Essaim de bulles
Echelles	10 cm	1 – 10 mm	10 cm
Système	air/eau	N_2 /cyclohexane	N_2 /cyclohexane
Pression (bar) opérateur	1	20	20
Température (°C) opérateur	20	30-150	30-150
Thématiques étudiées	- transfert de masse	- hydrodynamique - transfert	- hydrodynamique
Mesures nécessaires	V_z, d_{eq}, χ S_b, V_b, α_G, C_L	V_z, d_{eq}, χ S_b, V_b	V_z, d_{eq}, χ S_b, V_b, α_G
Chapitre concerné	4	5-6	5

3.2 Sonde optique

Les mesures par sonde optique ont été réalisées dans le cadre de l'étude des essaims de bulles déformées. Les sondes optiques sont composées d'une ou plusieurs fibres de verre ou de saphir. L'extrémité des fibres, appelée aussi "optrode", est biseautée (voir Fig. 3.1). Ainsi, dans un milieu liquide où l'indice optique (n_L) est supérieur à celui de la fibre (n_0) il y a réfraction alors que dans un milieu gazeux où l'indice optique (n_G) est inférieur à celui du verre le signal lumineux est réfléchi et revient sur un photo-détecteur.

3.2.1 Mesures par bi-sonde optique

Les sondes optiques sont couramment utilisées dans l'étude des écoulements gaz liquide pour la mesure locale de la fraction volumique de gaz α_G et de la vitesse moyenne d'ascension des bulles $\langle V_z \rangle$ (Galaud, 1975; Delhay, 1983; Cartellier, 1992; Kamp, 1996; Ellingsen, 1998; Barrau *et al.*, 1999; Larue de Tournemine, 2001; Garnier *et al.*, 2002; Francois *et al.*, 2003; Chaumat, 2004; Andreotti, 2009; Riboux *et al.*, 2010a; Vejrazka *et al.*, 2010; Rahmani *et al.*, 2010).

Durant nos travaux, deux types de bi-sondes ont été utilisées : une sonde classique et une sonde dédiée aux conditions de "Haute Pression" et "Haute Température" (HPHT). La première sonde (Fig. 3.2a) composée de fibres en verre a été utilisée pour les expériences réalisées à Toulouse. La sonde est placée verticalement au centre de la colonne et les mesures sont effectuées à pression et température ambiantes. La seconde sonde HPHT a été installée sur la colonne utilisée précédemment par Schäfer (2005) à l'ICVT de Stuttgart. Les pression et température admissibles de

cette sonde sont $P_{max} = 100 \text{ bar}$ et $T_{max} = 360^\circ\text{C}$. Cette dernière sonde a été introduite à 55° par rapport à l'axe vertical de la colonne en passant par un des hublots du réacteur (Fig. 3.2b). Un support en acier inoxydable a été conçu pour remplacer le hublot initial.

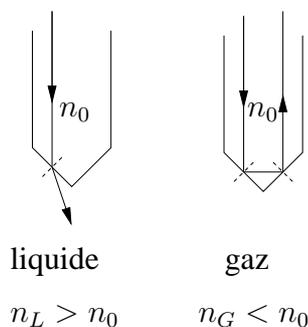


FIGURE 3.1: Réfraction (milieu liquide) et réflexion (milieu gaz) du signal lumineux à l'extrémité de l'optrode

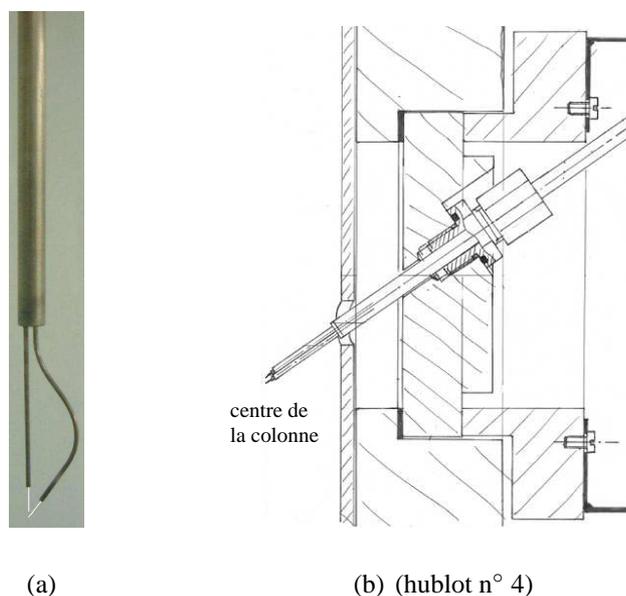


FIGURE 3.2: Sondes optiques pour l'étude de l'hydrodynamique d'un nuage de bulles : (a) bi-sonde optique munie de fibres en verre, $d_s = 1.0 \text{ mm}$, expériences de Toulouse ; (b) Schéma d'installation de la bi-sonde optique HPHT munie de fibres en saphir, $d_s = 2.45 \text{ mm}$, expériences de Stuttgart

Les deux sondes ont été construites par *RBI Instrumentation*. La technologie sonde HPHT a été développée précédemment pour le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives pour l'étude de la crise d'ébullition dans les évaporateurs pressurisés (Delhaye, 1983; Francois *et al.*, 2003).

3.2.2 Chaîne de mesure

La chaîne de mesure complète est constituée de quatre organes majeurs : la bi-sonde, le boîtier optoélectronique, la carte d'acquisition et un ordinateur pour enregistrer les données. Le boîtier optoélectronique envoie un signal lumineux dans les fibres et convertit la réponse en tension électrique. La carte d'acquisition (*DAS1700* ou *USB1608FS*) permet d'enregistrer le signal brut fourni par le boîtier optoélectronique. La fréquence d'acquisition est fixée à 10 kHz afin de garantir la présence de points dans les fronts montant et descendant (Riboux, 2007). La période d'échantillonnage est donc de $\delta_t = 10^{-4}\text{ s}$. L'acquisition est réalisée grâce à une application développée par le Service Signaux Images de l'IMFT.

3.2.3 Seuillage du signal brut

Lorsque l'une des extrémités de la sonde perce les bulles, le signal brut obtenu se compose de nombreux créneaux. Chaque créneau représente le dé-mouillage et le mouillage de l'extrémité des fibres (Fig. 3.1). Dans la pratique, le signal brut est binarisé tel qu'une valeur de 1 corresponde à la phase gaz et une valeur de 0 à la phase liquide (voir Fig. 3.3). La binarisation du signal brut passe par la définition d'un seuil de coupure légèrement supérieur au bruit (8 à 15% de l'amplitude totale du signal brut). Il a été observé que dans certains cas le signal brut complet peut varier de plusieurs volts, suite à une modification des conditions expérimentales (température, pression) ou à un temps de stabilisation du boîtier optoélectronique. Le recalage du signal a donc été nécessaire à plusieurs reprises (réglage du zéro). Malgré ce réglage, sur une durée de plusieurs centaines de secondes, une variation de quelques volts peut toujours subsister. Pour prendre en compte ces variations, une moyenne mobile est appliquée afin de garantir les mêmes conditions de seuillages.

3.2.4 Mesure de la fraction volumique de gaz

Comme le montre la figure 3.3, en considérant deux créneaux consécutifs correspondant au perçage d'une bulle par les deux sondes, il est possible de définir deux temps caractéristiques : le "temps de vol" Δt_{12i} qui correspond au temps écoulé entre le perçage de la même interface avec les deux fibres et le "temps gaz" Δt_{yi} qui correspond au temps passé par une fibre dans la phase gaz. Il est alors possible d'accéder à la moyenne temporelle de la fraction volumique de la phase gaz pour un temps d'acquisition donné Δt_{acq}

$$\alpha_G = \frac{\sum \Delta t_{yi}}{\Delta t_{acq}} \quad (3.1)$$

En considérant que la période d'échantillonnage est constante, cette dernière équation est aussi équivalente au rapport $\alpha_G = N_b/N_T$, où N_b et N_T représentent respectivement le nombre de mesures dans la phase gaz et le nombre total de mesures (Riboux, 2007).

Comme le montre Kiambi *et al.* (2003) le nombre de bulles percées par la première fibre est environ 30% supérieur à celui de la seconde fibre. Les bulles peuvent être perturbées par le perçage de la première fibre et ne pas toucher la seconde fibre. Pour cette raison, la fraction volumique (Eq. 3.1) est calculée en utilisant le signal binarisé de la première fibre.

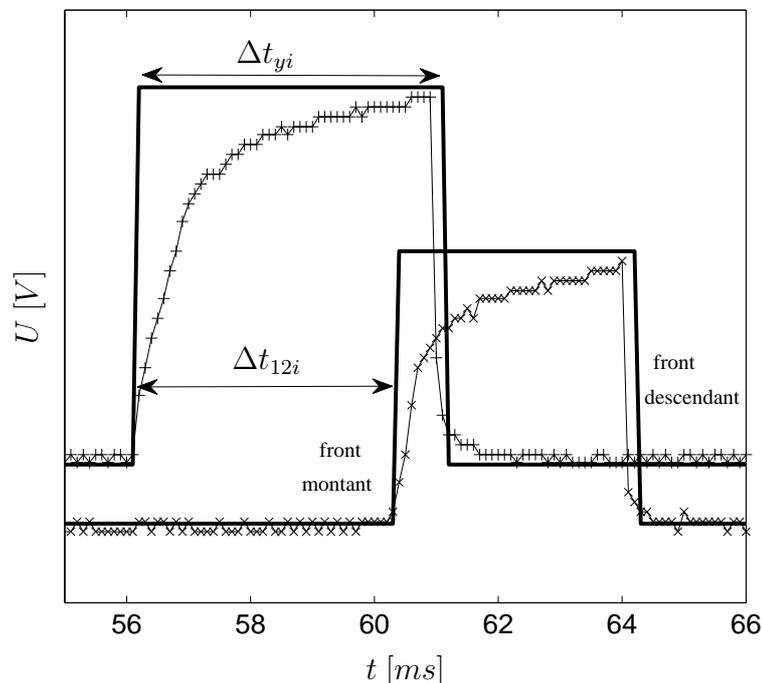


FIGURE 3.3: Signaux bruts : + fibre 1 (avant), × fibre 2 (arrière) ; — Signaux binarisés

3.2.5 Mesure de la vitesse d'ascension

Connaissant la distance entre les deux fibres d_s et le temps de perçage de la même interface Δt_{12i} , il est possible d'estimer la vitesse d'une bulle percée selon l'équation suivante :

$$V_{zi} = \frac{d_s}{\Delta t_{12i}} \quad (3.2)$$

La vitesse moyenne d'ascension des bulles $\langle V_z \rangle$ est donnée par la moyenne arithmétique des vitesses mesurées V_{zi} .

Dans la pratique, la mesure de la vitesse des bulles, à partir des signaux seuillés, se décompose en deux étapes. La première étape consiste à identifier les fronts montants sur chacun des deux signaux (issus des deux fibres). La seconde étape réside dans l'appariement des deux fronts montant consécutifs correspondant au perçage de la même bulle par les deux fibres. Pour cela, un algorithme a été développé afin d'appairer convenablement les fronts montants issus des deux signaux. Le détail de cet algorithme est donné dans la figure 3.5.

Appariement des fronts montants Le cas idéal pour la mesure est une trajectoire des bulles la plus rectiligne possible (Fig. 3.4a), pour pouvoir mesurer avec précision leur vitesse d'ascension. Comme expliqué précédemment, la trajectoire des bulles ellipsoïdales est généralement loin d'être rectiligne. Une bulle est percée par la sonde en formant un angle θ entre son petit axe et l'axe vertical (voir Fig. 3.4b). Pour plus de détails sur la trajectoire d'une bulle ellipsoïdale, le lecteur pourra se référer aux travaux de Ellingsen (1998). Si l'inclinaison de la bulle est très importante, la vitesse

mesurée par la sonde est généralement surestimée (Ellingsen, 1998). Par conséquent, il est nécessaire de définir une vitesse maximale réaliste afin d'éliminer les cas incohérents. En s'appuyant sur les précédents travaux de Riboux *et al.* (2010a), une vitesse maximale de $V_{max} = 0.7 \text{ m.s}^{-1}$ a été choisie pour les expériences réalisées à Toulouse. Cette vitesse correspond environ à un peu plus du double de la vitesse d'une bulle isolée formée par les injecteurs. Pour les expériences réalisées à Stuttgart, la vitesse maximale choisie est de $V_{max} = 0.6 \text{ m.s}^{-1}$.

De même, si deux bulles qui se suivent sont percées par une des fibres uniquement, de très faibles vitesses peuvent être mesurées. Il est alors aussi nécessaire de définir une vitesse minimale. Pour les expériences de Toulouse la vitesse minimale choisie est de $V_{min} = 0.03 \text{ m.s}^{-1}$, soit 10% de la vitesse d'ascension de la bulle isolée. Pour les expériences réalisées à Stuttgart la vitesse minimale choisie est de $V_{min} = 0.07 \text{ m.s}^{-1}$. Au lieu de définir des vitesses limites afin d'évacuer les cas incohérents, il est aussi possible de définir des temps limites comme Chaumat *et al.* (2007a).

Solution alternative L'appairage des fronts montants, pour calculer la vitesse des bulles (V_{zi}), est donc le désavantage principal des bi-sonde optiques. Une alternative très intéressante réside dans l'exploitation de la phase de dé-mouillage de la fibre.

En effet, de nombreux travaux (Cartellier, 1992; Barrau *et al.*, 1999; Vejrazka *et al.*, 2010) montrent qu'il est possible d'estimer la vitesse des bulles en utilisant une unique fibre et en exploitant l'augmentation du signal présent dans le front montant (voir Fig. 3.3). Selon la vitesse du perçage de la bulle la valeur maximale du signal sera atteinte plus ou moins rapidement. Cette technologie, très développée au Laboratoire des Ecoulements Géophysiques et Industriels de Grenoble, nécessite une étape de calibration importante. Malheureusement, ce type de sonde n'est actuellement pas disponible commercialement pour des pressions et températures importantes.

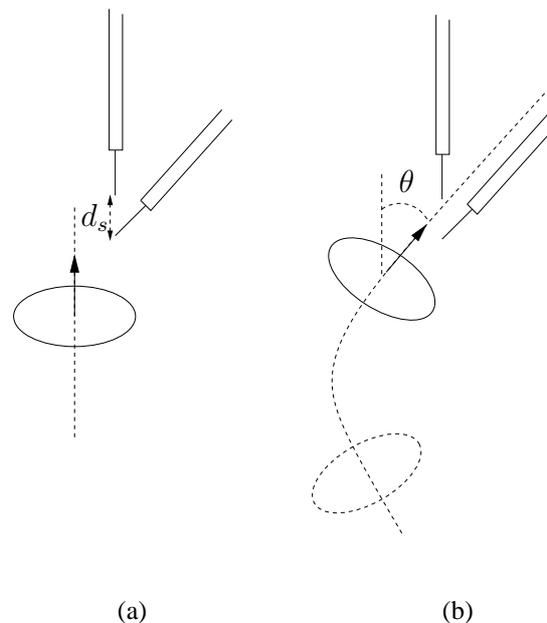


FIGURE 3.4: Perçage d'une bulle ellipsoïdale par une bi-sonde optique : (a) déplacement de la bulle parallèlement à l'axe de la sonde (cas idéal pour la mesure, $\theta = 0$) (b) trajectoire de la bulle formant un angle θ avec l'axe vertical

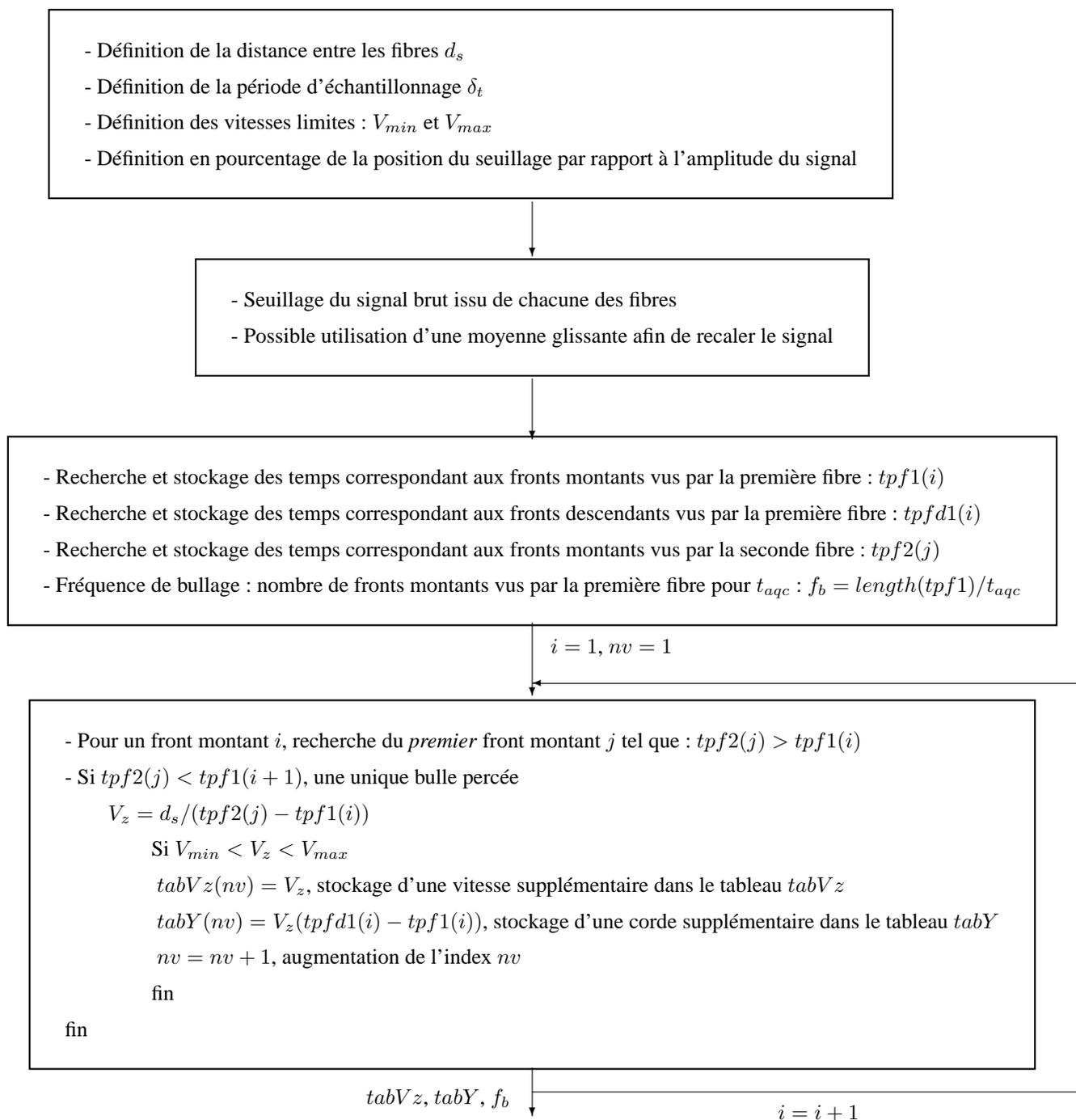


FIGURE 3.5: Traitement du signal brut afin d’extraire la fréquence de bullage, les vitesses et les cordes des bulles percées par la bi-sonde optique

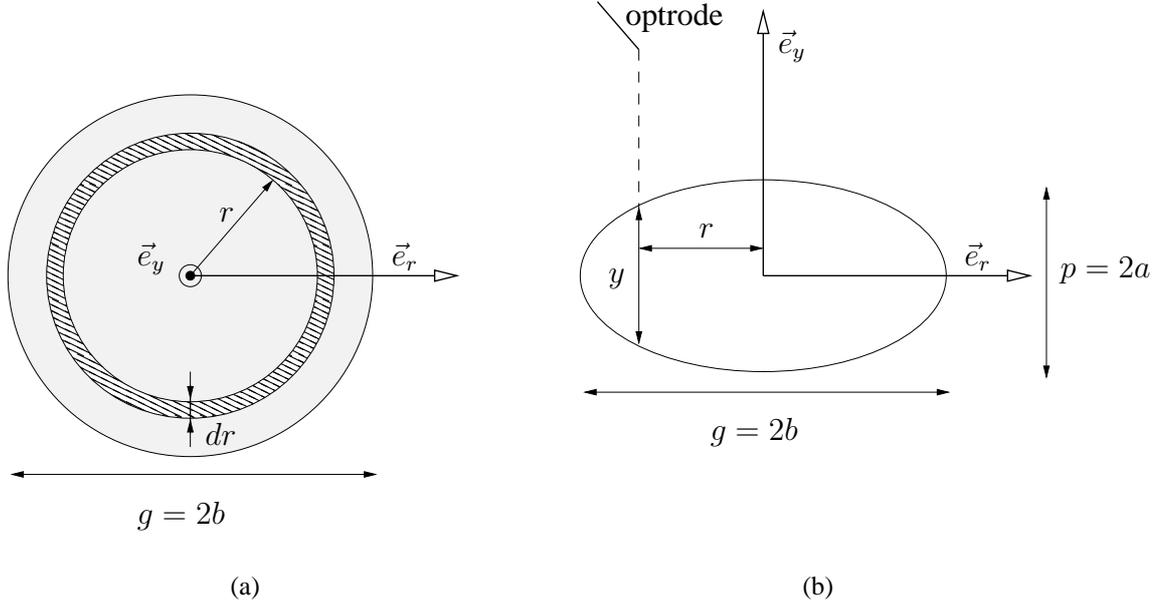


FIGURE 3.6: Perçage d'une bulle ellipsoïdale par une fibre optique selon un angle d'attaque nul ($\theta = 0$) : (a) Vue de "dessus" avec S_1 (hachures) : surface correspondant à une classe de corde ($y_i \leq y \leq y_{i+1}$), S_2 (en gris clair) : surface projetée de la bulle - (b) Vue de "face"

3.2.6 Mesure du diamètre équivalent moyen

Mesure du diamètre des bulles à partir de la corde moyenne Quand une bulle est percée par la première fibre, la corde mesurée est donnée par l'expression suivante

$$y_i = V_{zi} \Delta t_{yi}, \quad (3.3)$$

où le temps de gaz Δt_{yi} est donné par la première sonde. La mesure d'une corde est réalisée pour chaque mesure de vitesse de bulle ($V_{min} \leq V_{zi} \leq V_{max}$, voir Fig. 3.5).

Dans la littérature, pour une population mono-disperse de bulles sphériques, différents auteurs proposent un lien explicite entre le diamètre équivalent des bulles d_{eq} et la corde moyenne mesurée $\langle y \rangle$, tel que

$$d_{eq} = k \langle y \rangle, \quad (3.4)$$

avec k une constante. Galaud (1975), Thang & Davis (1979) et Moujaes & Dougall (1987) obtiennent une valeur théorique de $k = 3/2$ pour le cas de bulles sphériques identiques. En pratique, la valeur de cette constante est aussi influencée par l'étape de perçage de la bulle. Ainsi, selon le design de la sonde optique la valeur de la constante k peut être différente de $3/2$ (Andreotti, 2009).

Pour une population mono-disperse de bulles ellipsoïdales, en considérant un angle d'attaque nul (Fig. 3.4, $\theta = 0$), on montre que le diamètre équivalent d_{eq} des bulles peut directement s'exprimer en fonction de la corde moyenne $\langle y \rangle$ et de la déformation de la bulle χ . Cette méthode exploite principalement les travaux de Clark & Turton (1988); Liu & Clark (1995).

Pour cela, dans un premier temps, il est nécessaire d'exprimer selon la forme de la bulle (χ) la probabilité de couper la corde y sachant la valeur du grand axe g : $P(y/g)$. Comme le montre la

figure 3.6a, pour une classe de corde d'une largeur $dy = y_{i+1} - y_i$, nous pouvons établir le lien suivant entre la probabilité $P(y/g)$ et le rapport des surfaces S_1/S_2 (Liu & Clark (1995), Eq. 9 dans l'article)

$$dy P(y/g) = \frac{S_1}{S_2} = \frac{2\pi r dr}{\pi g^2/4} = \frac{8r}{g^2} dr \quad (3.5)$$

Grâce à la symétrie axiale selon \vec{e}_y , l'équation de l'ellipse d'axes $p = 2a$ et $g = 2b$ permet de lier le rayon r où la bulle est percée avec la corde obtenue y . Avec u_r la coordonnée portée par le grand axe (\vec{e}_r) et u_y celle portée par le petit axe (\vec{e}_y), l'enveloppe de l'ellipsoïde s'exprime comme suit

$$\frac{u_r^2}{(g/2)^2} + \frac{u_y^2}{(p/2)^2} = 1 \quad (3.6)$$

Pour $u_r = r$, il existe deux solutions (u_{y1} et u_{y2}) correspondant aux deux racines de l'équation suivante

$$\frac{r^2}{(g/2)^2} + \frac{u_y^2}{(p/2)^2} = 1 \quad (3.7)$$

$$u_{y1} = (p/2) \sqrt{\left(1 - \frac{r^2}{(g/2)^2}\right)} \quad u_{y2} = -(p/2) \sqrt{\left(1 - \frac{r^2}{(g/2)^2}\right)} \quad (3.8)$$

Comme le montre la figure 3.6b, il en vient que la corde y correspond à la différence des deux racines. Avec $\chi = g/p$, on obtient

$$y(r) = u_{y1} - u_{y2} = g/\chi \sqrt{1 - \frac{r^2}{(g/2)^2}} \quad \text{Soit} \quad r^2 = (g/2)^2 - \frac{y^2}{(2/\chi)^2} \quad (3.9)$$

Cette équation permet ainsi d'exprimer le rapport $|dr/dy|$ par simple dérivation comme suit :

$$\left| \frac{dr}{dy} \right| = \frac{y}{r(2/\chi)^2} \quad (3.10)$$

A partir des équations 3.5 et 3.10, on obtient finalement (Liu & Clark (1995), Eq. 11a dans l'article)

$$P(y/g) = \frac{2y}{(g/\chi)^2} \quad (3.11)$$

Pour une population supposée parfaitement mono-disperse composée de bulles de forme χ et de grand axe g (identiques), l'équation 3.11 représente alors la densité de probabilité (PDF) des cordes sous l'hypothèse que l'angle d'attaque θ soit nul. La corde maximale coupée correspond alors au petit axe $p = g/\chi$. De plus, cette fonction étant croissante lorsque la corde augmente, nous pouvons noter que théoriquement la corde la plus probable est $y = p$. En pratique, principalement à cause du caractère intrusif de la sonde, comme le montre Andreotti (2009), pour une population de bulles sphériques, la distribution théorique des cordes (Eq. 3.11) est sensiblement différente de la distribution expérimentale. De plus, le fait de considérer un angle d'attaque nul contribue également à modifier la PDF des cordes mesurées.

En considérant la densité de probabilité des cordes donnée par l'équation 3.11, nous pouvons calculer la corde moyenne théorique notée $\langle y \rangle$ comme

$$\langle y \rangle = \int_0^{p=g/\chi} P(y/g) y dy = \int_0^{p=g/\chi} \frac{2y^2}{(g/\chi)^2} dy = \frac{2}{3} \frac{g}{\chi} \quad (3.12)$$

Sachant que nous avons également par définition $d_{eq} = (g^2 p)^{1/3} = (g/\chi^{1/3})$, nous obtenons finalement un lien explicite entre la moyenne des cordes $\langle y \rangle$, la forme de la bulle χ et le diamètre équivalent des bulles

$$d_{eq} = \frac{3}{2} \langle y \rangle \chi^{2/3} \quad (3.13)$$

Pour le cas d'une bulle sphérique ($\chi = 1$), cette dernière équation permet bien de retrouver la relation (Eq. 3.4) obtenue par Galaud (1975), Thang & Davis (1979) et Moujaes & Dougall (1987).

Mesure du diamètre des bulles à partir de la vitesse moyenne Dans de précédent travaux, notamment dans le cas d'écoulements complexes, la mesure du diamètre des bulles à partir d'une sonde optique se base sur la vitesse moyenne des bulles $\langle V_z \rangle$. Par exemple, pour des bulles sphériques, il est courant d'exprimer le diamètre des bulles en fonction de la fréquence de bullage f_b (Hz), de la fraction volumique de gaz α_G et de la vitesse moyenne des bulles $\langle V_z \rangle$ comme (Kataoka *et al.*, 1986; Chaumat *et al.*, 2007a)

$$d_{eq} = \frac{3}{2} \frac{\langle V_z \rangle \alpha_G}{f_b}, \quad (3.14)$$

où la fréquence de bullage f_b correspond au nombre de bulles N_b détectées par la première fibre pour un temps d'acquisition t_{aqc} comme suit

$$f_b = N_b / t_{aqc} \quad (3.15)$$

Dans l'équation 3.13 la mesure de la forme des bulles est nécessaire pour estimer le diamètre équivalent des bulles. Cette information n'est pas accessible avec la sonde optique. Ainsi, dans ce travail, la mesure de diamètre que nous prendrons comme référence sera celle réalisée directement, de façon non intrusive, par camera rapide (voir section 3.3).

3.2.7 Convergence des mesures par sondes optiques

Les convergences en temps ou en nombre de la fraction volumique α_G , de la fréquence de bullage f_b , de la vitesse moyenne d'ascension $\langle V_z \rangle$ et de la corde moyenne $\langle y \rangle$ sont présentées respectivement dans les figures 3.7, 3.8, 3.9, 3.10.

Pour un temps de mesure Δt_{mes} compris entre 0 et Δt_{acq} , selon l'équation 3.1 la convergence de la mesure de α_G est évaluée par le suivi temporel de l'expression suivante :

$$\alpha_G = \frac{\sum \Delta t_{yi}}{\Delta t_{mes}} \quad (3.16)$$

De même, selon l'équation 3.15, la convergence de la mesure de la fréquence de bullage f_b est estimée par le suivi temporel de l'expression suivante :

$$f_b = \frac{N_{mes}}{\Delta t_{mes}}, \quad (3.17)$$

où N_{mes} représente le nombre de fronts montants vus par la première sonde pour un temps de mesure Δt_{mes} . La précision sur la convergence de la fraction volumique de gaz et de la fréquence de bullage est donc contrôlée par le temps d'acquisition Δt_{acq} . Plus ce temps est long, plus la mesure sera convergée.

Pour un nombre de bulles appairées N compris entre 1 et nv (Fig. 3.5), la vitesse moyenne d'ascension des bulles $\langle V_z \rangle$ est donnée par la moyenne suivante :

$$\langle V_z \rangle = \frac{1}{N} \sum_1^N V_{zi} \quad (3.18)$$

De même, pour la corde moyenne

$$\langle y \rangle = \frac{1}{N} \sum_1^N y_i \quad (3.19)$$

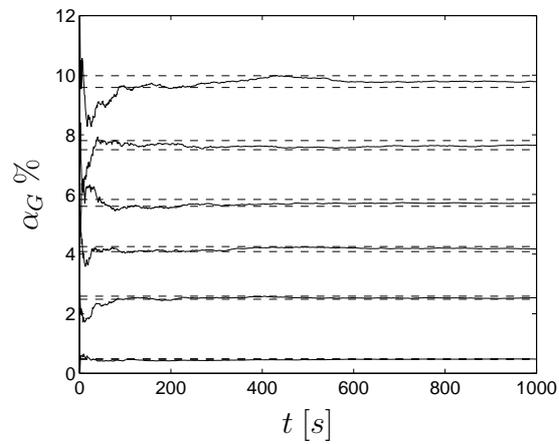
Les convergences de la mesure de la vitesse moyenne d'ascension $\langle V_z \rangle$ et de la corde moyenne $\langle y \rangle$ sont donc contrôlées par le nombre total de bulles appairées nv .

Dans la figure 3.7 et 3.8, on observe que la fraction volumique de gaz et la fréquence de bullage convergent convenablement pour un temps d'acquisition Δt_{acq} supérieur à 500 s. De même, dans la figure 3.9, la vitesse moyenne des bulles semble converger pour un nombre de bulles nv supérieur à 5000. Dans la figure 3.10, nous pouvons également observer que pour un nombre de bulles appairées supérieur à 5000, la corde moyenne mesurée semble également se stabiliser convenablement. Dans notre expérience, un nombre de bulles appairées de 5000 s'avère donc être suffisant pour garantir la convergence des mesures de $\langle V_z \rangle$ et $\langle y \rangle$. Cette valeur limite est sans doute contrôlée par l'homogénéité de l'écoulement ainsi que par le système d'injection des bulles qui, pour les expériences de Toulouse et de Stuttgart, favorise la formation d'une population de bulles assez homogène.

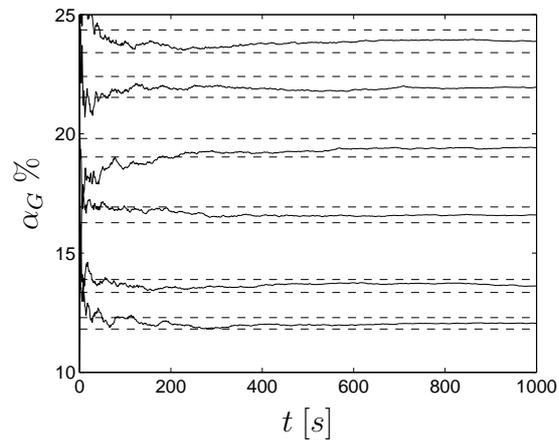
Pour un point expérimental donné, le temps d'acquisition est d'environ 1000 s pour les expériences menées à Toulouse et de 500 s pour celles réalisées à Stuttgart.

Pour les expériences réalisées à Toulouse et à Stuttgart, d'après les courbes de convergence, l'incertitude sur la mesure de α_G , f_b , $\langle V_z \rangle$, $\langle y \rangle$ est estimée comme inférieure à $\pm 2\%$.

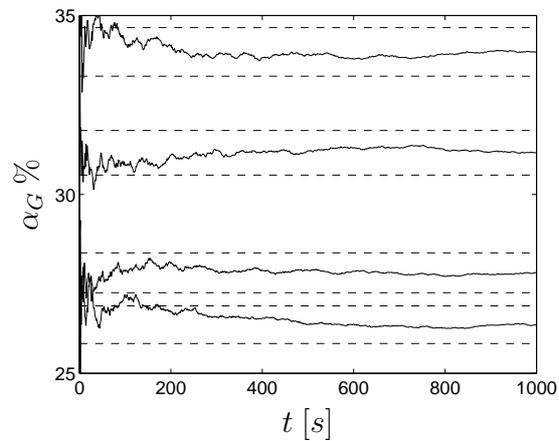
Le diamètre des bulles peut être estimé à partir des données obtenues par sonde optique (Eq. 3.13 et 3.14). Dans ce travail, nous avons non seulement besoin de mesurer le diamètre des bulles mais aussi leur forme (χ). Nous avons également besoin de mesurer précisément le diamètre, la forme et la vitesse de bulles isolées. C'est pourquoi il a été nécessaire d'employer une technique de mesure complémentaire d'enregistrement vidéo.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 3.7: Convergence de la mesure de fraction volumique de gaz en fonction du temps (Eq. 3.16) : (a) $\alpha_G = 0.47 - 2.53 - 4.16 - 5.71 - 7.65 - 9.78\%$; (b) $\alpha_G = 12.05 - 13.61 - 16.60 - 19.42 - 21.97 - 23.88\%$; (c) $\alpha_G = 26.36 - 27.82 - 31.16 - 33.98\%$, $-- \pm 2\%$ de la valeur finale, expériences de Toulouse

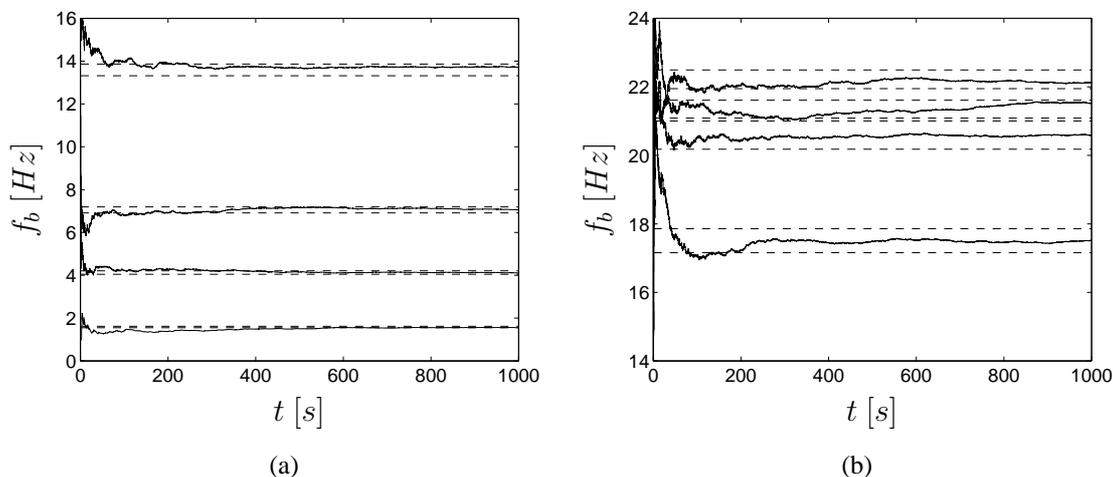


FIGURE 3.8: Convergence de la mesure de la fréquence de bullage en fonction du temps (Eq. 3.17) avec de bas en haut : (a) $\alpha_G = 0.47 - 1.89 - 4.16 - 11.98\%$ et (b) $\alpha_G = 17.29 - 23.88 - 26.38 - 31.19\%$, $-- \pm 2\%$ de la valeur finale (expériences de Toulouse)

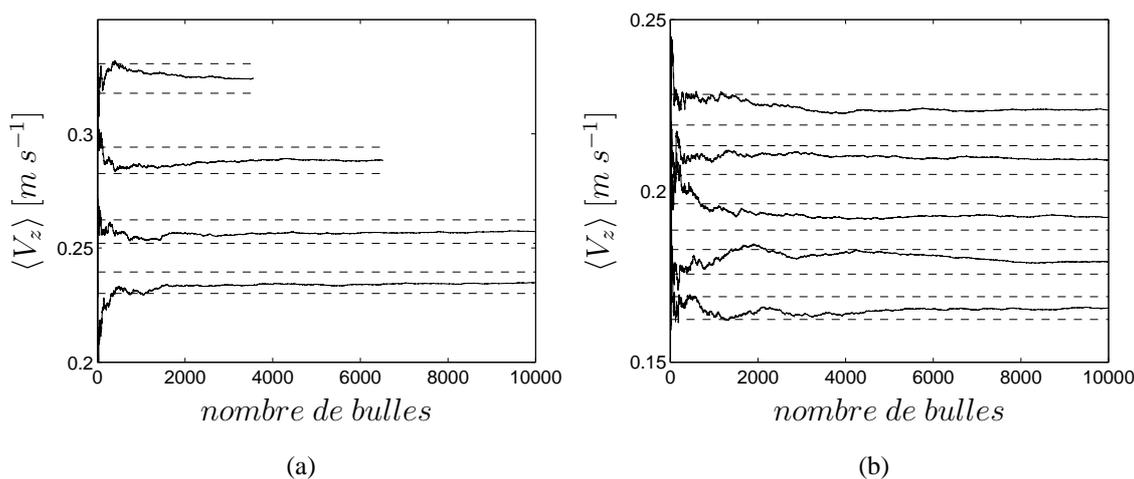


FIGURE 3.9: Convergence de la mesure de la vitesse moyenne des bulles en fonction du nombre de bulles appairées (Eq. 3.18) avec de haut en bas : (a) $\alpha_G = 0.47 - 1.89 - 4.16 - 5.91\%$; (b) $\alpha_G = 8.26 - 11.98 - 16.60 - 23.88 - 33.98\%$, $-- \pm 2\%$ de la valeur finale (expériences de Toulouse)

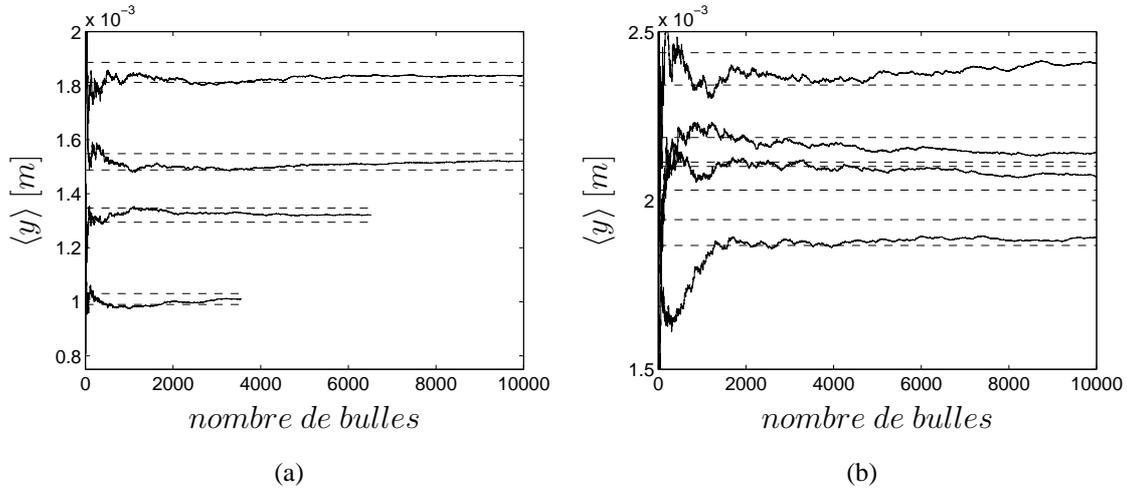


FIGURE 3.10: Convergence de la mesure de la corde moyenne en fonction du nombre de bulles appairées (Eq. 3.19) avec de bas en haut : (a) $\alpha_G = 0.47 - 1.89 - 4.16 - 11.98\%$ et (b) $\alpha_G = 17.29 - 23,88 - 26,38 - 31,19\%$, $-- \pm 2\%$ de la valeur finale (expériences de Toulouse)

3.3 Suivi lagrangien des bulles

Afin de mesurer les caractéristiques géométriques des bulles ainsi que la vitesse de bulles isolées, nous avons dû employer et développer une méthode de suivi lagrangien des bulles, dans un plan en 2 dimensions (XY). Ce type de méthode est couramment utilisée dans l'étude des écoulements diphasiques (Ellingsen, 1998; Kamp, 1996; Marmottant, 2001; Borchers & Eigenberger, 2000; Daniel, 2002; Borchers, 2002; Galinat, 2005; Aguilar Corona, 2008; Boulesteix, 2010; Bouche *et al.*, 2012).

Le suivi lagrangien des bulles se décompose en deux étapes : la détection des bulles et le suivi de leur centre de gravité. Techniquement cette méthode est rendue possible par l'emploi de caméras rapides permettant d'acquérir un nombre d'images suffisant pour suivre les bulles passant dans le plan focal de la camera.

Avant de détailler les méthodes de détection et de suivi des bulles, nous devons présenter l'installation ainsi que les étapes nécessaires à la calibration du banc de mesure optique.

3.3.1 Installation du banc de mesure optique

La figure 3.11 présente les deux principales installations à Toulouse et à Stuttgart. Dans la figure 3.11a, à Toulouse, la camera est équipée d'un objectif télécentrique pour la caractérisation d'un nuage de bulles. Dans la figure 3.11b, à Stuttgart, la caméra est utilisée avec un objectif à focale fixe, pour la caractérisation d'un nuage de bulles ou le suivi de bulles isolées.

3.3.1.1 Eclairage

Pour un écoulement dilué (faible fraction volumique de gaz) ou pour l'étude des bulles isolées l'éclairage est garanti par une plaque de LED (backlight, *Phlox*) de $100 \times 100 \text{ mm}$ de côté, possédant une intensité maximale de 65700 cd m^{-2} . Pour les expériences en nuage de bulles, l'augmentation du nombre de bulles se traduit par une diffusion importante de la lumière imposant d'intensifier la puissance de la source lumineuse. Ainsi, pour des fractions volumiques de gaz modérées ou élevées, il est nécessaire d'utiliser un éclairage halogène (1000 à 2000 W) avec un diffuseur fixé sur la paroi arrière de la colonne.

3.3.1.2 Dispositif d'acquisition

Dans ces travaux, deux caméras rapides ont été mises à notre disposition. Pour les expériences de Toulouse, nous avons utilisé une caméra de type *Photron APX* équipée d'un capteur CMOS, fournissant une fréquence maximale de 2000 images par seconde pour une image de 1024×1024 pixels. Les expériences de Stuttgart ont été réalisées avec une caméra de type *PCO 1200HS* munie également d'un capteur CMOS, fournissant une fréquence maximale de 500 images par seconde pour une image de 1280×1024 pixels.

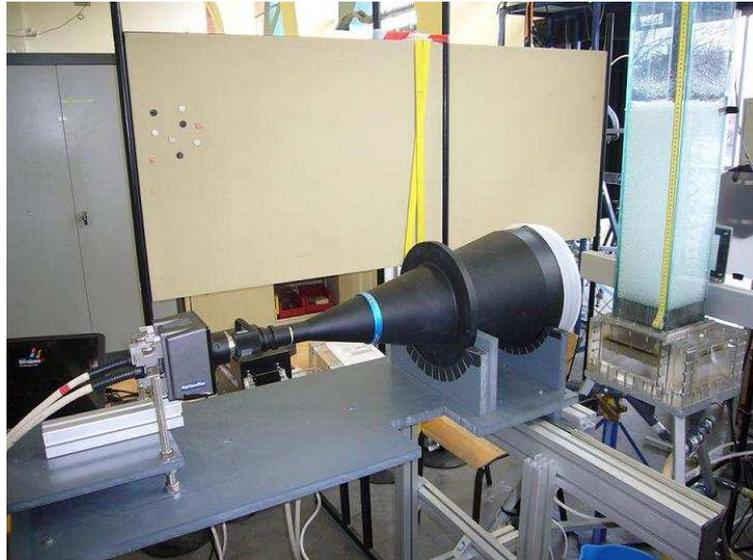
L'acquisition des images est réalisée avec une fréquence comprise entre 439 et 500 images par seconde, afin de permettre un suivi continu des bulles le long de leur trajectoire. Selon l'intensité de la lumière et la caméra utilisée le temps d'exposition du capteur varie entre $1/20000$ et $1/500 \text{ s}$, afin de ne pas saturer et détériorer le capteur.

Expériences de Toulouse - Essaim de bulles : Un objectif à focale fixe *Nikon-macro* de 105 mm a été utilisé pour $0.49 \leq \alpha_G \leq 16.46\%$ (Fig. 3.12a). L'ensemble des mesures est réalisé à une distance de 15 cm au dessus des injecteurs, au centre de la colonne selon l'axe x .

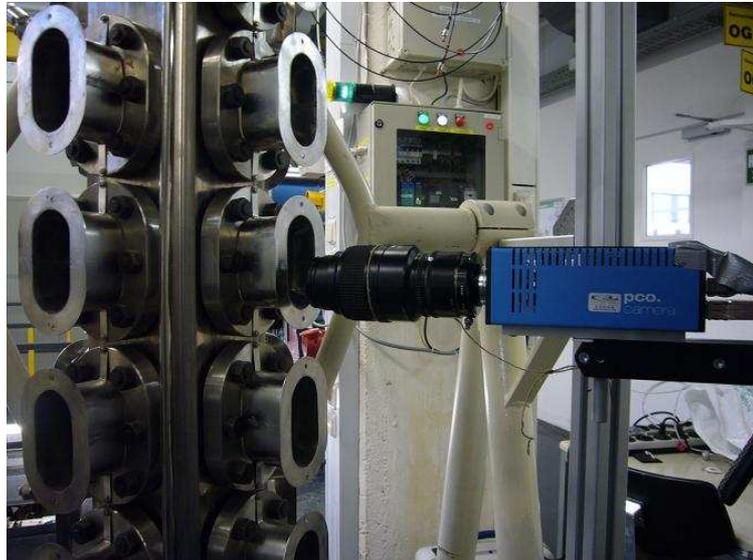
Pour $\alpha_G > 16.46\%$, nous avons eu recours à un objectif bi-télécentrique *Opto Engineering TC-4M-172* (Fig. 3.12b). La particularité de cet objectif est de délivrer une large profondeur de champ (environ 10 cm). Le champ visualisé pour cette installation est beaucoup plus important tout en fournissant un grossissement constant. Ce qui facilite la mesure de la taille des bulles.

Expériences de Stuttgart - Bulle isolée : L'objectif à focale fixe (*Nikon macro* de 105 mm) a été utilisé pour l'étude des bulles isolées déformées (Fig. 3.12c). Lors de l'étude des bulles isolées sphériques, plus petites, une bague allonge (*Nikon 27.5 mm*) a été ajoutée sur l'objectif afin de diminuer le champ de visualisation et d'augmenter la résolution. Le plan focal est positionné au centre de la colonne selon l'axe y , au dessus du niveau de l'injection des bulles isolées.

Expériences de Stuttgart - Essaim de bulles : Pour l'étude du nuage de bulles, à cause de la température élevée des parois du réacteur ($T_{max} = 150 \text{ }^\circ\text{C}$), nous n'avons pas pu installer la caméra proche des hublots. Pour remédier à ce problème, un doubleur de focale (*Tamron-F AF teleconvertisseur 2X N-AFD BBAR MC7*) est ajouté entre l'objectif et la caméra. Ce qui a permis l'éloignement de la caméra. Le plan focal de visualisation fut placé à 16 mm à l'intérieur de la colonne (voir Fig. 3.12c).



(a) Camera *Photron APX* munie de l'objectif télécentrique - Toulouse



(b) Camera *PCO 1200HS* munie de l'objectif à focale fixe - Stuttgart

FIGURE 3.11: Installation du banc de mesure optique

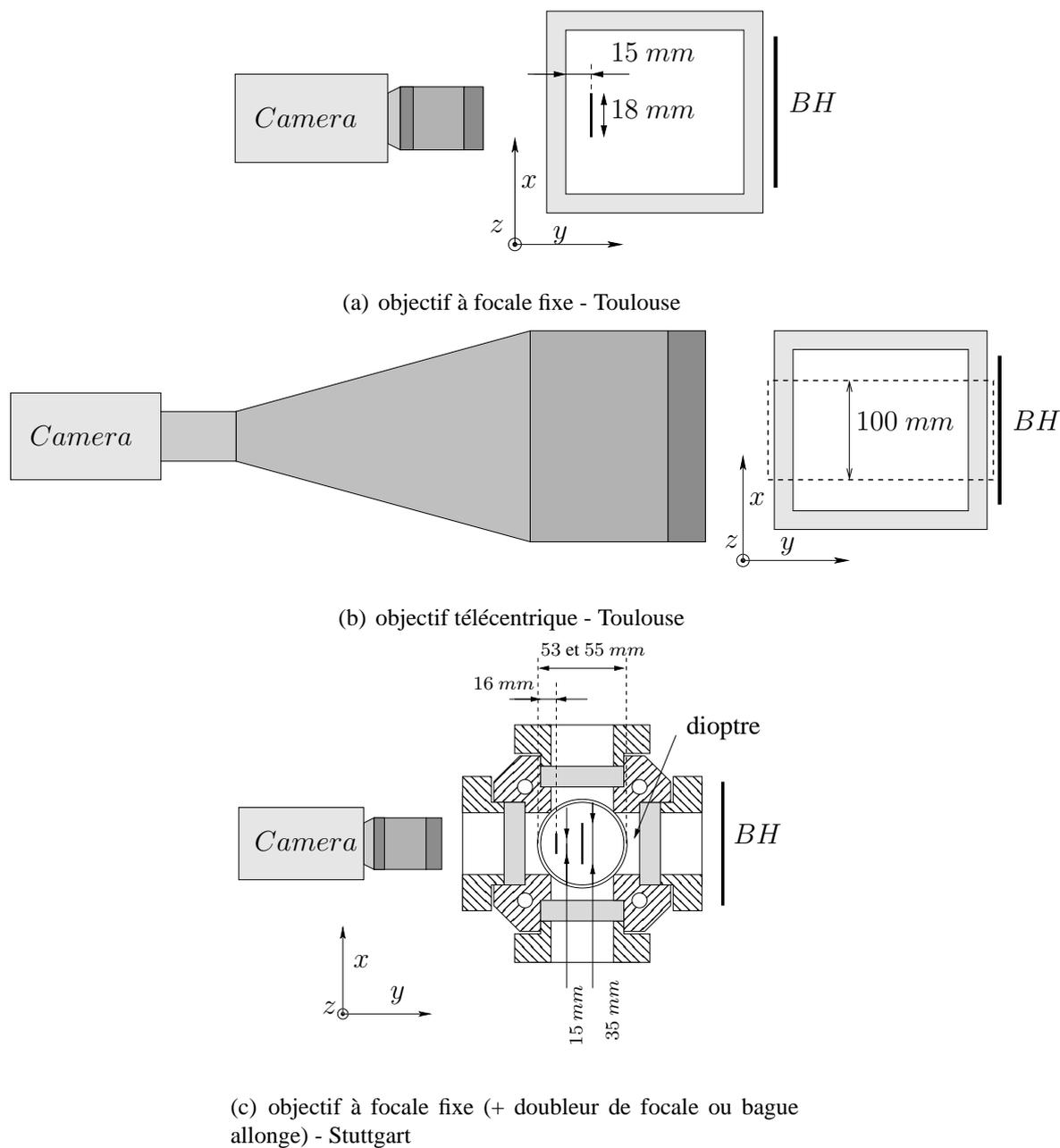


FIGURE 3.12: Détails du banc de mesure optique : champ visualisé (vue de dessus), BH : éclairage backlight ou halogène

Que ce soit pour les expériences réalisées à Toulouse ou à Stuttgart, la calibration du banc de mesure fut une étape cruciale afin de garantir la précision des mesures.

TABLE 3.2: Caractéristiques du banc de mesure optique pour les différentes expériences (N.O.=Nombre d'Ouverture de l'objectif)

Exp.	camera	objectif	champs en mm	résolution $\langle R \rangle$ en px/mm	Δr_b mm	N.O.
Essaim de bulles Toulouse	Photron	focale fixe (<i>Nikon macro 105 mm</i>)	18 × 18	56.8	0.017	4
	Photron	télécentrique (<i>Opto Engineering TC-4M-172</i>)	94 × 94	5.8	0.172	16
Bulle isolée Stuttgart bulle déformée bulle sphérique	PCO	focale fixe (<i>Nikon macro 105 mm</i>)	35 × 28	36.5	0.027	4
	PCO	focale fixe (<i>Nikon macro 105 mm</i>) + bague allonge (<i>Nikon 27.5 mm</i>)	19.2 × 15.3	66.6	0.015	4
Essaim de bulles Stuttgart	PCO	focale fixe (<i>Nikon macro 105 mm</i>) + doubleur (<i>Tamron 2X</i>)	15.8 × 12.6	81	0.012	4

3.3.2 Calibration du banc de mesure optique

La calibration du banc de mesure optique s'est déroulée en trois étapes

- le réglage de la verticalité du capteur grâce à la visualisation d'un fil à plomb ;
- le réglage du parallélisme entre le capteur et la paroi de la colonne, grâce au centrage de l'image représentant le reflet de la caméra sur la paroi en verre (technique de la "collerette") ;
- la mesure de la résolution spatiale des images par une mire millimétrique.

La calibration du banc de mesure va nous permettre d'obtenir la résolution de l'image selon l'axe x et z (Fig. 3.12). Pour cela, en absence de bulles, une mire placée dans le réacteur, au niveau du champs de la camera, fournit une référence spatiale selon l'axe x : δ_x et selon l'axe z : δ_z (en mm). Le nombre de pixels correspondant à la référence spatiale selon l'axe x et selon l'axe z est noté respectivement Δx et Δz (en px). La résolution de l'image est alors obtenue comme : $R_x = \langle \Delta x \rangle / \delta_x$ selon x et $R_z = \langle \Delta z \rangle / \delta_z$ selon z (en pixel par millimètre, px/mm). Comme nous allons le constater, par la suite, la résolution de l'image est pratiquement isotrope ($R_x \approx R_z$). C'est pourquoi, dans la pratique, pour traiter les images nous avons considéré une résolution moyenne $\langle R \rangle = (R_x + R_z)/2$. Les dimensions du champ et la résolution $\langle R \rangle$ obtenue pour chaque étude sont résumées dans le tableau 3.2.

De plus, nous avons également reporté dans la dernière colonne de ce tableau l'incertitude absolue que nous possédons sur la mesure du demie petit axe ou demie grand axe des bulles (Δr_b) en considérant un erreur de 1 pixel sur la détection du contour des bulles. Nous pouvons constater que hormis pour les mesures avec l'objectif télécentrique nos différents dispositifs fournissent une mesure relativement précise.

Pour cette étape de calibration, deux types de mires furent employés.

3.3.2.1 Caractéristiques et conception des mires

Dans l'eau à température ambiante, une feuille de papier millimétré plastifiée (Fig. 3.13a) est simplement placée dans le réacteur. A Stuttgart, pour les expériences dans un solvant à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, des mires spécifiques ont été spécialement conçues par la société *Application Laser du Sud-Ouest*. En effet, les mires commercialisées sont généralement dédiées à des températures opératoires inférieures ou égales à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dans le but de garantir le maintien du motif sur la mire, un pigment noir est incrusté au laser à la surface d'une lame de verre de 2 mm d'épaisseur. Le motif choisi est une grille de points de 0.5 mm de diamètre dont le centre est espacé de 1 mm (Fig. 3.13b).

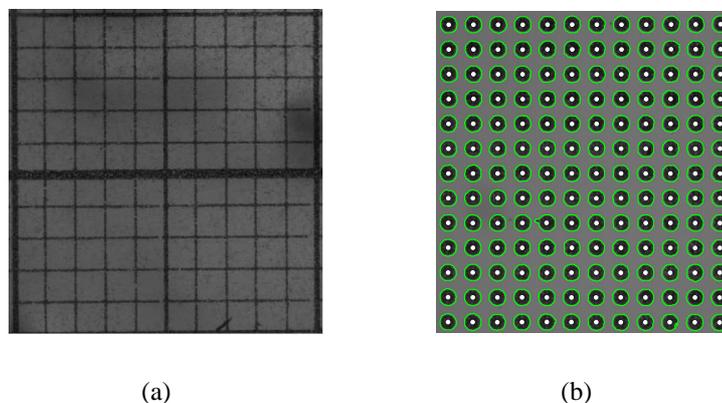


FIGURE 3.13: Mires millimétriques (image réduite) utilisées pour la calibration des expériences réalisées à Toulouse (a) et à Stuttgart (b) (avec détection du centre de gravité des points \circ)

3.3.2.2 Expériences de Toulouse - Essaim de bulles

Lors des expériences de Toulouse, pour les mesures réalisées avec l'objectif à focale fixe, la calibration est obtenue classiquement par visualisation d'une mire millimétrique (Fig. 3.13a). Dans ces travaux, nous avons également réalisé une mesure de la profondeur de champ.

Objectif à focal fixe : Mesure de la profondeur de champ Lors de l'utilisation de l'objectif à focale fixe (*Nikon*), afin de réaliser les mesures les plus précises possibles, l'ouverture du diaphragme fut quasiment maximale fournissant ainsi une fine profondeur de champs (PDC). Une faible PDC nous garantit que le contour détecté correspond parfaitement aux dimensions de la mire. Dans la pratique, afin d'éviter l'effet d'éblouissement (halot) le diaphragme n'est pas fixé sur sa dernière position d'ouverture (position 2.5) mais sur l'avant dernière (4).

Pour l'installation de base (objectif à focale fixe seul) la valeur de la PDC a été mesurée en réalisant la visualisation d'une mire de lignes (*Ronchi-Rulling 5 cl/mm*) inclinée à 45° . La visualisation de la mire (Fig. 3.14a) et la prise en compte de son inclinaison nous permet de déterminer la distance selon laquelle le niveau de gris (correspondant aux lignes noires) reste minimal et quasiment constant. A cause de l'inclinaison à 45° l'espace entre le centre de deux lignes est de $(1/5)(1/\sqrt{2}) \approx 0.1414\text{ mm}$. Comme l'illustre la figure 3.14b, avec l'objectif à focale fixe et un

diaphragme en position 4, pour les expériences réalisées à Toulouse nous avons mesuré une PDC de 0.8 mm .

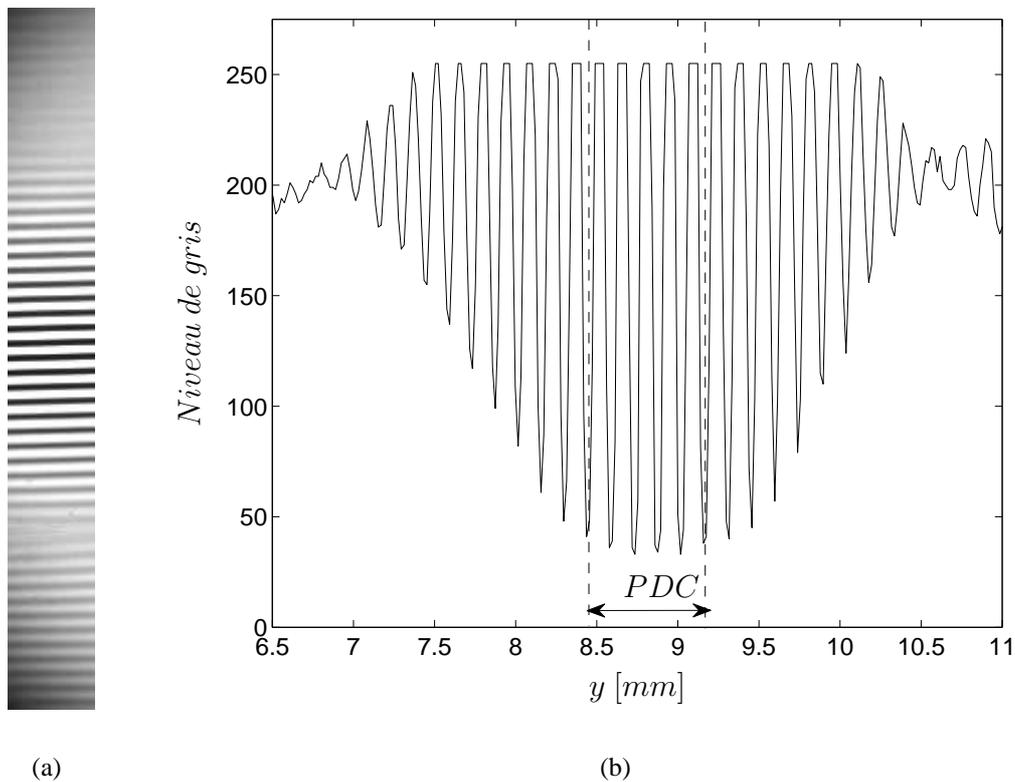


FIGURE 3.14: Mesure de la profondeur de champs à l'aide de mire *Ronchi Rulling* inclinée à 45° : (a) image brute réduite (b) signal obtenu sur une ligne verticale (250=blanc 0=noir)

Lors des expériences réalisées à Stuttgart la mesure de la PDC n'a pas été réalisée. Cependant, l'ouverture du diaphragme est conservée sur 4 afin d'imposer une PDC très faible et de garantir la meilleur précision de mesure.

Objectif télécentrique : Calibration L'objectif télécentrique (Fig. 3.12b) utilisé pour les expériences de Toulouse fut aussi l'objet d'une calibration approfondie afin de vérifier l'homogénéité de la résolution spatiale. Pour cela, une mire millimétrique conventionnelle (Fig. 3.13a) a été placée sur les parois en verre ainsi qu'à l'intérieur de la colonne à différentes positions y , en présence du liquide. La comparaison des résolutions, selon les axes x et z , pour différentes positions y , décrite en Figure 3.15, nous démontre une parfaite isotopie de la résolution spatiale. Cette étape permet de garantir la bonne calibration du banc de mesure lors de l'emploi de l'optique télécentrique.

3.3.2.3 Expériences de Stuttgart - Bulle isolée déformée

Dans les expériences de Stuttgart, la présence de parois en verre courbées (voir Fig. 3.12c) ainsi que la variation d'indice optique peut générer des effets de déformation.

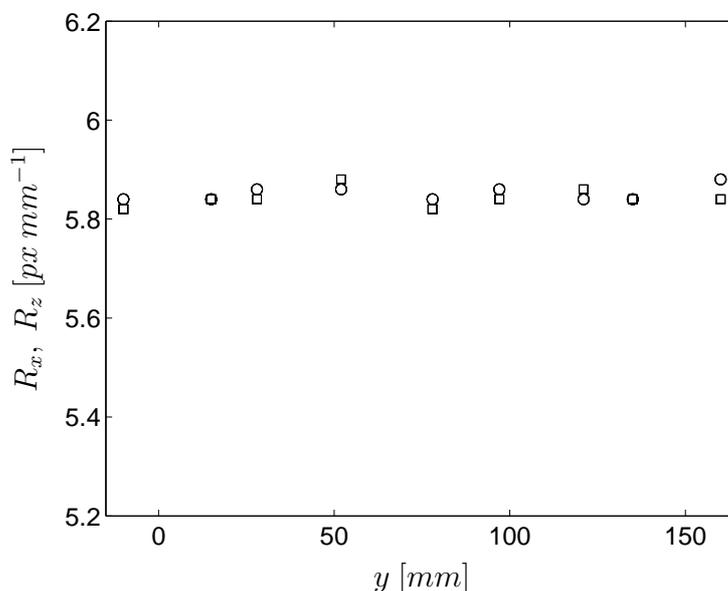


FIGURE 3.15: Résolution spatiale pour différentes positions de la mire sur l'axe y (axe optique) avec l'objectif télécentrique : \circ résolution selon l'axe x : R_x , \square résolution selon l'axe z : R_z ($y = 0$ correspond à la paroi interne)

Déformation due aux effets de courbure Pour minimiser les effets de courbure, le réacteur de Stuttgart est muni d'un dioptre au niveau de chaque hublot (Fig. 3.12c).

Afin d'identifier la présence d'effets de déformation, les images des mires de points ont été analysées. Dans un premier temps, le centre de gravité de chaque point est détecté en se basant sur le contour des points. Puis, pour une interligne donnée (verticale ou horizontale) les distances moyennes en pixel entre le centre des points $\langle \Delta x \rangle$ et $\langle \Delta z \rangle$ sont mesurées. Sachant que de par leur conception, la distance entre le centre des points est de $\delta x = \delta z = 1 \text{ mm}$, nous pouvons en déduire la résolution de l'image pour chaque interligne selon x : $R_x = \langle \Delta x \rangle / \delta x$ et selon z : $R_z = \langle \Delta z \rangle / \delta z$.

Pour les expériences de bulles isolées, pour chaque condition expérimentale, la caméra est calibrée sur une mire installée dans la partie haute du réacteur. La figure 3.16a présente la résolution obtenue selon l'axe x (en px mm^{-1}) correspondant aux interlignes verticales. La figure 3.16b présente la résolution obtenue selon l'axe z (en px mm^{-1}) correspondant aux interlignes horizontales.

Pour une condition opératoire donnée (T , P), seule une très légère variation de résolution peut être observée selon l'axe x et l'axe z ($\approx 0.5 \text{ px mm}^{-1}$, soit 1.4%). Par conséquent, nous ne pouvons pas identifier un effet notable de déformation dû à la présence de la paroi en verre courbée. Cette absence de déformation est sans doute due à la présence des dioptres et au fait que nous sommes positionnés au centre de la colonne (selon x). Ce qui correspond à la zone où les effets de courbures sont les plus faibles.

Déformation due à un changement d'indice optique Un effet de déformation peut aussi apparaître suite à une variation de l'indice optique du liquide (n_L) généralement observée lors d'une augmentation de la température opératoire.

Dans la figure 3.16, suite à une variation des conditions opératoires, nous pouvons noter qu'une

augmentation de température semble diminuer la résolution. Par exemple, selon x , à $P = 20 \text{ bar}$ et $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ nous obtenons une résolution R_x d'environ 36.25 px mm^{-1} contre 35.9 px mm^{-1} pour $P = 20 \text{ bar}$ et $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$. L'effet de la variation d'indice optique sur R_x reste cependant très faible. C'est également le cas pour la résolution selon z .

Pour l'ensemble des conditions opératoires, la résolution selon l'axe x (Fig. 3.16a) est d'environ 36.2 px mm^{-1} . La résolution selon l'axe z : R_z ne varie pas excessivement et reste proche de 36.7 px mm^{-1} (voir Fig. 3.16b).

Par conséquent, grâce à cette analyse, nous observons que la résolution optique (R_x et R_z) est très faiblement dépendante des conditions opératoires.

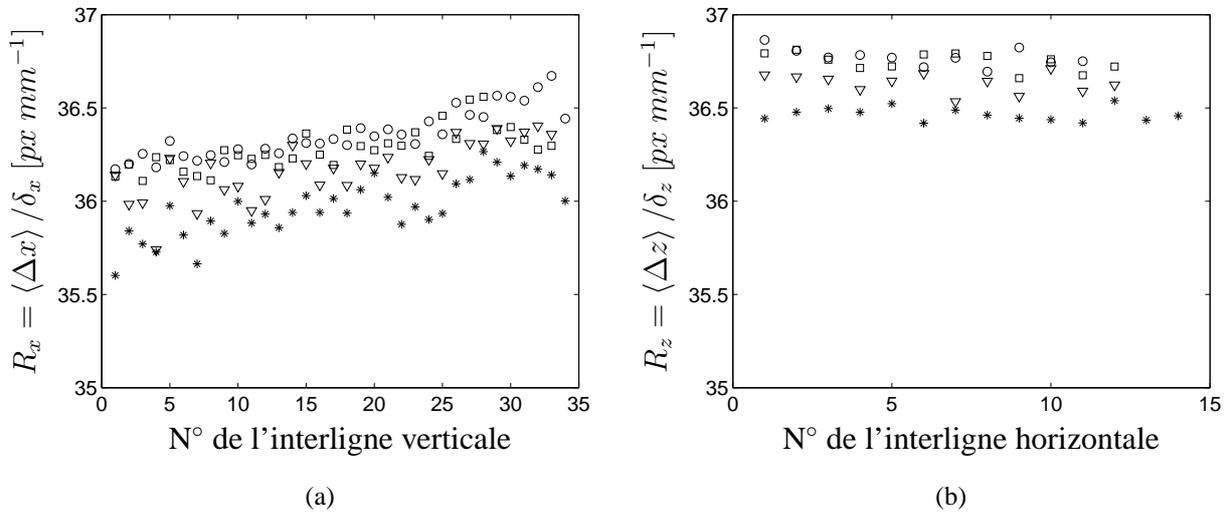


FIGURE 3.16: Résolutions spatiales pour différentes interlignes et différentes conditions expérimentales dans du cyclohexane : $\circ P = 1 \text{ bar } T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\square P = 20 \text{ bar } T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\nabla P = 20 \text{ bar } T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $* P = 20 \text{ bar } T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ (expériences de bulles isolées de Stuttgart)

Dans la pratique, pour l'étude des bulles isolées déformées, lors du traitement d'image, la moyenne de la résolution selon x et z est prise comme référence ($R = (R_x + R_z)/2$) et une calibration est réalisée pour chaque température opératoire grâce à la mire de points (en haut du réacteur).

3.3.2.4 Expériences de Stuttgart - Bulle isolée sphérique

Lors de l'étude des bulles isolées sphériques, la mire ayant été retirée pour permettre l'installation de la sonde optique, la calibration fut uniquement basée sur la visualisation d'un capillaire en verre d'un diamètre extérieur de 0.12 mm .

3.3.2.5 Expériences de Stuttgart - Essaim de bulles

Contrairement aux expériences de bulles isolées, pour les expériences en nuage de bulles menées à Stuttgart, il n'a pas été possible d'installer une mire présente en permanence dans le réacteur. Suite aux observations précédentes, démontrant de faibles effets de déformation due à la variation

d'indice optique ou à la courbure de la paroi de la colonne, deux calibrations ont été jugées suffisantes, en début et fin de la campagne de mesure, à $P = 1 \text{ bar}$ et $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.3 Méthodes de détection

Une fois l'étape de calibration accomplie, pour un point expérimental donné, plusieurs séries de clichés sont enregistrées puis exploitées par traitement d'images. Pour cela, différentes méthodes de détection ont été développées sur la base des outils disponibles dans la boîte à outils "Traitement d'images" de *Matlab*[®].

Afin de rendre possible l'étude à fort taux de gaz, trois approches de détection des bulles sont développées. L'objectif de cette étape de détection est de générer pour chaque image brute une image binaire composée d'objets correspondants aux bulles nettes situées dans le plan focal. Les trois paragraphes suivants présentent les trois méthodes de détection utilisées.

3.3.3.1 Méthode 1 : seuillage du gradient de niveaux de gris

Cette première méthode est très proche des travaux de [Boulesteix \(2010\)](#) et de [Bouche et al. \(2012\)](#). Elle se base sur la détection du contour des bulles.

A partir d'une image 2D, le contour d'un objet peut être défini par une ligne fermée correspondant aux limites géométriques de l'objet. Cette délimitation se base sur la présence d'un gradient important de couleur, ou de luminosité.

En ombroscopie, ce principe reste vrai et le contour des bulles peut être identifié à partir du gradient de niveaux de gris. Localement, si le gradient de niveaux de gris est important, cela correspond généralement à l'interface d'une bulle située dans le plan focal. Si le gradient est faible, cela peut correspondre au fond de l'image ou à une bulle floue positionnée en avant ou arrière du plan focal.

Pour une image brute, le gradient de niveaux gris peut être évalué en utilisant un filtre prédéfini dans la boîte à outils "Traitement d'images" de *Matlab*[®] (*Sobel*, *Roberts*...). Cependant, ce type de filtre a pour défaut d'être anisotrope. Par exemple, pour un objet sphérique noir sur fond blanc, l'utilisation des filtres classiques va générer l'obtention de valeurs non uniformes du gradient sur la périphérie de la sphère. Cette observation pousse [Marmottant \(2001\)](#) puis [Boulesteix \(2010\)](#) à utiliser un filtre *sigma* où le gradient est défini pour chaque pixel comme étant l'écart-type entre la valeur des niveaux de gris de ce pixel et celles des huit pixels voisins. La figure 3.17b présente un exemple du résultat obtenu avec le filtre *sigma* appliqué sur une image brute (Fig. 3.17a).

Comme le montre la figure 3.17c qui représente un seuillage sur le niveau de gris de l'image brute, il est impossible de définir si les objets (blancs) mis en évidence sont nets ou floutés. C'est pourquoi, il est préférable de réaliser un seuillage sur le gradient de niveaux de gris pour identifier le contour des bulles nettes (Fig. 3.17d).

Une fois les contours identifiés, les objets sont remplis afin de générer une image binaire (noir et blanc) correspondant à la détection des bulles nettes présentes dans l'image brute (Fig. 3.17e). Le résultat final est présenté dans la figure 3.17f. Dans cet exemple, une unique bulle est détectée car le niveau de seuillage sur le gradient est élevé. Ce paramètre de seuillage est donc à déterminer selon l'éclairage afin de ne garder que les bulles nettes.

Cette première méthode est dédiée à l'analyse d'un essaim de bulles à faible fraction volumique de gaz ($\alpha_G \leq 2 - 4\%$).

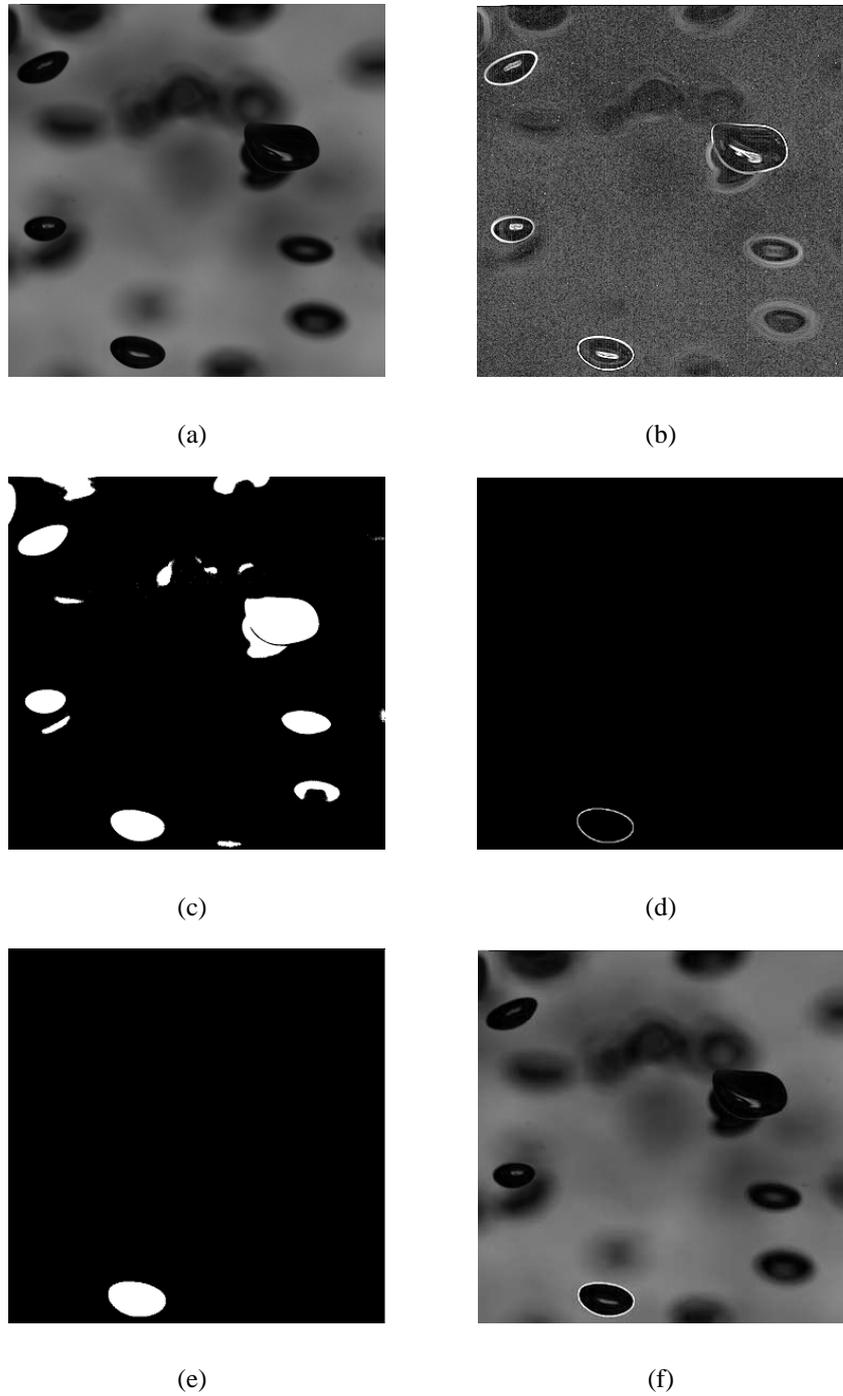


FIGURE 3.17: (a) image originale ($\alpha_G = 0.45\%$), (b) gradient de niveaux de gris, (c) seuillage sur les niveaux de gris, (d) seuillage sur le gradient des niveaux de gris, (e) remplissage des bulles détectées : image binaire, (f) résultat final

3.3.3.2 Méthode 2 : seuillage du niveau de gris et détection des reflets

Pour des fractions volumiques de gaz plus élevées, la méthode précédente n'est plus applicable car suite à la présence de nombreuses bulles, le gradient de niveaux de gris est moins prononcé rendant difficile la détection des contours. De plus, l'augmentation de la concentration en bulles et la modification du mode d'éclairage (halogène) génèrent de multiples reflets (voir Fig. 3.18a).

Par conséquent, un seuillage sur le gradient de niveau de gris nous permet seulement d'identifier une partie du contour des bulles ainsi qu'un reflet toujours présent au centre des bulles lorsque celles-ci sont localisées dans le plan focal. On observe aussi ces reflets au centre des bulles dans la méthode précédente (Fig. 3.17a). Comme l'illustre la figure 3.18, le principe de cette seconde méthode est d'exploiter la présence ou non de ce reflet interne afin d'identifier si les bulles se trouvent dans le plan focal.

Dans un premier temps, nous appliquons un seuillage sur les niveaux de gris de l'image (Fig. 3.18c). Puis nous remplissons les objets détectés. Les bulles en contact avec la frontière sont éliminées, ainsi que l'ensemble des bulles concaves, par comparaison entre l'aire de l'objet et l'aire de son enveloppe convexe ("solidity").

Une fois les bulles potentiellement détectables identifiées, nous vérifions la présence de reflets au centre des bulles en utilisant le gradient de niveaux de gris (Fig. 3.18b). Si un gradient (reflet) est présent dans un rectangle correspondant au tiers du rectangle délimitant l'objet ("bounding box") une bulle est détectée et l'objet est conservé pour définir l'image binaire (Fig. 3.18e). Le résultat final est présenté en figure 3.18f.

Cette approche utilise plus d'opérations que la précédente, ce qui ralentit considérablement le traitement des images. Cette seconde méthode nous a permis de mesurer les caractéristiques des bulles pour des fractions volumiques modérées ($\alpha_G \leq 10\%$). Lorsque la concentration en bulles augmente le seuillage sur les niveaux de gris, pour définir l'enveloppe des bulles, a tendance à lier deux bulles côte à côte. Afin de remédier à ce problème, une dernière approche a été développée.

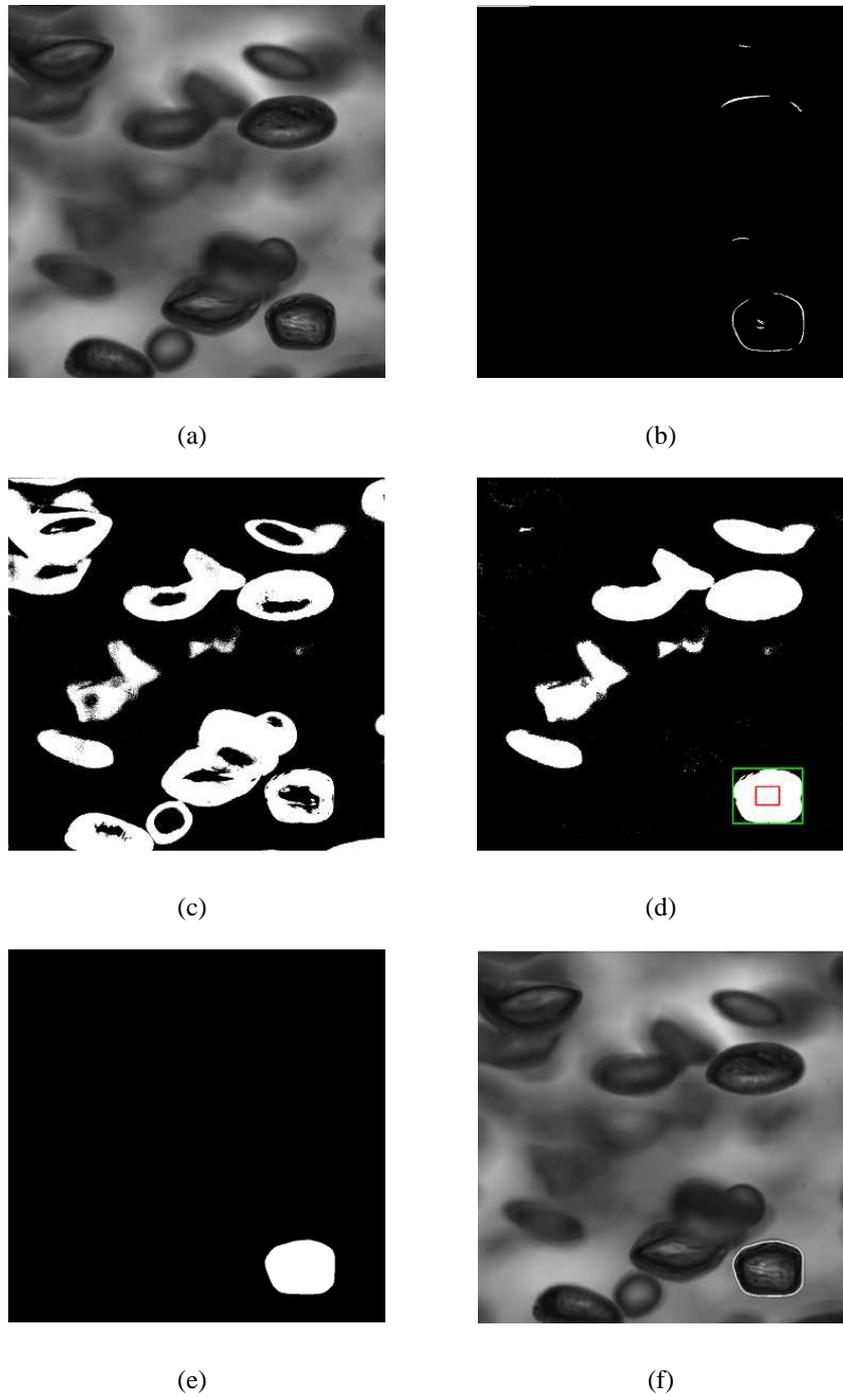


FIGURE 3.18: (a) image originale ($\alpha_G = 2.5\%$), (b) seuillage sur le gradient de niveaux de gris, (c) seuillage sur le niveau de gris, (d) détection des reflets au centre des bulles (rectangle extérieur = "bounding box", rectangle intérieur = un tiers de la "bounding box"), (e) image binaire, (f) résultat final

3.3.3.3 Méthode 3 : épaissement des gradients de niveaux de gris

L'augmentation du nombre de bulles favorise aussi l'augmentation du nombre de reflets observables à la surface d'une bulle présente dans le plan focal (voir Fig. 3.19a). Ainsi, nous avons encore une fois exploité la présence des reflets au centre de la bulle pour permettre sa détection. Pour cela, un seuillage bas du gradient de niveaux de gris est réalisé afin de faire ressortir les contours et les reflets (Fig. 3.19b). Puis une étape de dilatation est opérée pour épaissir les lignes correspondants aux gradients et permettre leur superposition (Fig. 3.19c). Les objets obtenus sont alors remplis (Fig. 3.19d). Les objets de formes non convexes sont éliminés. Finalement, une étape d'érosion intervient afin d'atténuer l'effet de l'étape de dilatation. Les objets encore présents à cette étape correspondent alors aux bulles nettes dans le plan focal. L'image binaire et le résultat final correspondants à l'image de départ sont présentés respectivement dans les figures 3.19e et 3.19f.

Cette méthode nous a permis de mesurer les caractéristiques des bulles pour $10\% \leq \alpha_G \leq 16.46\%$.

Les trois méthodes présentées précédemment ont été appliquées sur les expériences de nuage de bulles réalisées à Toulouse et à Stuttgart. Un récapitulatif des méthodes appliquées selon les conditions expérimentales est présenté dans le tableau 3.3.

TABLE 3.3: Récapitulatif des méthodes de détection utilisées pour l'étude d'un essaim de bulles avec l'objectif à focale fixe, selon la fraction volumique de gaz

	Exp. Toulouse	Exp. Stuttgart
Méthode 1	$\alpha_G \leq 2\%$	$\alpha_G \leq 4.5\%$
Méthode 2	$2 < \alpha_G \leq 8\%$	$4.5 < \alpha_G \leq 9\%$
Méthode 3	$10 \leq \alpha_G \leq 16.46\%$	-

De plus, la première méthode a également été employée afin de réaliser la détection des bulles isolées déformées ou sphériques. Une méthode très proche de la méthode 2 sans prendre en compte la présence de gradient à l'intérieur des bulles a été utilisée pour les clichés obtenus avec l'optique télécentrique pour $16.46\% \leq \alpha_G \leq 34\%$. En effet, avec cet objectif, les contours observés restent nets puisque la profondeur de champs est plus importante que la largeur de la colonne, pour un grossissement constant.

Grâce à l'étape de détection, pour chaque série d'images enregistrée, une série d'images binaires est générée, contenant uniquement les bulles nettes, afin de permettre l'étape de suivi la-grangien des bulles.

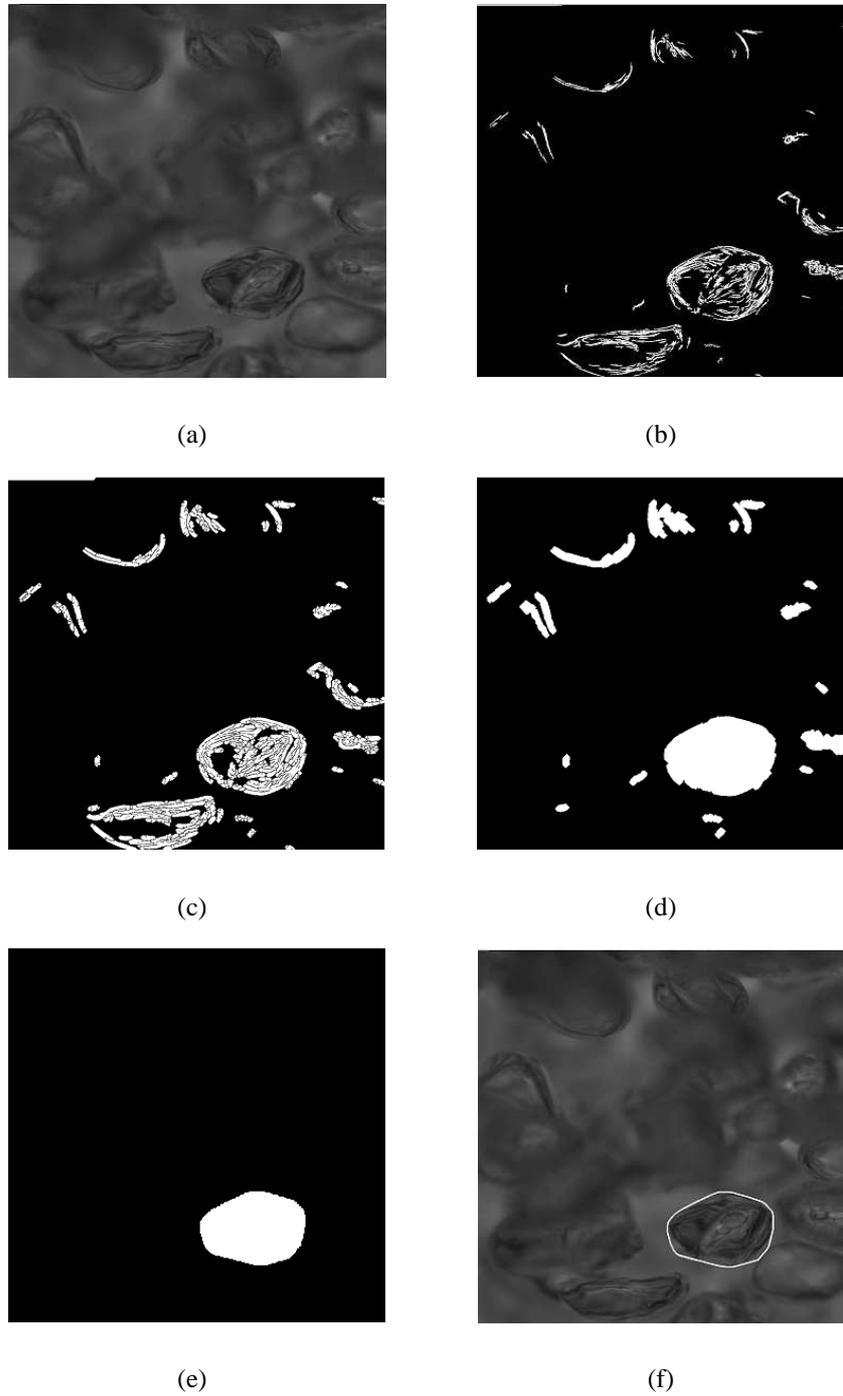


FIGURE 3.19: (a) image originale ($\alpha_G = 16.46\%$), (b) seuillage bas du gradient de niveau de gris, (c) dilatation des lignes correspondant au gradient, (d) remplissage et érosion des bulles détectées, (e) image binaire, (f) résultat final.

3.3.4 Méthode de suivi lagrangien

Le suivi des bulles est réalisé en vérifiant la correspondance du centre de gravité des bulles entre deux images. Pour cela, une fenêtre de déplacements admissibles, horizontalement et verticalement de côté ΔL est définie. Afin d'évacuer toute erreur de suivi, le plus souvent, les dimensions de cette fenêtre de corrélation sont fixées comme inférieures ou égales au diamètre des bulles : $\Delta L \leq d_{eq}$.

Dans la figure 3.20, nous présentons un exemple de suivi lagrangien des bulles pour trois détections consécutives. Le symbole + correspond au centre de gravité des bulles pour la dernière détection. Ainsi, pour garantir un suivi continu des bulles, la fréquence d'acquisition de la caméra ($\approx 500 \text{ Hz}$) a été fixée de telle sorte que le déplacement des bulles entre deux images reste proche du diamètre d'une bulle.

De plus, comme certaines variables (d_{eq}, χ) sont moyennées sur la trajectoire complète d'une bulle, un algorithme de re-détection des bulles est utilisé pour éviter la mesure redondante d'une même bulle (sauf pour l'objectif télécentrique). Tant que la bulle est potentiellement détectable, dans une image considérée, sa trajectoire est prédite et comparée aux nouvelles détections.

Un exemple des trajectoires obtenues pour une série d'images est présenté dans la figure 3.20b pour l'objectif à focale fixe et dans la figure 3.21b pour l'objectif télécentrique. Dans la pratique, on observe qu'avec l'objectif à focale fixe, les bulles sont détectées de nombreuses fois alors qu'avec l'objectif télécentrique leur suivi est beaucoup "plus court". Cette courte détection des bulles est une conséquence de la méthode de détection qui, pour l'objectif télécentrique, se base sur la détection d'un reflet au centre des bulles.

Pour chaque série d'images, l'étape de suivi des bulles aboutit à la génération d'une matrice contenant, à chaque détection, les caractéristiques des bulles, leurs positions et leurs vitesses.

3.3.5 Mesure des caractéristiques géométriques des bulles

Lors du suivi des bulles, à un temps "j", le volume et la surface d'une bulle "i" sont estimés en considérant que le contour détecté correspond à l'image projetée d'un ellipsoïde de révolution de demi petit axe a et de demi grand axe b comme suivant (Beyer, 1987)

$$V_{b,ij} = \frac{4\pi}{3} b^2 a = \frac{\pi}{6} d_{eq,ij}^3 \quad (3.20)$$

$$S_{b,ij} = \pi \frac{d_{eq,ij}^2}{4} \left(2\chi_{ij}^{2/3} + \frac{\chi_{ij}^{-4/3}}{\sqrt{1 - \chi_{ij}^{-2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1 - \chi_{ij}^{-2}}}{1 - \sqrt{1 - \chi_{ij}^{-2}}} \right) \right) \quad (3.21)$$

Avec le facteur d'aspect défini par $\chi = b/a$ (où $\chi > 1$). Le diamètre équivalent en volume est alors naturellement estimé à partir de l'équation 3.20 comme

$$d_{eq,ij} = (8b^2 a)^{1/3} \quad (3.22)$$

Si l'on considère la trajectoire d'une bulle isolée ou d'une bulle dans un essaim, l'estimation du diamètre équivalent volume ($d_{eq,i}$), du facteur d'aspect (χ_i), de la surface ($S_{b,i}$) et du volume ($V_{b,i}$) sont d'abord moyennés le long de la trajectoire de la bulle. Par exemple, pour une bulle "i" détectée n fois, le diamètre équivalent sera estimé comme

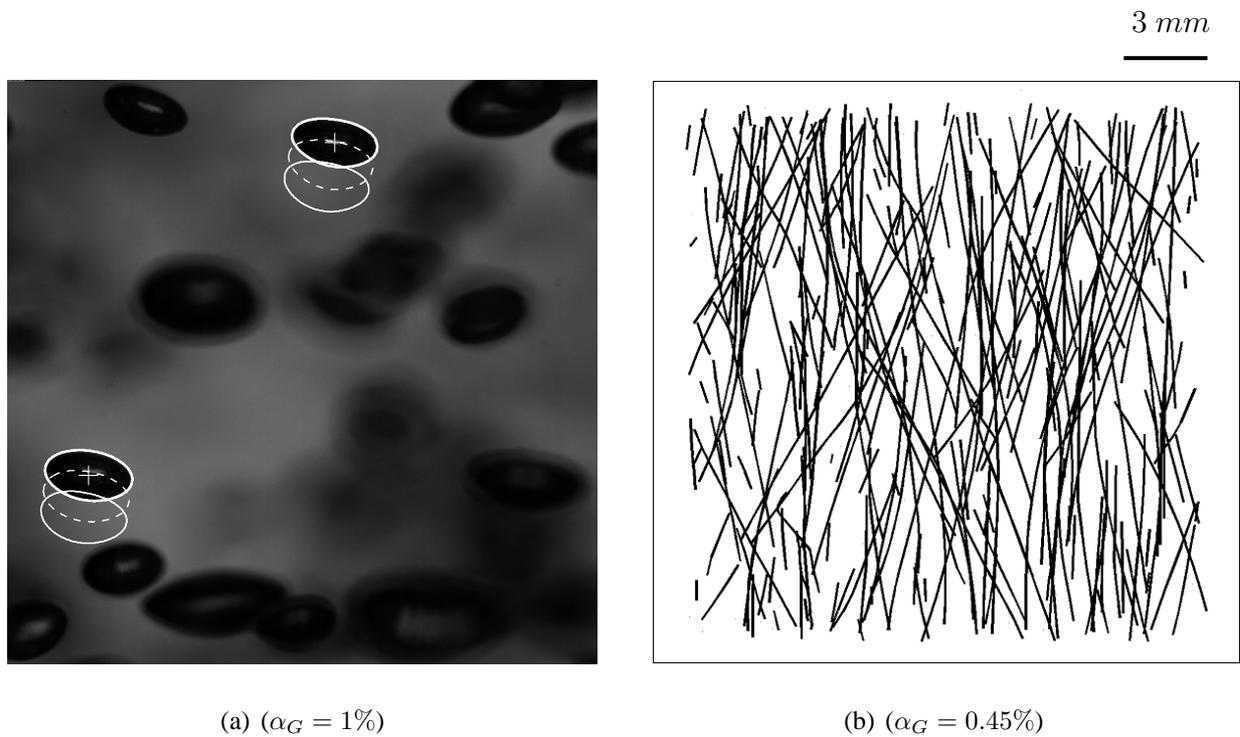


FIGURE 3.20: (a) Suivi lagrangien des bulles : position des bulles pour trois détections consécutives ; (b) Exemple de trajectoires obtenues par suivi lagrangien avec l'objectif à focale fixe (expériences de Toulouse)

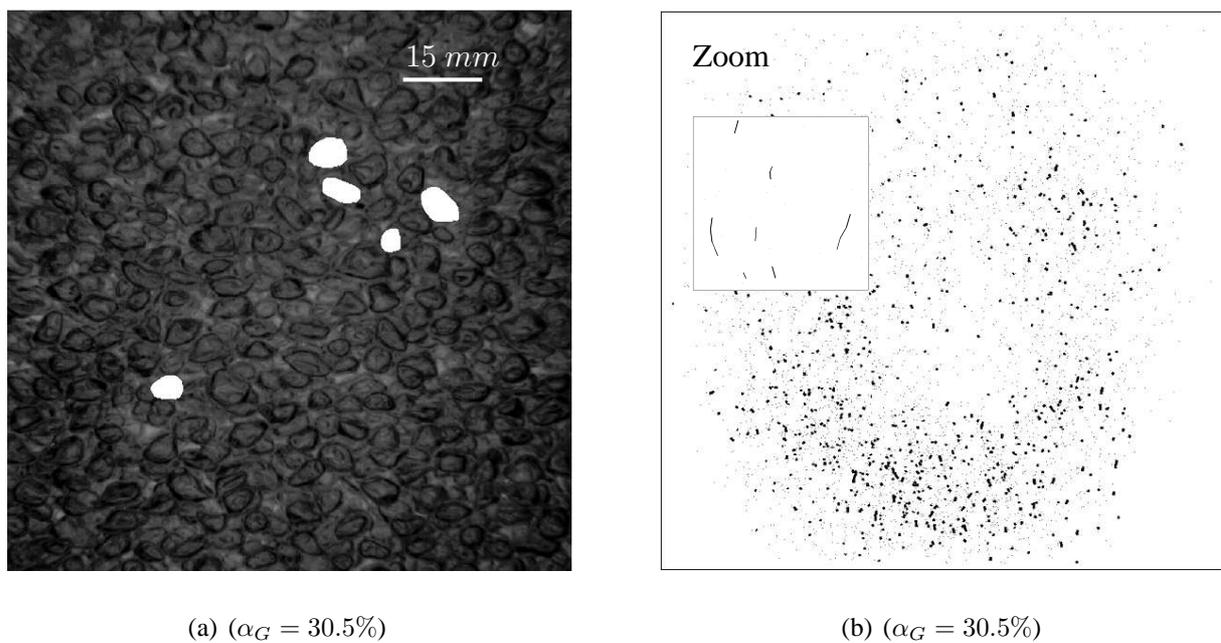


FIGURE 3.21: Exemple d'image brute (a) (en blanc : bulles détectées) et de trajectoires obtenues par suivi lagrangien (b) avec l'objectif télécentrique (expériences de Toulouse)

$$d_{eq,i} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n d_{eq,ij} \quad (3.23)$$

Pour chaque point expérimental et pour chaque caractéristique géométrique : V_b (volume), S_b (surface), d_{eq} (diamètre équivalent), χ (facteur d'aspect), l'échantillon de mesures se compose d'une unique valeur moyenne par trajectoire. Par la suite, nous considérons principalement la moyenne arithmétique des grandeurs mesurées notée $\langle \phi \rangle = 1/n \sum_1^n \phi$.

Comme précédemment pour les mesures avec la sonde optique (Eq. 3.16 et 3.18), dans les figures 3.22 et 3.23, nous avons tracé la convergence de la mesure du diamètre équivalent moyen $\langle d_{eq} \rangle$ et du facteur d'aspect moyen $\langle \chi \rangle$ en fonction du nombre de bulles suivies. Les figures 3.22 et 3.23 montrent que l'incertitude relative sur la mesure de diamètre moyen et du facteur d'aspect moyen est inférieure à $\pm 2\%$. De façon similaire, pour les expériences de Stuttgart, la convergence de la mesure de diamètre et de déformation fournit quasiment systématiquement une incertitude relative inférieure à $\pm 2\%$.

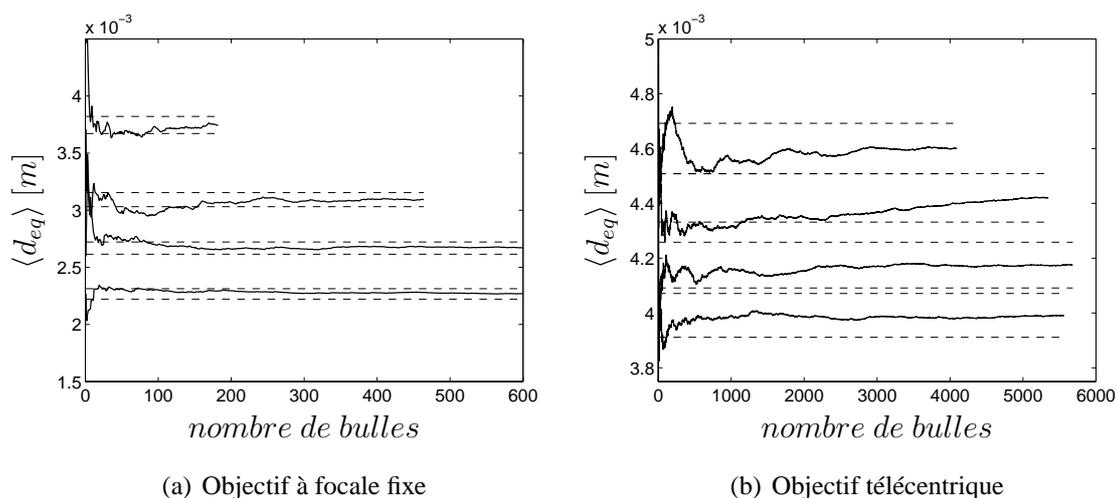


FIGURE 3.22: Convergence de la mesure du diamètre équivalent moyen des bulles par suivi lagrangien : avec de bas en haut (a) $\alpha_G = 0.47 - 1.89 - 4.16 - 11.98\%$ et (b) $\alpha_G = 17.29 - 23,88 - 26,38 - 31,19\%$, -- $\pm 2\%$ de la valeur finale (expériences de Toulouse)

3.3.6 Mesure de la vitesse des bulles

Le traitement des vitesses peut être différent. Pour l'étude des bulles isolées déformées, la vitesse d'ascension est estimée comme précédemment en réalisant la moyenne de la vitesse instantanée sur la trajectoire de la bulle. Ainsi, pour les bulles isolées, nous possédons une unique vitesse moyenne par trajectoire. Cette mesure de vitesse nous permettra par la suite de calculer le coefficient de traînée des bulles (C_D), pour différentes conditions opératoires.

En revanche, pour le cas d'un nuage de bulles, afin d'améliorer la convergence de nos résultats, l'échantillon des vitesses mesurées se compose de l'intégralité des mesures de vitesses. Lors des expériences réalisées à Toulouse, le nombre de bulles (ou trajectoires) détectées varie entre 70 et 1000. Le nombre de bulles détectées décroît avec l'augmentation de α_G . Pour l'installation

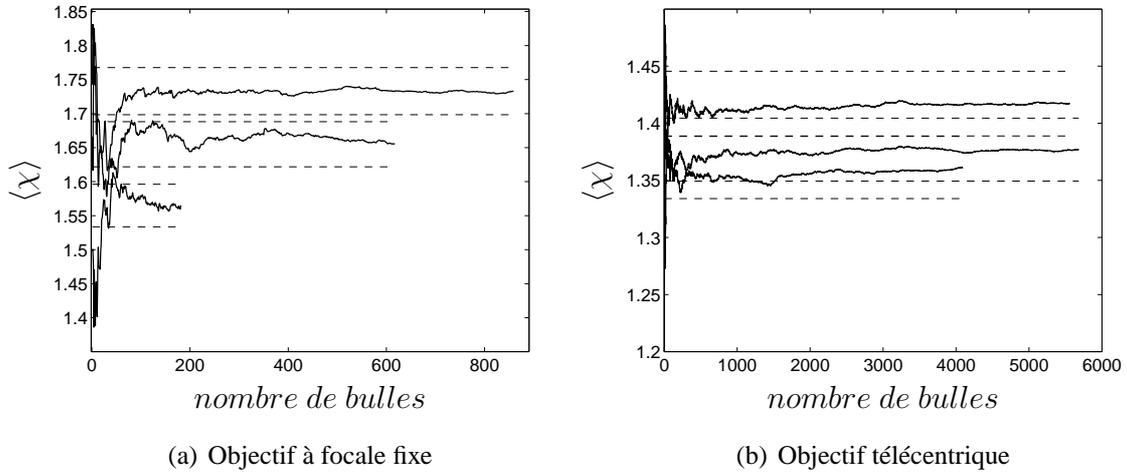


FIGURE 3.23: Convergence de la mesure du facteur d'aspect moyen des bulles en fonction du nombre de bulles détectées : avec de haut en bas (a) $\alpha_G = 0.47 - 1.89 - 11.98\%$ et (b) $\alpha_G = 17.29 - 23,88 - 31,19\%$, $-- \pm 2\%$ de la valeur finale (expériences de Toulouse)

munie de l'optique télécentrique, le nombre de bulles détectées est beaucoup plus élevé ($O(1000)$) car le champ de visualisation est plus important et la profondeur de champ couvre la totalité de profondeur de la colonne.

Durant les expériences réalisées à Stuttgart en nuage de bulles, le nombre de bulles détectées est sensiblement plus faible et varie entre 38 et 379. Comme avec l'objectif à focale fixe, le nombre de bulles détectées diminue avec l'augmentation de la fraction volumique de gaz. Par rapport aux expériences de Toulouse, la diminution du nombre de bulles détectées est principalement due à une limite matérielle. La capacité de la caméra PCO 1200HS (1428 images) est quatre fois plus faible que celle de la caméra APX Photron (6144 images) pour un temps d'enregistrement d'un nombre d'images quasiment équivalent (20-30 min).

Pour le cas d'un nuage de bulles, nous avons tracé la convergence de la vitesse verticale $\langle V_z \rangle$ mesurée par suivi lagrangien. La figure 3.24 montre que l'incertitude relative sur la mesure de la vitesse d'ascension des bulles est inférieure à $\pm 2\%$.

Pour les expériences menées à Toulouse, dans la figure 3.25, pour les plus fortes fractions volumiques de gaz, avec les deux installations, on note que la vitesse horizontale moyenne $\langle V_x \rangle$ tend vers des valeurs de quelques centimètres par seconde au lieu de tendre vers sa valeur théorique de zéro. La déviation maximale observée est de 2.5 cm s^{-1} . Ce qui reste bien inférieur à la vitesse verticale moyenne des bulles de l'ordre de $20 - 30 \text{ cm s}^{-1}$. La mesure de $\langle V_x \rangle$ semble donc converger très lentement autour de sa valeur théorique de zéro. Nous pensons que cet effet est une conséquence du caractère oscillatoire de la vitesse latérale des bulles durant leurs ascension (Ellingsen & Risso, 2001; Magnaudet & Mougin, 2007). Cette observation démontre donc un léger défaut de convergence de la mesure de la vitesse latérale $\langle V_x \rangle$.

Pour les expériences de Stuttgart, dans le cas du nuage de bulles, la convergence des mesures de vitesse est moins aboutie, de telle sorte que l'incertitude relative sur la mesure de $\langle V_z \rangle$ et $\langle V_x \rangle$ n'est pas systématiquement inférieure à $\pm 2\%$, pour environ 20% des mesures réalisées. En soit, ce défaut de convergence, pour les expériences de Stuttgart, n'est pas une difficulté. En effet, par la

suite, pour l'étude des essais de bulles nous préférons conserver comme vitesse de référence celle mesurée par la bi-sonde optique.

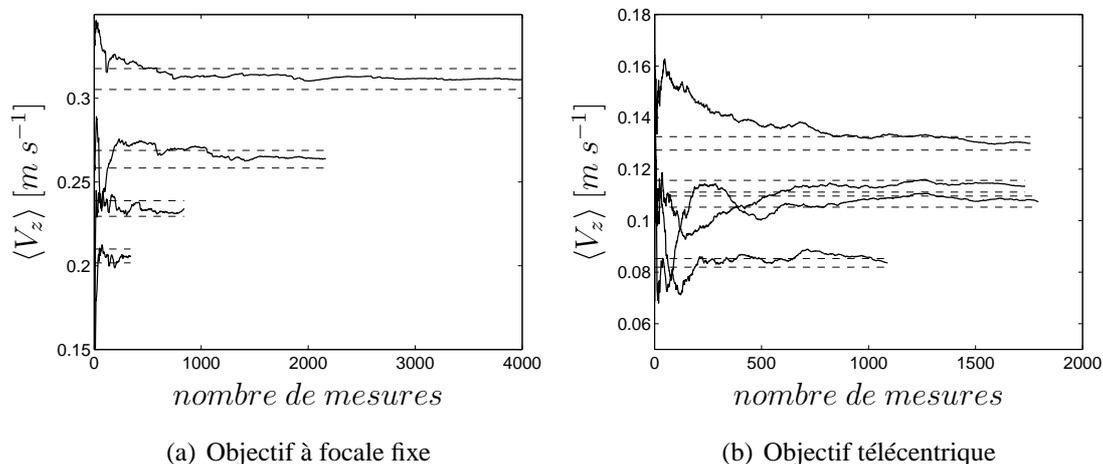


FIGURE 3.24: Convergence de la mesure de vitesse verticale moyenne des bulles en fonction du nombre de mesures réalisées : avec de haut en bas (a) $\alpha_G = 0.47 - 1.89 - 4.16 - 11.98\%$ et (b) $\alpha_G = 17.29 - 23,88 - 26,38 - 31,19\%$, $-- \pm 2\%$ de la valeur finale (expériences de Toulouse)

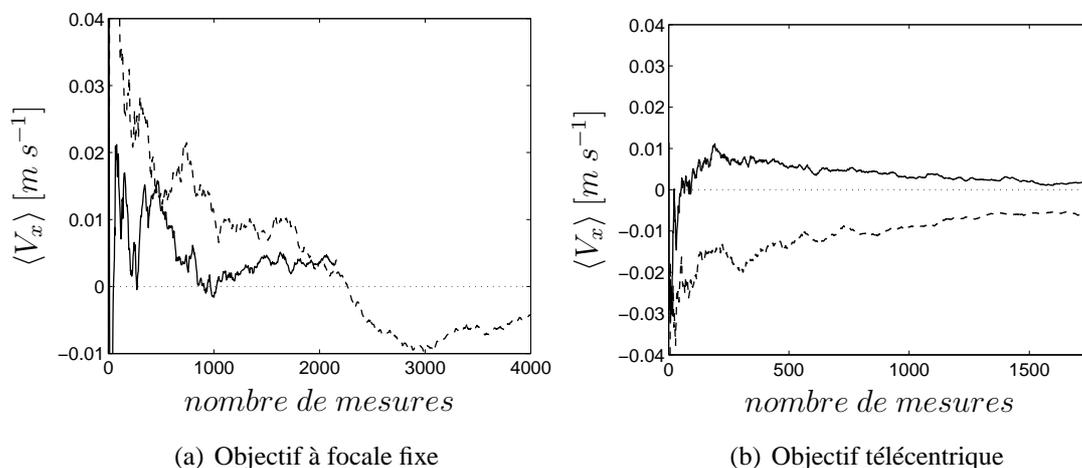


FIGURE 3.25: Convergence de la mesure de vitesse horizontale moyenne des bulles en fonction du nombre de mesures réalisées : avec (a) $-- \alpha_G = 0.47\%$, $- \alpha_G = 1.89\%$ et (b) $- \alpha_G = 17.29\%$, $-- \alpha_G = 26.38\%$, \dots valeurs théorique $\langle V_x \rangle = 0$ (expériences de Toulouse)

3.4 Mesure de l'aire interfaciale par unité de volume

Comme nous l'avons vu dans la section 2.8.1, pour un nuage de bulles, la définition rigoureuse de l'aire interfaciale par unité de volume (en m^{-1}) correspond au rapport entre la somme de la surface des bulles ($\sum S_b$) et le volume total contenant le mélange gaz/liquide ($V_{controle}$) comme

$$a_I = \frac{\sum S_b}{V_{controle}} \quad (3.24)$$

Connaissant la fraction volumique de gaz ($\alpha_G = \sum V_b/V_{controle}$), grâce à la mesure par sonde optique, nous pouvons écrire

$$a_I = \alpha_G \frac{\sum S_b}{\sum V_b} = \alpha_G \frac{\langle S_b \rangle}{\langle V_b \rangle} \quad \text{avec} \quad \langle S_b \rangle = \frac{1}{m} \sum_1^m S_{b,i} \quad \langle V_b \rangle = \frac{1}{m} \sum_1^m V_{b,i} \quad (3.25)$$

Pour un point opératoire donné, l'aire interfaciale est alors estimée en considérant le rapport entre la surface moyenne $\langle S_b \rangle$ et le volume moyen $\langle V_b \rangle$ des "m" bulles détectées.

Dans l'équation 3.25, c'est donc la mesure de α_G et le rapport $\langle S_b \rangle / \langle V_b \rangle$ qui fournissent l'aire interfaciale par unité de volume a_I . Pour les expériences menées à Toulouse, nous avons tracé la convergence de $\langle S_b \rangle / \langle V_b \rangle$ mesurée par suivi lagrangien. La figure 3.26 montre que l'incertitude relative sur la mesure du rapport surface moyenne sur volume moyen peut être considérée comme inférieure à $\pm 2\%$.

A partir de l'équation 3.25, il est intéressant de noter que si l'on considère une population de bulles sphériques monodispersée de diamètre moyen $\langle d_{eq} \rangle = d_{10}$, l'expression de l'aire interfaciale se simplifie à la relation suivante :

$$a_{I10} = \frac{6\alpha_G}{\langle d_{eq} \rangle} \quad \text{avec} \quad \frac{\sum S_b}{\sum V_b} = \frac{S_b}{V_b} = \frac{\pi \langle d_{eq} \rangle^2}{\pi \langle d_{eq} \rangle^3 / 6} = \frac{6}{\langle d_{eq} \rangle} \quad (3.26)$$

De la même façon, une expression de l'aire interfaciale peut également être considérée en se basant sur le diamètre équivalent le plus probable d_p tel que

$$a_{Ip} = \frac{6\alpha_G}{d_p} \quad \text{avec} \quad \frac{\sum S_b}{\sum V_b} = \frac{S_b}{V_b} = \frac{\pi d_p^2}{\pi d_p^3 / 6} = \frac{6}{d_p} \quad (3.27)$$

d_p correspond alors au diamètre équivalent pour lequel la distribution taille de bulles (pdf) de diamètre équivalent est maximale.

Pour comparaison, nous pouvons aussi exprimer l'aire interfaciale en considérant une population de bulles sphériques poly-dispersée comme :

$$a_{I32} = \frac{6\alpha_G}{d_{32}} \quad \text{avec} \quad \frac{\sum S_b}{\sum V_b} = \frac{6}{d_{32}} \quad (3.28)$$

d_{32} (ou d_S) représente le diamètre de Sauter défini par le rapport entre les moments d'ordre 3 et 2 d'une distribution de diamètre d_{eq} comme

$$d_{32} = \frac{\int_{i=1}^{i=n} W_i d_{eqi}^3}{\int_{i=1}^{i=n} W_i d_{eqi}^2} \quad (3.29)$$

où W_i est la densité en nombre (ou poids) associé à la classe de diamètre d_{eqi} dans la fonction de distribution en diamètre équivalent, composée de n classes.

Nous pourrions également comparer nos mesures à l'expression de l'aire interfaciale pour une population de bulles ellipsoïdales monodispersée, de diamètre équivalent moyen $\langle d_{eq} \rangle$, donnée par l'équation suivante :

$$a_{IX} = \alpha_G \frac{6f_\alpha(\chi)}{\langle d_{eq} \rangle} \quad \text{avec} \quad \frac{\sum S_b}{\sum V_b} = \frac{S_b}{V_b} = \frac{(f_\alpha(\chi)\pi\langle d_{eq} \rangle^2)}{\pi\langle d_{eq} \rangle^3/6} = \frac{6f_\alpha(\chi)}{\langle d_{eq} \rangle} \quad (3.30)$$

avec $f_\alpha(\chi)$ une fonction de correction permettant de prendre en compte le fait que, quand les bulles s'aplatissent, le rapport surface sur volume augmente ($f_{\alpha(\chi>1)} > 1$). Cette fonction de correction est donnée par l'expression suivante (Cockx, 1998; Figueroa & Legendre, 2010)

$$f_\alpha(\chi) = \left[\frac{\chi^{2/3}}{2} + \frac{1}{4\chi^{1/3}\sqrt{\chi^2-1}} \operatorname{Ln} \left(\frac{\chi + \sqrt{\chi^2-1}}{\chi - \sqrt{\chi^2-1}} \right) \right] \quad (3.31)$$

Nous avons reporté la correction f_α en fonction de χ dans la figure 3.27. Il est intéressant de noter quelques ordres de grandeurs. Pour une déformation de $\chi = 1.5$ la correction n'est que de 3% avec $f_\alpha(\chi = 1.5) = 1.03$. Pour une déformation de $\chi = 2$ la correction commence à être importante avec $f_\alpha(\chi = 1.5) = 1.09$. Pour un fort aplatissement de $\chi = 3$ le rapport surface sur volume est 25% plus élevé que dans le cas sphérique avec $f_\alpha(\chi = 3) = 1.25$.

Pour conclure, le suivi lagrangien ainsi que la bi-sonde optique nous permettent d'accéder à une mesure précise de l'aire interfaciale a_I ($\alpha_G, \langle S_b \rangle / \langle V_b \rangle$), de la vitesse d'ascension des bulles V_z ainsi que de la forme χ et du diamètre équivalent des bulles $\langle d_{eq} \rangle$.

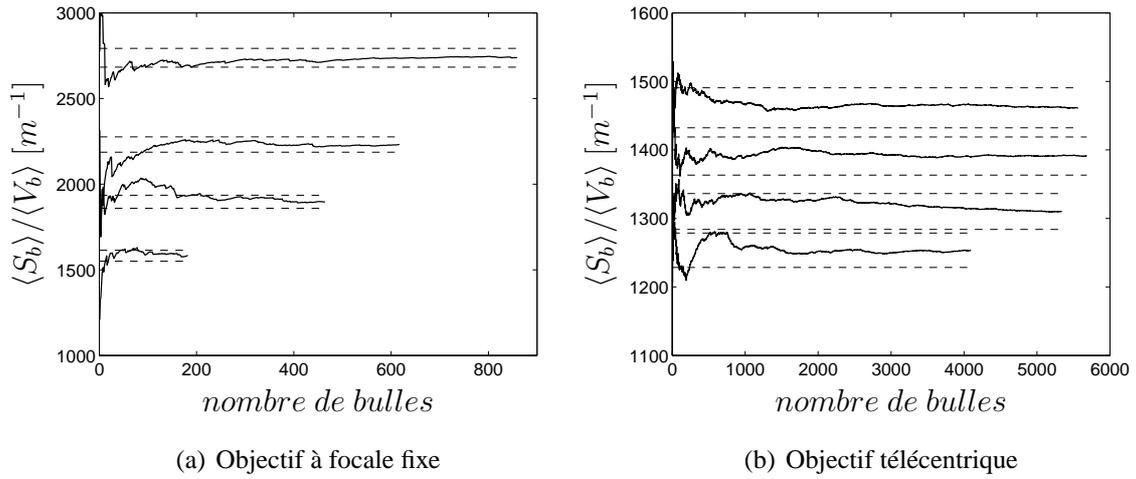


FIGURE 3.26: Convergence de la mesure du rapport surface moyenne sur volume moyen en fonction du nombre de bulles détectées : avec de haut en bas (a) $\alpha_G = 0.47 - 1.89 - 4.16 - 11.98\%$ et (b) $\alpha_G = 17.29 - 23,88 - 26,38 - 31,19\%$, $-- \pm 2\%$ de la valeur finale

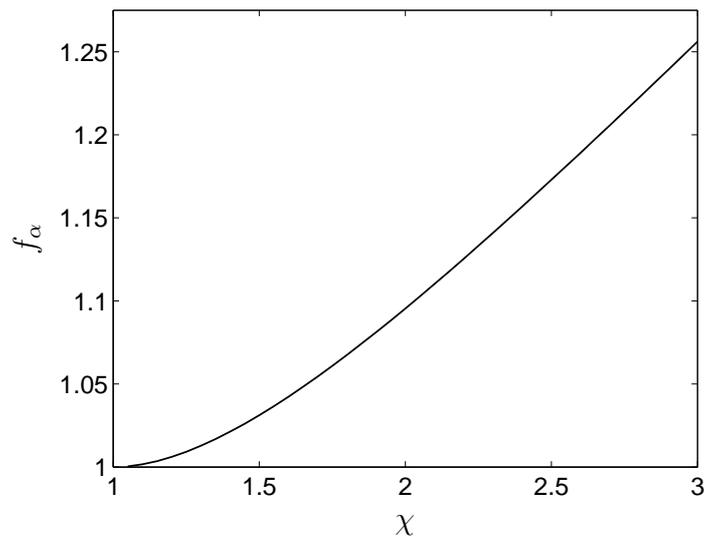


FIGURE 3.27: Correction du rapport surface sur volume pour une bulle déformée (Eq. 3.31)

3.5 Sondes à oxygènes

Dans ces travaux, la concentration en oxygène dissous dans l'eau est mesurée en utilisant des sondes *Unisense Ox50* (Fig. 3.28a).

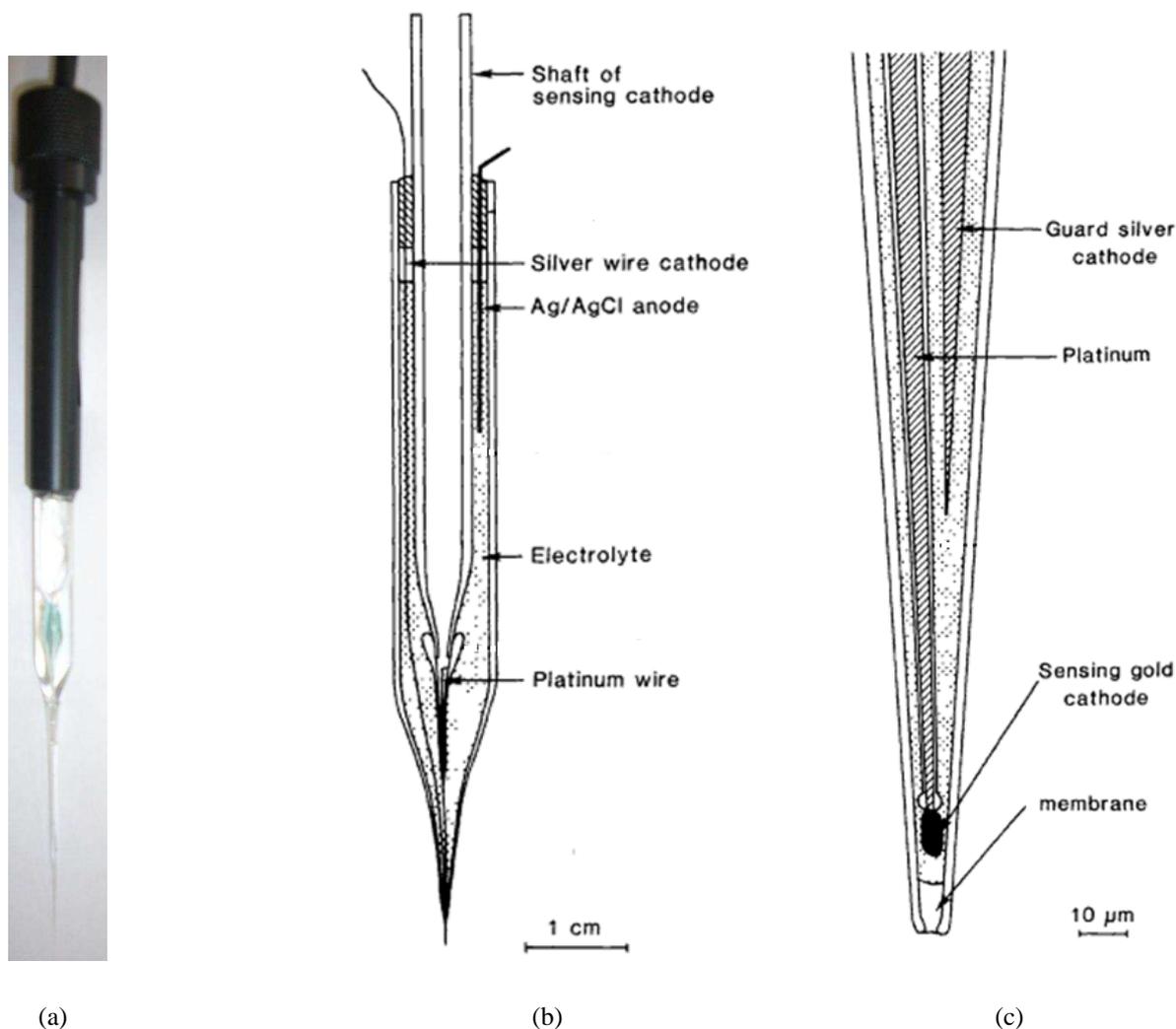


FIGURE 3.28: Sonde à oxygène de type *Unisense Ox50* : (a) photo, (b) schéma de la sonde et (c) détails de l'extrémité selon [Revsbech \(1989\)](#)

Les sondes *Unisense* (Fig. 3.28a-b) ont été utilisées dans de nombreuses études sur le transfert de masse ([Cockx, 1998](#); [Ayed et al., 2007](#); [Dani, 2007](#); [Jamnongwong & Hebrard, 2009](#)). Ces micro sondes se basent, à l'origine, sur le principe de la cellule de Clark. La sonde se compose alors d'une anode en argent (*Ag*) et d'une cathode en métal rare (platine, palladium, or) immergées dans un électrolyte composé de chlorure (*KCl*) de potassium.

L'oxygène entre dans la sonde en traversant par diffusion une fine membrane en silicone perméable à l'oxygène (voir Fig. 3.28c). Le temps de diffusion à travers la membrane contrôle le temps de réponse τ_p de la sonde qui peut varier de moins d'une seconde à plusieurs dizaines de secondes, selon les modèles.

L'oxygène est réduit au niveau de la cathode en subissant la réaction suivante



Au niveau de l'anode, l'argent réagit avec l'ion chlorure pour fournir du chlorure d'argent et libérer des électrons selon la réaction suivante



Selon ces deux réactions, la consommation d'une molécule d'oxygène produit une migration de 4 électrons de la cathode vers l'anode. Le courant induit est proportionnel à la concentration en oxygène.

Dans des sondes de type Clark de grande dimension, la consommation de l'oxygène (Eq. 3.32) pendant la mesure peut générer un gradient de concentration dans l'échantillon de mesure au niveau de la surface de la cathode. Plus la cathode est petite plus la consommation en oxygène est faible. C'est pourquoi il est préférable d'utiliser des micros sondes de quelques dizaines de micromètres (Fig. 3.28c). Un autre désavantage, qui est une conséquence de la réaction (Eq. 3.33), réside dans la lente consommation de l'électrolyte (Cl^-) qu'il n'est pas possible de renouveler.

Par ailleurs, l'emploi de micro sondes ne garantit pas la consommation de l'intégralité du flux d'oxygène entrant dans la sonde à travers la membrane. C'est pourquoi les sondes utilisées sont également munies d'une seconde cathode en argent appelée "guard cathode" (voir Fig. 3.28c) qui élimine l'oxygène présent dans la solution d'électrolyte en aval de la zone de mesure. Cette méthode permet d'améliorer la stabilité du signal et la qualité de la mesure (Revsbech, 1989).

La réduction de l'oxygène est rendue possible pour une tension, ou polarisation, comprise entre 400 et 1200 mV. Dans notre installation, la polarisation est de 800 mV. En début d'utilisation, la stabilisation de la polarisation peut prendre plusieurs dizaines de minutes. Comme conseillé par le constructeur, avant les premières mesures, nous avons appliqué une durée de polarisation supérieure à 10 minutes, comprise entre 30 à 120 minutes.

De même, comme nous avons pu le constater plusieurs fois durant nos mesures, la formation d'une ou plusieurs bulles à l'intérieur de la sonde altère la mesure. Dans ces conditions, il est recommandé de placer la sonde dans de l'eau bouillante puis de la laisser refroidir dans la même eau pour évacuer les bulles piégées. Pour des raisons de sécurité, dans notre cas, la sonde a été simplement remplacée.

La mesure est aussi très sensible à l'agitation dans la phase liquide. En effet, une trop faible agitation en phase liquide peut générer une source d'erreur importante due à la formation d'un gradient de concentration à l'interface entre l'eau et la membrane (Roustan, 2003). Dans notre cas, nous considérerons que l'agitation du liquide, générée par l'ascension des bulles, est suffisante pour homogénéiser la concentration dans le liquide à l'interface eau / membrane.

Pour une forte fraction volumique de gaz, l'oxygénation dans la colonne va être plus rapide qu'à faible fraction de gaz, car l'aire interfaciale a_I sera plus importante. C'est pourquoi, afin de pouvoir mesurer la variation de la concentration à forte fraction volumique de gaz, nous avons choisi d'utiliser, pour les expériences réalisées à Toulouse, des sondes à temps de réponse faible ($\tau_p \leq 1$ s) de type Unisense Ox50 "fast".

De par la réponse linéaire existante entre la concentration d'oxygène mesurée C_p et l'intensité du courant mesurée I , la calibration peut être réalisée en deux points. Dans notre cas, un point de

calibration est effectué pour une concentration nulle en oxygène, correspondant à une intensité I_0 et pour une concentration de saturation connue notée C_{Ls} , correspondant à une intensité I_{Ls} . Par conséquent, la concentration d'oxygène mesurée C_p correspondant à une intensité mesurée I_L est donnée par l'expression suivante :

$$C_p = \left(\frac{I_L - I_0}{I_{Ls} - I_0} \right) C_{Ls} \quad (3.34)$$

Généralement, le comportement des sondes de type Clark est représenté par un système d'équation différentielle du premier ordre (Letzel *et al.*, 1999; Roustan, 2003; Martin *et al.*, 2007)

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = (1/\tau_p)(C_k - C_p) \quad (3.35)$$

Avec τ_p le temps de réponse de la sonde. C_k représente la concentration réelle dans la phase k au temps t . Avant l'installation des sondes dans le réacteur et après calibration, nous avons essayé de mesurer le temps de réponse des sondes. Pour cela, un échelon de concentration est imposé à la sonde, en la plongeant rapidement de l'air dans une eau sans oxygène ($C_L = 0$), pour des conditions de température et de pression ambiantes. Selon l'équation 3.35, l'évolution théorique de la concentration mesurée est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{C_p}{C_{G,Air}} = (1 - e^{-t/\tau_p}) \quad (3.36)$$

Avec $C_{G,Air}$ la concentration en oxygène dans l'air. Comme le montre la figure 3.29, le système est initialement très proche d'une décroissance exponentielle puis s'en éloigne progressivement avec $0.7 \text{ s} \leq \tau_p \leq 0.75 \text{ s}$.

Les différences observées entre la solution théorique (Eq. 3.36) et les mesures peuvent être attribuées à un défaut de mélange de la phase liquide. En effet, le bullage (diazote) préalablement imposé pour désoxygéner l'eau n'a pas été maintenu pendant la décroissance du signal. Toutefois, il est possible que le brusque changement de milieu, gaz puis liquide, ait une influence. Ces quelques tests, bien que basiques, nous ont permis d'apprécier le temps de réponse des sondes utilisées qui semble bien correspondre à celui annoncé par le constructeur ($\tau_p < 1 \text{ s}$).

Pour plus de détails sur ce type de sonde à oxygène, le lecteur peut consulter Revsbech (1989) ainsi que le manuel d'utilisation des sondes *Unisense*.

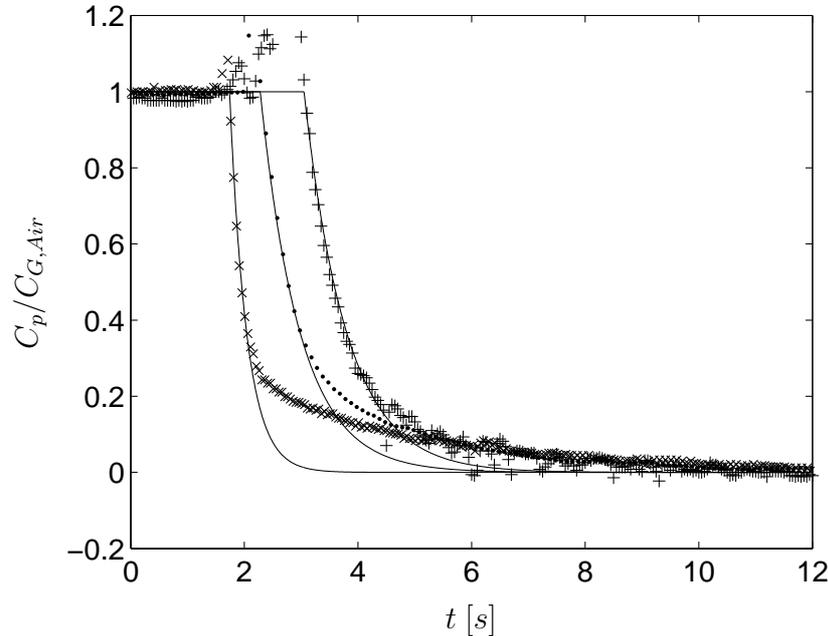


FIGURE 3.29: Réponse à un échelon de concentration + *Unisense Ox25*, × *Unisense Ox50*, ● *Unisense Ox50*; — Solution théorique : Equation 3.36 avec de gauche à droite $\tau_p = 0.75 - 0.70 - 0.70$ s

3.6 Conclusion

Dans cette section, nous venons de présenter en détail les principaux dispositifs et techniques de mesures que nous avons utilisés dans ces travaux. Pour caractériser l'écoulement, nous avons employé deux types de bi-sonde optiques qui nous ont permis de mesurer la fraction volumique de gaz α_G , la vitesse $\langle V_z \rangle$ et la corde moyenne $\langle y \rangle$ des bulles ainsi que la fréquence moyenne de bullage f_b . Afin de caractériser la phase dispersée grâce à des acquisitions par caméra rapides, nous avons proposé et développé une méthode de suivi lagrangien permettant une mesure (moyenne ou instantanée) du diamètre des bulles d_{eq} , de la forme des bulles χ , de la vitesse d'ascension des bulles V_z et V_x ainsi que du rapport surface moyenne sur volume moyen $\langle S_b \rangle / \langle V_b \rangle$ nécessaires à la mesure de l'aire interfaciale (Eq. 3.25). L'analyse des courbes de convergence nous montre que l'incertitude relative sur les mesures réalisées peut être considérée comme inférieure à 2%, excepté pour la vitesse moyenne latérale $\langle V_x \rangle$ qui converge difficilement. Dans une dernière partie, nous avons également présenté les sondes utilisées pour la mesure de l'oxygène dissous dans l'eau, lors des expériences de transfert de masse.

Grâce à cette métrologie adaptée aux écoulements gaz-liquide à forte fraction volumique de gaz, nous avons pu aborder l'étude du transfert de masse dans un nuage de bulles, présentée dans le chapitre suivant.

In this chapter, we have presented in detailed the main experimental devices and measurement techniques that we have used in this work. To characterise gas-liquid flow, we have employed two kinds of dual-tip optical probe. Those probes enable us to measure the gas volume fraction α_G , the bubble averaged velocity $\langle V_z \rangle$ and average chord $\langle y \rangle$, as well as the mean bubble frequency f_b . In order to characterise bubbles dynamics thanks two high speed cameras have been used. A particle tracking velocimetry method has been developed to measure (instantaneous or averaged) bubble diameter d_{eq} , bubble shape χ , bubble velocities V_z and V_x as well as mean bubbles surface area and volume $\langle S_b \rangle / \langle V_b \rangle$ that is necessary to estimate the interfacial area (Eq. 3.25). The analysis of convergence curves shows that the results can be considered as converged with an incertitude lower than 2%, excepted for the averaged horizontal velocity $\langle V_x \rangle$. In the last part of the chapter, we have described in detail the probes used to measure oxygen concentration in air-water experimental system.

Thanks to those methods adapted to gas-liquid flow with high gas volume fraction, we have been able to study correctly external mass transfer in dense bubble swarm at high Peclet number. This study is presented in the next chapter.

Chapitre 4

Transfert de masse dans un essaim de bulles à fort nombre de Peclet

Sommaire

4.1	Introduction	173
4.2	Experimental methods	175
4.2.1	Experimental set-up	175
4.2.2	Gas volume fraction measurement	178
4.2.3	Bubble geometrical characteristics measurement	178
4.2.4	Bubble velocity measurement	179
4.2.5	Interfacial area measurement	180
4.2.6	Mass transfer assumptions	181
4.2.7	Mass transfer measurement	188
4.3	Hydrodynamic characterisation	189
4.3.1	Equivalent diameter	189
4.3.2	Interfacial area per unit volume	192
4.3.3	Bubbles velocities	193
4.3.4	Collective effects on rising velocity and drag coefficient	196
4.3.5	Bubbles deformation	198
4.4	Mass transfer	199
4.4.1	Mass transfer description	199
4.4.2	Experimental reactor mass transfer time scale	202
4.4.3	Estimation of the axial mixing	203
4.4.4	Experimental mass transfer coefficient	204
4.4.5	Comparaison to global mass transfer modeling	205
4.4.6	Experimental Sherwood number	206
4.4.7	Comparison with single bubble mass transfer in a liquid at rest	208
4.4.8	Comparison with transfer at low Peclet number	210
4.4.9	Comparison with transfer in highly turbulent flow	212
4.5	Conclusions and perspectives	216

Dans ce chapitre, nous abordons le transfert de masse gaz-liquide issu d'un essaim de bulles à forte fraction volumique de gaz. L'objectif premier de ce chapitre est de mieux comprendre l'impact de l'augmentation de la fraction volumique de gaz sur le transfert de masse afin de fournir par la suite une description plus réaliste de cet effet dans le procédé industriel. Ce chapitre devra permettre de mieux identifier l'effet collectif sur le transfert de masse dans le cas des transferts externes à nombres de Reynolds et de Peclet élevés. L'objectif secondaire est d'identifier la relation la plus adaptée pour rendre compte des effets collectifs sur la traînée des bulles.

Dans un premier temps, nous présentons l'installation expérimentale. Puis, nous analysons les résultats de caractérisation de l'hydrodynamique de l'écoulement (taille de bulle, aire interfaciale, vitesse d'ascension et déformation des bulles). Dans un troisième temps, nous abordons l'étude du transfert de masse. Nous évaluons tout d'abord la validité de quelques corrélations couramment utilisées en génie chimique pour estimer le coefficient global de transfert de masse (k_{LaI}). Puis, nous comparons nos résultats en terme de coefficient de transfert de masse (k_L) et de nombre de Sherwood (Sh) au cas du transfert externe pour une bulle isolée. Ensuite, nous discutons l'influence du nombre de Peclet sur les transferts externes ainsi que l'effet de l'agitation en phase liquide.

Remarque : Pour faciliter la lecture des examinateurs ce chapitre est rédigé en anglais et la métrologie présentée en détail dans le chapitre précédent est brièvement rappelée dans cette langue. Nous indiquerons au fur et à mesure les parties redondantes dont la lecture ne sera pas nécessaire pour les lecteurs francophones.

4.1 Introduction

In industrial mass transfer processes, bubbly flows are widely present because of their high interfacial area and high mixing efficiency. In most of gas-liquid reactors, the gas volume fraction can have averaged values larger than 10 or 20% and can locally reach much larger values. For such a high void fraction, bubbles can not be considered as isolated and the fluid agitation is known to be significantly controlled by bubble induced turbulence (Lance & Bataille, 1991; Riboux *et al.*, 2010a). The first significant effect is the decrease of the bubble rise velocity when the gas volume fraction increases. One question of importance for such systems concerns the induced effect on the mass transfer. Despite the high gas volume fractions observed in industrial applications, numerous investigations have used mass transfer models without considering the effect of the gas volume fraction. Some of them are based on the analytical solution obtained by considering the potential flow around a clean spherical bubble (Boussinesq, 1905) :

$$Sh = \frac{2}{\sqrt{\pi}}(Re_b Sc)^{1/2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}Pe^{1/2}, \quad (4.1)$$

where $Re_b = d_b V_z / \nu_L$ is the bubble Reynolds number and Sc is the Schmidt number, with d_b the bubble diameter and V_z the bubble rising velocity. This solution assumes a thin concentration boundary layer, which is valid at large Peclet numbers $Pe = Re_b Sc$. The Boussinesq solution is known to be very accurate to describe mass transfer for the case of isolated (or very diluted) clean spherical bubbles rising in a liquid at a large bubble Reynolds number (Figueroa & Legendre, 2010). This solution is equivalent to the Higbie's penetration theory (Higbie, 1935), if the so-called exposure

or contact time t_c is defined as $t_c = d_{eq}/V_z$. Boussinesq solution (4.1) has been used as closure law in Eulerian two-fluid models to simulate industrial ozonation towers (Cockx *et al.*, 1999) and aeration tanks for urban waste-water treatment (Fayolle *et al.*, 2007) with low and moderate gas volume fractions ($\alpha_G \leq 10\%$).

As mentioned above, expression (4.1) is theoretically limited to large bubble Reynolds numbers and isolated spherical bubbles. Some corrections based on single bubble results have been introduced for simulating bubble columns in order to account for finite Reynolds number effect (Darmana *et al.*, 2005b; Shimada *et al.*, 2007; Ayed *et al.*, 2007) and that of bubble deformation (Nedeltchev *et al.*, 2007). These corrections for single bubble mass transfer are discussed in Takemura & Yabe (1998) and Figueroa & Legendre (2010). General reviews for mass transfer with bubbles can be found in Clift *et al.* (1978); Michaelides (2006).

As shown in section 2.9, for a single bubble, the Sherwood number is controlled by the following four main parameters

- bubble shape,
- bubble surface contamination level,
- Schmidt number (Sc),
- bubble Reynolds number (Re_b).

Some experimental works (Lamont & Scott, 1970; Linek *et al.*, 2004) have demonstrated the increase of mass transfer with the increase of liquid agitation due to higher concentration renewal at the exchange interface. Concurrently, bubble induced agitation has been experimentally investigated (Lance & Bataille, 1991; Garnier *et al.*, 2002; Zenit *et al.*, 2001; Cartellier *et al.*, 2009; Riboux *et al.*, 2010a), but its impact on the transfer has not been studied for a bubble swarm.

Meanwhile, Alves *et al.* (2006) have studied the mass transfer from a single bubble kept stationary by a low turbulent downward liquid flow, in a divergent square channel. In this experiment a single gas bubble dissolves in water. The time variation of its diameter enable the measurement of the mass transfer coefficient, by image recording. For an averaged viscous dissipation rate up to $\langle \epsilon_L \rangle \approx 0.04 m^2 s^{-3}$, Alves *et al.* (2006) observed experimentally that the mass transfer of a single bubble in a turbulent flow is identical to the one of a single bubble rising in a liquid at rest.

In addition, some numerical works (Massol, 2004; Kishore *et al.*, 2008) or experimental works (Rowe & Claxton, 1965; Gunn, 1978) on heat or mass transfer from fixed or fluidized spheres suggested an increase of the Sherwood number as the volume fraction of the disperse phase increases. The recent theoretical work of Montes *et al.* (1999) predicted also an increase of mass transfer for single bubble due to its shape oscillation. However, the numerical simulation of Koynov & Khinast (2005), considering a cluster of different arrays of bubbles suggested a decrease of the Sherwood number comparing to the one of a single bubble at the same Reynolds number.

Consequently, the increase or the decrease of mass transfer with the gas volume fraction has not been clearly identified for a dense bubble swarm.

The aim of this work is to investigate the effect of increasing gas volume fraction on mass transfer, in order to identify useful correlations for dense clean bubble swarm at high Peclet number. For this purpose, accurate measurements of oxygen mass transfer, interfacial area, bubble diameter and bubble slip velocity have been performed over a wide range of gas volume fraction ($0.45 \leq \alpha_G \leq 29.6\%$).

4.2 Experimental methods

4.2.1 Experimental set-up

We consider the transfer of oxygen from dispersed air bubbles to water. Experiments have been performed at ambient temperature and pressure. The experimental set-up is described in figure 4.1. Tap water filtered [5] to remove particles larger than $15 \mu m$ have been used in all the reported experiments. However, the gas-liquid system can be considered to be close to a clean system, since the terminal velocity of a single bubble and of bubbles velocity in a dilute bubble swarm were checked to be the same as that obtained in ultra pure water. The main physical properties of the system are summarized in table 4.1.

The experimental set-up consists in injecting bubbles in a square (15×15 cm) glass column of 100 cm high. The gas line was equipped with a pressure valve [3] and three different rotameters ([2] Brooks) to give access to a large range of gas flow rates and gas volume fraction. A three way valve [4] has been added to switch from nitrogen to air. An homogeneous bubble swarm was generated by means of 841 capillaries [1] of 15 cm long and inner diameter $d_c = 0.2$ mm.

Remark : All the following experimental techniques have been detailed in french in the previous chapter. In the following lines of this paragraph and in paragraphs 4.2.2 to 4.2.5, we summarize briefly the main techniques used in this study. Reader who have read chapter 3 can directly skip this part and go to section 4.2.6.

TABLE 4.1: System properties at $T = 20$ °C and $P^{atm} = 101325$ Pa

ρ_L	998.2	$kg m^{-3}$	He_{O_2}	$4.05 \cdot 10^9$	Pa
μ_L	$1.002 \cdot 10^{-3}$	Pa s	He_{N_2}	$8.15 \cdot 10^9$	Pa
ρ_G	1.2	$kg m^{-3}$	$P_{(H_2O)}^{sat}$	2337	Pa
μ_G	$18 \cdot 10^{-6}$	Pa s	M_{H_2O}	$18.015 \cdot 10^{-3}$	$kg mol^{-1}$
σ	$73 \cdot 10^{-3}$	$N m^{-1}$	M_{O_2}	$32 \cdot 10^{-3}$	$kg mol^{-1}$
D_L	$2 \cdot 10^{-9}$	$m^2 s^{-1}$	M_{N_2}	$28 \cdot 10^{-3}$	$kg mol^{-1}$
D_{L,N_2}	$1.65 \cdot 10^{-9}$	$m^2 s^{-1}$	$x_{O_2}^{G0}$	20.94%	-
			$x_{N_2}^{G0}$	79.06%	-

To measure bubble characteristics the installation was also equipped with a high speed CMOS camera (Photron APX) used with a fixed-focus lens or with a telecentric lens ([8] in figure 4.1). The camera was operated at 500 images per second with an exposure time varying from $1/20000$ to $1/500$ s depending on the lighting method. For low gas volume fraction, lighting was supplied by a 100×100 mm diode backlight of 65700 $cd m^2$. For high gas volume fraction an halogen spot of 1000 W was required.

A first method consists in using a 105 mm fixed-focus lens (Nikon) to visualize a field located at 15 mm to the wall in the x -direction, in the center of the column along the x axis and at a distance

of 150 mm from the injectors tips. For this system, dimensions of the view field were 18×18 mm and the resolution was 56.8 px/mm. The diaphragm aperture has been adjusted to offer a thin depth of field (0.8 mm), which allow to detect only the bubbles that cross the field of view. As the gas flow rate increases, the number of bubble rising between the focus field and the column wall increases. The detection thus became difficult, since those blurred bubbles masked the bubble located in the visualization field. The passage of bubbles between the wall and the visualization field make difficult the entire bubble contour detection. Consequently, this first approach was able to performed Particle Tracking Velocimetry (PTV) until $\alpha_G = 16.46\%$. For higher gas volume fraction, to overcome those difficulties, a more adapted device was required.

The second method consists in using a *Opto Engineering TC - 4M - 172* telecentric lens to visualize a volume inside the column in the center of the column along the x axis and at a distance of 150 mm from the injectors tips. This particular equipment delivers a wide depth of field (around 100 mm) with a constant magnification factor along the optical axis (i.e. y axis). For this system, dimensions of the view field were 94×94 mm and the resolution was 5.8 px/mm. Moreover, the magnification factor was checked to be constant at different y positions in the bubble column along the vertical (z) and horizontal (x) axis. This approach was able to perform PTV until $\alpha_G = 34\%$.

In addition, to measure gas volume fraction α_G and vertical bubble velocity V_z , a dual-tip optical fiber probe (*RBI Instrumentation*) was introduced in the center of the column, [7] in figure 4.1.

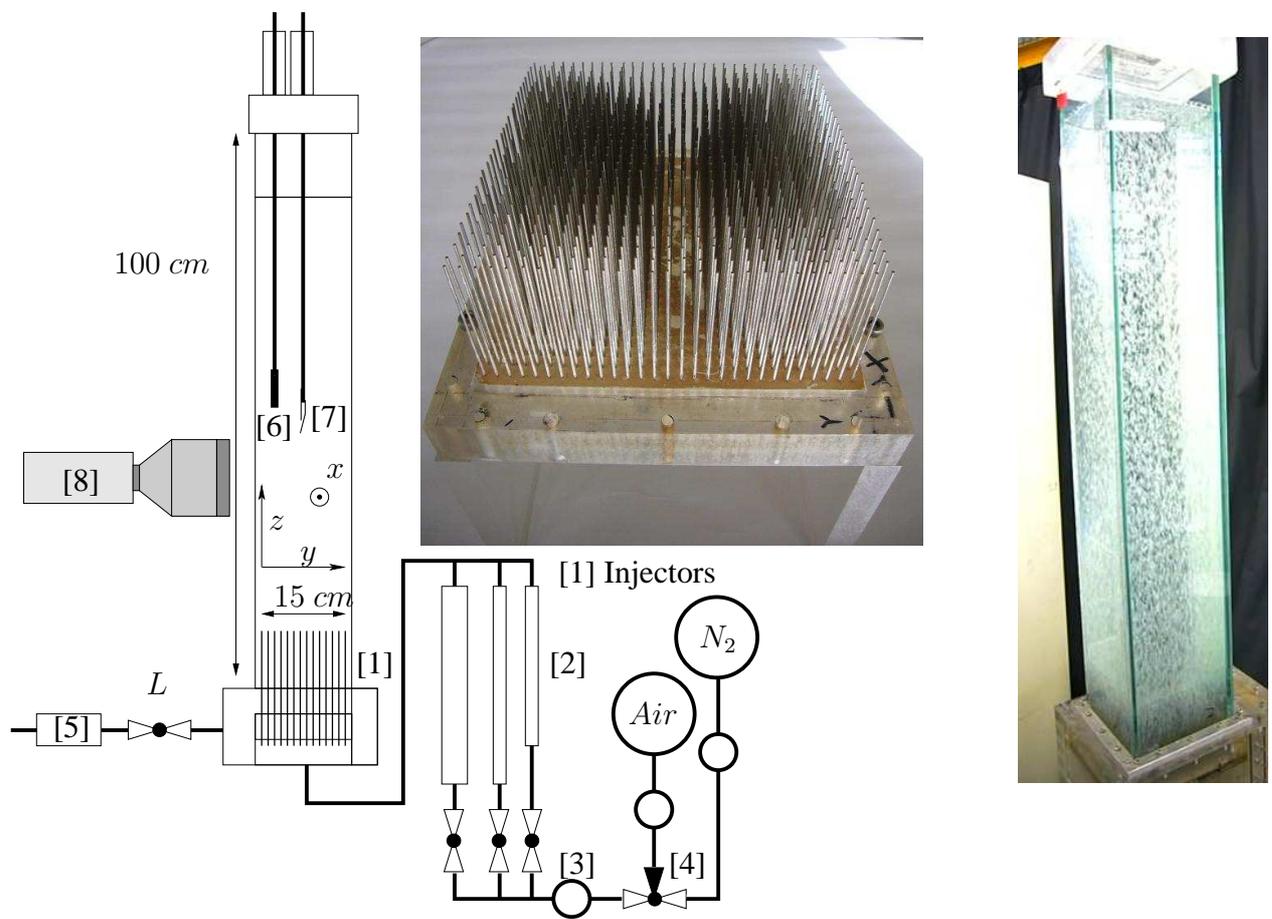


FIGURE 4.1: Experimental set-up

4.2.2 Gas volume fraction measurement

To measure the gas volume fraction α_G from the optical probe, a threshold just higher than the signal noise was firstly applied on the raw signal. Then, using the front tip signal, the gas volume fraction was calculated by

$$\alpha_G = \frac{\sum_1^{N_b} \Delta t_{yi}}{t_{aqc}}, \quad (4.2)$$

where t_{aqc} is the acquisition duration and $\sum_1^{N_b} \Delta t_{yi}$ the total time during which the probe has detected the gas phase, Δt_{yi} corresponding to the gas phase detected duration of bubble i . N_b is the total number of bubbles detected by the front tip. The signal acquisition was performed with a sampling frequency of 10 kHz. Gas volume fraction measurements have shown a good convergence for a recording time larger than 800 s. An accuracy better than 2% has been obtained (cf chap 3).

4.2.3 Bubble geometrical characteristics measurement

The measurement of bubble equivalent diameter d_{eq} , volume V_b , surface S_b and aspect ratio χ is performed by PTV. To do that, the bubbles are assumed to be oblate spheroid with a minor semi-axis a , a major semi-axis b and an aspect ratio $\chi = b/a$. The volume of a detected bubble is $V_b = 4\pi b^2 a/3 = \pi d_{eq}^3/6$, so the equivalent diameter is

$$d_{eq} = (8b^2 a)^{1/3}, \quad (4.3)$$

and the bubble area S_b can be expressed as (Beyer, 1987)

$$S_b = \pi \frac{d_{eq}^2}{4} \left(2\chi^{2/3} + \frac{\chi^{-4/3}}{\sqrt{1-\chi^{-2}}} \ln \left(\frac{1 + \sqrt{1-\chi^{-2}}}{1 - \sqrt{1-\chi^{-2}}} \right) \right) \quad (4.4)$$

Moreover, for comparison with bubble diameters measured directly by PTV (Eq. 4.3), the dual-tip optical probe is also used to estimate bubbles equivalent diameter. When a bubble is pierced by the first optical probe, the bubble chord is given as

$$y_i = V_{zi} \Delta t_{yi}, \quad (4.5)$$

where gas phase duration Δt_{yi} is given by the first probe. A chord measurement is performed only when the bubble velocity measurement is possible ($V_{min} \leq V_{zi} \leq V_{max}$). The average chord $\langle y \rangle = (1/N'_b) \sum_1^{N'_b} y_i$ and average bubble velocity $\langle V_z \rangle = (1/N'_b) \sum_1^{N'_b} V_{zi}$ are then estimated for a large number of bubbles to ensure statistical convergence.

Following the works of Clark & Turton (1988) and Liu & Clark (1995), for an ellipsoidal bubble, with a zero angle of attack, the link between the average bubble chord $\langle y \rangle$ and the bubble equivalent diameter d_{eq} can be given as

$$d_{eq} = \frac{3}{2} \chi^{2/3} \langle y \rangle, \quad (4.6)$$

where χ is the bubble aspect ratio given as $\chi = \text{large semi-axis} / \text{small semi-axis}$ of bubbles. If the bubble population is mono-dispersed, this equation give an estimation of the bubble equivalent diameter d_{eq} from the averaged bubble chord $\langle y \rangle$.

In some other approaches for complex bubbly flows, bubble average diameter is often estimated from a statistical treatment from the average bubble velocity $\langle V_z \rangle$. For example, assuming spherical bubbles, it is usual to define the bubble diameter as a function of the bubble frequency f_b , the gas volume fraction α_G and the average bubble velocity $\langle V_z \rangle$ as follow (Kataoka *et al.*, 1986; Chaumat *et al.*, 2007a)

$$d_{eq} = \frac{3}{2} \frac{\langle V_z \rangle \alpha_G}{f_b}, \quad (4.7)$$

where the bubble frequency f_b corresponds to the number of bubbles N_b detected by the first probe fiber during the acquisition duration t_{aqc} as

$$f_b = N_b / t_{aqc} \quad (4.8)$$

In equation 4.6 the estimation of the equivalent diameter of bubbles requires the knowledge of bubble deformation χ . This information is not available from optical probe signal processing. Consequently, the reference measurement of bubbles equivalent diameter d_{eq} will be given thanks to particle tracking velocimetry while the reference velocity of bubbles V_z will be the one estimated with the dual-tip optical probe.

Those two methods to estimate the equivalent diameter with the optical probe signal (Eq. 4.6 and 4.7) will be compared to the direct bubble measurement from PTV.

4.2.4 Bubble velocity measurement

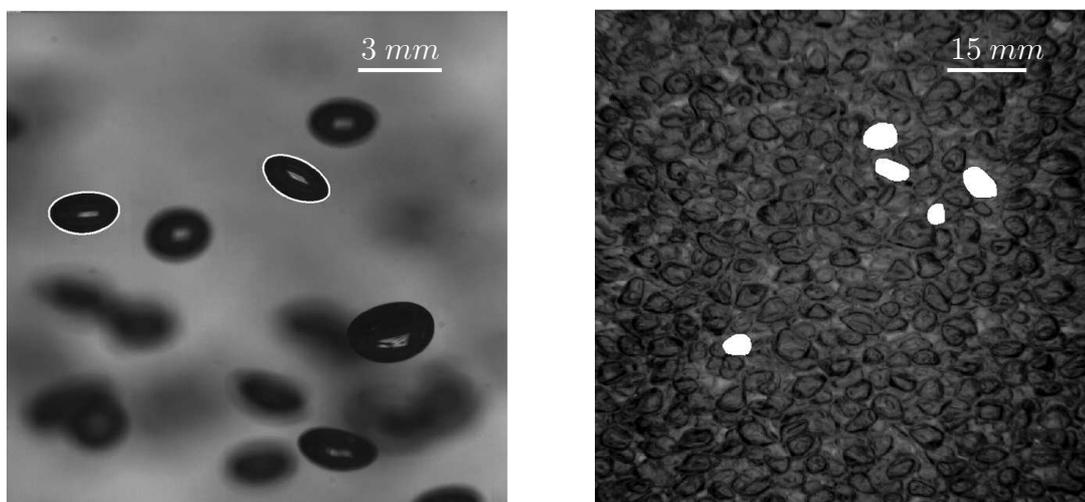
The measurement of the vertical bubble velocity V_z is performed by both optical probe and PTV.

Using the optical probe, knowing the distance $d_s = 1 \text{ mm}$ between the two optical fibers and the time interval Δt_{12i} between the successive detections of the same interface by the two fibers, the vertical velocity V_{zi} of bubble i was obtained by

$$V_{zi} = \frac{d_s}{\Delta t_{12i}} \quad (4.9)$$

The main difficulty of the measurement was to match the two successive rising fronts that correspond to the piercing of the same bubble. Various parasite cases may generate very high or very low measured velocities. It is therefore necessary to define realistic maximum and minimum velocities. According to previous tests (Riboux, 2007), a maximal velocity $V_{max} = 0.7 \text{ m s}^{-1}$ and a minimal velocity $V_{min} = 0.03 \text{ m s}^{-1}$ have been chosen.

Using the PTV, vertical (V_z) and lateral (V_x) velocity measurements are performed on the comparison of bubble gravity center positions between consecutive images. To improve the number of successive images where a given bubble is detected, a predicting trajectory algorithm has been employed. The recorded images were processed using *Matlab*[®]. A typical shadow casting raw image with bubble detection is presented in figure 4.2 for different gas volume fractions.



(a) fixed-focus lens $\alpha_G = 0.45\%$

(b) telecentric lens $\alpha_G = 30.5\%$

FIGURE 4.2: Typical shadow casting raw image with bubble detection denoted in white

4.2.5 Interfacial area measurement

For a given volume of the column V_{tot} , the volumetric interfacial area $a_I = \sum S_b/V_{tot}$ is linked to the gas volume fraction $\alpha_G = \sum V_b/V_{tot}$ by the following relation :

$$a_I = \alpha_G \frac{\sum S_b}{\sum V_b} = \alpha_G \frac{\langle S_b \rangle}{\langle V_b \rangle}, \quad (4.10)$$

where $\langle - \rangle$ denoted for the arithmetic average. As mentioned above, for each bubble detected, a and b were obtained from the images and were used to determine the bubble volume V_b and surface S_b . The convergence of the equivalent diameter and the ratio $\langle S_b \rangle / \langle V_b \rangle$ has been checked giving an accuracy better than 2%. On one hand, the surface to volume ratio was given by the PTV. On the other hand, the gas volume fraction α_G was given by the optical probe (Eq. 4.2). Then, the interfacial area a_I can be determined by using equation (4.10).

In this work, to analyse our results, different way of calculating the interfacial area, from the literature, have been checked. The equation of reference (Eq. 4.10) remains the more rigorous way. In size distribution analysis, the following equations, based on different assumption, can be used

- $a_{I10} = \alpha_G 6/d_{eq}$, this expression is the simplest way of calculating the interfacial area corresponding to a monodispersed spherical bubble population of equivalent diameter d_{eq} .
- $a_{I32} = \alpha_G 6/d_{32}$, this expression is dedicated to polydispersed spherical bubble population, where d_{32} is the so-called Sauter diameter corresponding to the ratio of the third and second moment of the equivalent diameter d_{eq} distribution.
- $a_{Ip} = \alpha_G 6/d_p$, this expression is dedicated to polydispersed spherical bubble population, where d_p is the so-called "most probable" equivalent diameter measured.
- $a_{I\chi} = \alpha_G 6 f_\alpha(\chi)/d_{eq}$, this last relation can be used in the case of a monodispersed oblate spheroid bubble population, where $f_\alpha(\chi)$ is the corresponding shape correction due to the bubble deformation (Eq. 3.31).

4.2.6 Mass transfer assumptions

During the oxygenation step, the concentration of dissolved oxygen in water was measured by using a fast time response probe Clark type micro-sensor (*Unisense Ox50*, [6] in Fig. 4.1). The concentration measurement is based on the measurement of the electrical intensity between an anode and an oxygen reducing cathode (Revsbech, 1989). This intensity is proportional to the oxygen concentration in the media. In order to be the less intrusive as possible, the dual-tip optical probe and oxygen probes are introduced vertically at the top of the bubble column and fixed on rods of 8 mm in diameter and 1 m in length.

The concentration measurements have been performed in two different campaigns with one or two oxygen probes placed at different vertical positions in the swarm ([6] in Fig. 4.1). For the second campaign, each experiment has been repeated twice (Exp. N°1 & Exp. N°2) and the vertical position of the two probes are given in table 4.2.

TABLE 4.2: Liquid height (at $Q_G = 0$) and position of the oxygen probes above capillaries tip

α_G	Liquid height H_L	probe 1	probe 2
%	cm	cm	cm
$\alpha_G < 11$	76	14.0	69.5
$11 \leq \alpha_G < 21$	64.2	14.0	55.0
$21 \leq \alpha_G < 31$	35.2	5.8	34.8
$31 \leq \alpha_G < 32$	29.5		
$\alpha_G \geq 32$	19.4		

In this part, some assumption that have been made for the analysis of experimental mass transfer results are investigated :

- the calculation of concentration at saturation by Henry law,
- the effect of hydrostatic pressure that can be neglected,
- the effect of nitrogen mass transfer that is also neglected,
- the time and distance necessary to reach for the establishment of a steady state mass transfer.

4.2.6.1 Saturation concentration

At the bubble interface, the concentrations of the species on each side (liquid and gas) are controlled by Henry's law (oxygen, nitrogen) and by Raoult's law (water).

When a gas bubble is injected in a liquid, the liquid-vapour equilibrium controls the vapour concentration of water in the bubble. This equilibrium is governed by Raoult's law that relates the molar fractions ($x_{H_2O}^G, x_{H_2O}^L$) of water through the gas and liquid fugacity equalities. Considering that the liquid is essentially composed of water $x_{H_2O}^L \approx 1$ and that activity and fugacity coefficients are equal to unity, Raoult's law is simplified to

$$x_{H_2O}^G = P^{sat} / P x_{H_2O}^L \approx P^{sat} / P, \quad (4.11)$$

where P^{sat} stands for the saturation pressure of water that depends essentially on the temperature at bubbles interface. P is the gas phase pressure that is taken equal to the liquid phase pressure by neglecting the Laplace pressure jump. This simplification seems reasonable since for $d_{eq0} = 2.1 \text{ mm}$ and $\sigma = 0.073 \text{ N m}^{-1}$ the Laplace pressure is $\delta P = 4\sigma/d_{eq0} = 139 \text{ Pa}$, which corresponds to 0.15% of the operating pressure (P^{atm}). Considering the molar fraction of oxygen and nitrogen in dry air ($x_{O_2}^{G0}$, $x_{N_2}^{G0}$) and assuming that the liquid-vapour equilibrium is reached instantaneously, the molar fraction of oxygen and nitrogen in bubble are then

$$x_{O_2}^G = x_{O_2}^{G0}(1 - x_{H_2O}^G) = x_{O_2}^{G0}(1 - P^{sat}/P) \quad (4.12)$$

$$x_{N_2}^G = x_{N_2}^{G0}(1 - x_{H_2O}^G) = x_{N_2}^{G0}(1 - P^{sat}/P) \quad (4.13)$$

The species concentration jump at the interface is given by Henry's law. Considering an ambient pressure and a low solubility in water, Henry's law gives the relation between the molar fractions of oxygen and nitrogen in the gas x^G and in the liquid x^L at the bubble interface

$$x_{O_2}^L = x_{O_2}^G P / He_{O_2}, \quad (4.14)$$

$$x_{N_2}^L = x_{N_2}^G P / He_{N_2}, \quad (4.15)$$

where He_{O_2} (resp He_{N_2}) is the Henry constant (in Pa) of dioxygen (resp nitrogen) in water and is essentially depending on temperature at bubbles interface. Using Eq. 4.12 and 4.13, the above molar fraction jump can finally be expressed as

$$x_{O_2}^L = x_{O_2}^{G0} \frac{(P - P^{sat})}{He_{O_2}} \quad (4.16)$$

$$x_{N_2}^L = x_{N_2}^{G0} \frac{(P - P^{sat})}{He_{N_2}} \quad (4.17)$$

The local oxygen saturation mass concentration is related to the oxygen molar fraction as

$$C_{Ls}(z) = x_{O_2}^L \rho_L \frac{M_{O_2}}{M_L} = x_{O_2}^{G0} \frac{(P(z) - P^{sat})}{He_{O_2}} \rho_L \frac{M_{O_2}}{M_L}, \quad (4.18)$$

where ρ_L and M_L are respectively the density and molar mass of the liquid mixture composed of water, nitrogen and oxygen. Considering the data reported in table 4.1 and $P(z) = P^{atm}$, the molar fraction of oxygen and nitrogen in the liquid phase are therefore very low : $x_{O_2}^L = 5.12 \cdot 10^{-6}$ and $x_{N_2}^L = 9.6 \cdot 10^{-6}$. Consequently, the liquid is mainly composed of water and the density ρ_L and molar mass M_L of the liquid mixture can be considered as the density and molar mass of water. Consequently, equation 4.18 of the oxygen saturation mass concentration is thus related to the oxygen saturation molar fraction and to the local pressure as

$$C_{Ls}(z) = x_{O_2}^{G0} \frac{(P(z) - P^{sat})}{He_{O_2}} \rho_{H_2O} \frac{M_{O_2}}{M_{H_2O}} \quad (4.19)$$

Note that in our experiment, evaporation of water in bubbles takes place at ambient temperature and pressure. Its effect on mass transfer remains low, since the water molar fraction in the gas phase at saturation is $x_{H_2O}^G = 2.4\%$.

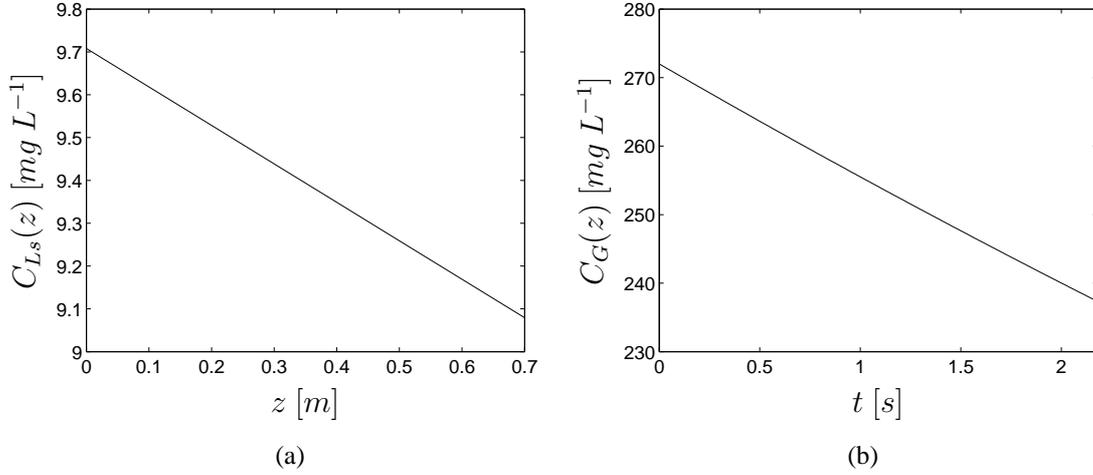


FIGURE 4.3: (a) Hydrostatic pressure influence on oxygen saturation concentration in the liquid phase (Eq. 4.20); (b) Oxygen concentration depletion influence on oxygen concentration in the gas phase (Eq. 4.24) with $C_{G(t=0,z=0)} = 272 \text{ mg L}^{-1}$ and $C_{LBulk} = 0$

Hydrostatic pressure influence It can be noted that the oxygen concentration depends on the local total pressure $P(z)$. In a tall bubble column, the vertical pressure gradient due to hydrostatic pressure can influence the local saturation concentration (Camacho Rubio *et al.*, 1999). In such a column, the mean pressure evolves vertically as $P(z) = P^{atm} + (1 - \alpha_G)\rho_L g(H - z)$, where $z = 0$ corresponds to the position of injectors tip, H is the height of the bubble swarm and P^{atm} is the atmospheric pressure at the upper liquid surface. Equation 4.19 can be rewritten as follows

$$C_{Ls}(z) = C_{Ls}^* \left(1 + \frac{(1 - \alpha_G)\rho_L g(H - z)}{(P^{atm} - P^{sat})} \right) \quad (4.20)$$

with $C_{Ls}^* = C_{Ls}(z = H)$ the saturation concentration at $z = H$ given as follows

$$C_{Ls}^* = C_{Ls}(z = H) = x_{O_2}^{G0} \frac{(P^{atm} - P^{sat})}{He_{O_2}} \rho_{H_2O} \frac{M_{O_2}}{M_{H_2O}} \quad (4.21)$$

As a result, the pressure $P(z)$ and the oxygen saturation concentration $C_{Ls}(z)$ are both maximum at the injector level due to the water weight. As shown in figure 4.3a, for a height of liquid of $H = 70 \text{ cm}$, the maximal relative variation of the oxygen saturation concentration due to local pressure is only 6.4% (Eq. 4.20), from $C_{Ls}(z = 0) = 9.70 \text{ mg L}^{-1}$ to $C_{Ls}(z = H = 0.7 \text{ m}) = 9.08 \text{ mg L}^{-1}$.

Oxygen concentration depletion influence In recent investigations on airlift downcomer reactors, the oxygen depletion in bubble was found to strongly influence the global mass transfer (Talvy *et al.*, 2007b). The oxygen concentration in a bubble along its path from the injectors to the upper liquid surface varies due to the mass transfer that generates a depletion of the bubble oxygen concentration. In a Lagrangian point of view, the variation of the oxygen (or nitrogen) concentration C_G in a single gas bubble can be written as

$$\frac{dC_G}{dt} = -\frac{S_b}{V_b}k_L(C_{Ls} - C_{LBulk}), \quad (4.22)$$

where C_{LBulk} is the liquid bulk concentration. The saturation concentration in the liquid at bubble surface is given by

$$C_{Ls} = mC_G \quad \text{with} \quad m = \frac{P}{He} \frac{\rho_L}{\rho_G} \frac{M_G}{M_L} \quad (4.23)$$

where m is a coefficient induced by Henry law. Then, using equation 4.22 and 4.23 the time evolution of the oxygen (or nitrogen) concentration in bubbles is simply given as

$$C_G = \frac{C_{LBulk}}{m} + \left(C_{G(t=0,z=0)} - \frac{C_{LBulk}}{m} \right) e^{-m \frac{S_b}{V_b} k_L t} \quad (4.24)$$

To estimate the oxygen depletion in bubbles, we consider a bubble generated from a single capillary in quasi-static bubbling regime where $d_{eq0} = 2.1 \text{ mm}$, $\chi_0 = 1.7$, $V_{z0} = 0.32 \text{ m.s}^{-1}$, $S_b/V_b = 3012 \text{ m}^{-1}$ (Riboux *et al.*, 2010a). The oxygen concentration variation in the bubble is calculated by using the relation (4.1) to calculate the transfer coefficient ($k_L = 6.22 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$). The bubble resident time in the column is approximately $t_s \approx H/V_{z0} = 2.18 \text{ s}$. The initial concentration of oxygen in bubbles can be calculated as follows

$$C_{G(t=0,z=0)} = x_{O_2}^G \rho_G \frac{M_{O_2}}{M_G} \approx x_{O_2}^{G0} (1 - P^{sat}/P^{atm}) \rho_{air} \frac{M_{O_2}}{M_{air}} = 272 \text{ mg L}^{-1} \quad (4.25)$$

Moreover, for oxygen mass transfer, with $He = He_{O_2}$, $\rho_L \approx \rho_{H_2O}$, $M_L \approx M_{H_2O}$, $\rho_G \approx \rho_{Air}$, $M_G \approx M_{Air}$ et $P = P^{atm}$ one have $m \approx 0.033$. The maximum of the oxygen concentration variation in a bubble is observed at the beginning of the experiment, since there is no oxygen in the bulk ($C_{LBulk} = 0$). As shown in figure 4.3b considering $C_{LBulk} = 0$, at the top of the column, the maximal decrease of the oxygen concentration in the bubble is about 13% ($C_G(t = 2.18 \text{ s}, z = 0.7 \text{ m}) = 237 \text{ mg L}^{-1}$). At the middle-height of the column where $C_G(t = 1.09 \text{ s}, z = 0.35 \text{ m}) = 254 \text{ mg L}^{-1}$, the variation is found to be around 6.6%.

Moreover, during each oxygenation experiment, this oxygen depletion effect decreases with the time, since the liquid bulk concentration C_{LBulk} increases with the time (Eq. 4.24).

Nitrogen mass transfer influence In this study, we have a ternary system and nitrogen may undergo also mass transfer into or from the bubble. Before each experiment, the bubbling of pure nitrogen in the water has been used to remove oxygen and it imposes an initial saturation concentration of nitrogen $C_{L,N_2}(t = 0) = 18.84 \text{ mgL}^{-1}$ in the liquid. When switching from Nitrogen to air, the gas composition changes from $x_{N_2}^{G0} = 1$ to $x_{N_2}^{G0} = 0.791$, and nitrogen transfers from the

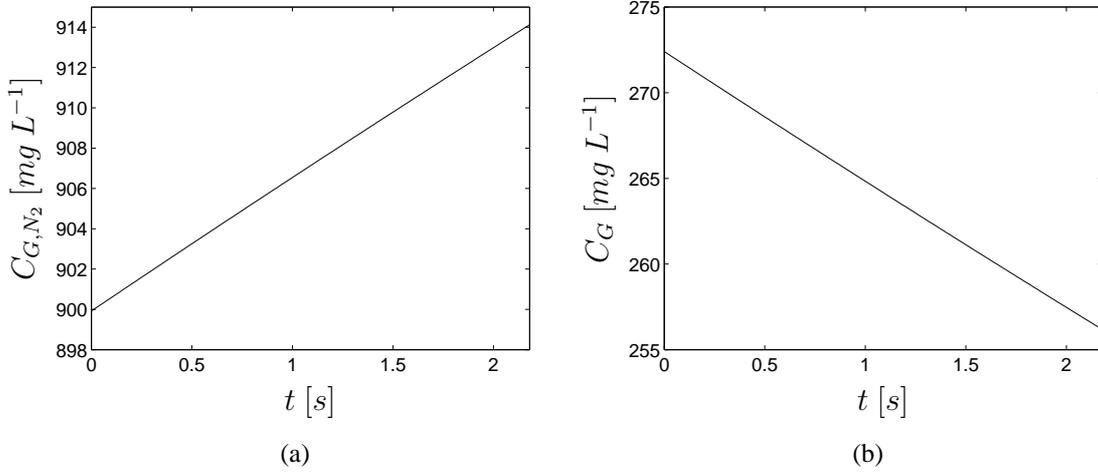


FIGURE 4.4: (a) Increase of the nitrogen concentration in the gas phase at the beginning of each experiment (Eq. 4.24) with $C_{G,N_2}(t=0,z=0) = 899.8 \text{ mg L}^{-1}$ and $C_{LBulk,N_2} = C_{L,N_2}(t = 0) = 18.84 \text{ mg L}^{-1}$; (b) Corresponding decrease of the oxygen concentration by dilution with nitrogen in the gas phase, considering no mass transfer of oxygen

liquid to the gas until the concentration of nitrogen in the liquid reaches the value corresponding to the new molar gas fraction of nitrogen $C_{L,N_2}(t = \infty) = 14.89 \text{ mg L}^{-1}$. In the bubbles, the effect of the nitrogen mass transfer results in the dilution of the oxygen concentration. A simple estimation of the impact of the nitrogen liquid to gas mass transfer on the oxygen gas concentration has been done by considering that the oxygen was not transferring.

The nitrogen concentration variation is estimated using the nitrogen diffusion coefficient in water D_{L,N_2} given in table 4.1 and relation (4.1) to calculate the mass transfer coefficient ($k_L = 5.65 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$). At the beginning of the experiment, the mass concentration of nitrogen in air bubbles is

$$C_{G,N_2}(t=0,z=0) = x_{N_2}^G \rho_G \frac{M_{N_2}}{M_G} \approx x_{N_2}^{G0} (1 - P^{sat}/P^{atm}) \rho_{air} \frac{M_{N_2}}{M_{air}} = 899.8 \text{ mg L}^{-1} \quad (4.26)$$

Similarly to oxygen depletion in bubbles the time variation of nitrogen concentration in bubbles can be described by equation 4.24. For nitrogen mass transfer, with $He = He_{N_2}$, $\rho_L \approx \rho_{H_2O}$, $M_L \approx M_{H_2O}$, $\rho_G \approx \rho_{Air}$, $M_G \approx M_{Air}$ et $P = P^{atm}$ one have $m \approx 0.0166$ (Eq. 4.23).

As shown in figure 4.4a, considering the initial nitrogen concentration in the liquid bulk $C_{LBulk,N_2} = C_{L,N_2}(t = 0) = 18.84 \text{ mg L}^{-1}$, the nitrogen concentration increase in the bubble is found to be less than 1.6% (from $C_{G,N_2} = 899.8 \text{ mg L}^{-1}$ at the bottom to $C_{G,N_2} = 914.1 \text{ mg L}^{-1}$ at the top of the column when assuming a constant bubble volume).

Considering no mass transfer of oxygen, by definition, the corresponding effect on the oxygen gas concentration C_G can be estimated as follow

$$C_G = x_{O_2}^G \rho_G \frac{M_{O_2}}{M_G} \quad (4.27)$$

$$= (1 - x_{N_2}^G - P^{sat}/P) \rho_G \frac{M_{O_2}}{M_G} \quad (4.28)$$

$$= \left(1 - \frac{M_G}{M_{N_2}} \frac{C_{G,N_2}}{\rho_G} - \frac{P^{sat}}{P} \right) \rho_G \frac{M_{O_2}}{M_G}, \quad (4.29)$$

with $M_G \approx M_{Air}$, $\rho_G \approx \rho_{Air}$ and $P = P^{atm}$, the corresponding dilution of oxygen by nitrogen in bubbles is presented in figure 4.4b. As a result, the oxygen concentration varies from $C_G(t = 0) = 272.4 \text{ mg L}^{-1}$ to $C_G(t = 2.18 \text{ s}) = 256.2 \text{ mg L}^{-1}$, so that the maximal dilution of the oxygen gas concentration in the bubble due to nitrogen mass transfer is less than 6%. Consequently, the effect of nitrogen mass transfer is neglected in this work.

Finally, due to the weak influence of the pressure and oxygen gas concentration depletion or dilution by nitrogen, the oxygen saturation concentration can be reasonably considered as constant after several seconds and equals to the concentration at the upper surface ($P = P^{atm}$):

$$C_{Ls}(z) \approx C_{Ls}^* = C_{Ls}(z = H) = 9.08 \text{ mg L}^{-1} \quad (4.30)$$

4.2.6.2 Establishment of bubbles rising velocity and mass transfer

At the early beginning of the bubble path, when bubbles are leaving the capillaries tips the establishment of a steady state rising velocity is not instantaneous. To estimate the order of magnitude of the time $t^{V_z=cst}$ required for bubbles to reach their terminal velocity we need to employ the trajectory equation of a bubble. Considering drag, added mass and buoyancy forces, with a zero averaged liquid velocity the trajectory equation of bubbles (Eq. 2.15) can be written as follow

$$\rho_G V_b \frac{d\vec{V}_z}{dt} = \underbrace{(\rho_G - \rho_L) V_b \vec{g}}_{\text{Buoyancy force}} + \underbrace{\left(-A_p C_D \frac{1}{2} \rho_L \|\vec{V}_z\| \vec{V}_z \right)}_{\text{Drag force}} + \underbrace{\left(-C_M \rho_L V_b \frac{d\vec{V}_z}{dt} \right)}_{\text{Added mass force}} \quad (4.31)$$

In the z axis direction, the velocity of bubbles is then described as

$$(\rho_G + C_M \rho_L) \frac{dV_z}{dt} + \frac{A_p}{V_b} C_D \frac{1}{2} \rho_L V_z^2 = (\rho_L - \rho_G) g \quad (4.32)$$

The order of magnitude of the relaxation time of bubble velocity is estimated here assuming a spherical shape. For a single spherical bubble, using the solution of Levich (1962) for the drag law ($C_D = 48/Re_b$), solving the above equation, the relaxation time of the increase of velocity is given as

$$\tau_V = \left(\frac{\rho_G + C_M \rho_L}{\rho_L} \right) \frac{d_{eq}^2}{36\nu_L} \approx \frac{C_M d_{eq}^2}{36\nu_L} \quad \text{for } \rho_L \gg \rho_G \quad (4.33)$$

The velocity of bubbles leaving capillary tips can thus be given as

$$V_z = \frac{dx}{dt} = V_z^\infty(1 - e^{-t/\tau_V}) \quad (4.34)$$

The time $t^{V_z=cst}$ necessary to reach 98% of the terminal velocity can be simply expressed as : $t^{V_z=cst} = 4\tau_V = C_M d_{eq}^2 / (9\nu_L)$. Using equation 4.34, the corresponding distance $L^{V_z=cst}$ is given by the following integration

$$dx = V_z^\infty(1 - e^{-t/\tau_V})dt \quad (4.35)$$

$$\int_{z=0}^{z=L^{V_z=cst}} dz = V_z^\infty \int_{t=0}^{t=4\tau_V} (1 - e^{-t/\tau_V})dt \quad (4.36)$$

$$L^{V_z=cst} = V_z^\infty [t + \tau_V e^{-t/\tau_V}]_{t=0}^{t=4\tau_V} = V_z^\infty [4\tau_V + \tau_V e^{-4} - \tau_V] \quad (4.37)$$

$$L^{V_z=cst} \approx 3\tau_V V_z^\infty \quad (4.38)$$

For a single bubble, with $d_{eq} = d_{eq0} = 2.1 \text{ mm}$, $V_z = V_{z0} = 0.32 \text{ m s}^{-1}$ and $C_M = 1/2$, the time and distance required to achieve a constant velocity are respectively $t^{V_z=cst} = 0.24 \text{ s}$ and $L^{V_z=cst} = 5.8 \text{ cm}$.

For a spherical bubble in a dilute swarm, as shown in section 2.7.1, van Wijngaarden (1976) have proposed to describe the effect of the gas volume fraction α_G on the added mass coefficient as follow

$$\frac{C_M}{C_M^\infty} = 1 + \gamma\alpha_G \quad (4.39)$$

with $C_M^\infty = 1/2$ and $\gamma = 2.78$. Using relations (4.33), (4.38) and (4.39), for the maximum gas fraction measured ($\alpha_G = 35\%$), the time and distance required to reach 98% of the terminal velocity are respectively $t^{V_z=cst} \approx 0.5 \text{ s}$ and $L^{V_z=cst} \approx 12 \text{ cm}$. As a result, in our experiments, at a distance of 12 cm from capillaries tips, the rise velocity of bubbles can be considered as established. Since the optical probe is always located at a distance larger than 12 cm from the gas injection, the measured velocity from the optical probe is thus corresponding to the steady state rising of bubbles.

Similarly, when bubbles are leaving the capillaries tips the establishment of a steady state mass transfer is not instantaneous. Figueroa & Legendre (2010) has noted that the transient Sherwood number stabilized for a given dimensionless time $t' > 10$ (with $Re_b = 300$, $Sc = 10$, $\chi = 1.2$, 2 and $t' = tV_z/b = tV_z/(d_{eq}^3\chi/8)^{1/3}$).

In our experiments, the required distance from the injection set to reach a constant Sherwood number is an information of interest. Assuming $t' = 10$, the time $t^{Sh=cst}$ and distance $L^{Sh=cst}$ to reach a constant Sherwood number can be expressed as

$$t^{Sh=cst} = 10/(V_z/(d_{eq}^3\chi/8)^{1/3}), \quad (4.40)$$

$$L^{Sh=cst} = t^{Sh=cst} V_z = 10(d_{eq}^3\chi/8)^{1/3}, \quad (4.41)$$

with $d_{eq} = d_{eq0} = 2.1 \text{ mm}$, $\chi = \chi_0 = 1.7$ and $V_z = V_{z0} = 0.32 \text{ m s}^{-1}$. Assuming still valid this order of magnitude in a bubble swarm t' ($t' \approx 10$), the time and distance required to achieve

a constant Sherwood number are respectively $t^{Sh=cst} = 0.04 \text{ s}$ and $L^{Sh=cst} = 1.25 \text{ cm}$. Consequently, in our experiments, the Sherwood number can be considered to reach a steady value just after the bubble formation, above the capillaries tips. As a result, when the terminal rise velocity is reached the mass transfer is already in steady state ($L^{Sh=cst} < L^{V_z=cst}$).

4.2.7 Mass transfer measurement

The classical gassing-out method is used to deduce the transfer time scale. This method consists in bubbling nitrogen gas in the column at first, in order to remove the oxygen naturally present in water. Secondly, without changing the gas flow-rate and the bubble injection dynamics, air is suddenly injected in the column and the dissolved oxygen concentration increases until the saturation of oxygen in the liquid is achieved. The analysis of the time evolution of the oxygen concentration measured by one or two oxygen probes is then used to obtain the mass transfer time scale.

The bubble induced agitation contributes to an efficient local liquid mixing. The bubble column is thus assumed to be locally perfectly mixed at each cross section. Considering relation 4.30, the vertical variation of the liquid oxygen concentration $C_L(z)$ is given by

$$\frac{\partial C_L(z)}{\partial t} = \frac{k_L a_I}{(1 - \alpha_G)} (C_{Ls}^* - C_L(z)), \quad (4.42)$$

where k_L is the liquid-side mass transfer coefficient and a_I is the interfacial area. Equation 4.42 introduced the reactor transfer time scale τ corresponding to the relaxation time of mass transfer in the bubble column

$$\tau = \frac{(1 - \alpha_G)}{k_L a_I}, \quad (4.43)$$

The oxygen probe response time τ_p needs also to be taken into account (Letzel *et al.*, 1999; Gourich *et al.*, 2006; Martin *et al.*, 2007). The behaviour of the oxygen probe is assumed to evolve as a first order system

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = (1/\tau_p)(C_L - C_p) \quad (4.44)$$

where C_p is the oxygen mass concentration measured by the probe. The Laplace transform of equation 4.42 and 4.44 considering the time as derivative variable gives

$$s\mathcal{L}[C_p] + C_p(t=0) = \frac{1}{\tau_p}(\mathcal{L}[C_L] - \mathcal{L}[C_p]) \quad (4.45)$$

$$s\mathcal{L}[C_L] + C_L(t=0) = \frac{1}{\tau}(C_{Ls}^*\mathcal{L}[1] - \mathcal{L}[C_L]), \quad (4.46)$$

with $C_p(t=0) = C_L(t=0) = 0$ and $\mathcal{L}(1) = 1/s$. We can rewrite the two previous Laplace transforms as

$$\mathcal{L}[C_p] = \frac{1/\tau_p \mathcal{L}[C_L]}{s + 1/\tau_p} \quad (4.47)$$

$$\mathcal{L}[C_L] = \frac{1/\tau C_{Ls}^*}{s(s + 1/\tau)} \quad (4.48)$$

These two equations, allow us to identify the Laplace transform of C_p

$$\frac{\mathcal{L}[C_p]}{C_{Ls}^*} = \frac{1/(\tau \tau_p)}{s(s + 1/\tau)(s + 1/\tau_p)} \quad (4.49)$$

Using the Heaviside formula for the inverse Laplace transform, the resolutions of the probe signal (Eq. 4.44) and the oxygen concentration (Eq. 4.42) lead finally to

$$\frac{C_p}{C_{Ls}^*} = 1 - \frac{1}{(\tau - \tau_p)} (\tau e^{-t/\tau} - \tau_p e^{-t/\tau_p}) \quad (4.50)$$

For our experiments, a fast response time probe was used ($\tau_p \approx 0.8$ s) and the concentration measurements were performed with a sampling frequency between 2 and 50 Hz.

4.3 Hydrodynamic characterisation

The PTV method provides the evolution of the bubble average equivalent diameter, average aspect ratio and bubble velocity components on x - and z - axis. The dual-tip optical probe gives the gas volume fraction, the bubble vertical (z - axis) velocity and an estimation of the bubble diameter. Bubble characteristics and hydrodynamic results are then combined with mass transfer measurements to estimate the experimental transfer coefficient k_L and to the Sherwood number. The values are finally compared to the transfer observed for a single bubble of same Reynolds number (same equivalent diameter and rising velocity).

4.3.1 Equivalent diameter

The equivalent diameter can be extracted from bubble volumes given by PTV measurements (Eq. 4.3). In figure 4.5, the evolution of the averaged equivalent bubble diameter is plotted as a function of α_G (\circ and \bullet). For comparison, the measurements of the equivalent diameter from the optical probe are also reported (Eq. 4.6 and 4.7).

Firstly, from figure 4.5a, it is interesting to note that equation 4.6 with $\chi = 1$ gives similar results than equation 4.7. This is explained by the fact that for a mono-dispersed spherical bubble population using equations 4.2, 4.8, 4.5 one can write

$$\langle V_z \rangle \alpha_G \frac{1}{f_b} = \langle V_z \rangle \left(\frac{\sum_1^{N_b} \Delta t_{yi}}{t_{aqc}} \right) \left(\frac{t_{aqc}}{N_b} \right) = \langle V_z \rangle \left(\frac{1}{N_b} \sum_1^{N_b} \Delta t_{yi} \right) = \langle V_z \rangle \langle \Delta t_y \rangle \approx \langle y \rangle \quad (4.51)$$

To confirm that relation, the evolution of $\langle y \rangle$ is compared in figure 4.6a with $\langle V_z \rangle \alpha_G / f_b$. As expected a very satisfactory agreement is observed. For ellipsoidal bubbles, the agreement between classical chord traitement and statistical treatment from bubble velocity has also been pointed out by [Kiambi et al. \(2001\)](#), in term of interfacial area a_L , for a maximum local gas volume fraction of 22%.

A secondary result is that, considering deformation, the equivalent diameter can be estimated for a mono-dispersed bubble population by equation 4.6 as follow

$$d_{eq} = \frac{3}{2}\chi^{2/3}\langle y \rangle \approx \frac{3}{2}\chi^{2/3}\frac{\langle V_z \rangle \alpha_G}{f_b} \quad (4.52)$$

Note that equation 4.7 can only be used for mono-dispersed spherical bubble population. Moreover, in figure 4.5a, one can clearly observe that chord processing assuming bubbles as spherical (Eq. 4.6 with $\chi = 1$ or Eq. 4.7) underestimates the measurement of the equivalent diameter given by PTV. In other words, when the deformation of bubbles is taken into account with equation 4.6 a better agreement is achieved between PTV and optical probe diameter measurements (+).

In figure 4.5b, the evolution of the bubble frequency is plotted against α_G . It is interesting to note that, for the whole range of gas volume fraction, f_b increase significantly from 1.5 up to 23.5 bubbles per second.

As a result, both PTV and chord processing measure an increase, with the same trend, of the average equivalent diameter d_{eq} with the gas volume fraction α_G (or gas flow rate). The discrepancy observed between the diameter measurements (\circ , \bullet Vs $+$) is supposed to be due to a lack of accuracy induced by the fact that the probe behaviour is assumed to be ideal (Vejrazka *et al.*, 2010) and that the angle of attack is assumed to be zero when using equation 4.6. The observed increase of bubbles diameter can be principally explained by the bubble formation conditions.

At a very low gas volume fraction, the bubble formation can be considered as quasi-static and the bubble size can be predicted by the equilibrium between buoyancy and capillary forces at the tip of the capillaries. The static diameter can then be expressed using Tate law (Eq. 1.10). As expected, at very low gas hold-up, the equivalent diameter measured by the PTV method corresponds to the prediction of equation 1.10 ($d_T \approx 2.07 \text{ mm}$) and to previous experimental results of Riboux *et al.* (2010a) ($d_{eq0} = 2.1 \text{ mm}$).

In our experiment, the Weber number $We_o = \rho_L u_c^2 d_c / \sigma$ of one capillary stays lower than 0.05, for the range of gas volume fraction ($\alpha_G \leq 35\%$) or gas flow rate considered. As a result, the jet regime is not reached since $We_o \leq 2$ (Mersmann, 1977). Moreover, considering capillaries as insulated from each other, the bubbling regime would correspond to a dynamic formation of bubbles. For moderate gas flow rate, drag and added mass forces are involved in the forces balance experienced by bubbles. The resulting effect is an increase of bubble volume at detachment (Gaddis & Vogelpohl, 1986; Duhar & Colin, 2006). For very high flow rate, bubble coalescence can also take place just above the capillary tip (Manasseh *et al.*, 2008).

Using the measurement of gas flow-rate Q_G and taking into account that the injection is composed of 841 capillaries, we have compared the measurement of the bubble diameter with the model of Gaddis & Vogelpohl (1986) (Eq. 1.13) for dynamic bubble formation. As shown in figure 4.5a, this model confirms the increase of diameter with α_G and gives the same order of magnitude than the measurements, but with a significant underestimation.

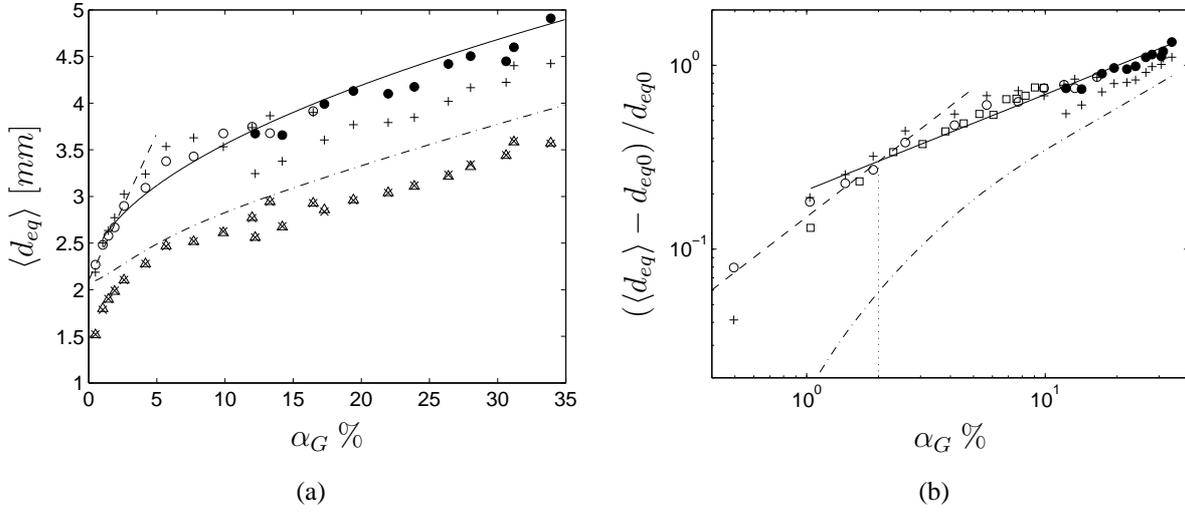


FIGURE 4.5: (a) Average bubble equivalent diameter and (b) Dimensionless equivalent diameter ; PTV : \circ with a fixed-focus lens and \bullet with a telecentric lens ; Dual-tip optical probe : \triangle chord processing for spherical bubbles (Eq. 4.6 with $\chi = 1$), $+$ chord processing for ellipsoidal bubbles using the aspect ratio $\langle \chi \rangle$ measured by PTV (Eq. 4.6 with $\chi = \langle \chi \rangle$), \times measurement from the gas volume fraction, the bubble frequency and average velocity (Eq. 4.7) ; \square Martínez-Mercado *et al.* (2007) ($d_c = 0.15$ mm), $--$ Equation 4.53 - $—$ Equation 4.54, $-. -$ Gaddis & Vogelpohl (1986) (Eq. 1.13)

The Log-Log representation used in figure 4.5b clearly reveals two different power-law evolutions. The diameter evolution observed in our experiments can be simply described by the following empirical relations

$$\frac{\langle d_{eq} \rangle - d_{eq0}}{d_{eq0}} \approx 15 \alpha_G \quad \text{for } \alpha_G \leq 2\% \quad (4.53)$$

$$\frac{\langle d_{eq} \rangle - d_{eq0}}{d_{eq0}} \approx 2.3 \alpha_G^{0.52} \quad \text{for } \alpha_G > 2\% \quad (4.54)$$

Using a very similar bubble column and injection system but with different capillaries inner diameter ($d_c = 0.15$ mm), Martínez-Mercado *et al.* (2007) have also observed an increase of bubble diameter with α_G . The corresponding experiments are also reported in figure 4.5b. It is interesting to note that both Eq. 4.53 and Eq. 4.54 with $d_{eq0} = 1.4$ mm reproduce the same diameter evolution reported by Martínez-Mercado *et al.* (2007).

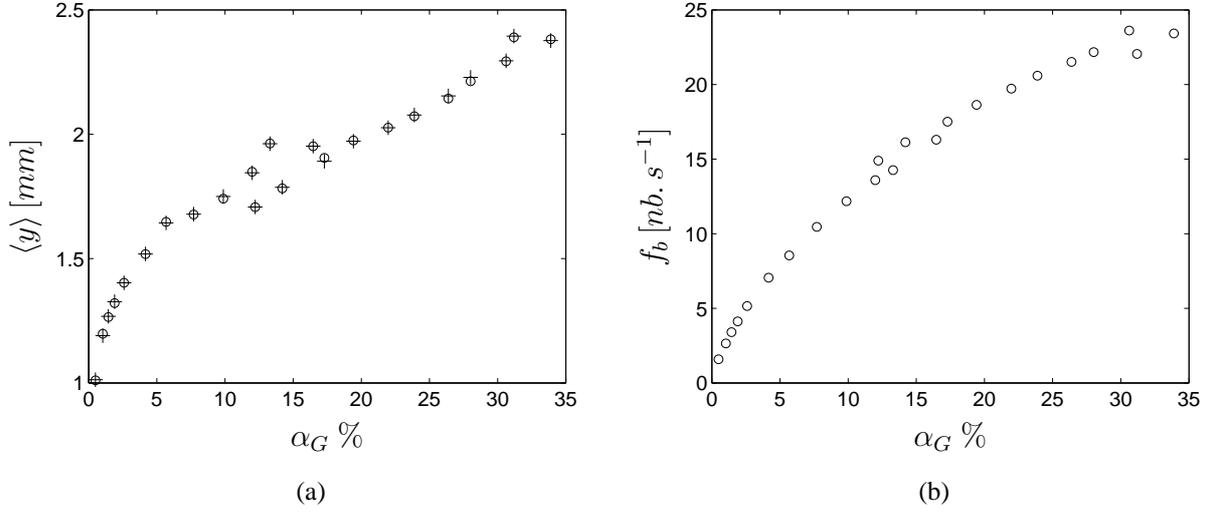


FIGURE 4.6: (a) Average bubble chord $\langle y \rangle$ and ratio $\langle V_z \rangle \alpha_G / f_b$ against gas volume fraction ; (b) Bubble frequency against gas volume fraction (Dual-tip optical probe measurements)

4.3.2 Interfacial area per unit volume

As shown in figure 4.7, the corresponding evolution of the interfacial area can be simply described by the following empirical relation

$$\frac{a_I}{a_{I0}} \approx \alpha_G^{0.805}, \quad (4.55)$$

where $a_{I0} = 1.027 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$. It is worth to note that equation 4.55 is consistent with interfacial area definition since $a_I(\alpha_G \rightarrow 0) \rightarrow 0$ (see Eq. 4.10).

In figure 4.7, the simplified relations for the interfacial area expression are also represented for the comparison with the definition given by equation 4.10. From this figure, we can observe that the different interfacial area expressions can be ordered as follow

$$a_{Ip} > a_{I\chi} > a_{I10} > a_I > a_{I32} \quad \text{i.e.} \quad \alpha_G \frac{6}{d_p} > \alpha_G \frac{6f_\alpha(\langle \chi \rangle)}{\langle d_{eq} \rangle} > \alpha_G \frac{6}{\langle d_{eq} \rangle} > \alpha_G \frac{\langle S_b \rangle}{\langle V_b \rangle} > \alpha_G \frac{6}{d_{32}} \quad (4.56)$$

The fact that a_{I10} gives a lower interfacial area than $a_{I\chi}$ can only be explained by the effect of the deformation (f_α). If the bubble shape changes from spherical to oblate spheroid, the bubble surface is higher for the same equivalent diameter (or bubble volume), supplying an higher interfacial area estimation. The effect of the deformation on the interfacial area begins to be important for $\chi = 2$ with $f_\alpha(\chi = 2) = 1.09$. For $\chi = 1.5$ one have only an increase of 3% with $f_\alpha(\chi = 1.5) = 1.03$.

The fact that a_{I32} gives a lower interfacial area than a_{I10} may be attributed to size distribution effect. In addition, the observation that a_{Ip} is often higher than a_{I10} is due to the asymmetry of the equivalent diameter distribution so that in practice we have $d_p < d_{10} < d_{32}$.

However, as shown in figure 4.7, the absolute differences between a_I , a_{I10} , a_{I32} , a_{Ip} and $a_{I\chi}$ remains low. The maximum difference between the definition a_I and a_{I10} is only about 4%. This is mainly related to the special care given during the design and construction of the injection set by Riboux (2007) that minimize the size distribution dispersion.

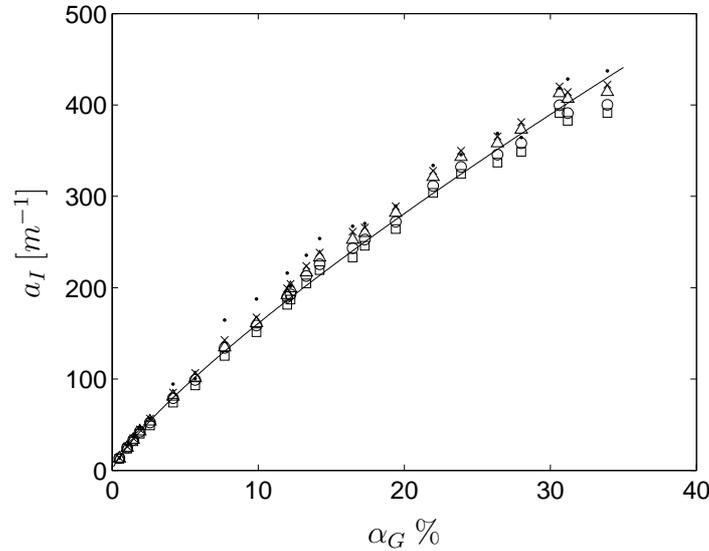


FIGURE 4.7: Experimental interfacial area per unit volume for different definitions : \circ a_I (Eq. 4.10), \triangle a_{I10} , \square a_{I32} , \times a_{Ix} , \bullet a_{Ip} , $—$ a_I Equation 4.55

Note that direct measurement of a_I (Eq.4.10) is the most rigorous way of calculating, since it takes into account both shape and size distribution effects.

4.3.3 Bubbles velocities

During the last decade, bubble velocity in dense swarms has been investigated by several groups (Rusche & Issa, 2000; Zenit *et al.*, 2001; Garnier *et al.*, 2002; Bunner & Tryggvason, 2002; Riboux *et al.*, 2010a; Roghair *et al.*, 2011b). All these studies report an important decrease of the average vertical gas velocity with the increase of the gas volume fraction. Experimentally, one of the major difficulties is to keep an homogeneous regime in order to avoid large-scale liquid circulations. In our column, it is observed that at gas volume fraction around 10 %, large vertical liquid loops can be produced resulting in a churn turbulent bubbly flow and an unstable upper liquid surface. To avoid this phenomenon and stay in the homogeneous regime, the liquid volume in the column is reduced to maintain stable conditions. The corresponding values of the liquid height are reported in table 4.2.

4.3.3.1 Gas volume fraction evolution

The homogeneous bubbly flow condition is confirmed in figure 4.8 where the gas volume fraction α_G is observed to be a monotonic and almost linear function of the superficial gas velocity J_G . The homogeneous flow condition was also investigated and confirmed in the previous work of Riboux (2007) by measuring horizontal profiles of gas fraction up to $\alpha_G = 10\%$.

Finally, we can note that the injection system used generates higher gas volume fraction than in conventional air/water bubble column. For $J_G > 0.025 \text{ m s}^{-1}$ the gas fraction measured is higher than in usual air/water bubble column working in homogeneous regime where α_G is usually determined empirically by $\alpha_G = c_1 J_G^{c_2}$ with $c_1 \approx 4 \text{ [m}^{-1} \text{ s]}$ and $c_2 \approx 1$ (Hebrard, 1995).

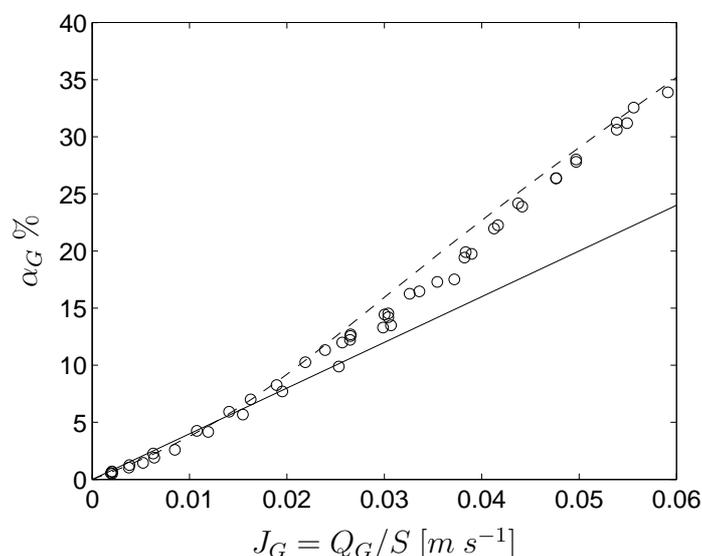


FIGURE 4.8: Gas volume fraction measured by the optical probe against the superficial gas velocity given by the gas flow rate Q_G (flowmeters) as $J_G = Q_G/S$: \circ Exp. data, — Empirical relation for common air/water bubble columns working in homogeneous bubbly flow : $\alpha_G = c_1 J_G^{c_2}$ with $c_1 \approx 4 [m^{-1}s]$ and $c_2 \approx 1$ (Hebrard, 1995), -- with $J_G = \alpha_G \langle\langle U_G \rangle\rangle$ and $\langle\langle U_G \rangle\rangle = V_z$ from equation 4.57

4.3.3.2 Bubble velocity

As done in the previous experiments of Riboux *et al.* (2010a), the vertical velocity has been measured by using an optical probe. In addition, bubble velocity is also measured by a non intrusive system (high speed camera). Results obtained with both two methods are compared in figure 4.9.

The bubble vertical velocities measured by the optical probe are in good agreement with the results of Riboux *et al.* (2010a) (represented by "*" in Fig. 4.9). Bubbles vertical velocity variation obtained with the optical probe can be described by the following empirical expression

$$\langle V_z \rangle = V_{z0} [0.28 + 0.72 \exp(-15\alpha_G)]^{1/2} \quad (4.57)$$

with $V_{z0} = 0.32 \text{ m s}^{-1}$ the rising velocity of the single bubble formed by on capillary in quasi-static bubbling regime (Riboux *et al.*, 2010a). In figure 4.8, we have reported the variation of $J_G = \alpha_G V_z$ with V_z (--) from the above equation (Eq. 4.57). In this figure, the good agreement between this estimation with $J_G = Q_G/S$ measured from the flowmeters (\circ) enable us to confirm the evolution of the bubble velocity V_z with the gas fraction α_G given by equation 4.57.

It is important to stress here that equations 4.57 but also equations 4.53, 4.54 and 4.55 are purely empirical relations used in the following to analyse our results.

Figure 4.9 indicates that PTV results for the fixed-focus data are in satisfactory agreement with values given by the optical probe with a maximal underestimation lower than 10%. However velocities measured using the telecentric lens are clearly underestimated at high gas volume fraction (up to 50% lower).

As a result, the interfacial area $a_I(S_b, V_b)$ measured with the telecentric lens may be affected by the decrease of the bubble velocity at the reactor wall. In fact, for $\alpha_G = 33\%$, the velocity

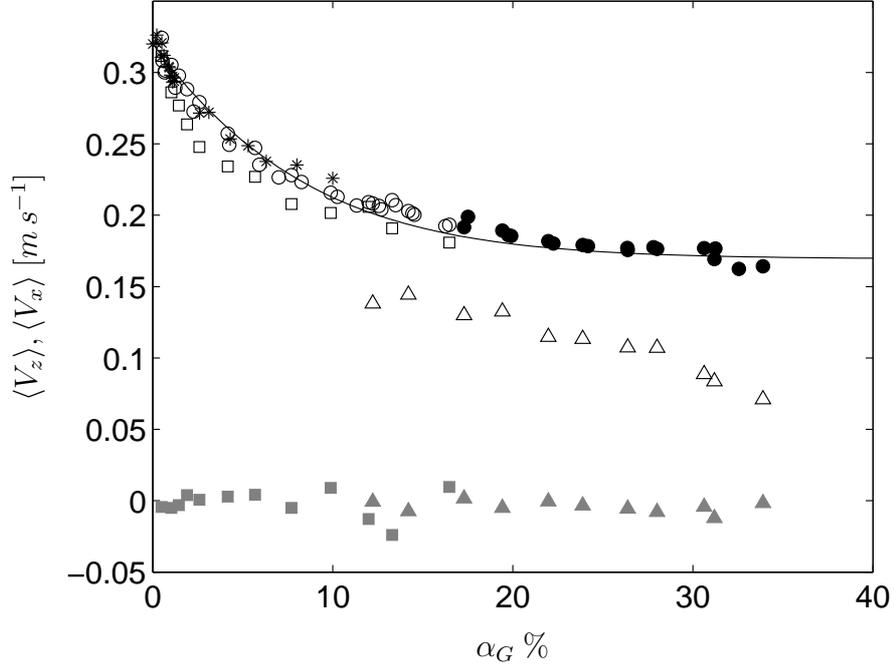


FIGURE 4.9: Time average bubble velocities against gas volume fraction ; Results from the dual-tip optical probe for $\langle V_z \rangle$: \circ and \bullet this work, $*$ Riboux *et al.* (2010a) ; PTV results from this work : \square $\langle V_z \rangle$, \blacksquare $\langle V_x \rangle$ with the fixed-focus lens and \triangle $\langle V_z \rangle$, \blacktriangle $\langle V_x \rangle$ with the telecentric lens ; — Eq. (4.57)

difference between the wall and the center of the column is $\Delta V_z = 0.09 m s^{-1}$. Considering the measurement of the equivalent diameter d_{eq} as still valid, since based on the bubble volume V_b , the corresponding aspect ratio difference is $\Delta \chi = 0.26$ (Eq. 2.25, Legendre *et al.* (2012)). The induced variation of the interfacial area can be estimated thanks to equation 3.31 and considering $a_I \approx a_{I\chi}$. One obtains $\Delta f_{alpha} = 0.013$ and $\Delta a_{I\chi} = 5.6 m^{-1}$, corresponding to a variation of the interfacial area lower than 1.4%. Consequently, the interfacial area measurements performed using the telecentric lens stay reliable.

For both set-up, the underestimation of the bubble velocity, compared to the optical probe measurements, can be explained by wall effects. It is presumed that bubbles near the wall reactor have a lower vertical velocity due to bubble-wall interaction and to the no slip condition for the liquid phase. For the first fixed-focus method, where the focus plan is located at 15 mm inside the column, the wall effect are assumed to be small. For the telecentric method, it was observed that, even at moderate gas volume fraction, the majority of detected bubbles are located at the foreground of the bubbly flow (ie. just after the wall inside the column).

PTV measurements provide also the average horizontal velocity $\langle V_x \rangle$. Its value is reported in figure 4.9. We can observe that the averaged horizontal velocity is nearly zero, which means that there is no horizontal mean bubble motion.

4.3.3.3 Bubble Reynolds number

The bubble Reynolds number in the swarm can be defined using the average equivalent diameter from PTV $\langle d_{eq} \rangle$ and the average vertical velocity measured by the optical probe $\langle V_z \rangle$ as follows

$$Re_b = \frac{\langle V_z \rangle \langle d_{eq} \rangle}{\nu_L} \quad (4.58)$$

As shown in figure 4.10a, the bubbles Reynolds number in our experiments is found to increase for $\alpha_G < 2.5\%$ and then reaches a rather constant value around $Re_b \approx 780$. This is directly explained by the combination of both the increase of bubble diameter (Fig. 4.5) and the decrease of the bubble velocity (Fig. 4.9), which produce a nearly constant Reynolds number. The conservation of the bubble Reynolds number when increasing the gas flow rate has already been observed by [Martínez-Mercado *et al.* \(2007\)](#) in a very similar experimental set-up using the same gas/liquid system (air/water) with α_G up to 10%.

4.3.4 Collective effects on rising velocity and drag coefficient

In a first approach, to describe bubble velocity, we have established relation 4.57 to model as close as possible our experimental measurements. Obviously, this relation cannot be considered as valid in other experimental installation and operating conditions (Tab 4.1 and 4.2). Consequently, to model bubble swarm dynamic in Euler/Euler two-fluid flow simulation, we need to define a more reliable relation to describe collective effects on rising velocity and drag coefficient.

First, to highlight the collective effects on the dynamic of bubble we have plot in figure 4.10 the evolution of the ratio between the experimental Reynolds number (Eq. 4.58) and the corresponding one of a single bubble of the same diameter ($Re^\infty = \langle d_{eq} \rangle V_z^\infty / \nu_L$). Considering the equilibrium between drag and buoyancy forces, the calculation of the single bubble velocity V_z^∞ is based on relation (5.11) that will be proposed in chapter 5. The evolution of the Reynolds number ratio is presented in figure 4.10b. As shown in 4.10b, and as expected (cf section 2.6.4), the Reynolds number ratio strongly decreases when increasing the gas volume fraction. Moreover, one can notice that at low gas volume fraction the ratio Re_b/Re_b^∞ tends to unity so that the rise velocity of bubbles for $\alpha_G \rightarrow 0$ corresponds to the one of a single clean bubble. This result show us that in our experiments the gas-liquid system can be considered to be close to a clean system.

Secondly, to identify the best relation able to describe bubble dynamic collective effects we need to compare drag coefficient of a single bubble ($C_D^\infty = (4/3)\Delta\rho g \langle d_{eq} \rangle / (\rho_L (V_z^\infty)^2)$) to the one measured in the experiment for a bubble in the swarm ($C_D = (4/3)\Delta\rho g \langle d_{eq} \rangle / (\rho_L \langle V_z \rangle^2)$). The evolution of the drag coefficient ratio $h = C_D/C_D^\infty$ is presented in figure 4.11 (■). As shown in this figure, contrary to relations 2.59, 2.62 and 2.60, we can observe firstly that the function h is found to increase linearly with the gas volume fraction. This kind of behaviour has been also reported in the recent numerical work of [Roghair *et al.* \(2011b\)](#).

One can also notice that relation proposed by [Léon-Becerril *et al.* \(2002\)](#) (Eq. 2.63), for deformed bubble in a potential flow, is found in agreement with our work for $\alpha_G \leq 15\%$. It can be though that the potential flow solution described fairly dynamic effect in bubbly flow with low liquid viscosity. However, for higher gas volume fraction equation 2.63 overestimates the drag ratio.

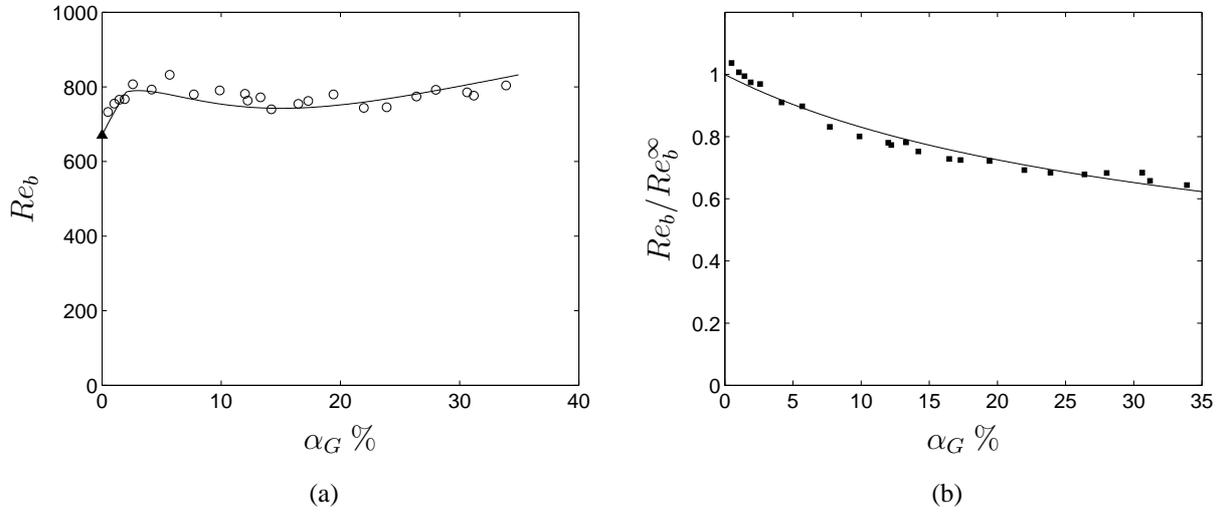


FIGURE 4.10: (a) Experimental Reynolds number versus gas volume fraction : \circ This work (Eq. 4.58), — Reynolds prediction using Eq. (4.53), (4.54), (4.57), (4.58); (b) Comparison between the Reynolds number of a bubble in the swarm (Re_b) and the one of a single bubble of same diameter rising in a liquid at rest (Re_b^∞) : \blacksquare Exp., — $Re_b/Re_b^\infty = h^{-1/2}$ with $h = 1 + 4.5\alpha_G$

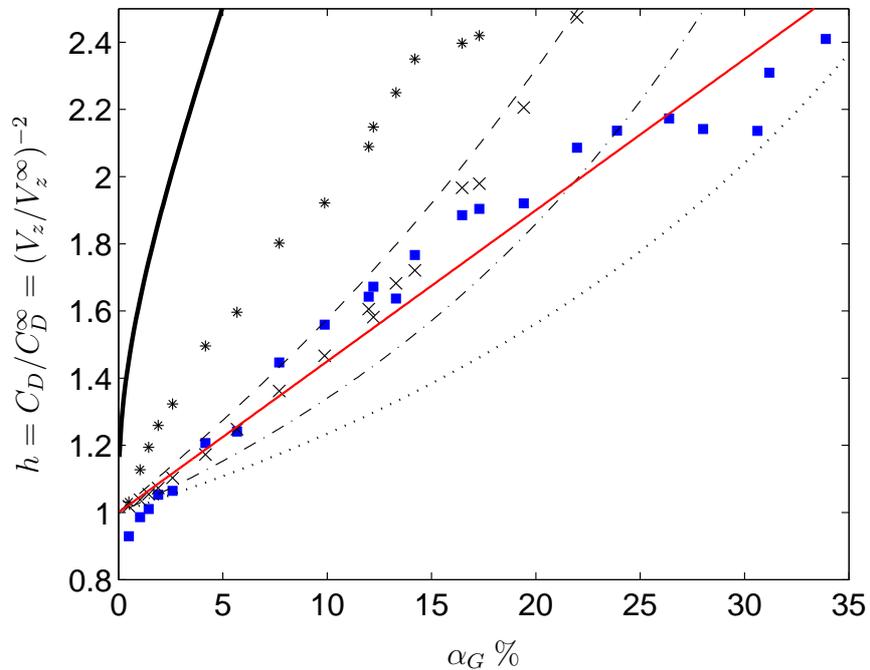


FIGURE 4.11: Collective effects on the drag coefficient of a bubble in the swarm as a function of the gas volume fraction : \blacksquare Exp.; -.- Bridge *et al.* (1964) $n = 1.39$ et ... Wallis (1969) $n = 1$ (Eq. 2.59); -- Rusche & Issa (2000) (Eq. 2.62); — Garnier *et al.* (2002) (Eq. 2.60, thickest curve on the left); * Roghair *et al.* (2011b) (Eq. 2.66); \times Léon-Becerril *et al.* (2002) (Eq. 2.63), — $h = 1 + 4.5\alpha_G$

Besides, for the whole range of gas volume fraction ($0.49 \leq \alpha_G \leq 33.9\%$), collective effects on the drag coefficient can be described as follow

$$h = \frac{C_D}{C_D^\infty} = 1 + \gamma\alpha_G \quad \text{with} \quad \gamma = 4.5 \quad (4.59)$$

Finally, it is very interesting to notice that the drag ratio (C_D/C_D^∞) is found to have the same type of expression than the one proposed by [van Wijngaarden \(1976\)](#) for collective effects on added mass, for a dilute spherical bubble swarm (Eq. 4.39 : $C_M/C_M^\infty = 1 + \gamma\alpha_G$ with $\gamma = 2.78$).

4.3.5 Bubbles deformation

The Weber number of a bubble in the swarm can be defined as

$$We = \frac{\rho_L \langle V_z \rangle^2 \langle d_{eq} \rangle}{\sigma} \quad (4.60)$$

For a constant Reynolds number, as shown in figure 4.12, the Weber number decreases when increasing the gas volume fraction from around 3.25 to 1.8 and its evolution is given by the vertical velocity $We \propto \langle V_z \rangle$. The corresponding decrease of the deformation shown in figure 4.12 is the same order of magnitude ($\approx -20\%$). Both We and χ stabilizes for $\alpha_G > 20\%$.

Finally, when summarizing all the reported results that describe the bubble swarm dynamic, our experiments are characterised by :

- a bubble shape of $1.37 \leq \langle \chi \rangle \leq 1.73$ with an averaged value of $\overline{\langle \chi \rangle} = 1.5$,
- a Reynolds number of $733 \leq Re_b \leq 832$ with an averaged value of $\overline{Re_b} = 777$,
- a constant Schmidt number of $Sc = 501$,
- and thus a nearly constant Peclet number $Pe = Re_b Sc \approx 3.7 - 4.1 \times 10^5$.

In the next section, mass transfer is measured in the bubble swarm and the effect of the gas volume fraction α_G is discussed.

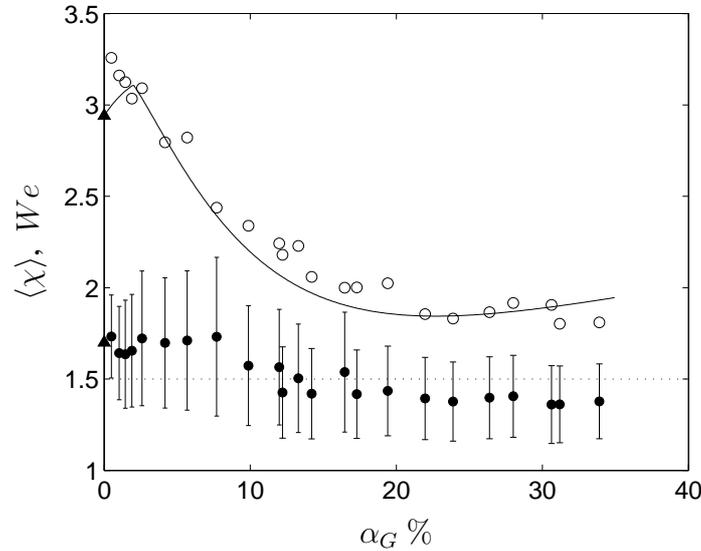


FIGURE 4.12: Experimental Weber number (\circ) and average aspect ratio (\bullet) versus gas volume fraction : \blacktriangle Riboux *et al.* (2010a) for a single bubble, — Weber prediction using Eq. (4.53), (4.54), (4.57), (4.60) - Error bars denoting the standard deviation of the aspect ratio distribution

4.4 Mass transfer

4.4.1 Mass transfer description

Typical time evolutions of oxygen concentration are presented in figure 4.13 and figure 4.14, respectively for one and two probes measurements. As explained before, experiments has been performed in two different campaign with one oxygen probe (campaign 1) and with two oxygen probes (campaign 2). For the first campaign, the probe is located at the mid-height of the bubble swarm. For second campaign, the probes are placed at different vertical positions given in table 4.2 and experiments are repeated twice (Exp. N°1 and Exp. N°2).

For each measurement, the least square method is used to fit the experimental curves with Eq. 4.50 in order to obtain the transfer time scale τ . The corresponding fitting curves are also reported in figure 4.13 and figure 4.14. We can observe that the agreement is very good. The evolution of the oxygen concentration in our system is thus the one expected and described using equation Eq. 4.50, that can be used to determine the transfer time τ .

However, in figure 4.14, we can note a time lag between the concentration profile measured at two different vertical positions. This time lag between probe 1 and probe 2 measurements is a reminiscence of the passage of the front of oxygen gas concentration at the beginning of each experiment.

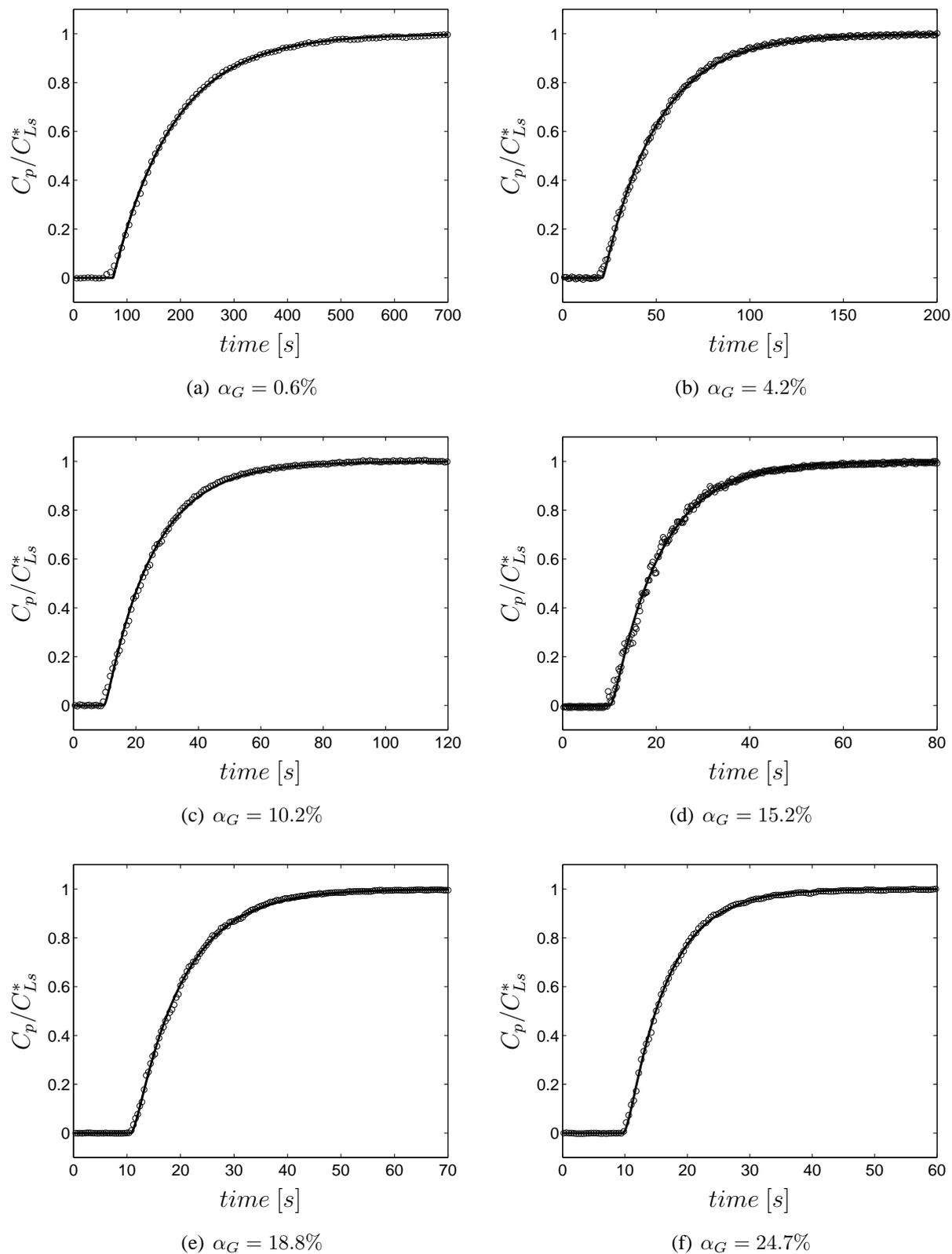


FIGURE 4.13: Campaign 1 : One probe measurement experiments : typical evolution of the dissolved oxygen concentration ; \circ oxygen probe experimental data, — relation 4.50

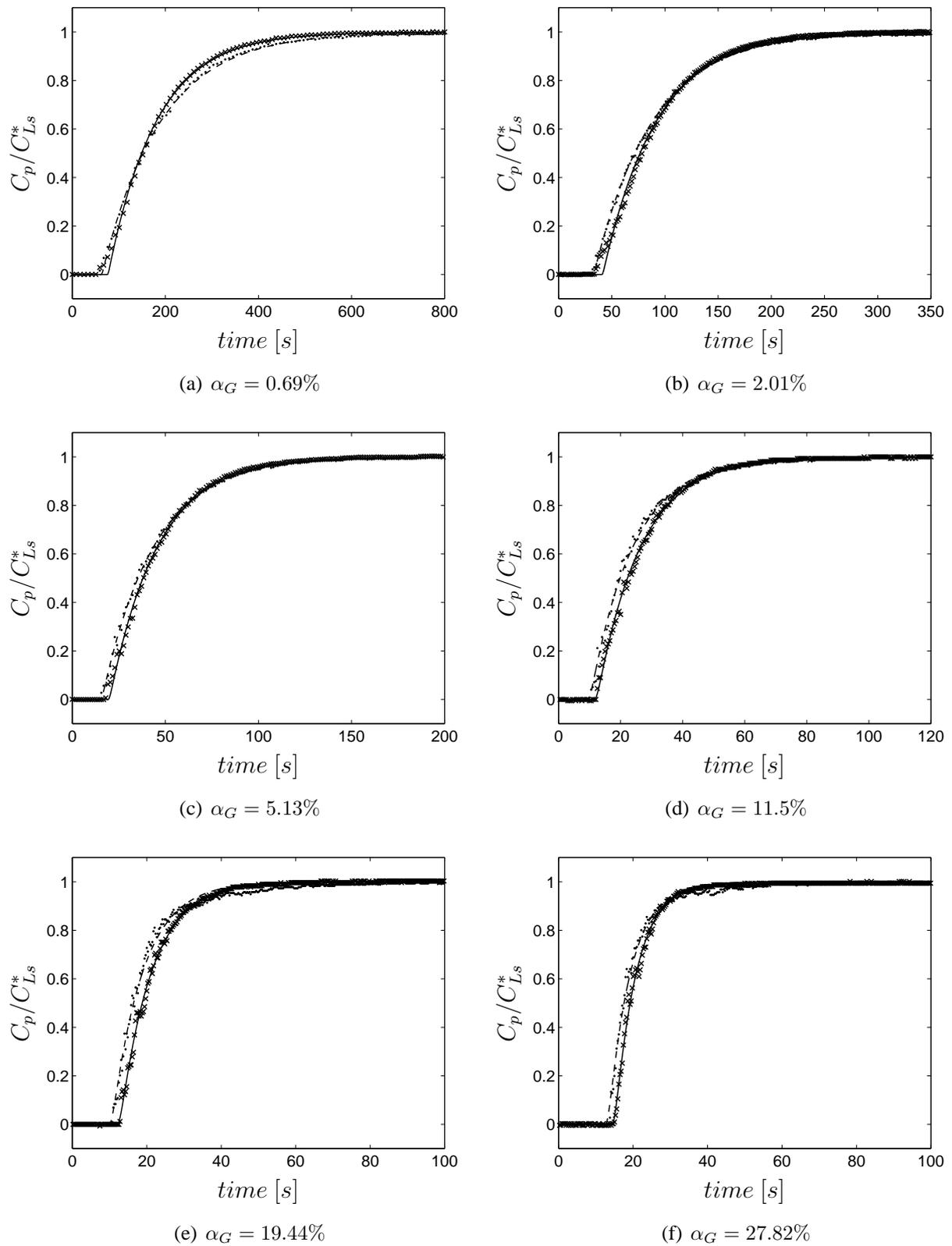


FIGURE 4.14: Campaign 2 (Exp. N° 1) : Two probes measurement experiments : typical evolution of the dissolved oxygen concentration ; probe 1 : • experimental data and -- relation 4.50 , probe 2 : × experimental data and — relation 4.50

4.4.2 Experimental reactor mass transfer time scale

The corresponding values of τ are reported in figure 4.15. It is shown that the time necessary to reach the liquid saturation decreases with the increase of the gas volume fraction, since the interfacial area increases with the increase of α_G . The decrease of τ is significant since one order of magnitude is found between the times to saturate for $\alpha_G < 1\%$ and for $\alpha_G = 29.6\%$. The log-log representation used in figure 4.15 indicates that the transfer time decrease follows a very simple power law

$$\frac{\tau}{\tau_0} \approx \alpha_G^{-0.803} \quad (4.61)$$

with $\tau_0 = 2.217 \text{ s}$. It is worth to note that equation 4.61 is consistent with the reactor mass transfer time scale and interfacial area definitions since when $a_I(\alpha_G \rightarrow 0) \rightarrow 0$ (Eq. 4.10), one have $\tau(a_I \rightarrow 0) \rightarrow \infty$ (Eq. 4.43).

For two probes measurements, a difference between the characteristic times τ from the two probes signals has been noticed. In figure 4.16, we have reported the absolute and relative differences between τ_1 (τ from probe 1 signal) and τ_2 (τ from probe 2 signal). In figure 4.16b, one can see that for $0 > \alpha_G > 8\%$, the relative difference decreases from 20% to less than 6%. For almost all other cases ($\alpha_G > 8\%$), the relative difference between τ_1 and τ_2 is less than 6%. This difference is again attributed to the shift from nitrogen to air imposed by the gassing out method combined with the axial mixing effect. This aspect will be discussed in more details in the next section.

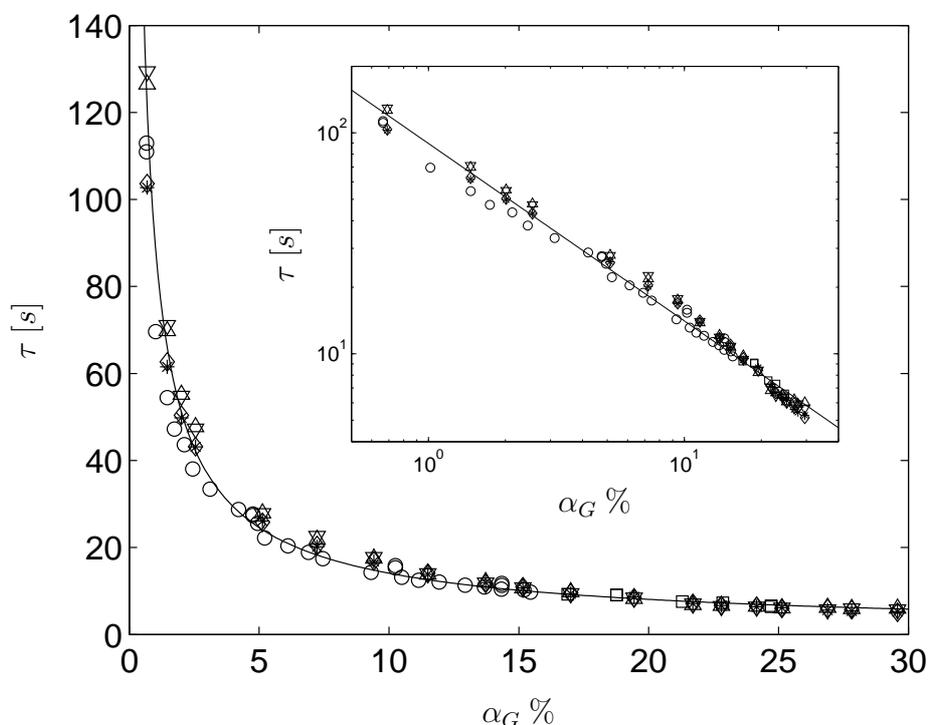


FIGURE 4.15: Transfer time scale versus gas hold-up : experimental values deduced by fitting the time evolution of the probe signal with Eq. 4.50 ; One probe measurement : (Colombet *et al.*, 2011) \circ and \square ; Two probes measurement : Exp. N°1 probe 1 \triangle and probe 2 \diamond , Exp. N°2 probe 1 ∇ and probe 2 $*$, — experimental fit on all measurements : $\tau \approx \tau_0 \alpha_G^{-0.803}$ (Eq. 4.61)

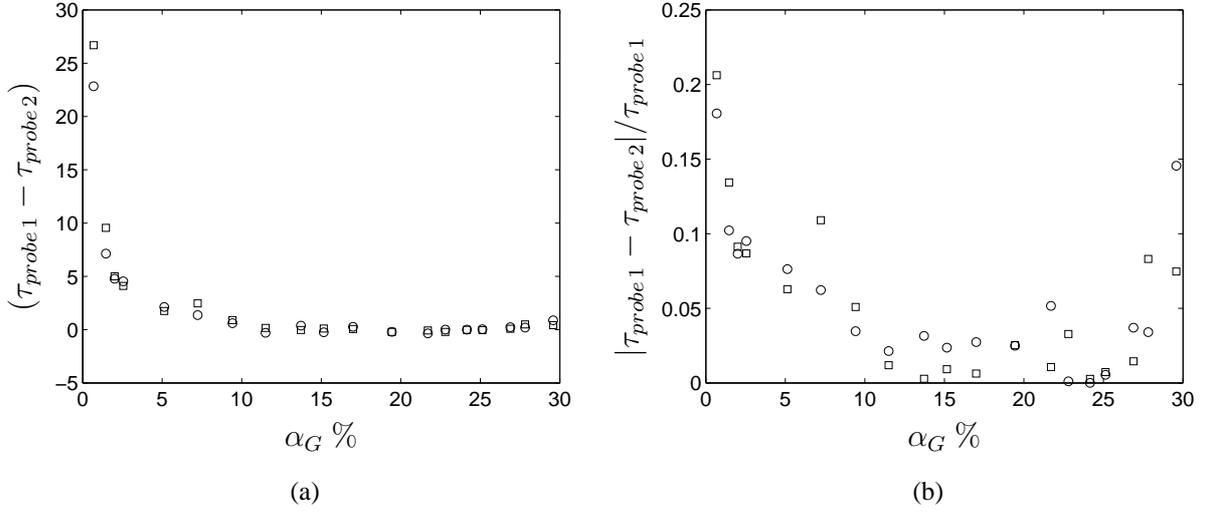


FIGURE 4.16: (a) Absolute difference between transfer time scale from the signal of the two oxygen probes for Campaign 2 : Exp. N°1 \circ ; Exp. N°2 \square ; (b) Relative difference between transfer time scale from the signal of the two oxygen probes : Exp. N°1 \circ and Exp. N°2 \square

4.4.3 Estimation of the axial mixing

In this paragraph, we estimate the axial mixing induced by agitation in the column. In an homogeneous bubbly swarm, without large scale liquid recirculation, the axial mixing in the liquid phase is assumed to be mainly controlled by the turbulence. The turbulent transport can be modelled as a diffusive process introducing the turbulent diffusion coefficient : D_L^t . Sato *et al.* (1981) proposed to describe the contribution of bubble induced agitation to the turbulent diffusion coefficient as follows

$$\frac{D_L^t}{V_z d_b} = c_S \alpha_G \quad (4.62)$$

with the empirical constant $c_S = 0.6$. The experimental measurements of Abbas *et al.* (2009) in an homogeneous bubbly vertical channel with a liquid flow rate, suggest higher values than the one obtained with equation 4.62. Recently Besnaci (2012) studied thoroughly the mixing of a tracer in water flowing through a network of solid spheres ($\alpha_d = 2\%$) thanks to planar induced fluorescence at Schmidt number ($Sc \approx 2000$). He also measured higher mixing than those predicted by equation 4.62. For high pipe Reynolds number ($Re > 400$), Besnaci (2012) obtained $D_L^t / (V_z d_b) = 0.04$ corresponding to $c_S \approx 2$ in equation 4.62.

Using equation 4.62 and neglecting the molecular diffusion D_L in front of the turbulent diffusion phenomena D_L^t , it is thus possible to estimate roughly the mixing time in the vertical z-axis as : $\tau_m = H^2 / D_L^t$, with H the total height of the gas-liquid mixture. This axial mixing time is directly compared to the mass transfer time scale τ in figure 4.17. This curve shows a particular stair shape due to the decrease of the liquid height when increasing α_G (see Tab. 4.2). As shown in this figure, even with $c_S = 2$ the axial mixing time τ_m remains theoretically almost two orders of magnitude larger than τ . Consequently in our experiments (homogeneous bubbly flow without

large scale liquid recirculation), the concentration transport induced by the axial mixing is very low in comparison with mass transfer rate so that equation 4.42 can be used to estimate τ .

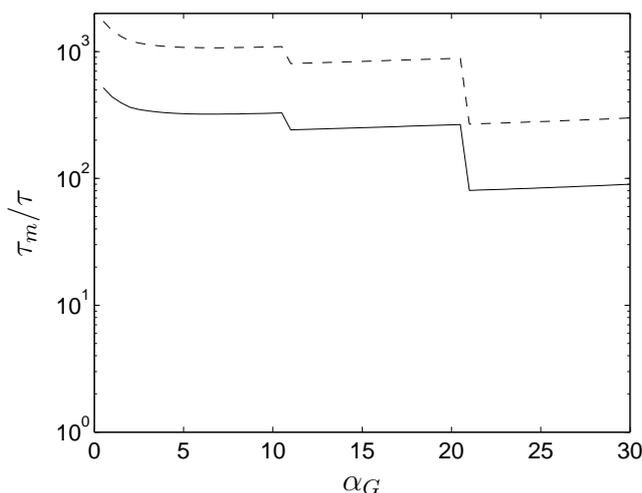


FIGURE 4.17: Comparison between the axial mixing time τ_m in homogeneous bubbly flow with the mass transfer reactor time scale τ as a function of the gas volume fraction : τ from equation 4.61 ; $\tau_m = H^2/D_L^t$ with D_L^t from equation 4.62 following --- Sato *et al.* (1981) ($c_S = 0.6$) and — Besnaci (2012) ($c_S = 2$)

4.4.4 Experimental mass transfer coefficient

Using relation 4.43, the experimental mass transfer coefficient k_L^{exp} is deduced from the value of τ , α_G and a_I as follows

$$k_L^{exp} = \frac{(1 - \alpha_G)}{\tau a_I} \quad (4.63)$$

The evolution of the experimental mass transfer coefficient k_L^{exp} is reported in figure 4.19a versus α_G . Firstly, it can be noted that despite a significant range of variation of the gas volume fraction (more than 2 decades), the same order of magnitude is observed for k_L^{exp} . Moreover, for significant values of the void fraction (typically larger than 10%) the transfer coefficient seems to converge to a constant value of $k_L^{exp} \approx 3.8 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$.

Consequently, in the experiment, for a rough estimation, the mass transfer coefficient could be considered as constant.

Secondly, a detailed inspection of the evolution of k_L^{exp} reveals that the mass transfer coefficient slightly decreases as the gas volume fraction increases. However, since both bubble diameters and rising velocities vary with α_G (see Fig. 4.5 and Fig. 4.9, respectively) it is not really possible to explain so far the origin of the decrease of k_L^{exp} .

4.4.5 Comparaison to global mass transfer modeling

In the literature, in order to identify useful relations for reactor design, some work have proposed empirical expressions to predict the volumetric (or global) mass transfer coefficient $k_L a_I$. Before comparing our measurements to single bubble mass transfer, we propose to compare our results with two relations (Akita & Yoshida, 1973; Hikita *et al.*, 1981) commonly used to estimate $k_L a_I$ in bubble columns.

Akita & Yoshida (1973) have proposed a correlation to describe the volumetric mass transfer coefficient $k_L a_I$ as follow

$$\frac{k_L a_I D_c^2}{D_L} = 0.6 \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{1/2} \left(\frac{g D_c^2 \rho_L}{\sigma} \right)^{0.62} \left(\frac{g \rho_L^2 D_c^3}{\mu_L^2} \right)^{0.31} \alpha_G^{1.1} \quad (4.64)$$

with D_c the bubble column diameter. This correlation is developed from experimental measurement performed in different bubble column geometry ($D_c = 0.152 - 0.6 \text{ m}$, $H = 0.126 - 3.5 \text{ m}$), with various liquids (water, glycol, methanol, $800 \leq \rho_L \leq 1600 \text{ kg m}^{-3}$, $0.58 \leq \mu_L \leq 21 (10^{-3}) \text{ Pa s}$, $22 \leq \sigma \leq 74 \text{ mN m}^{-1}$) and gas (air, oxygen, helium, carbone dioxyde), for a gas superficial velocity of $0.003 \leq J_G \leq 0.4 \text{ m s}^{-1}$ and a liquid superficial velocity of $0 \leq J_L \leq 0.044 \text{ m s}^{-1}$. With the ratio of diameter $D_* = D_c/d_{eq}$ and $\Delta\rho \approx \rho_L$, equation 4.64 can also be written as

$$\frac{k_L a_I d_{eq}^2}{D_L} = Sh a_I d_{eq} = 0.6 D_*^{0.17} Eo^{1.085} Mo^{-0.155} Sc^{1/2} \alpha_G^{1.1} \quad (4.65)$$

For non electrolyte solution, Hikita *et al.* (1981) proposed the following relation for $k_L a_I$

$$\frac{k_L a_I J_G}{g} = 14.9 \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{-0.604} \left(\frac{J_G \mu_L}{\sigma} \right)^{1.76} \left(\frac{\mu_L^4 g}{\rho_L \sigma^3} \right)^{-0.284} \left(\frac{\mu_G}{\mu_L} \right)^{0.243} \quad (4.66)$$

This relation is found for small scale bubble column ($D_c = 0.10 - 0.19 \text{ m}$, $H = 0.13 - 0.22 \text{ m}$), with different fluid properties ($998 \leq \rho_L \leq 1230 \text{ kg m}^{-3}$, $0.8 \leq \mu_L \leq 1.1 (10^{-3}) \text{ Pa s}$, $25 \leq \sigma \leq 82 \text{ mN m}^{-1}$), without liquid flow and for $0.042 \leq J_G \leq 0.38 \text{ m s}^{-1}$. This expression has been established for different gas/liquid system (air, oxygen, methane, hydrogen, carbone dioxide / water, butanol, methanol).

With $J_G = \alpha_G V_z$, $\mu_* = \mu_G/\mu_L$ and $\Delta\rho \approx \rho_L$, equation 4.66 can also be written as

$$\frac{k_L a_I d_{eq}^2}{D_L} = 14.9 Mo^{0.096} Eo^{0.62} \mu_*^{0.243} Re_b^{0.76} Sc^{0.396} \alpha_G^{0.76} \quad (4.67)$$

To predict $k_L a_I$, those empirical relations are thus expected to integrate globally the effect of the possible variation of bubble diameter (d_{eq}) with the gas flow rate, as well as the corresponding gas volume fraction (α_G) and mass transfer coefficient (k_L).

Since correlations proposed by Akita & Yoshida (1973) and Hikita *et al.* (1981) are valid for the couple oxygen/water, they may be directly compared to our measurement of $k_L a_I$. In figure 4.18a, only equation 4.67 is found in agreement with our results for $\alpha_G < 3\%$. For all the range of α_G , those empirical relations (4.65 and 4.67) globally underestimate the experimental $k_L a_I$.

Consequently, it is clear that such empirical relations are not universal and should be used with special care, at least with bubble column having the same injection system, design, fluid properties and with the same operating conditions. It can be expected that a better agreement may be achieved if k_L is estimated separately by estimating the experimental Sherwood number of bubbles. This is the subject of the next section.

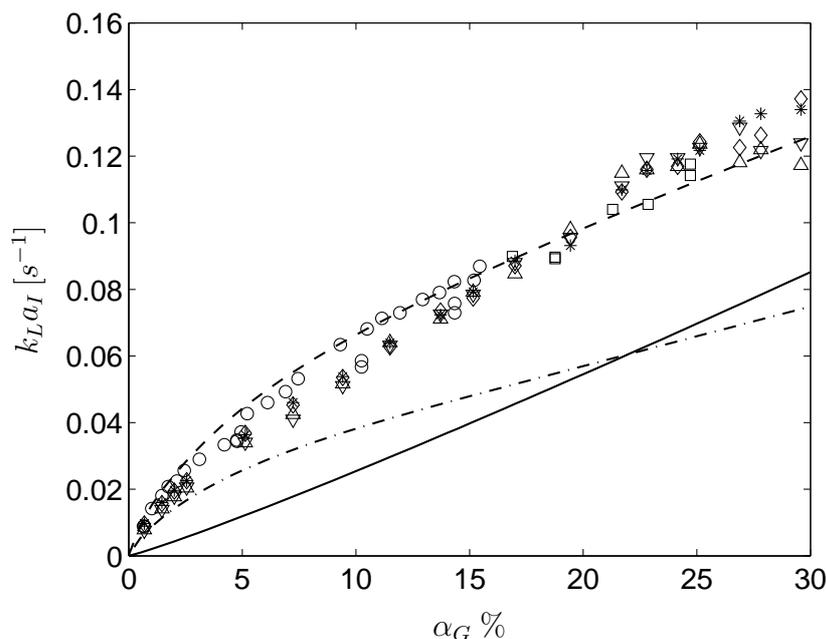


FIGURE 4.18: Volumetric mass transfer coefficient $k_L a_I$ as a function of the gas volume fraction ; Symbols : Exp. data $k_L^{exp} a_I$; — Eq. 4.65 (Akita & Yoshida, 1973), -.- Eq. 4.67 (Hikita *et al.*, 1981), -.- $k_L a_I$ with $k_L = Sh D_L / d_{eq}$ from Eq. 4.71-4.72 with $\chi = 1.5$ (Figueroa & Legendre, 2010) and a_I from Eq. 4.55

4.4.6 Experimental Sherwood number

The experimental Sherwood number is deduced from the value of τ , α_G , a_I , $\langle d_{eq} \rangle$, D_L as

$$Sh^{exp} = \frac{k_L^{exp} \langle d_{eq} \rangle}{D_L} = \frac{(1 - \alpha_G) \langle d_{eq} \rangle}{\tau a_I D_L} \quad (4.68)$$

The evolution of the experimental Sherwood number Sh^{exp} is reported in figure 4.19b. Firstly, as observed for k_L^{exp} , the Sherwood number can be considered as relatively constant $Sh^{exp} \approx 700$, despite the large range of variation of the gas volume fraction. This can be explained by equation 4.68 : k_L^{exp} decreases (Fig. 4.19a) while the average equivalent diameter $\langle d_{eq} \rangle$ increases (Fig. 4.5), and the diffusion coefficient D_L remains constant.

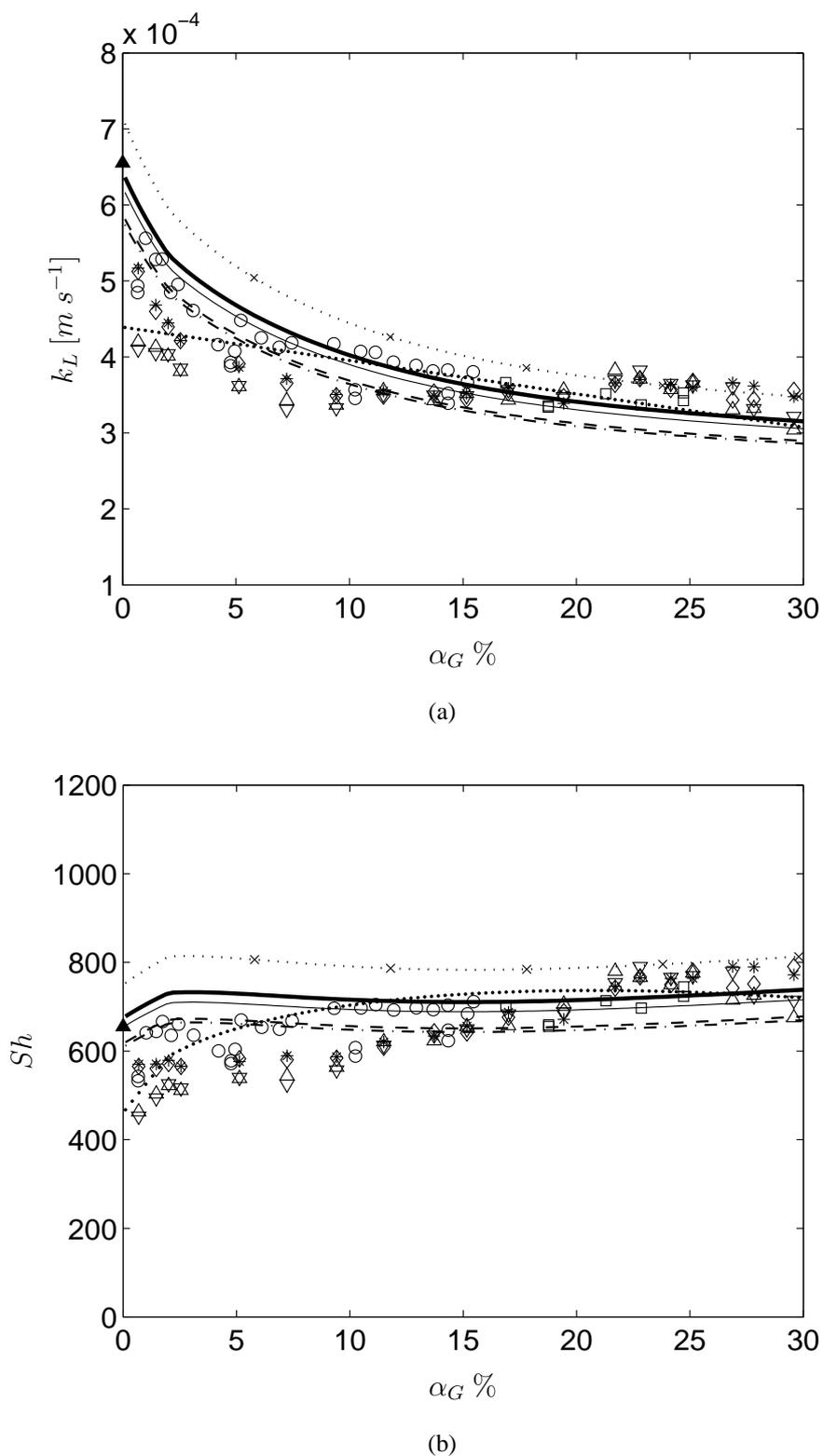


FIGURE 4.19: (a) Mass transfer coefficient (Eq. 4.63) and (b) Sherwood number (Eq. 4.68) versus gas volume fraction; Symbols : Exp. data (same legend than in Fig. 4.15); \blacktriangle Single bubble mass transfer (Eq. 4.71-4.72 with d_{eq0} , V_{z0} , χ_0), — Eq. 4.1 (Boussinesq, 1905), -- Eq. 4.69 (Winnikow, 1967), -.- from Eq. 4.70 (Takemura & Yabe, 1998), ——— Eq. 4.71-4.72 with $\chi = 1.5$ (Figuroa & Legendre, 2010), ..x.. Eq. 4.71-4.73 (Montes *et al.*, 1999), with $Sh = k_L \langle d_{eq} \rangle / D$ and $k_L = (1 - \alpha_G) / (\tau_0 a_0)$ empirical relation 4.74

From only experimental results, it is in fact difficult to conclude on the effect of α_G on mass transfer. Indeed the variation of α_G has a direct effect on the relative velocity between the bubble and the liquid. In addition, the increase of α_G is associated to an increase of the mean diameter. As a result, knowing the evolution of the Reynolds number of a bubble in the swarm, it is possible to calculate for each gas volume fraction the transfer from an isolated bubble having the same Reynolds number in order to discuss the effect of the gas volume fraction upon the transfer. This is the objective of the next section.

4.4.7 Comparison with single bubble mass transfer in a liquid at rest

It is now possible to compare the evolution of both the mass transfer coefficient k_L^{exp} and the Sherwood number Sh^{exp} with results obtained for a single bubble rising in a liquid at rest.

For clean system, several expressions have been proposed in order to improve the Boussinesq analytical solution given by (4.1), which is limited to large bubble Reynolds numbers and spherical bubbles. Using expression identified in section 2.9 for a clean system, we will compare our experimental results to expression 4.1 and to relations presented in table 4.3.

TABLE 4.3: Sherwood number correlation for a clean single bubble rising in a liquid at rest

Conditions	Sh	Authors
$\chi = 1$ $Re_b > 50$	$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[1 - \frac{2.89}{\sqrt{Re_b}} \right]^{1/2} Pe^{1/2} \quad (4.69)$	Winnikow (1967)
$\forall Pe$	$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[1 - \frac{2}{3} \frac{1}{(1 + 0.09 Re_b^{2/3})^{3/4}} \right]^{1/2} (2.5 + Pe^{1/2}) \quad (4.70)$	Takemura & Yabe (1998)
$\chi \geq 1$ $500 \leq Re' \leq 1000,$ and $Sc \geq 100.$ $A = 0.4$	$\frac{2}{\sqrt{\pi}} Pe^{1/2} f(\chi) \quad (4.71)$ $f(\chi) = 0.524 + 0.88\chi - 0.49\chi^2 + 0.086\chi^3 \quad (4.72)$ $f(\chi) = 1.1 + 0.027 We^{1/2} \quad (4.73)$	Figueroa & Legendre (2010) Montes <i>et al.</i> (1999)

As shown in figure 4.19, and as pointed out earlier by Figueroa & Legendre (2010), relation Eq. 4.69 (—) and relation 4.70 (—.) are found to be very close for high Reynolds numbers and high Schmidt numbers.

In our experiments, equation 4.72 can be applied since we have $Re' \approx 500$, with $Re' = bV_z/\nu_L = (\chi/8)^{1/3} Re_b$ based on the major semi-axis of the ellipsoid. Moreover, as indicated in

section 4.3.5, the averaged deformation of a bubble is found to be almost constant for the gas volume fraction considered. A constant value $\chi \approx 1.5$ is used in the following to characterize bubble deformation. The corresponding correction is thus $f(\chi = 1.5) = 1.032$. As expected, in figure 4.19, relation 4.72 with equation 4.71 (—) are found to be higher than Boussinesq (1905) solution (—).

All these expressions reproduce the decrease of the transfer coefficient, indicating that the decrease observed in figure 4.19a is due to the combined evolutions of the diameter $\langle d_{eq} \rangle$ and the rise velocity $\langle V_z \rangle$ with the gas volume fraction.

As done for k_L , the evolutions of the corresponding Sherwood number Sh are reported in figure 4.19b for comparison. Despite the large range of variation of the gas fraction, all these expressions reproduce a quasi constant Sherwood number indicating that the constant experimental Sherwood number observed in figure 4.19b is directly due to the nearly constant Reynolds number of a bubbles rising in the swarm (Fig. 4.10a). In our experiment, the Reynolds number is about 780 and the Schmidt number is $Sc = 501$. As a result, the Peclet number stays around a high value of 3.9×10^5 . Using the expression of Figueroa & Legendre (2010) (Eq. 4.71-4.72) the predicted Scherwood number is 727. This result is in agreement with experimental observations.

According to the simulations reported in Figueroa & Legendre (2010), the differences between the correlations for a single bubble are around 10%. We can observe that the differences between the predictions given by Eq. (4.1, —) and (4.71) are only due to the effect of the bubble shape on the mass transfer, which are given by equation 4.72 (—) with $f(\chi = 1.5) = 1.031$. There is no significant effect of the bubble deformation in our study, the dominant effects on the variation of k_L being due to both the variation of the diameter and that of the rising velocity.

In our experiment, when increasing gas volume fraction, on one hand bubbles interface seems to oscillate due to the increase of liquid agitation. But on the other hand the increase of α_G produces a decrease of the Weber number and aspect ratio (Fig. 4.12). According to experimental Weber number variation, the correction factor for oscillating bubbles $(1.1 + 0.027We^{1/2})$ varies between 1.13 and 1.15. This correction factor is found to be higher than the one given by equation 4.72 for steady shape effects. In addition, the question of how random bubble shape oscillations can influence mass transfer remains difficult to estimate. However one can observe in figure 4.19 that equation 4.73 gives the same order of magnitude of k_L or Sh than the correlations of Boussinesq (1905) and Figueroa & Legendre (2010).

Considering the evolution of both interfacial area $a_I = a_{I0}\alpha_G^{0.805}$ (Eq. 4.55) and mass transfer reactor time scale $\tau = \tau_0\alpha_G^{-0.803}$ (Eq. 4.61) an empirical relation for k_L can be identified as follow

$$k_L = \frac{(1 - \alpha_G)}{\tau a_I} \approx \frac{(1 - \alpha_G)}{\tau_0 a_{I0}} \quad (4.74)$$

As shown, in figure 4.19, for $\alpha_G \geq 10\%$ this empirical relation, based on the main trend of a_I and τ with α_G , is very close to results predicted by Figueroa & Legendre (2010), supporting strongly the conclusion that at high Peclet number, mass transfer of bubbles in a dense bubble plume is very similar to that of a single bubble.

In figure 4.18, we have reported the $k_L a_I$ given by $k_L = ShD_L/d_{eq}$ from Eq. 4.71-4.72 with $\chi = 1.5$ (Figueroa & Legendre, 2010) considering a_I from Eq. 4.55. As shown in this figure, a

much better agreement is obtained to predict $k_L a_I$ when estimating separately a_I and k_L .

Finally, the major insight of the present work is that the mass transfer in a bubble column with a gas volume fraction as large as 29.6 % is found to be very close to that of a single bubble of same Reynolds number.

However, by comparison with single bubble mass transfer, additional effects due to the increase of gas volume fraction and liquid agitation can influence mass transfer in a dense bubble swarm. Those effects are discussed in the following.

4.4.8 Comparison with transfer at low Peclet number

A significative collective effect has been observed in recent direct numerical simulations of [Massol \(2004\)](#) for the case of heat transfer from rigid spheres network at low Peclet number (where $Pe = RePr$). For a given Schmidt (or Prandlt) number, authors's numerical results show an increase of the Sherwood (or Nusselt) number with the increase of the sphere volume fraction α_p for $0 \leq Re \leq 300$ and $0.72 \leq Sc \leq 2$. Note that, in the work of [Massol \(2004\)](#), the Sherwood number ($Sh = d_b J / (D(c_s - \langle c \rangle))$) is estimated considering the average mass flux J at spheres interfaces and the spatial averaged concentration in the entire continuous phase volume between spheres $\langle c \rangle$.

The apparent increase of the Sherwood number can result from the reduction of the distance between spheres due to interactions between concentration diffusive layer and wakes. This collective effect is expected to be the highest at $Pe = 0$. As shown in figure 2.18a, where we have reported the effect of the Peclet number, it seems that as Pe increases, the effect of the dispersed phase volume fraction on the Sherwood number vanishes. The decrease of collective effects on Sherwood number with the increase of $Pe = ReSc$ is also found in figure 2.21 with relation of [Rowe & Claxton \(1965\)](#) (Eq. 2.131), [Gunn \(1978\)](#) (Eq. 2.133) or [Kishore et al. \(2008\)](#) (Eq. 2.135).

[Figuroa & Legendre \(2010\)](#) have shown that the total mass transfer is mainly controlled by the mass transfer on the front part of the bubble, which at high Peclet numbers takes place across a diffusive layer δ_D . Consequently, in our experiment, the thickness of the concentration layer at the interface is an important parameter to discuss possible mass transfer interactions between bubble. Using [Boussinesq \(1905\)](#) solution, the concentration diffusive layer thickness δ_D around a bubble can be estimated as follows

$$\frac{\delta_D}{d_{eq}} \approx Sh^{-1} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} Pe^{-1/2} \quad (4.75)$$

The order of magnitude of the Peclet number and bubble diameter d_{eq} are respectively $O(10^5 - 10^4)$ and $O(10^{-3})$ m. As a result, the concentration boundary layer δ_D is found to be of $O(10^{-6})$ m, around $5 \mu m$. δ_D can be compared to the distance between bubbles δ_x . Let's consider bubbles as perfect spheres arranged in a face-centred cubic network of dimensions $a \times a$, the minimum distance between spheres surfaces can be estimated as

$$\delta_x = \frac{a\sqrt{2}}{2} - d_{eq} \quad (4.76)$$

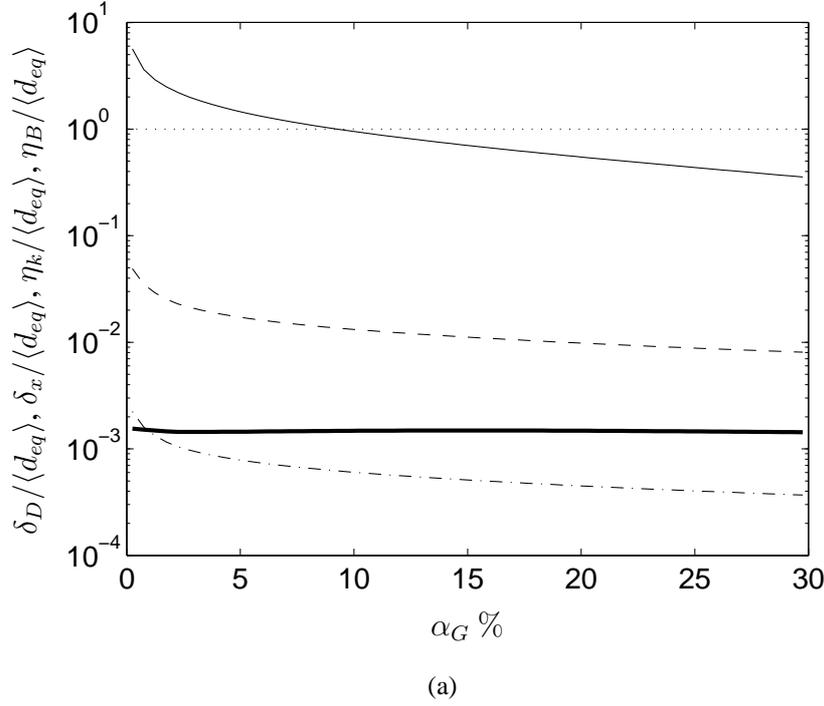


FIGURE 4.20: Length scale comparison : — $\delta_D / \langle d_{eq} \rangle$ from Boussinesq (1905) solution, --- $\delta_x / \langle d_{eq} \rangle$, - - $\eta_K / \langle d_{eq} \rangle$, - . - $\eta_B / \langle d_{eq} \rangle$

The volume fraction of spheres (bubbles) in the cube is then given by the following equation

$$\alpha_G = \frac{4 V_{sphere}}{V_{cube}} = \frac{4 (\pi d_{eq}^3 / 6)}{a^3} \quad (4.77)$$

For this ideal arrangement, one obtained finally

$$\delta_x = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{2\pi d_{eq}^3}{3\alpha_G} \right)^{1/3} - d_{eq} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{2\pi}{3\alpha_G} \right)^{1/3} - 1 \right) d_{eq} \quad (4.78)$$

The distance between bubbles δ_x begin to be smaller than the bubbles mean diameter $\langle d_{eq} \rangle$ for $\alpha_G \geq 10\%$. With the increase of α_G , the theoretical space between bubbles δ_x is found to drop down from around 12.3 mm at low gas volume fraction to 1.6 mm at $\alpha_G = 30\%$, corresponding only to 35% of the bubble diameter.

Secondly, in figure 4.20, it can be noticed that $\delta_D \approx 10^{-3} \langle d_{eq} \rangle$ while δ_x can be roughly taken as the order of $1 - 10^{-1} \langle d_{eq} \rangle$. As a result, δ_x stays always more than two orders of magnitude higher than the concentration boundary layer : $\delta_x / \delta_D > 10^2$, so that no direct concentration layer interactions can be suspected to play an important role in our experiment and more generally in bubbly flow with heat or mass transfer at high Peclet number.

For a gas-liquid system with a smaller Peclet number, the concentration layer would be thicker and one expects a stronger effect of the gas volume fraction (i.e. of δ_x / δ_D).

4.4.9 Comparison with transfer in highly turbulent flow

As shown by previous works (Lance & Bataille, 1991; Larue de Tournemine, 2001; Cartellier *et al.*, 2009), the liquid phase agitation increases with the gas volume fraction. Sherwood correlations cited previously (Eq. 4.1, 4.69, 4.70, 4.71) are dedicated to the case of a single bubble rising gently in a liquid at rest.

The impact of agitation on mass transfer has been particularly studied for mass transfer from bubbles in turbulent gas-liquid flow (Lamont & Scott, 1970; Linek *et al.*, 2004). In the case of gas-liquid stirred tank, it is often assumed that the impeller transfer kinetic energy to the gas-liquid mixture and that mass transfer coefficient k_L and Sherwood number Sh should be defined from the averaged viscous dissipation rate as follow (cf section 2.9.6)

$$k_L = c_1 (\langle \epsilon_L \rangle \nu_L)^{1/4} \left(\frac{D}{\nu_L} \right)^{1/2} \quad (4.79)$$

$$Sh = c_1 Sc^{-1/2} \left(\frac{d_{eq} \nu_L^{1/4}}{D} \right) \langle \epsilon_L \rangle^{1/4} \quad (4.80)$$

with theoretically $c_1 = 2/\sqrt{\pi} \approx 1.128$, as proposed by Kawase *et al.* (1987). In the literature, for the experiment where mass transfer is controlled by turbulence, several authors have proposed those equations 4.79 with different constant value as $c_1 = 0.4$ (Lamont & Scott, 1970) or $c_1 = 0.523$ (Linek *et al.*, 2004).

Mass transfer has been also thoroughly studied thanks to Large Eddy Simulation. Calmet & Magnaudet (1998) and Magnaudet & Calmet (2006) consider the case of mass transfer from a shear-free surface, at high Schmidt number $Sc = 1 - 20 - 100 - 200$ and for a moderate Reynolds number ($Re = 360$). The numerical results of Magnaudet & Calmet (2006) show that the increase of the mixing due to agitation tends to reduce the diffusive sublayer to about one Batchelor scale so that $\delta_D \approx \eta_B$.

Comparison of length scales For an air/water system, at ambient conditions, the averaged kinetic energy dissipation rate $\langle \epsilon_L \rangle$ corresponds mainly to the work of the buoyancy force experienced by bubbles. As proposed by Riboux *et al.* (2010a) and Riboux *et al.* (2010b), averaged kinetic energy dissipation rate can be expressed as follow

$$\langle \epsilon_L \rangle \approx \alpha_G \frac{(\rho_L - \rho_G)}{\rho_L} \langle V_z \rangle g \quad (4.81)$$

In our experiment, the Batchelor scale η_B that corresponds to the smallest concentration eddies in the liquid phase may be estimated as follow

$$\eta_B = \left(\frac{\eta_K}{Sc^{1/2}} \right), \quad (4.82)$$

where η_K is the Kolmogorov length scale. Assuming an homogeneous isotropic turbulence, the Kolmogorov length scale can be approached from the averaged viscous dissipation rate $\langle \epsilon_L \rangle$ as

$$\eta_K = \left(\frac{\nu_L^3}{\langle \epsilon_L \rangle} \right)^{1/4} \quad (4.83)$$

where $\langle \epsilon_L \rangle$ can be given by equation 4.81. This expression of the Kolmogorov length scale is usually dedicated to turbulent one-phase flow. But as shown in the recent work of Riboux *et al.* (2010a), this relation is found to be pertinent with spectra of vertical and horizontal fluctuations from PIV velocity fields measurements.

As shown in figure 4.20, the diffusive sublayer δ_D estimated with Boussinesq (1905) solution is of the order of $O(10^{-3})\langle d_{eq} \rangle$ while Batchelor and Kolmorov length scale are respectively of $O(4 \times 10^{-4} - 10^{-3})\langle d_{eq} \rangle$ and $O(5 \times 10^{-2} - 10^{-2})\langle d_{eq} \rangle$. The estimated Kolmogorov length scale η_K is found to be around 9 times higher than the concentration boundary layer δ_D . And as expected, for a Schmidt number around 500, the Batchelor length scale is about 20 smaller than the Kolmorov length scale. The different length scales in our experiment can thus be ordered as follow

$$\eta_B \leq \delta_D \leq \eta_k \ll \delta_x \leq d_{eq} \quad (4.84)$$

As a result, length scales η_B , δ_D and η_k are found to be relatively smaller than bubble diameter or inter-bubble distance. Moreover, a detailed inspection of figure 4.20 show us that the estimated Batchlor scale is not dramatically smaller than the diffusive layer estimated from Boussinesq (1905) solution with $\delta_D/\eta_B = 0.5 - 4$.

Effect of liquid agitation Considering the boundary layer approximation ($Sh = d_{eq}/\delta_D$), it is worth to note that the combinaison of equations 4.82 and 4.83 show us that $c_1 \approx 1$ (see equation 4.80) is consistent with $\delta_D = \eta_B = \nu_L^{3/4} \langle \epsilon_L \rangle^{-1/4} Sc^{-1/2}$. The numerical result of Magnaudet & Calmet (2006) ($\delta_D \approx \eta_B$) is thus very close to the theroretical result of Kawase *et al.* (1987).

Moreover, as shown in the numerical work of Merle (2004) (p. 99) for $Re_b = 200 - 500$, velocity fluctuation in the liquid at the bubble surface can be considered as of the same order of magnitude of the one in the liquid phase far from the bubble. As a consequence if the mass transfer is controlled by turbulence, one should find the same scale law of the one proposed by Kawase *et al.* (1987) (Eq. 4.80 with $c_1 \approx 1$) which corresponds to (—) in figure 4.21a. As shown in this figure, this is clearly not the case.

As we can see in figure 4.21a for $c_1 = 0.4$ (Lamont & Scott, 1970) and $5 \leq \alpha_G \leq 10\%$ the estimated Sherwood number is found to be close to the one obtained considering relation 4.1. But as shown in section 2.9.6, the theoretical value of c_1 from the Higbie penetration theory is $2/\sqrt{\pi} \approx 1.128$ (Kawase *et al.*, 1987). As a result, other proposed value for c_1 may be considered as empirical adjustment.

Moreover, lets know rewrite equation 4.80, considering the dissipation rate (Eq. 4.81) as follow

$$Sh = c_1 (Eo^3/Mo)^{1/8} \alpha_G^{1/4} Re_b^{1/4} Sc^{1/2}, \quad (4.85)$$

with the Morton number $Mo = g\mu_L^4 \Delta\rho / (\rho_L^2 \sigma^3)$ and the Eotvos number of bubbles $Eo = \Delta\rho g d_{eq}^2 / \sigma$. As a result, according to this last relation, if mass transfer was controlled by liquid phase agitation, Sh shall be proportional to $\alpha_G^{1/4}$ and to $Re_b^{1/4}$ instead of $Re_b^{1/2}$ (Boussinesq, 1905). In figure 4.21b, we have plotted $Sh / ((Eo^3/Mo)^{1/8} Re_b^{1/4} Sc^{1/2})$ against α_G . As shown in this figure, the expected slope of 1/4 is not verified.

In figure 4.21a, the discrepancy between our measurements and equation 4.80 with $c_1 = 1.128$ suggests that, in our experiment, mass transfer (i.e δ_D/d_{eq}) is rather controlled by the mean advective transport around bubbles than by turbulent transport induced by agitation. The scale relevant to describe mass transfer is thus the diffusive layer estimated with Boussinesq (1905) solution. In other word, in the Higbie penetration theory, we found that the contact time based on the advective transport around bubble ($t_c = d_{eq}/V_z$) explained more fairly our results than considering contact time defined from eddy fluctuation ($t_c = (\nu_L/\langle\epsilon_L\rangle)^{1/2}$).

In practice, for the case of mass transfer from a shear-free surface, Magnaudet & Calmet (2006) found that the modification of mass transfer rate in a turbulent flow is explained by the formation of liquid structures that drive the near-surface concentration field. But, the velocity field on a shear-free plane with a co current turbulent flow remains different to the one experienced by bubbles. In a co current turbulent flow, turbulence is generated at the shear-free interface where transfer takes place. Whereas in a bubbly flow, turbulence is mainly generated in bubble wakes where only mixing takes place.

Precise measurements of the velocity field around bubbles in a dense bubbly flow were reported by Roig & Larue de Tounemine (2007). This study reveals that the velocity field on the front part of the bubble (i.e. the liquid pushed by the rising bubble) is mainly controlled by the bubble mean velocity and not significantly affected by the surrounding bubble induced agitation for α_G up to 15%, while a more important effect is observed in the bubble wake. As a result, we think that in front of the bubbles the velocity field near the interface in a layer of thickness $\delta_D = 5 \mu m$ is very close to the one estimated in absence of agitation. Since the transfer is mainly located on the front part of bubbles, the effect of the gas volume fraction remains low compared to the transfer from a single bubble of same diameter and same rise velocity (i.e. same Re_b).

This conclusion is supported by the experimental work of Alves *et al.* (2006) that suggests that Boussinesq solution (Eq. 4.1) is still valid for mass transfer from a single clean bubble under low turbulent dissipation up to $\langle\epsilon_L\rangle \approx 0.04 m^2 s^{-3}$. In our experiments, the average dissipation rate varies from 0.01 up to $0.56 m^2 s^{-3}$, which is more than ten times higher than the dissipation rate imposed in the experiment of Alves *et al.* (2006). This suggests that the conclusion of Alves *et al.* (2006) can be extend at higher dissipation rate than $0.04 m^2 s^{-3}$.

To conclude, the absence of noticeable difference with the transfer of a single bubble results from the fact that the near velocity field structure on the front part of the bubble is not significantly affected by bubbles induced agitation. This argument is in agreement with the fact that the Kolmogorov scale is found to be larger than the diffusive layer around bubbles. For a gas-liquid system with a higher liquid agitation, the Kolomogorov scale may be much smaller and agitation may increase mass transfer.

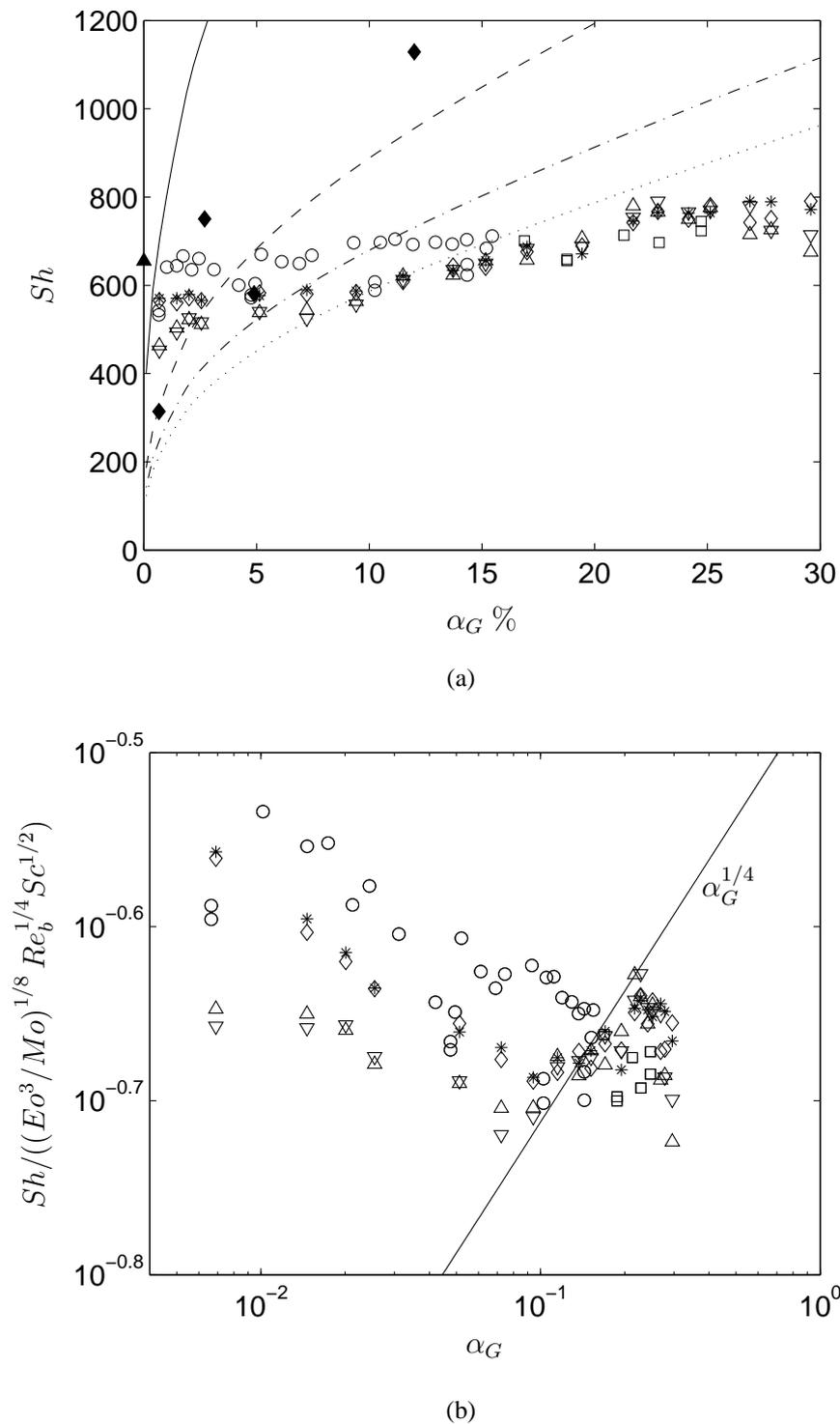


FIGURE 4.21: Theoretical effect of liquid phase agitation on mass transfer rate (a) Sherwood number : Eq. 4.80 and 4.81 with — $c_1 = 1.128$ (Kawase *et al.*, 1987), -- $c_1 = 0.523$ (Linek *et al.*, 2004), -.- $c_1 = 0.4$ (Lamont & Scott, 1970) and $c_1 = 0.345$; (b) Gas volume fraction dependence following equation 4.85 with Eo and Re_b are estimated thanks to Eq. 4.53, 4.54 and 4.57

4.5 Conclusions and perspectives

The effect of the gas volume fraction on the mass transfer is considered for α_G up to 29.6% :

- an homogeneous bubble swarm,
- a clean gas-liquid system,
- a bubble shape of $1.37 \leq \langle \chi \rangle \leq 1.73$,
- a Reynolds number of $733 \leq Re_b \leq 832$,
- a constant Schmidt number ($Sc = 501$),
- and a nearly constant Peclet numbers ($Pe \approx 3.7 - 4.1 \times 10^5$).

The main result of this works is that the Sherwood number is found to be very close to the single bubble one, if the Reynolds number is based on the equivalent diameter $\langle d_{eq} \rangle$ and on the reduced relative velocity $\langle V_z \rangle$. As a practical result for the range of gas volume fraction considered, at high Peclet number, mass transfer can be well predicted by single bubble correlations.

Despite the various work on mass or heat transfer in two phase flows (Rowe & Claxton, 1965; Gunn, 1978; Massol, 2004) that predict an increase of Sherwood number with the gas volume fraction, in this work, mass transfer is not enhanced by the decrease of distance between bubbles δ_x . This result is explained by the fact that at high Peclet number ($Pe = O(10^5)$) the diffusive layer at the bubble surface is very small compared to inter-bubble distance ($\delta_x/\delta_D > 10^2$).

Despite the various work on mass transfer in turbulent flow (Lamont & Scott, 1970; Kawase *et al.*, 1987; Calmet & Magnaudet, 1998; Linek *et al.*, 2004; Magnaudet & Calmet, 2006) that predict a Sherwood number scaling as $Sh \propto \alpha_G^{1/4} Re_b^{1/4} Sc^{1/2}$ (i.e $\delta_D/d_{eq} \propto Re_b^{-1/4} Sc^{-1/2}$), in this work, for the case of an homogenous bubbly flow at a Reynolds number as high as $Re_b \approx 780$, the Sherwood number is found to scale as $Sh \propto Re_b^{1/2} Sc^{1/2}$ (i.e $\delta_D/d_{eq} \propto Re_b^{-1/2} Sc^{-1/2}$). In other words, a collective effect has been clearly identified for bubble dynamic in the swarm, whereas mass transfer is found to be not affected by collective effects. This result is in agreement with the experimental observations of Alves *et al.* (2006) for mass transfer of a single bubble fixed in a turbulent flow.

This result is firstly explained by the fact that, at high Reynolds number, the thickness of the diffusive layer $\delta_D/(d_{eq} Sc^{1/2}) = f(Re)$ is controlled by the advective transport of species at the near bubble interface. And, as shown by Roig & Larue de Tounemine (2007) for an homogeneous bubble swarm, the velocity field is mainly controlled by the bubble average velocity and is not significantly affected by the surrounding bubble induced agitation at the front part of bubbles where transfer takes place. As a result, local transport phenomena at bubble interface remains close to that around a single bubble of same diameter and same rise velocity. In addition to that, in our experiment, this result is also in agreement with the fact that the Kolomorov scale is found to be larger than the diffusive layer ($\eta_k/\delta_D > 9$) so that turbulence is not enough strong to increase the renewal frequency of the concentration layer at the bubble surface.

Besides, in this work, we have clearly observed that the estimation of the global mass transfer coefficient is much more accurate if k_L and a_I are estimated separately. Therefore, correlations that gives directly $k_L a_I$ should be used with special care.

For a gas-liquid system with a smaller Peclet number, typically $Pe < 1000$, the concentration diffusive layer (δ_D) would be thicker and one may expect a stronger effect of the gas volume fraction on mass transfer. As a result, a perspective of this work can be to study the collective effects on heat or mass transfer at moderate and low Peclet number.

A second perspective of this work can also be the study of the influence of turbulence on mass transfer for a single bubble. This can be achieved experimentally keeping a bubble stationary inside a high turbulent downward flow or numerically using Large Eddy Simulation, as done by [Merle *et al.* \(2005\)](#) for bubble hydrodynamic in turbulent flow.

Finally, in this work, we have also shown that the collective effect on drag coefficient can be describes similarly to the collective effect proposed by [van Wijngaarden \(1976\)](#) for the added mass coefficient but with a different coefficient γ as : $C_D/C_D^\infty = 1 + \gamma\alpha_G$ with $\gamma = 4.5$ (Eq. 4.59). For $\alpha_G \leq 15\%$, an interesting agreement with the relation proposed by [Léon-Becerril *et al.* \(2002\)](#) for deformed bubble in a potential flow was also found.

As a consequence, in the expression of the momentum exchange into Euler-Euler simulation of cyclohexane oxydation bubble columns (Eq. 2.13 or B.17), relation 4.39 ($\gamma = 2.78$) and 4.59 ($\gamma = 4.5$) can be used to describe collective effects on drag and added mass forces. To describe the mass transfer exchange (Eq. 2.83), relations of [Boussinesq \(1905\)](#); [Takemura & Yabe \(1998\)](#) and [Figueroa & Legendre \(2010\)](#) can be used since the mass transfer in the process is also characterised by high Peclet numbers ($Pe = O(10^4 - 10^5)$).

This chapter has enable to show that, at high Peclet number and high gas volume fraction, the Sherwood number is controlled by the evolution of the Reynolds number ($Re_b = \langle V_z \rangle \langle d_{eq} \rangle / \nu_L$) that depends on both variation of bubble equivalent diameter $\langle d_{eq} \rangle$ and velocity $\langle V_z \rangle$. As shown in this chapter (Fig. 4.11), the collective effects on bubbles dynamic is significant with the increase of the gas volume fraction. It is thus necessary to predict accurately the dynamic of bubbles in industrial conditions. This is the objective of the next chapter.

Chapitre 5

Dynamique des bulles en conditions industrielles

Sommaire

5.1	Introduction	221
5.2	Présentation de l'installation expérimentale	223
5.2.1	Design du réacteur	223
5.2.2	Installation expérimentale I : Etude de la bulle isolée	224
5.2.3	Installation expérimentale II : Etude d'un essaim de bulles	225
5.2.4	Aspect sécurité	229
5.2.5	Géométrie des injecteurs	232
5.3	Expériences bulle isolée	235
5.4	Bulle sphérique isolée	235
5.4.1	Vitesse instantanée d'ascension des bulles	240
5.4.2	Volume des bulles	242
5.4.3	Résolution de l'équation de trajectoire	244
5.4.4	Effet de la contamination	250
5.4.5	Effet de la déformation	251
5.4.6	Conclusions	251
5.5	Bulle déformée isolée	254
5.5.1	Régime de formation et diamètre des bulles	254
5.5.2	Déformation des bulles	254
5.5.3	Détermination in-situ de la tension interfaciale	257
5.5.4	Coefficient de traînée d'une bulle déformée	259
5.5.5	Diamètres de transition	271
5.5.6	Conclusion	272
5.6	Essaim de bulles	273
5.6.1	Introduction	273
5.6.2	Régime de formation des bulles	274
5.6.3	Prédiction du diamètre des bulles	274

5.6.4	Effets collectifs sur la vitesse et la traînée des bulles	278
5.6.5	Modélisation de l'effet collectif	283
5.7	Conclusion	286

5.1 Introduction

La simulation des réacteurs d'oxydation du cyclohexane passe par la description du transfert de l'oxygène et du diazote. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 2, dans ce procédé, ces transferts de masse ont lieu à nombre de Peclet élevé ($O(10^4 - 10^5)$). Dans le Chapitre 4, nous avons observé qu'à forte fraction volumique de gaz et pour un nombre de Peclet élevé, le transfert de masse est assimilable à par celui d'une bulle isolée. Nous avons aussi conclu que dans ces conditions, le transfert de masse est principalement contrôlé par le nombre de Reynolds des bulles Re_b et, au second ordre, par leur forme χ .

Afin de prédire la vitesse d'ascension des bulles, et donc Re_b et χ , il apparaît nécessaire d'identifier la loi de traînée $C_D(Re_b, Eo, Mo, \theta_{cap}, \alpha_G)$ la plus adaptée pour décrire la vitesse des bulles en conditions industrielles, en prenant en considération les effets collectifs générés par l'augmentation de la fraction volumique de gaz α_G , tout en gardant à l'esprit la possible contamination des interfaces dans le système gaz liquide étudié.

Durant ces travaux de thèse, grâce au Professeur Ulrich Nieken et au Professeur Clemens Merten, nous avons eu la chance de créer une collaboration entre la société RHODIA, le LISBP, l'IMFT et l'Institut für Chemische Verfahrenstechnik (ICVT) de Stuttgart, en Allemagne. Cette collaboration nous a permis, par la suite, d'avoir accès à l'installation expérimentale précédemment utilisée par Schäfer (2005) ; nous permettant ainsi d'étudier l'hydrodynamique de bulles isolées, puis d'un essaim de bulles, dans des conditions de température et de pression très proches de celles du procédé avec les fluides réels.

Suite aux efforts et à l'ingéniosité des équipes techniques de l'ICVT (Holger Aschenbrenner, Ines Lauerwald), de l'IMFT (Grégory Ehses) et du LISBP (Bernard Reboul) de nombreuses modifications ont été réalisées avec succès sur l'installation originale de Schäfer (2005). Finalement, grâce aux conseils et à la formation anticipée donnés par le Docteur-Ing. Ute Tuttlies, les expériences avec les fluides réels ont pu rapidement débiter dans les meilleures conditions possibles.

Ce chapitre est consacré à l'étude de la dynamique des bulles en conditions industrielles à savoir pour un système gaz-liquide diazote/cyclohexane, à $1 < P < 20 \text{ bar}$ et $30 < T < 150 \text{ }^\circ\text{C}$. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la description du coefficient de traînée des bulles. La première partie de ce chapitre présente l'installation expérimentale utilisée pour l'étude de bulles isolées (Installation I) et pour l'étude d'un essaim de bulles (Installation II). La seconde et troisième partie de ce chapitre présente les résultats obtenus respectivement pour l'étude de l'ascension de bulles sphériques isolées et de bulles déformées isolées. L'objectif de ces deux études est d'identifier la description la plus adaptée pour le coefficient de traînée des bulles isolées. La dernière partie de ce chapitre présente les expériences en essaim de bulles en fluides réels. L'objectif de ce dernier travail sera de comparer les résultats à la relation établie (Eq. 4.59) pour le système air/eau dans le chapitre précédent.

The numerical simulation of cyclohexan oxidation reactors requires the description of external oxygen and nitrogen mass transfer. As shown in Chapter 2, in this process, mass transfer takes place at high Peclet number ($O(10^4 - 10^5)$). In Chapter 4, we have found that at high gas volume fraction and high Peclet number, mass transfer of a bubble in a dense swarm can be described by the correlations dedicated to single bubble. As a result, mass transfer is mainly controlled at the first order by bubbles Reynolds number Re_b and at the second order by bubbles shape.

To predict the bubbles velocity, and thus Re_b , it is therefore necessary to identify the best drag coefficient $C_D(Re_b, Eo, Mo, \theta_{cap}, \alpha_G)$ to describe bubble velocity under industrial conditions and to take into account collective effects as the gas volume fraction increases, as well as the possibility of the contamination (Schäfer, 2005).

During this work, thanks to Proffesor Ulrich Nieken and Proffesor Clemens Merten, we have had the opportunity to acces to the bubble column used by Schäfer (2005) at the Institut für Chemische VerfahrensTechnik (ICVT) in Stuttgart. This collaboration make it possible to study the dynamics of single bubbles and bubble swarm at high pressure and temperature, under industrial conditions.

Thanks to the work and the ingenuity of the technical crew of ICVT (Holger Aschenbrenner, Ines Lauerwald), of IMFT (Grégory Ehses) and of LISBP (Bernard Reboul), numerous modifications have been applied with success on the original experimental installation of Schäfer (2005). Finally, thanks to the advices and training given by Docteur-Ing. Ute Tuttlies, the experiments with industrial fluids have carried out in time and on the best circumstance as possible.

This chapter is dedicated to the study of bubbles dynamic under industrial conditions : with the gas-liquid system nitrogen/cyclohexane ($1 < P < 20 \text{ bar}$ and $30 < T < 150 \text{ }^\circ\text{C}$). We have particularly focused our study on the description of the drag coefficient of bubbles. In the first part of this chapter introduces the experimental set-ups used for single bubble experiments (Installation I) and bubble swarm experiments (Installation II) are described in detail. The second and third parts of the chapter present the results obtained respectively for the study of the single spherical bubbles and single deformed bubbles. The objective of those studies is to identify the best drag law for a single bubble. In the last part of the chapter bubble swarm experiments are presented with the objective to compare collective effects on drag law for a nitrogen-cyclohexane bubble swarm with the relation established previously for air-watter bubble swarm (Eq. 4.59).

5.2 Présentation de l'installation expérimentale

Dans cette première partie, nous présentons les deux installations expérimentales. Nous présentons également les principales modifications apportées durant nos travaux. Puis, nous abordons ensuite l'aspect sécurité lié à l'utilisation, à la modification de l'installation et à la manipulation des produits chimiques. Finalement, dans une dernière section, nous détaillons les différents injecteurs.

5.2.1 Design du réacteur

Le réacteur a été construit durant les travaux de thèse de Schäfer (2005) (Fig. 5.1 et 5.2). Il permet d'étudier le procédé d'oxydation du cyclohexane pour une température opératoire maximale de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ et une pression opératoire maximale de 50 bar . Afin de permettre la visualisation de l'écoulement et la mesure des caractéristiques géométriques des bulles par acquisition et traitement d'images, le réacteur est doté de 4 fenêtres sur 5 niveaux différents ; soit 20 hublots en saphir d'une épaisseur de 20 mm . L'étanchéité entre les hublots et le réacteur est assurée par des joints plats résistants au feu et aux produits chimiques. L'ensemble de ces ouvertures permet de visualiser environ 50% de la colonne.

Afin de simplifier le design du pilote, le réacteur entre dans le groupe de type II, dans le Code Allemand des Réacteurs Pressurisés, stipulant que le produit pression opératoire par volume du réacteur ($P.V_R$) doit être inférieur ou égal à 200 bar L . Ainsi pour une pression opératoire maximale de 50 bar , le volume total du réacteur a été limité à $V_R = 4\text{ L}$.

Le réacteur se compose d'un bloc en acier massif (ref 1.4306), de hauteur 0.969 m , dans lequel est insérée une colonne à bulle en verre de diamètre interne 53 mm et de diamètre externe 55 mm . Afin de fermer le réacteur, deux brides (disques) en acier sont fixées à ces deux extrémités. L'étanchéité entre les brides et le réacteur est assurée par un joint torique résistant aux produits chimiques. Le système d'injection du gaz est fixé sur la bride inférieure du réacteur. L'évacuation du gaz se fait par la bride supérieure.

5.2.1.1 Validation du design du réacteur par calculs éléments finis

Le design du réacteur a été validé par plusieurs simulations utilisant la méthode des éléments finis. Cette étape a permis d'identifier dans le bloc d'acier les zones où les contraintes mécaniques sont les plus élevées. Les calculs ont montré que les contraintes locales maximales restent inférieures aux contraintes admissibles (Binder, 1998), générant une déformation maximale de la zone critique de 0.7 mm . Les calculs ont aussi permis de montrer que les contraintes locales pouvaient être réduites en favorisant l'utilisation de joint plat d'une épaisseur importante (2 mm), au niveau des hublots. A forte température, Schäfer (2005) indique que le couple de torsion de chacune des vis (40 Nm), fixant les hublots en saphir, doit être régulièrement contrôlé. De plus, l'expansion verticale maximale de la colonne, suite à l'augmentation de la température, est estimée à 4 mm . Par conséquent, selon Schäfer (2005), tant que le réacteur est chauffé de façon homogène, à la même vitesse, la déformation du réacteur est considérée comme acceptable.

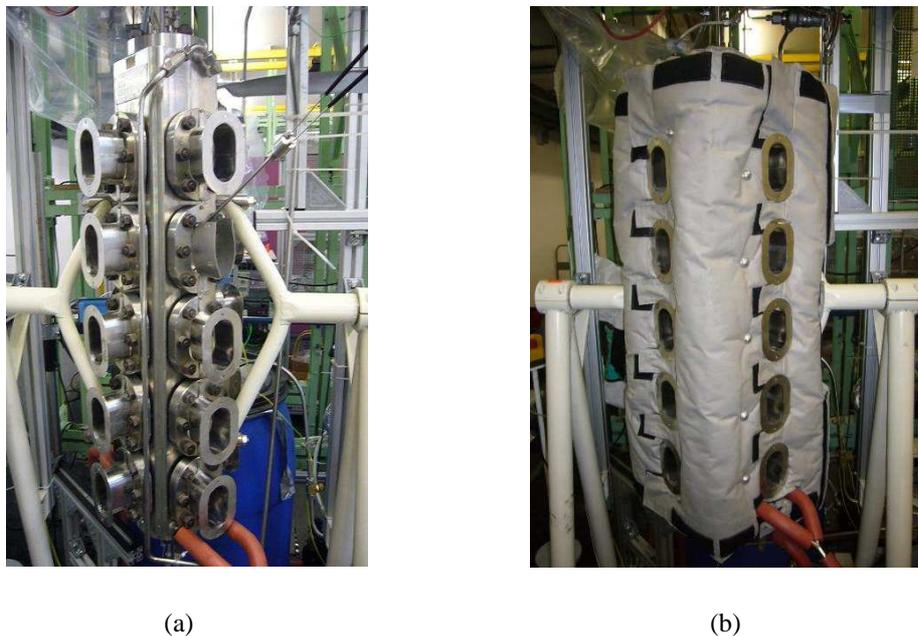


FIGURE 5.1: Colonne à bulles pressurisée pour l'étude de l'hydrodynamique et du transfert en conditions industrielles : (a) Colonne sans isolation avec 19 hublots en saphir et 1 hublot pour l'introduction d'une bi-sonde optique (pour l'étude d'un essaim de bulles) - (b) Colonne munie de ses isolations latérales

5.2.2 Installation expérimentale I : Etude de la bulle isolée

L'installation expérimentale I présentée dans la figure 5.2 est celle utilisée pour l'étude de la bulle isolée dans différentes conditions de pression et de température. Elle a nécessité quelques modifications par rapport à l'installation expérimentale précédemment utilisée par Schäfer (2005).

5.2.2.1 Présentation de l'installation I

Afin d'assurer la mise en température de l'enceinte du réacteur, le bloc d'acier est percé verticalement, dans ses quatre angles, permettant la circulation d'une huile de silicone chauffée [P1, H1, P2, H2 dans la figure 5.2]. Le réacteur est progressivement mis sous pression grâce à l'injection du gaz (bouteille de gaz à 200 bar) et à un détendeur [D3] (*Swagelok*) placé au niveau de la sortie gaz du réacteur régulant la pression en amont. La mise sous pression se fait par le haut du réacteur. En effet, pour l'étude des bulles isolées, le débit issu des injecteurs est beaucoup trop faible pour permettre la pressurisation du réacteur. Un condenseur [C1] permet de re-condenser les vapeurs présentes dans les gaz sortant du réacteur. Ces gaz passent ensuite par une valve anti-retour [BV_f] puis sur un bec Bunsen [F] afin de détruire les résidus de cyclohexane. Le condensat issu du condenseur revient dans la colonne par ruissellement le long de la tuyauterie de sortie des gaz.

L'ensemble des conduites est réalisé en tubes d'acier inox de différents diamètres extérieurs (6 – 8 – 12 mm). L'acier des conduites est d'une épaisseur de 1 mm. Les connections sont principalement assurées par des connectiques de type *Swagelok* résistant à une pression maximale de 100 Bars et une température de 200°C.

Un manomètre [D2] (*Tescom* 442200) placé juste avant la vanne pointeau permet d'imposer

une surpression générant le bullage. La fréquence de bullage est régulée grâce à l'utilisation d'une vanne pointeau à fermeture complète [NV] placée le plus proche possible de l'injection du gaz.

La régulation de la température du réacteur est assurée par le circuit de chauffage [H1, H2]. La température est mesurée en haut [T_{p1}] du réacteur dans la phase gaz et en bas du réacteur dans la phase liquide proche de l'injection [T_{p2}]. Ce qui permet de s'assurer de l'homogénéité de la température dans la colonne.

5.2.2.2 Principales modifications par rapport à l'installation originale de Schäfer

Dans cette première campagne de mesures, les modifications apportées à l'installation originale de Schäfer (2005) (p. 11 dans la thèse) sont peu nombreuses. Comme le montre la figure 5.2, les modifications principales sont :

- l'installation d'une ligne gaz pour contrôler de très faibles débits (détendeur [D2] + vanne pointeau [NV])
- l'installation d'une mire de points en haut du réacteur, présente uniquement lors des expériences avec des bulles déformées
- l'ajout de plusieurs vannes anti-retour [BV]

5.2.2.3 Déroulement d'une expérience type

Une expérience type se décompose en 2 étapes : l'augmentation de pression, puis l'augmentation de température. Dans la première étape, à une température de 30 °C la pression du réacteur est augmentée de 1 bar à 20 bars par palier de 5 bars. Puis, lorsque le réacteur est stabilisé à $P = 20 \text{ bar}$, la température est lentement augmentée de 30 °C jusqu'à 150 °C. Les mesures sont alors réalisées à $T = 30 \text{ °C}$ pour des pressions de $P = 1, 5, 10, 15, 20 \text{ bar}$ et à $P = 20 \text{ bar}$ pour des températures de $T = 30, 50, 100, 150 \text{ °C}$.

5.2.3 Installation expérimentale II : Etude d'un essaim de bulles

L'installation expérimentale II présentée sur la figure 5.3 a été utilisée pour l'étude des nuages de bulles. Son adaptation a nécessité un certain nombre de modifications majeures.

5.2.3.1 Présentation de l'installation II

La seconde campagne de mesures réalisée à l'ICVT a été dédiée à l'étude et à la détermination du coefficient de traînée apparent dans un essaim de bulles en conditions industrielles. Ces expériences sont caractérisées par un débit de diazote plus important pouvant atteindre 20 NL min^{-1} . Le système d'injecteur choisi pour cette étude correspond à un injecteur multi-capillaire composé de 35 capillaires de diamètre interne $d_{in} = 0.5 \text{ mm}$ (voir Fig. 5.4).

L'installation expérimentale est présentée dans la figure 5.3. Elle se caractérise, entre autres, par la présence d'une boucle de recirculation du liquide permettant de réaliser des expériences de longue durée avec des débits de gaz bien supérieurs à la précédente étude (Schäfer, 2005). La boucle de recirculation se compose d'une pompe [P4], d'un condenseur [C] et d'un séparateur gaz-liquide [S]. La pompe [P4] (Verder Mod. VGS060.17-SSET-1M 0.18/1500 1P) est d'une capacité de 30 Lh^{-1} . Elle résiste aux produits chimiques et possède une pression maximale opératoire

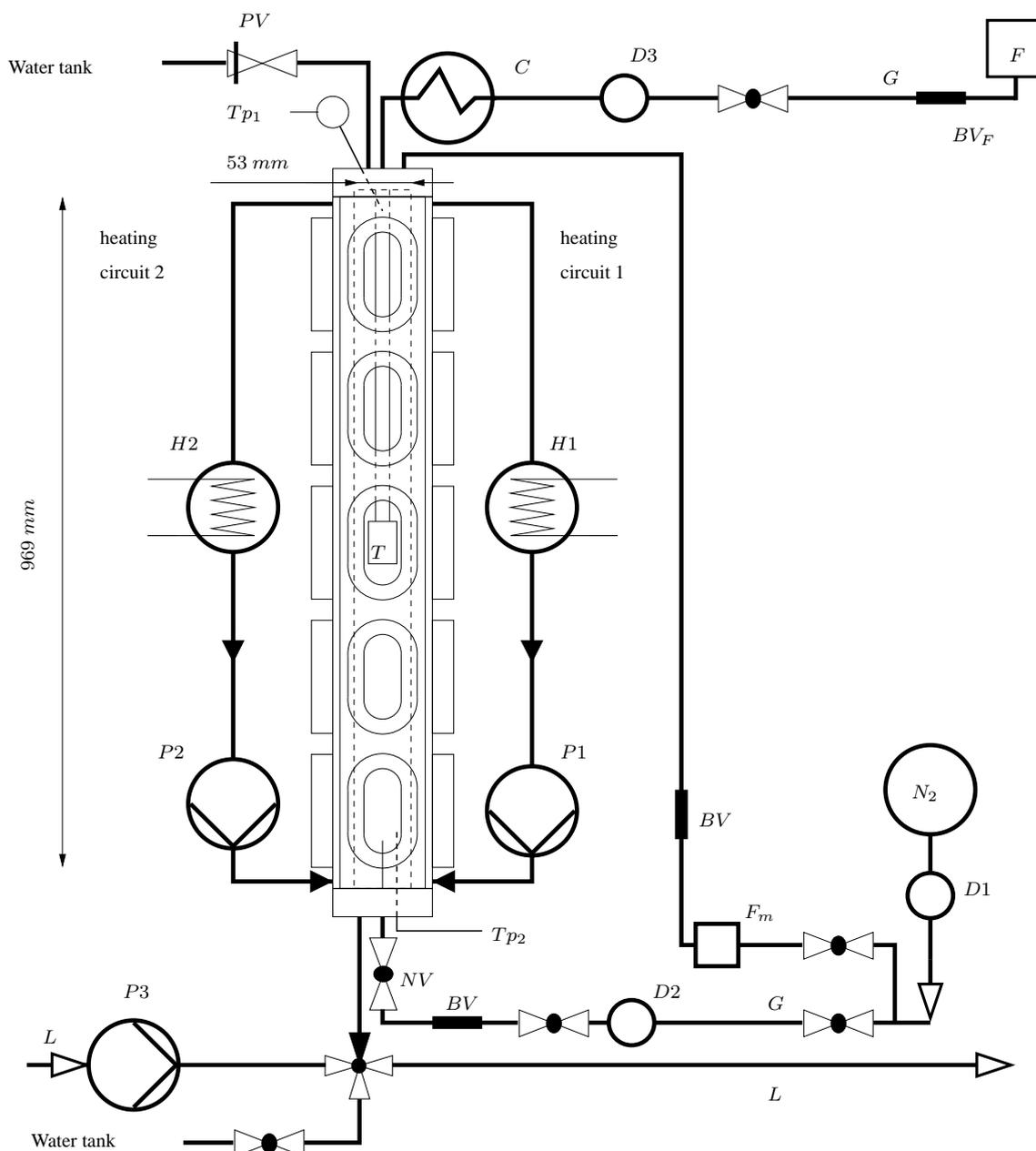


FIGURE 5.2: Installation I : Dispositif expérimental pour l'étude des bulles isolées : BV=clapet anti-retour, C=condenseur, D=détendeur et mesure de pression, F bec Bunsen, F_m débitmètre massique (10 nLmin^{-1}), H=échangeur, NV=vanne pointeau, P=pompe, PV=vanne de sécurité, Tp =Thermocouple, T mire de points

de $P_{max} = 34 \text{ bar}$ ainsi qu'une température maximale opératoire de $T_{max} = 174 \text{ }^\circ\text{C}$. Lors des expériences, la température du fluide caloporteur traversant le condenseur est fixée à $10 \text{ }^\circ\text{C}$ (sachant que la température de solidification du cyclohexane est de $7 \text{ }^\circ\text{C}$). Les relevés de température que nous avons effectués sur la paroi du condenseur [T_{p3}] nous ont indiqué des valeurs de l'ordre de $12 - 17 \text{ }^\circ\text{C}$. Le pompage du liquide se fait donc à une température proche de $15 - 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Avant injection dans le réacteur, le flux de liquide provenant de la pompe ainsi que le flux de gaz sont préchauffés à une température supérieure de $20 - 50 \text{ }^\circ\text{C}$ à la température opératoire. L'injection du liquide du séparateur vers le réacteur provoque une chute de la température du liquide au bas du réacteur. Une fois le pompage terminé, la température du réacteur s'homogénéise et se re-stabilise à la température opératoire, après quelques minutes.

La gestion de la recirculation du liquide est automatisée par la présence d'un automate programmable sur l'installation [A] qui contrôle la mise en route et l'arrêt de la pompe [P4]. La mesure de la fraction volumique de gaz est rendue possible par l'installation d'une bi-sonde optique HPHT au niveau de la fenêtre 4. Les mesures de vitesse, forme et diamètre des bulles sont réalisées au niveau de la fenêtre 3, à 16 mm à l'intérieur de la colonne par PTV (voir section 3.3.1).

D'autre part, l'installation est munie de 3 capteurs (PKP-FO201) de présence de liquide, fonctionnant sur le même principe qu'une sonde optique (Fig. 3.1) et fournissant directement une indication de la présence ou non de liquide à l'automate. Une led est également présente sur la face arrière des capteurs afin de fournir une indication visuelle. Les capteurs de liquide [C_1] et [C_2] permettent de contrôler le liquide stocké dans le séparateur. Ce volume est d'environ 0.3 L , ce qui correspond, dans le réacteur, à une variation du niveau de la surface libre d'environ 10 cm . Le capteur [C_3] est une sécurité présente dans l'éventualité du ré-entraînement des gouttelettes de cyclohexane dans la canalisation de sortie des gaz. De plus, l'installation est également munie de vannes anti-retour [BV] placées stratégiquement.

A noter que, lors des premières expériences, l'augmentation du débit de diazote provoqua l'extinction régulière de la flamme du bec Bunsen. Ce problème fut résolu par la stabilisation de la flamme grâce à l'injection d'un léger débit d'air.

Le débit de gaz est contrôlé par la présence de deux débitmètres massiques d'une capacité de 10 et 100 nLmin^{-1} (Bronkhorst). Les mesures de tailles, formes et vitesses des bulles ont été réalisées pour $P = 20 \text{ bar}$ et $T = 30 - 50 - 100 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.2.3.2 Principales modifications par rapport à l'installation I

Dans cette seconde campagne de mesure, de nombreuses modifications ont été apportées à l'installation pour permettre d'étudier l'hydrodynamique d'un essaim de bulles plus dense que lors des expériences de Schäfer (2005). Comme le montre la figure 5.3, les principales modifications par rapport à l'installation I (Fig. 5.2) sont :

- l'installation du condenseur [C]
- l'installation du séparateur gaz-liquide [S]
- l'installation de la pompe pour re-circuler le liquide entre le séparateur et le réacteur [P4]
- l'installation de trois capteurs de présence de liquide [$C_{1/2/3}$]
- l'installation d'un automate [A] pour générer la re-circulation du liquide
- l'ajout d'une sonde optique double HPHT ($d_S = 2.45 \text{ mm}$)

La conception de l'installation fonctionnant à des débits plus importants, nous a demandé le dimensionnement du condenseur [C] et du séparateur [S]. Leurs capacités se basent sur le débit

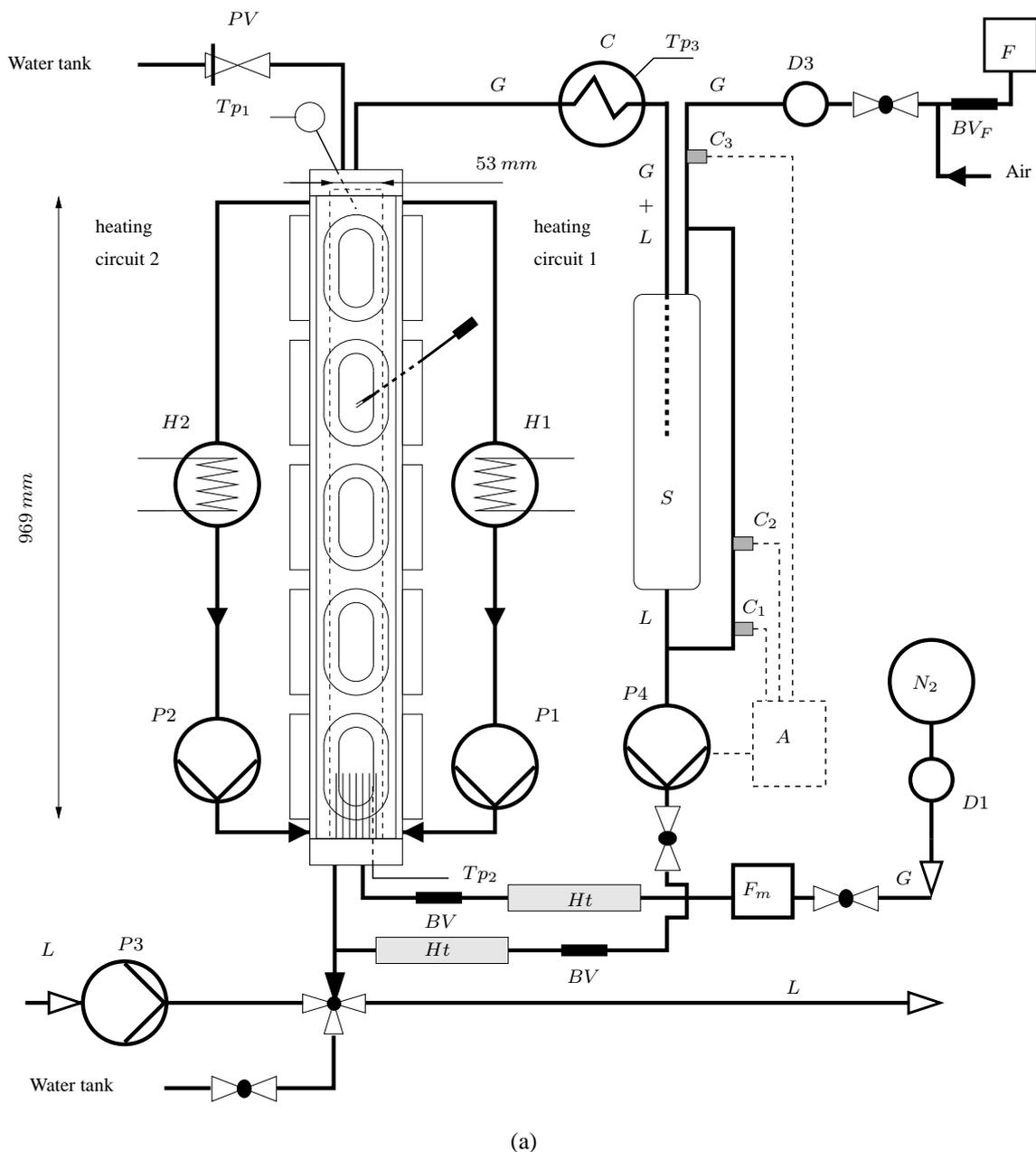


FIGURE 5.3: Installation II : Dispositif expérimental pour l'étude d'un essaim de bulles : BV=clapet anti-retour, C=condenseur, S=séparateur gaz-liquide, D=détendeur et mesure de pression, F bec Bunsen, F_m débitmètre massique (10 et 100 $nLmin^{-1}$), H=échangeur, Ht=préchauffage, P=pompe, PV=vanne de sécurité, Tp=Thermocouple, $C_{1/2/3}$ =capteur de présence de liquide, A=automate

maximal de diazote (20 nL min^{-1}).

5.2.3.3 Techniques de mesures

Les mesures par PTV et les mesures par sonde optique sont réalisées respectivement à environ 39 cm et 48 cm de l'injection de gaz. Comme précédemment pour les expériences air/eau, grâce aux équations 4.33 et 4.34, nous avons estimé le temps et la distance nécessaire à l'obtention d'une vitesse d'ascension stationnaire pour une bulle dans l'essaim. Nous obtenons une gamme de temps et de distance de mise en vitesse de $t^{V_z=cst} = 0.22 - 0.7 \text{ s}$ et $L^{V_z=cst} = 4 - 11 \text{ cm}$. Les mesures sont donc théoriquement réalisées en condition d'écoulement établi.

Comme précédemment pour le système air/eau (chap. 4), la taille des bulles ($\langle d_{eq} \rangle$) est mesurée par PTV et la vitesse des bulles que nous considérons est celle mesurée par la sonde optique ($\langle V_z \rangle$). La fraction volumique de gaz (α_G) est également mesurée par la sonde optique. Pour un débit et une condition opératoire (T, P), le temps d'acquisition de la mesure par sonde optique est fixé à $\Delta t_{acq} = 500 \text{ s}$.

Nous possédons également une mesure précise du débit de diazote grâce à l'utilisation d'un débitmètre massique (F_m , Fig. 5.3). Cette mesure nous permettra par la suite de comparer nos mesures de taille de bulle aux modèles de la littérature.

5.2.3.4 Déroulement d'une expérience type

Comme pour l'étude de l'ascension des bulles isolées, une expérience type se décompose en 2 étapes : l'augmentation de pression de 1 bar à 20 bars par palier de 5 bars , puis l'augmentation de température. Les mesures sont réalisées à $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ pour des pressions de $P = 1, 5, 10, 15, 20 \text{ bar}$ et à $P = 20 \text{ bar}$ pour des températures de $T = 30, 50, 100, 150 \text{ }^\circ\text{C}$. Pour une condition opératoire donnée, les mesures sont réalisées pour différentes fraction volumique de gaz. Le débit de gaz est augmenté progressivement jusqu'à atteindre environ le débit de gaz maximal pour lequel le condenseur et le séparateur sont dimensionnés ($Q_{G,N_2}^N \approx 20 \text{ nLmin}^{-1}$). Durant la mesure, l'automate [A] est interrompu manuellement afin de garantir l'absence de débit liquide ($Q_L = 0$).

5.2.4 Aspect sécurité

Depuis la catastrophe de Flixborough le 1^{er} juin 1974 et suite à de nombreux autres incidents, le procédé d'oxydation du cyclohexane a démontré sa dangerosité. Différentes circonstances peuvent mener à la formation d'un mélange gazeux cyclohexane/dioxygène potentiellement explosif. De façon générale, les procédés d'oxydation des hydrocarbures à température et pression élevées doivent être conduits avec un très grand soin.

Un mélange vapeur de cyclohexane/dioxygène peut se former suite à une fuite vers l'extérieur du réacteur, comme cela fut le cas à Flixborough, mais aussi suite à une accumulation de l'oxygène dans des zones localisées du réacteur comme les injecteurs de gaz, le ciel des contacteurs et les canalisations d'approvisionnement ou d'évacuation des gaz. Le risque d'explosion est principalement caractérisé par la concentration limite en oxygène, par la limite haute et basse d'explosivité, et par la température d'auto-inflammation.

5.2.4.1 Contraintes pour les expériences d'oxydation du cyclohexane

Comme pour la combustion dans un moteur diesel, à une certaine pression, un mélange gazeux hydrocarbure/dioxygène peut s'auto-enflammer à partir d'une certaine température. Cette température correspond à la température d'auto-inflammation. A $P = 1 \text{ bar}$, la température d'auto-inflammation d'un mélange air/cyclohexane est de $260 \text{ }^\circ\text{C}$ (Gerhartz *et al.*, 1987). Pour des pressions plus élevées ($P > 3 \text{ bar}$), la température d'auto-inflammation diminue à environ $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (Schäfer, 2005).

La limite haute et basse d'explosivité représente les concentrations en hydrocarbure pour lesquelles le mélange gazeux cyclohexane/dioxygène est trop pauvre (limite basse) ou trop riche (limite haute) pour s'enflammer. Pour le mélange air/cyclohexane, ces valeurs sont reportées dans le tableau 5.1, pour $P = 1 \text{ bar}$. L'augmentation de la pression ou de la température élargit la gamme de concentration où l'explosion est possible en diminuant la limite basse d'explosivité, mais surtout en augmentant la limite haute d'explosivité.

TABLE 5.1: Limites d'explosivité pour l'air (fraction molaire de cyclohexane, Schäfer (2005))

Température opératoire ($P = 1 \text{ bar}$)	$20 \text{ }^\circ\text{C}$	$100 \text{ }^\circ\text{C}$
Limites d'explosivité	1.0 – 8.3%	0.9 – 9.3%

La concentration limite en oxygène correspond à la concentration d'oxygène en phase gaz, en dessous de laquelle l'explosion n'est pas possible. Pour $P = 1 \text{ bar}$ (Tab. 5.2), cette concentration limite diminue lorsque la température augmente. Cela reste vrai pour d'autres pressions opératoires. L'élévation de la pression ainsi que de la température diminue la concentration limite en oxygène. Par exemple, à $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 20 \text{ bar}$, selon Schäfer (2005) la concentration limite en oxygène est de 4% (fraction molaire d'oxygène).

TABLE 5.2: Concentration limite en oxygène (fraction molaire d'oxygène, Schäfer (2005))

Température opératoire ($P = 1 \text{ bar}$)	$20 \text{ }^\circ\text{C}$	$100 \text{ }^\circ\text{C}$	$200 \text{ }^\circ\text{C}$
Concentration limite en oxygène	11.5%	8.5%	8.0%

A l'échelle industrielle, pour pallier ce risque, les réacteurs sont généralement pilotés de telle sorte que la totalité de l'oxygène injecté soit consommée par réaction avec le cyclohexane liquide (Kharkova *et al.*, 1989). Par ailleurs, afin d'éviter la présence de cyclohexane dans les injecteurs, le débit de gaz est maintenu en continu.

A l'échelle d'un pilote de laboratoire, la hauteur des colonnes à bulles est beaucoup plus faible que celle d'une colonne industrielle. Ainsi, pour un pilote, le temps de contact des bulles avec le liquide est relativement plus faible. Le ciel d'un réacteur de petite taille est ainsi plus sujet à contenir de l'oxygène (Schäfer, 2005).

Dans les deux cas, à l'échelle pilote ou industrielle, le contrôle de la concentration en oxygène est un point crucial afin de rester toujours en dessous de la concentration limite. Différentes mesures en continu de la concentration en oxygène, en phase gaz, peuvent être envisagées dans le ciel

du réacteur, dans les canalisations, dans le condenseur.

5.2.4.2 Plan de travail

Dans ces travaux, l'installation est utilisée uniquement en condition non réactive avec un gaz composé uniquement de diazote. Cependant, une fuite de vapeur chaude de cyclohexane dans l'atmosphère du local représente un danger significatif. C'est pourquoi ma formation au pilotage de la colonne par le Docteur-Ing. Ute Tuttlies a commencé avec des expériences à faible débit afin de prendre en main l'installation (bulles isolées). Elle s'est poursuivie par des expériences à débit plus importants lors d'une seconde campagne de mesures (essaïm de bulles, $Q_{G,N_2}^N \leq 20 \text{ nL min}^{-1}$).

5.2.4.3 Sécurité de l'installation

Afin d'éviter tout retour de liquide, suite à une fuite ou à un manque de pression, la ligne des gaz d'entrées est équipée de vanne anti-retour [BV]. Une vanne anti-retour de flamme [BV_f] est également présente avant le bec Bunsen.

L'installation dispose d'une vanne de sécurité [PV], qui si la pression interne du réacteur dépasse 50 bar s'ouvre afin d'éviter d'atteindre le point de rupture de la colonne à bulle. Le mélange gaz et liquide de 4 litres est alors évacué par le haut du réacteur en direction d'un réservoir d'eau d'une capacité de 100 litres. De plus, à tout moment, en cas d'urgence, une vanne, en bas du réacteur, permet de vider la colonne dans le réservoir d'eau.

5.2.4.4 Périphérie de la colonne à bulles

Le local est équipé d'une première alarme pour détecter la présence de cyclohexane dans l'air ainsi que d'une seconde alarme pour détecter la présence de butane nécessaire au fonctionnement en continu du bec Bunsen. Ces alarmes ont été contrôlées avant et pendant les mesures. L'installation est également équipée de deux hottes aspirantes placées au dessus de la colonne et au dessus du bec Bunsen.

5.2.4.5 Manipulation des produits chimiques

Le stockage du cyclohexane liquide se fait dans des armoires ventilées. Le liquide de la colonne est renouvelé pour chaque expérience. Le transfert du cyclohexane des fûts vers les bidons de stockage est réalisé grâce à l'emploi d'un kit anti-électricité statique (Roth). Une formation spécifique sur la manipulation des produits chimiques et les consignes de sécurité m'a été donnée par le responsable de la sécurité de l'ICVT : M. Robert Fettig.

5.2.4.6 Validation des modifications de l'installation

L'ajout de nouveaux organes (pompe, sonde optique...) ou bien le changement des connections représentent une modification de l'installation. Par souci de sécurité, toute modification de l'installation doit être validée. Cette validation se décompose en trois étapes. La première étape consiste à réaliser la recherche des fuites. Pour cela, l'installation est mise sous pression en absence de

liquide. La pression est fixée à 5 *bar*. Les fuites éventuelles sont repérées, puis éliminées par remplacement ou serrage des raccords. La seconde étape consiste à mettre sous pression la colonne en présence d'eau, en augmentant graduellement la pression jusqu'à 25 *bar*. Le réacteur est alors laissé au repos sous pression pendant une nuit. La chute de pression durant une nuit nous informe de l'étanchéité de l'installation. La dernière étape consiste à réaliser une expérience type sous pression (20 *bar*) et température (30 – 150 °C) avec le système diazote/eau.

Ce protocole de validation est crucial car les modifications apportées sur l'installation sont importantes.

5.2.4.7 Protocole expérimental

Les expériences ont lieu pour une température opératoire comprise entre 30 et 150 °C. Pour les expériences où la température est supérieure à 30 °C, la pression est toujours maintenue supérieure à 6 *bar* afin d'éviter l'ébullition du liquide. Par précaution, les bouteilles de gaz sont changées dès que leur pression se rapproche de 50 *bar*. A la fin de chaque expérience, l'entrée du gaz ainsi que sa sortie sont clos par la fermeture des différentes vannes. Les isolations autour de la colonne sont soigneusement retirées (Fig. 5.1) et le réacteur, maintenu sous une pression supérieure à 10 *bar*, refroidit lentement pendant la nuit. Un ventilateur peut être utilisé afin d'accélérer le refroidissement. A noter que dans la pratique, ce refroidissement génère une diminution rapide de la pression interne.

5.2.5 Géométrie des injecteurs

Les dimensions des différents injecteurs sont résumées dans le tableau 5.3. Pour chaque type d'injecteur, est indiqué la longueur L_c du capillaire, son diamètre intérieur d_{in} (indiqué par le constructeur et mesurée pas binoculaire) ainsi que son diamètre extérieur d_{ext} .

5.2.5.1 Capillaire en verre : génération de bulles sphériques

Afin d'obtenir des bulles sphériques, il est nécessaire de former des bulles de très faible volume ($\approx 0.03 \text{ mm}^3$). La génération de telles bulles sphériques est rendu possible par l'emploi de capillaires en verre (Seyyed Najafi *et al.* (2008); Huang (2009), Fig. 5.4a). Les capillaires en verre que nous avons utilisés ont été fabriqués par l'artisan verrier de l'INSA (M. Patrick Chekroun). Ainsi, différents tests ont pu être réalisés à Toulouse avec le système air/eau afin de préparer les expériences de Stuttgart.

Dans nos expériences, nous souhaitons également obtenir un bullage quasi-statique basse fréquence à débit constant. L'emploi de capillaires suffisamment longs (forte perte de charge) a eu pour avantage de désolidariser la zone de formation des bulles, des fluctuations de pression pouvant être présentes en amont des injecteurs. Le capillaire en verre, choisi pour générer des bulles sphériques, possède une longueur supérieure à 10 *cm* (extrémité la plus fine), un diamètre intérieur et extérieur respectivement de $d_{in} = 0.066 \text{ mm}$ et $d_{ext} = 0.120 \text{ mm}$.

La principale difficulté fut la fixation du capillaire en verre sur le support de l'injecteur (voir Fig. 5.4b). Dans un premier temps, un tube d'acier inox de diamètre extérieur 6 *mm* est soudé sur un disque en acier d'épaisseur 1 *mm* et de diamètre 40 *mm*. Dans un second temps, un tube

en téflon (inerte) permet d'assurer la liaison entre le tube en acier inox et l'extrémité basse du capillaire en verre qui est également d'un diamètre proche de 6 mm . Le maintien de la liaison est obtenu par chauffage du tube téflon, qui en refroidissant se rétracte sur lui même et assure une étanchéité suffisante.

5.2.5.2 Capillaire en acier : génération de bulles déformées

Afin de balayer une gamme de taille de bulles, nous avons employé trois capillaires en acier de diamètre intérieur $d_{in} = 0.2 - 0.3 - 0.6 \text{ mm}$ (Fig. 5.4c). Le capillaire est soudé sur un disque d'acier d'épaisseur 3 mm et de diamètre 40 mm . Comme l'illustre la figure 5.4d, la plus grande partie du capillaire est placée dans le support de l'injecteur, de telle sorte que l'extrémité haute du capillaire ne dépasse que de quelques centimètres.

5.2.5.3 Injecteur multi-capillaires : génération d'un essaim de bulles

L'injecteur se compose de 37 capillaires (Fig. 5.5a) espacés d'environ 5 mm les uns des autres et positionnés au centre et sur trois couronnes de $10, 20$ et 30 mm de diamètre. Le détail de l'agencement des capillaires est donné dans la figure 5.5b. Les capillaires possèdent une longueur de $L_c = 75 \text{ mm}$, un diamètre intérieur de $d_{in} \approx 0.5 \text{ mm}$ et un diamètre extérieur de $d_{ext} \approx 1 \text{ mm}$. Les capillaires sont soudés sur une plaque en acier inox de 3 mm d'épaisseur.

Afin de résister à la température maximale de $150 \text{ }^\circ\text{C}$, l'ensemble des soudures a été réalisé avec une brasure Argent / Etain dont le point de fusion est de $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Deux joints plats en téflon assurent l'étanchéité entre les disques d'acier et le support de l'injecteur (Fig. 5.4b et d).

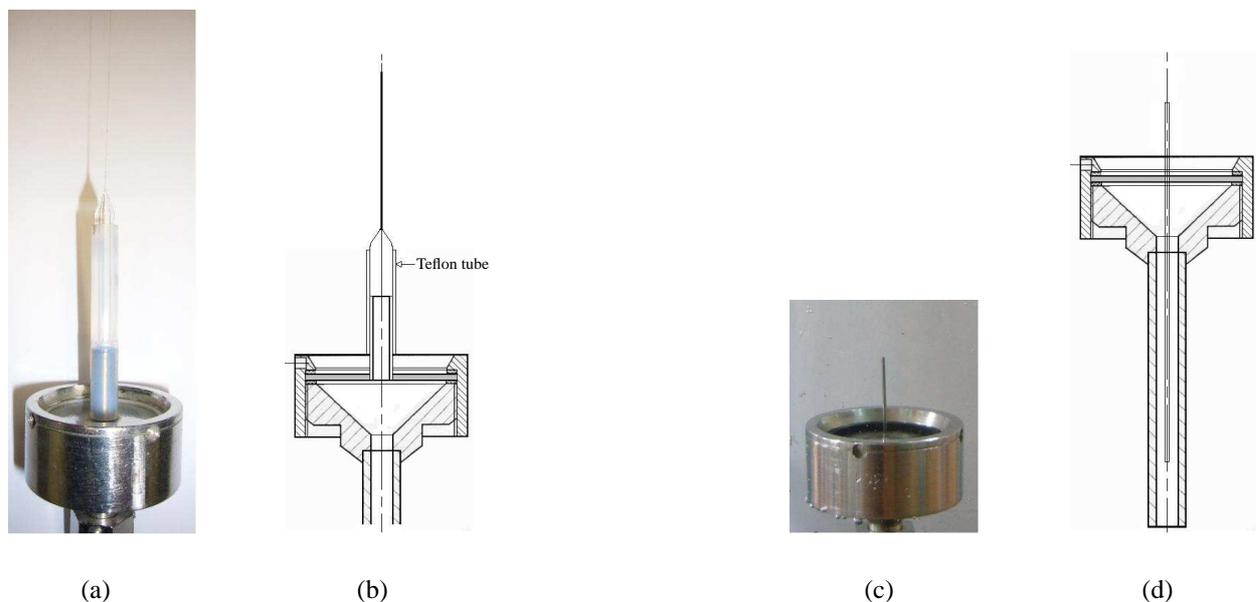


FIGURE 5.4: Injecteurs monocapillaires : (a-b) capillaire en verre pour la formation d'une bulle sphérique ($d_{in} = 0.065 \text{ mm}$, en blanc : tube en téflon), (b-c) capillaire en acier pour la formation d'une bulle déformée ($N^{\circ}1 : d_{in} \approx 0.2 \text{ mm}$, $N^{\circ}2 : d_{in} \approx 0.3 \text{ mm}$, $N^{\circ}3 : d_{in} \approx 0.6 \text{ mm}$)

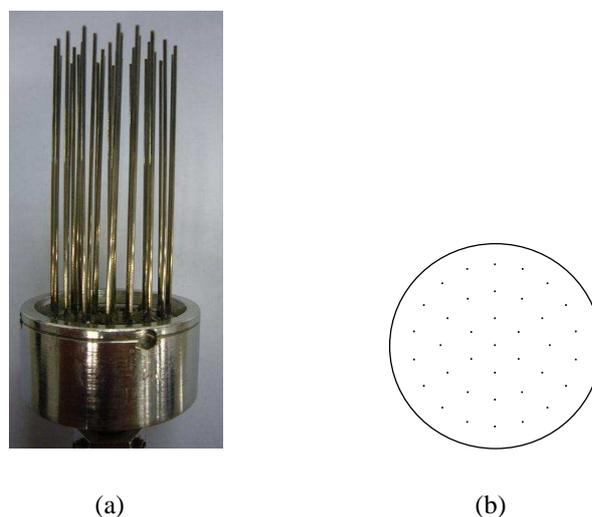


FIGURE 5.5: Injecteur multi-capillaires (35 capillaires, N°4 : $d_{in} \approx 0.5 \text{ mm}$)

TABLE 5.3: Dimensions des différents injecteurs (d_{in} et d_{ext} : Mesurés par binoculaire *Wild-Heerbrugg*, incertitude : $\pm 0.01 \text{ mm}$)

		capillaire en verre	capillaire acier N° 1	capillaire acier N° 2	capillaire acier N° 3	capillaire acier N° 4
d_{in} (constructeur)	<i>mm</i>	-	0.2	0.3	0.6	0.5
d_{in}	<i>mm</i>	0.07	0.23	0.29	0.61	0.53
d_{ext}	<i>mm</i>	0.12	0.39	0.55	0.88	1.05
L_c	<i>mm</i>	120	190	220	210	75

5.3 Expériences bulle isolée

Dans nos travaux, nous avons étudié l'ascension de bulles isolées en fluides industriels. Les différentes expériences sont reportées dans le diagramme Reynolds/Eotvos proposé par Clift *et al.* (1978). Dans la figure 5.6, nous avons tracé les nombres de Eotvos Eo et de Reynolds Re_b correspondant aux mesures en conditions stationnaires ou quasi-stationnaires. Nous avons également tracé les limites identifiées par Clift *et al.* (1978) entre les différents régimes de forme.

Comme le montre la figure 5.6, nos expériences en fluides industriels sur les bulles isolées abordent deux régimes de forme : les bulles sphériques et les bulles ellipsoïdales oscillantes. Ainsi, par la suite, l'étude sera donc menée en deux étapes. Par ailleurs, comme nous pouvons le noter dans la figure 5.6, nos expériences sont caractérisées par des nombres de Morton relativement faibles compris entre 10^{-10} et 10^{-11} .

Afin de quantifier les possibles effets du confinement imposés par la présence de la colonne en verre, nous avons appliqué la correction proposée par Clift *et al.* (1978) (p. 233) qui est également utilisée par Maxworthy *et al.* (1996) :

$$V_z = U_z(1 - \lambda^2)^{-3/2}, \quad (5.1)$$

avec $\lambda = d_{eq}/D_c$ le rapport entre le diamètre équivalent des bulles d_{eq} et le diamètre intérieur de la colonne D_c . U_z représente la vitesse moyenne mesurée. En pratique, dans nos expériences, pour $d_{eq} = O(1) \text{ mm}$ et $D_c = 53 \text{ mm}$, l'effet du confinement s'avère négligeable, la correction étant de l'ordre de 0.1%, soit $V_z \approx U_z$.

5.4 Bulle sphérique isolée

Nous nous intéressons dans un premier temps aux bulles sphériques obtenues avec le capillaire en verre. Elles sont caractérisées par un aplatissement de $\chi \leq 1.13$ (cf Fig. 5.7) et un nombre de Weber de $We \leq 0.6$ (cf Fig. 5.8).

L'évolution du facteur d'aspect des bulles ($\chi = \text{grand axe}/\text{petit axe}$) en fonction du temps est présentée dans la figure 5.7. Pour l'ensemble des expériences χ reste très proche de l'unité. Pour chaque expérience, la moyenne temporelle du facteur d'aspect $\bar{\chi}$ est inférieure à 1.09.

Sur la figure 5.8, l'évolution du nombre de Weber $We = \rho_L V_z^2 d_b / \sigma$ des bulles en fonction du temps est présentée pour chaque expérience. Pour l'ensemble des conditions opératoires, le nombre de Weber reste inférieur à 1. Les effets de capillarité restent donc plus importants que les effets d'inertie, ce qui favorise la sphéricité des bulles ($\chi \approx 1$). Nous notons cependant que pour les deux dernières expériences le nombre de Weber est plus important. En effet pour $T \leq 50 \text{ }^\circ\text{C}$ nous avons $We \leq 10^{-1}$. Alors que pour $T = 100 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$ le nombre de Weber est de l'ordre de 10^{-1} atteignant une valeur maximale de 0.55 pour $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le nombre de Reynolds instantané des bulles $Re_b = V_z d_b / \nu_L$ est également tracé sur la figure 5.9. Pour les expériences réalisées à une température inférieure ou égale à $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 5.9 a-b-c-d-e-f) le nombre de Reynolds final est de l'ordre de quelques dizaines variant entre 20 et 40. En revanche, pour les autres expériences à température plus élevée (Fig. 5.9 g-h), la variation du nombre de Reynolds est plus importante. A $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 20 \text{ bar}$, le nombre de Reynolds est de l'ordre de 100. A $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 20 \text{ bar}$, le nombre de Reynolds est encore plus élevé.

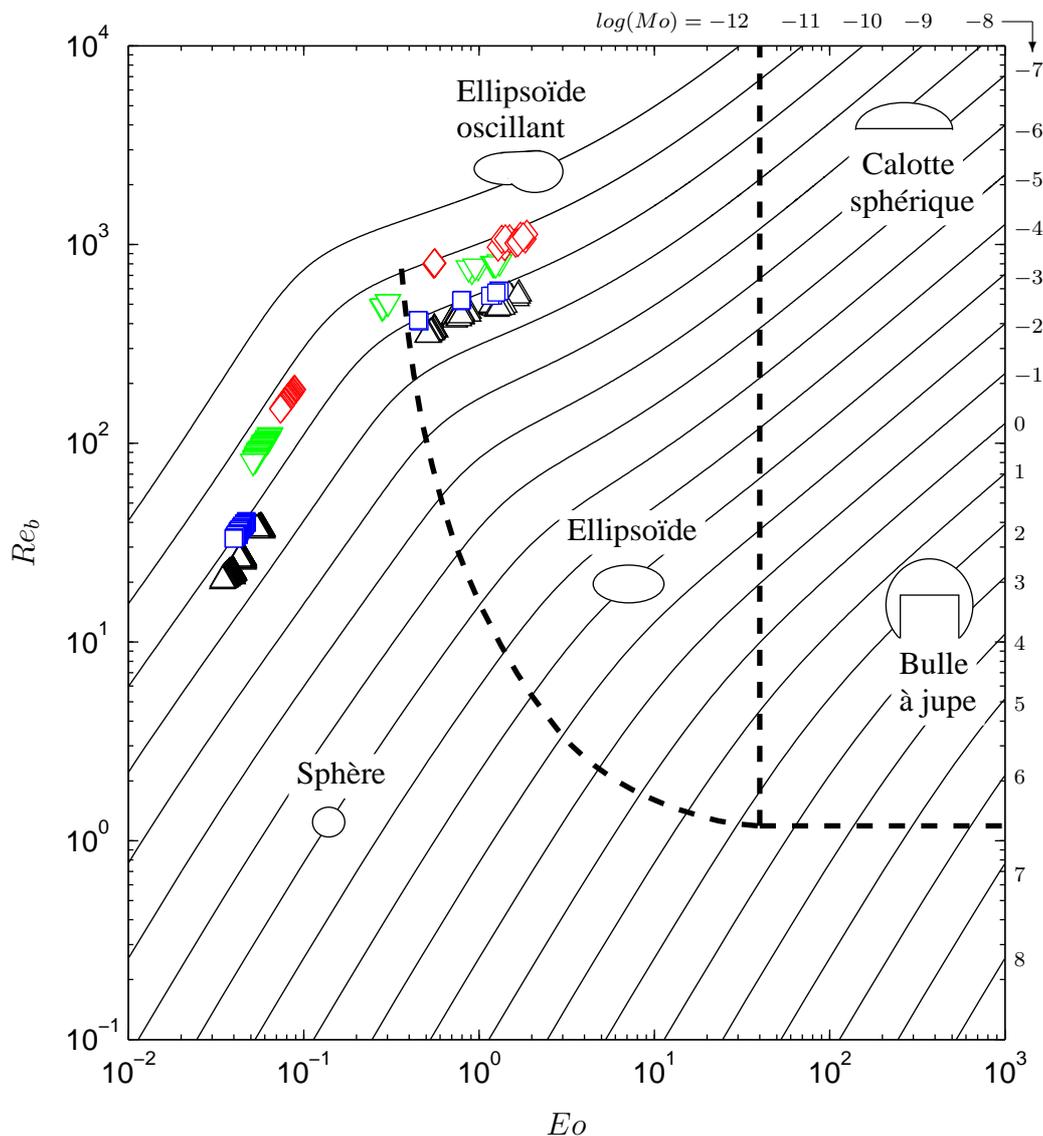
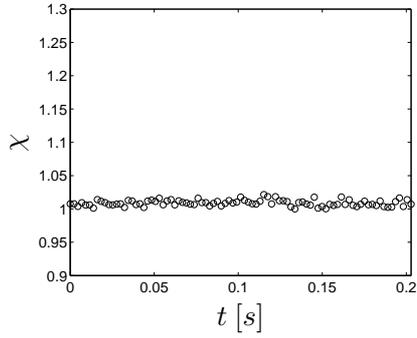
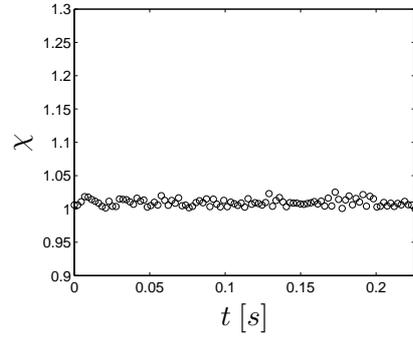


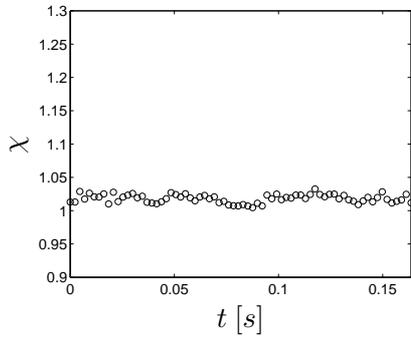
FIGURE 5.6: Evolution de la forme des bulles en fonction du nombre de Eotvos, du nombre de Reynolds et du nombre de Morton avec $Mo = 10^{-12} - 10^8$: Exp. $\triangle T = 30^\circ C$ et $P = 1.6 - 6 - 11 - 15 - 20 \text{ bar}$, $\square T = 50^\circ C$ et $P = 20 \text{ bar}$, $\nabla T = 100^\circ C$ et $P = 20 \text{ bar}$, $\diamond T = 150^\circ C$ et $P = 20 \text{ bar}$; — — limites entre les différents régimes de forme selon Clift *et al.* (1978) ; — relation 5.11



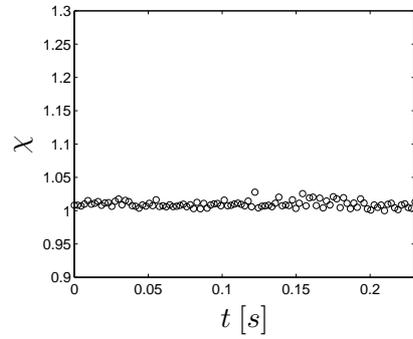
(a) $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P = 1.6\text{ bar}$, $\bar{\chi} = 1.009$



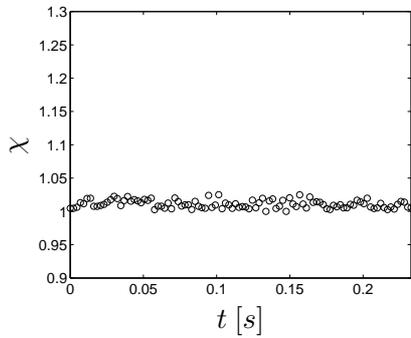
(b) $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P = 6\text{ bar}$, $\bar{\chi} = 1.009$



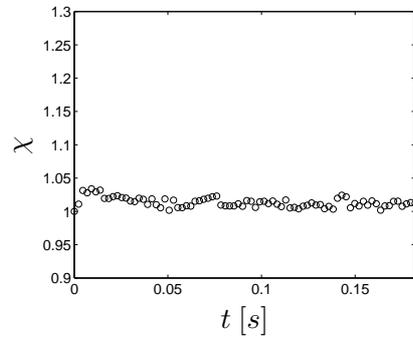
(c) $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P = 11\text{ bar}$, $\bar{\chi} = 1.018$



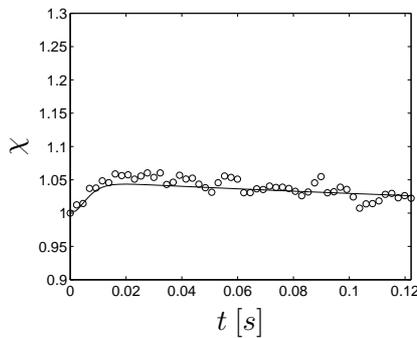
(d) $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P = 15\text{ bar}$, $\bar{\chi} = 1.009$



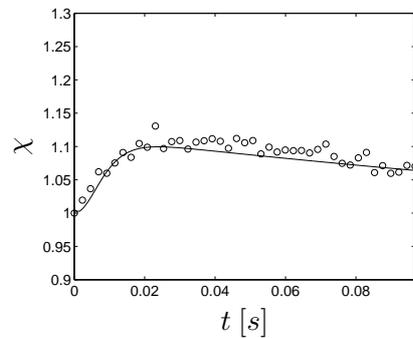
(e) $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P = 20\text{ bar}$, $\bar{\chi} = 1.010$



(f) $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P = 20\text{ bar}$, $\bar{\chi} = 1.013$



(g) $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P = 20\text{ bar}$, $\bar{\chi} = 1.038$



(h) $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P = 20\text{ bar}$, $\bar{\chi} = 1.086$

FIGURE 5.7: Evolution du facteur d'aspect en fonction du temps : \circ Exp., — calculé lors de la résolution de l'équation de trajectoire 5.4 avec Eq. 2.34, 2.33 et 2.70, $\bar{\chi}$ est une moyenne temporelle

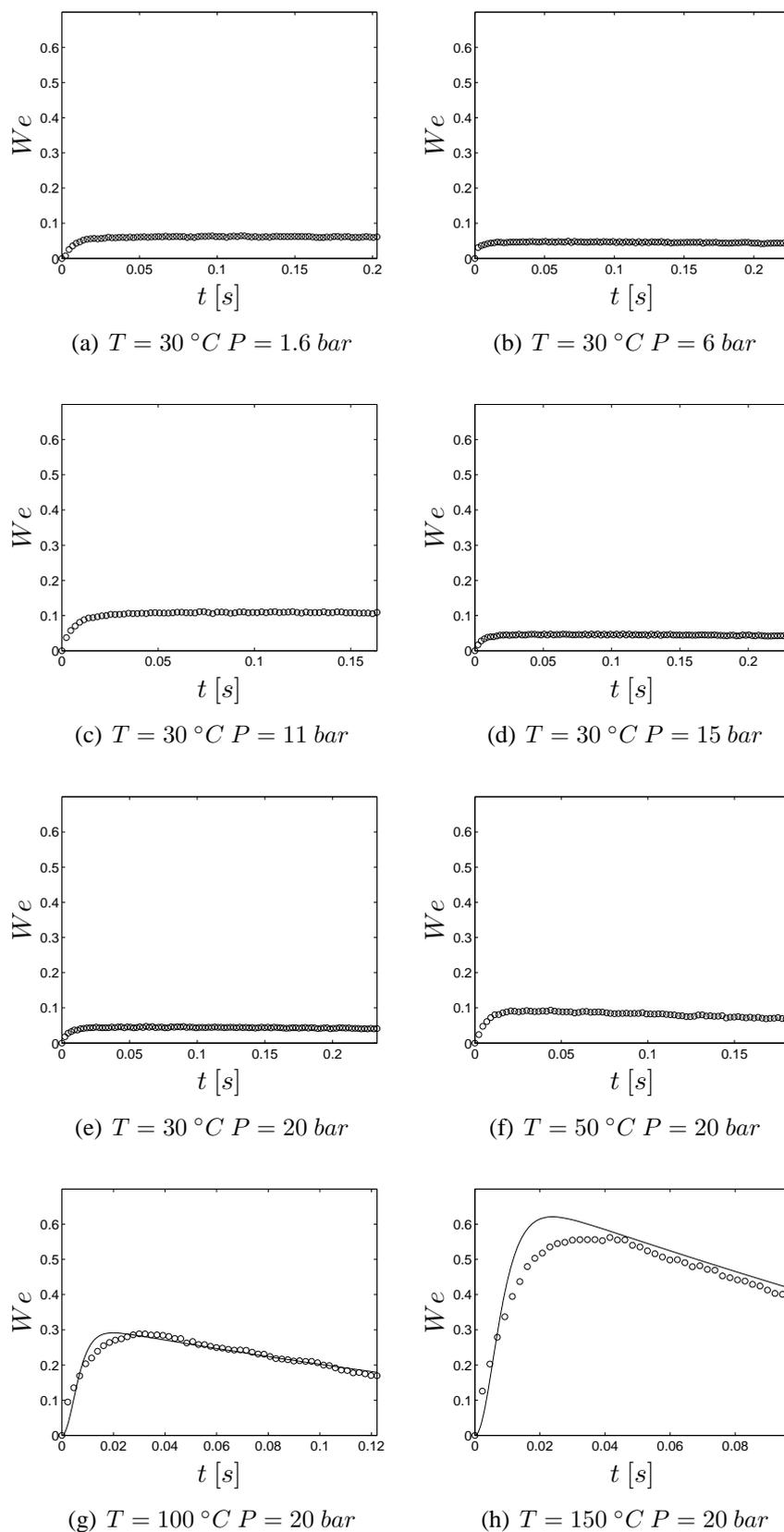


FIGURE 5.8: Evolution du nombre de Weber de la bulle ($We = \rho_L V_z^2 d_b / \sigma$) en fonction du temps
 ○ Exp., — calculé lors de la résolution de l'équation de trajectoire 5.4 avec Eq. 2.34, 2.33 et 2.70
 238

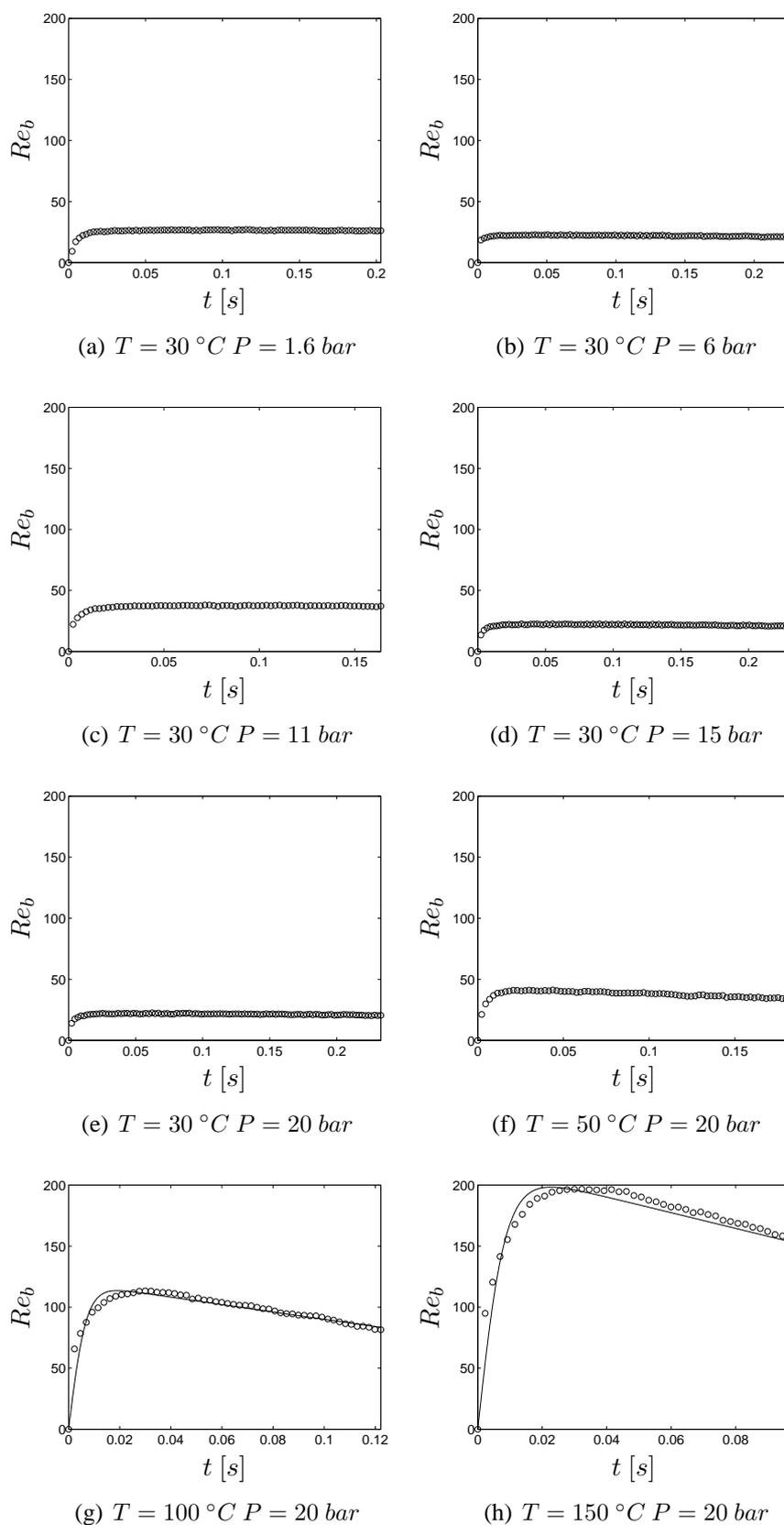


FIGURE 5.9: Evolution du nombre de Reynolds de la bulle ($Re_b = V_z d_b / \nu_L$) : \circ Exp., — calculé lors de la résolution de l'équation de trajectoire 5.4 avec Eq. 2.34, 2.33 et 2.70

Nos expériences ont donc l'intérêt de fournir des résultats pour des nombres de Reynolds sur deux décades $Re = O(10 - 100)$.

5.4.1 Vitesse instantanée d'ascension des bulles

Dans cette étude, nous avons visualisé la formation, puis l'ascension de bulles sphériques ($d_b \approx 0.35 - 0.45 \text{ mm}$) dont la trajectoire est rectiligne (voir Fig. 5.10). Ainsi, comme le montre la figure 5.11 la bulle accélère pour atteindre, quelques centièmes de secondes après son détachement, une vitesse maximale. Ensuite, la vitesse des bulles diminue avec le temps, surtout pour les expériences à haute pression ($P = 20 \text{ bar}$). Comme nous le verrons par la suite, la diminution de la vitesse des bulles est entièrement expliquée par la diminution du volume des bulles.

Ainsi, l'évolution de la vitesse des bulles n'est pas stationnaire. Nous verrons cependant qu'en réalité, un régime quasi-stationnaire, où seul les forces de flottabilité et de traînée dominant peut être identifié.

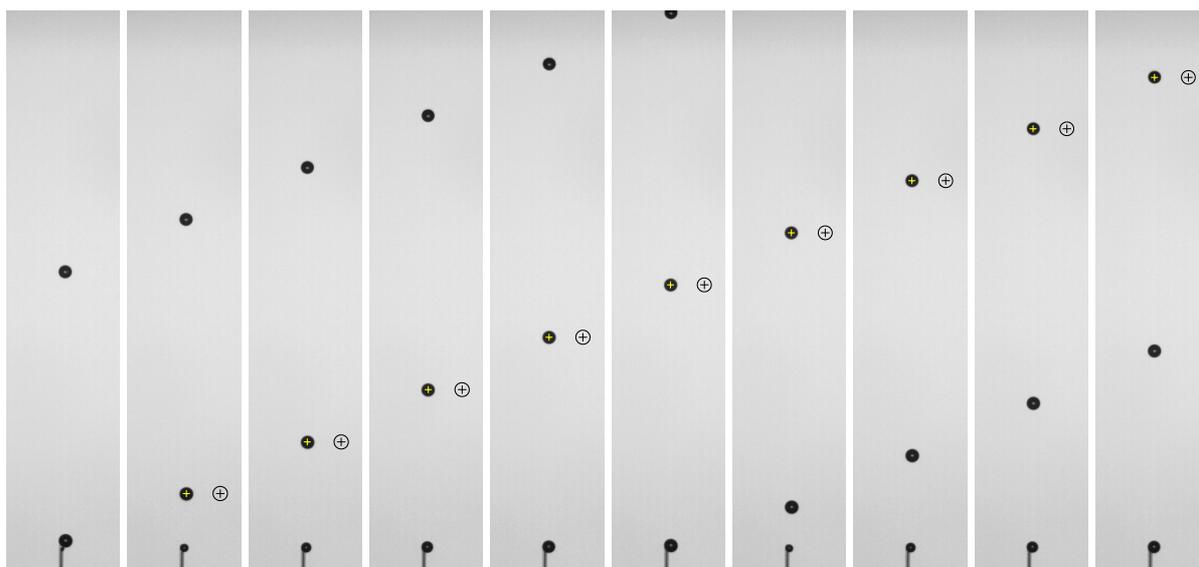


FIGURE 5.10: Visualisation et détection d'une bulle sphérique lors de son ascension ($T = 30^\circ\text{C}$, $P = 20 \text{ bar}$), à droite de la bulle : + centre de gravité et o contour de la bulle

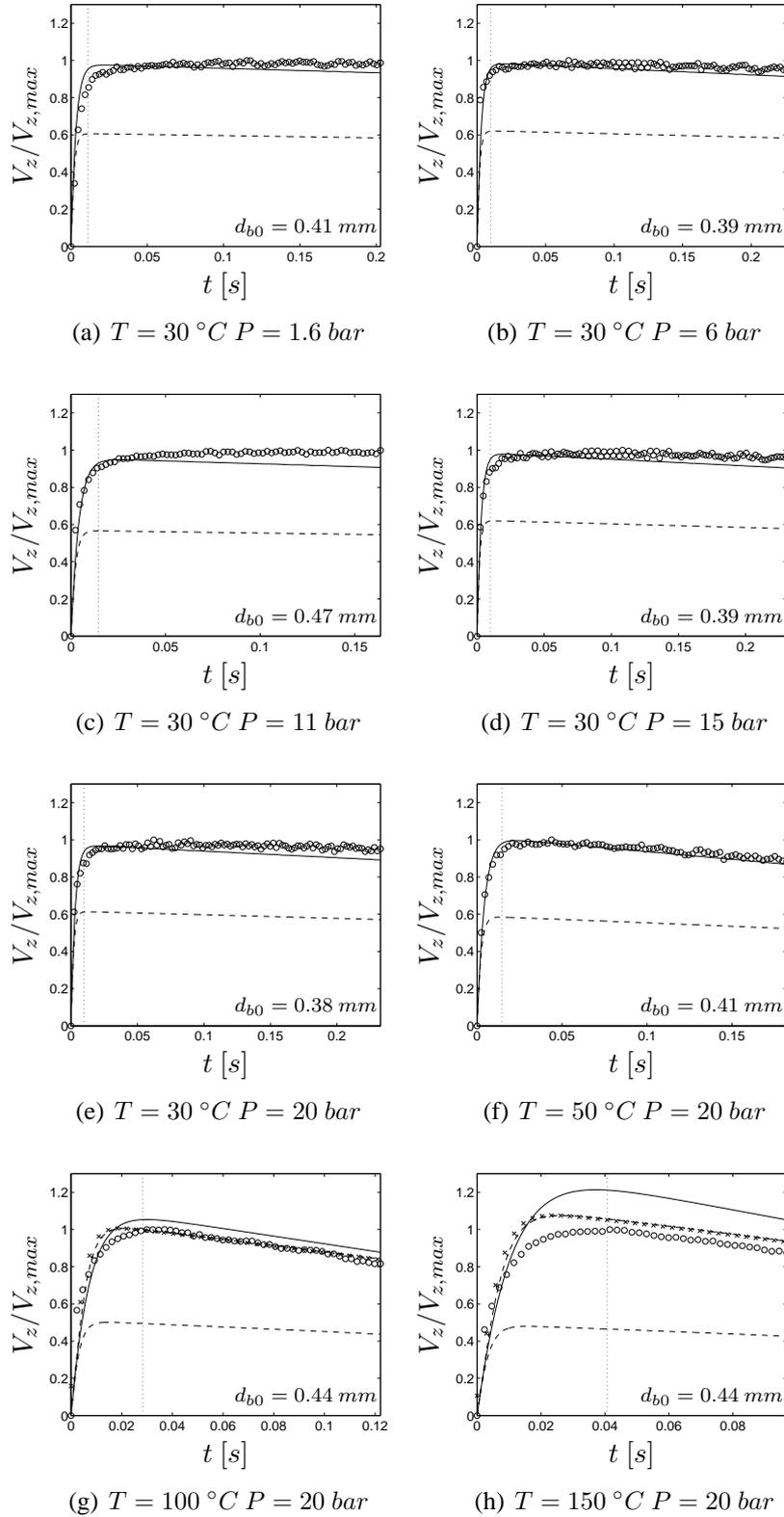


FIGURE 5.11: Evolution de la vitesse d’ascension de la bulle - \circ Exp. - Résolution de l’équation de trajectoire 5.4 : — relation de Mei *et al.* (1994) (Tab. 2.1 : propre, sphérique), — relation de Schiller & Nauman (1933) (Tab. 2.3 : totalement contaminée, sphérique), Eq. 2.33 et Eq. 2.34 (propre, faible déformation) -.- C_M de l’Eq. 2.70 ou $\times C_M = 1/2$; ... $t = 5\tau_V$

5.4.2 Volume des bulles

La diminution de la vitesse des bulles en fonction du temps peut simplement s'expliquer par la diminution de leur volume. Dans la figure 5.12, nous présentons l'évolution temporelle du diamètre des bulles en fonction du temps.

Nous observons que le diamètre suit une évolution linéaire de type :

$$\frac{d_b(t) - d_{b0}}{d_{b0}} = a t, \tag{5.2}$$

avec d_{b0} le diamètre initial au détachement et a en s^{-1} . Les valeurs de a sont reportées dans le tableau 5.4, pour différentes conditions expérimentales. Dans ce tableau, nous observons qu'une augmentation de la pression de 1.6 bar à 20 bar influence légèrement la diminution du diamètre des bulles avec $0.16 \leq |a| \leq 0.24 s^{-1}$. En revanche, à $P = 20 bar$, une augmentation de la température tend à générer une diminution de la taille des bulles de plus en plus importante avec $0.24 \leq |a| \leq 1.4 s^{-1}$ (Fig. 5.12b).

Dans le chapitre 6, nous reviendrons plus en détails sur l'analyse de la diminution du volume des bulles qui est contrôlé par le transfert à l'interface. Le cadre de ce chapitre 4 se restreint à la dynamique des bulles.

TABLE 5.4: Vitesse de la décroissance des bulles, estimée à partir de la régression de l'équation 5.2 sur les données expérimentales

T	$^{\circ}C$	30	30	30	30	30	50	100	150
P	bar	1.6	6	11	15	20	20	20	20
d_{b0}	mm	0.4111	0.3873	0.4688	0.3868	0.3849	0.4143	0.4376	0.4422
a	s^{-1}	-0.1602	-0.2276	-0.2095	-0.2455	-0.2465	-0.5342	-1.1415	-1.4049

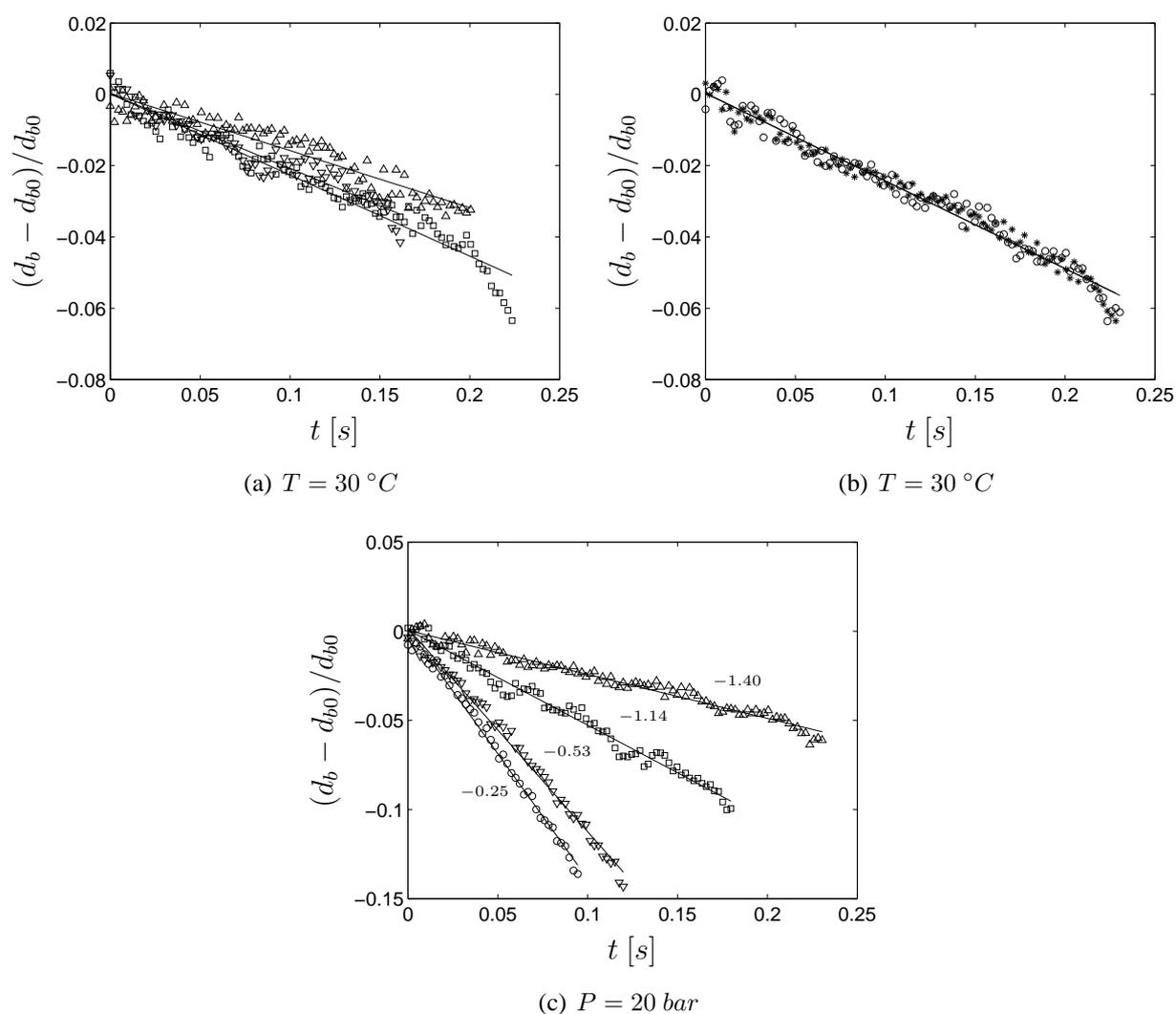


FIGURE 5.12: Evolution du diamètre des bulles en fonction du temps : (a-b) à $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour $P = \triangle 1.6, \square 6, \nabla 11, * 15, \circ 20\text{ bar}$; (c) à $P = 20\text{ bar}$ pour $T = \triangle 30, \square 50, \nabla 100, \circ 150\text{ }^{\circ}\text{C}$; Régression : — (Eq. 5.2)

5.4.3 Résolution de l'équation de trajectoire

D'après la figure 5.11, la vitesse des bulles présente une légère dérive temporelle après la phase de mise en vitesse. Rappelons l'équation de trajectoire déjà présentée précédemment (Eq. 2.15) en présence d'une variation du volume de la bulle (Legendre *et al.*, 1998; Magnaudet & Eames, 2000)

$$\begin{aligned}
 \rho_G V_b \frac{d\vec{v}}{dt} = & \underbrace{(\rho_G - \rho_L) V_b \vec{g}}_{\text{Force de flottabilité}} - \underbrace{A_p C_D \frac{1}{2} \rho_L \|\vec{v} - \vec{v}_L\| (\vec{v} - \vec{v}_L)}_{\text{Force de traînée stationnaire}} \\
 + & \underbrace{C_M \rho_L V_b \left(\frac{D\vec{v}_L}{Dt} - \frac{d\vec{v}}{dt} \right)}_{\text{Force de masse ajoutée liée à l'accélération relative}} \\
 + & \underbrace{C_M \rho_L \frac{dV_b}{dt} (\vec{v}_L - \vec{v})}_{\text{Force de masse ajoutée induite par une variation de volume}} + \underbrace{\rho_L V_b \frac{D\vec{v}_L}{Dt}}_{\text{Force de Tchen}} \\
 + & \underbrace{C_L \rho_L V_b (\vec{v}_L - \vec{v}) \times \vec{\Omega}}_{\text{Force de portance}} + \underbrace{3\pi d_p \mu_L \int_0^t K_H(t-s) \frac{\partial (\vec{v}_L - \vec{v})}{\partial s} ds}_{\text{Force d'histoire}}
 \end{aligned} \tag{5.3}$$

En négligeant la force d'histoire et en considérant que le liquide est au repos ($\vec{v}_L = 0$, $\vec{v} = \vec{V}_z$), la force de portance disparaissant naturellement, il est possible de simplifier l'équation précédente sous la forme suivante

$$\underbrace{\rho_G V_b \frac{d\vec{V}_z}{dt} + C_M \rho_L \left(\underbrace{V_b \frac{d\vec{V}_z}{dt}}_{\text{accélération}} + \underbrace{\frac{dV_b}{dt} \vec{V}_z}_{\text{variation de volume}} \right)}_{\text{Force de masse ajoutée totale}} = \underbrace{(\rho_G - \rho_L) V_b \vec{g}}_{\text{Force de flottabilité}} - \underbrace{A_p C_D \frac{1}{2} \rho_L \|\vec{V}_z\| \vec{V}_z}_{\text{Force de traînée stationnaire}} \tag{5.4}$$

avec pour un objet sphérique $C_M = 1/2$. En considérant la diminution du diamètre des bulles donnée par l'équation 5.2, la résolution de cette équation est comparée aux mesures expérimentales pour le cas d'une bulle propre avec $C_D = C_D^m$ (Eq. 2.53) et pour le cas d'une bulle complètement contaminée $C_D = C_D^{im}$ (Eq. 2.52). Nous constatons que la loi de traînée pour une bulle propre permet de retrouver l'évolution de la vitesse de la bulle ce qui laisse penser que la bulle n'est pas contaminée. Ce point sera discuté dans la section suivante. De plus, nous pouvons observer que l'équation 5.4 reproduit bien la phase d'accélération de la bulle (malgré la simplification liée à la force d'histoire), suivie par la phase de décélération. Ainsi, l'effet de la décélération peut être attribué à la variation du volume de la bulle. De plus, dans cette comparaison, nous observons déjà que la vitesse des bulles se rapproche plus favorablement du cas de la bulle propre (—) que du cas de la bulle complètement contaminée (—). Cette conclusion va se confirmer en analysant plus profondément l'évolution du coefficient de traînée des bulles.

Grâce à l'équation complète de la trajectoire 5.4, nous pouvons estimer l'influence et l'évolution de chacune des forces pour le cas d'une bulle propre en utilisant la relation de Mei *et al.*

(1994) (Eq. 2.53) pour estimer le coefficient de traînée C_D . Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5.13.

Dans un premier temps, nous observons que la force de flottabilité (\circ) est, comme prévu, toujours positive. Son influence sur la dynamique de la bulle commence dès le détachement de la bulle. En réalité, cette force volumique induite par le champ de gravité \vec{g} est par définition constamment présente (même si la bulle est immobile). La force de flottabilité correspond à la différence entre la force de pesanteur ($\rho_G V_b \vec{g}$) et la poussée d'Archimède ($-\rho_L V_b \vec{g}$). La force de flottabilité représente la force motrice majoritaire de la bulle.

Une seconde force motrice peut être identifiée : la force de masse ajoutée induite par la variation de volume (*). En effet, la variation temporelle du volume des bulles étant négative ($dV_b/dt < 0$), le dernier terme du membre de gauche de l'équation 5.4 est négatif. Pour l'ensemble des cas, la force de masse ajoutée induite par la variation de volume apparaît comme très faible par rapport aux forces de flottabilité et de traînée. Sa valeur reste positive tout en possédant une intensité très faible.

Les forces qui s'opposent à l'ascension de la bulle sont : la force de traînée stationnaire (\square) et la force de masse ajoutée liée à l'accélération (\triangle). Ces deux forces n'apparaissent que lorsque la bulle est en mouvement. La force de masse ajoutée liée à l'accélération retarde initialement la mise en vitesse de la bulle. Nous observons dans la figure 5.13 que la force de masse ajoutée liée à l'accélération de la bulle semble également s'annuler progressivement. En réalité, une fois la phase de mise en vitesse achevée, la force de masse ajoutée liée à l'accélération de la bulle favorise l'ascension de la bulle car dV_z/dt devient négatif. L'intensité de cette contribution reste cependant relativement faible par rapport à la force de traînée et à la force de flottabilité. En effet, alors que les effets d'inertie s'amointrissent, la force de traînée comme la force de flottabilité reste d'une intensité relativement importante tout au long de l'ascension de la bulle.

Finalement, dans la figure 5.13, nous observons qu'à partir d'un certain temps, la force de masse ajoutée totale F_{MA} (accélération et variation de volume) devient négligeable par rapport aux forces de flottabilité (F_F) et de traînée (F_D). Le temps à partir duquel seul les forces de traînée et de flottabilité dominant correspond à environ cinq fois le temps de relaxation de la bulle $t = 5\tau_V$. Le temps de relaxation relatif à la mise en vitesse est alors estimé en considérant uniquement les forces majoritaires (masse ajoutée, traînée et flottabilité) et la solution de Levich (1962) ($C_D = 48/Re_b$). Ce temps a déjà été établi dans la section 4.2.6 comme : $\tau_V = C_M d_b^2 / (36\nu_L)$ (Eq. 4.33). Les valeurs de τ_V et $5\tau_V$ sont reportées dans le tableau 5.5 en considérant le diamètre initial des bulles $d_b = d_{b0}$. Comme le montrent les figures 5.13 et 5.11, ce temps correspond bien à la quasi annulation de la force d'inertie ainsi qu'à l'obtention de la vitesse maximale atteinte par les bulles. Comme reporté dans le tableau 5.5, lorsque $t > 5\tau_V$ la force totale de masse ajoutée ne représente alors qu'une faible proportion de la force de flottabilité. Nous pouvons alors considérer la présence d'un régime quasi-statique.

La conséquence importante est que, pour $t > 5\tau_V$, la force de flottabilité F_F et la force de traînée F_D s'équilibrent. Globalement, pour l'ensemble des expériences, au delà de $5\tau_V \approx 0.04$ s, le régime quasi-statique est atteint. La présence d'un régime quasi-statique est également confirmée par l'évolution du quotient suivant :

$$\vartheta = \frac{|dr_b/dt|}{V_z}, \quad (5.5)$$

qui compare la vitesse de variation du rayon de la bulle (dr_b/dt) à la vitesse d'ascension de la bulle V_z (Magnaudet & Legendre, 1998; Legendre *et al.*, 1998). Dans la figure 5.14, l'évolution

du rapport entre ces deux vitesses caractéristiques est présentée en fonction du temps, pour les différentes conditions opératoires. Pour $t > 0.04$ s, les valeurs de $|(dr_b/dt)|/V_z$ restent inférieures à 3×10^{-3} pour l'ensemble des expériences. Par conséquent, la vitesse de l'interface reste faible par rapport à la vitesse d'ascension de la bulle.

L'analyse de l'évolution théorique des forces (Fig. 5.13), ainsi que la comparaison des mesures de vitesse (bulle et interface, Fig. 5.14), nous permettent de considérer que dans nos expériences, les bulles atteignent un régime quasi statique qui peut être décrit simplement par l'égalité des forces de flottabilité et de traînée (Eq. 5.4 ≈ 0), pour $t > 5\tau_V$ et qui intègre la variation du volume des bulles donnée par la relation (5.2).

TABLE 5.5: Temps de relaxation (τ_V), temps de mise en vitesse ($5\tau_V$) et rapport entre la force de masse ajoutée totale \vec{F}_{MA} et la force de flottabilité \vec{F}_F durant le régime quasi statique ($t > 5\tau_V$), pour la résolution de l'équation de trajectoire (Eq. 5.4) avec C_D issu de la relation de [Mei et al. \(1994\)](#) et $C_M = 1/2$

T	$^{\circ}C$	30	30	30	30	30	50	100	150
P	bar	1.6	6	11	15	20	20	20	20
τ_V	s	0.0022	0.0020	0.0029	0.0020	0.0020	0.0029	0.0057	0.0081
$5\tau_V$	s	0.0111	0.0099	0.0145	0.0098	0.0098	0.0146	0.0283	0.0407
$ \vec{F}_{MA} / \vec{F}_F $	%	0.2	0.3	0.4	0.3	0.3	1	3.7	6.5

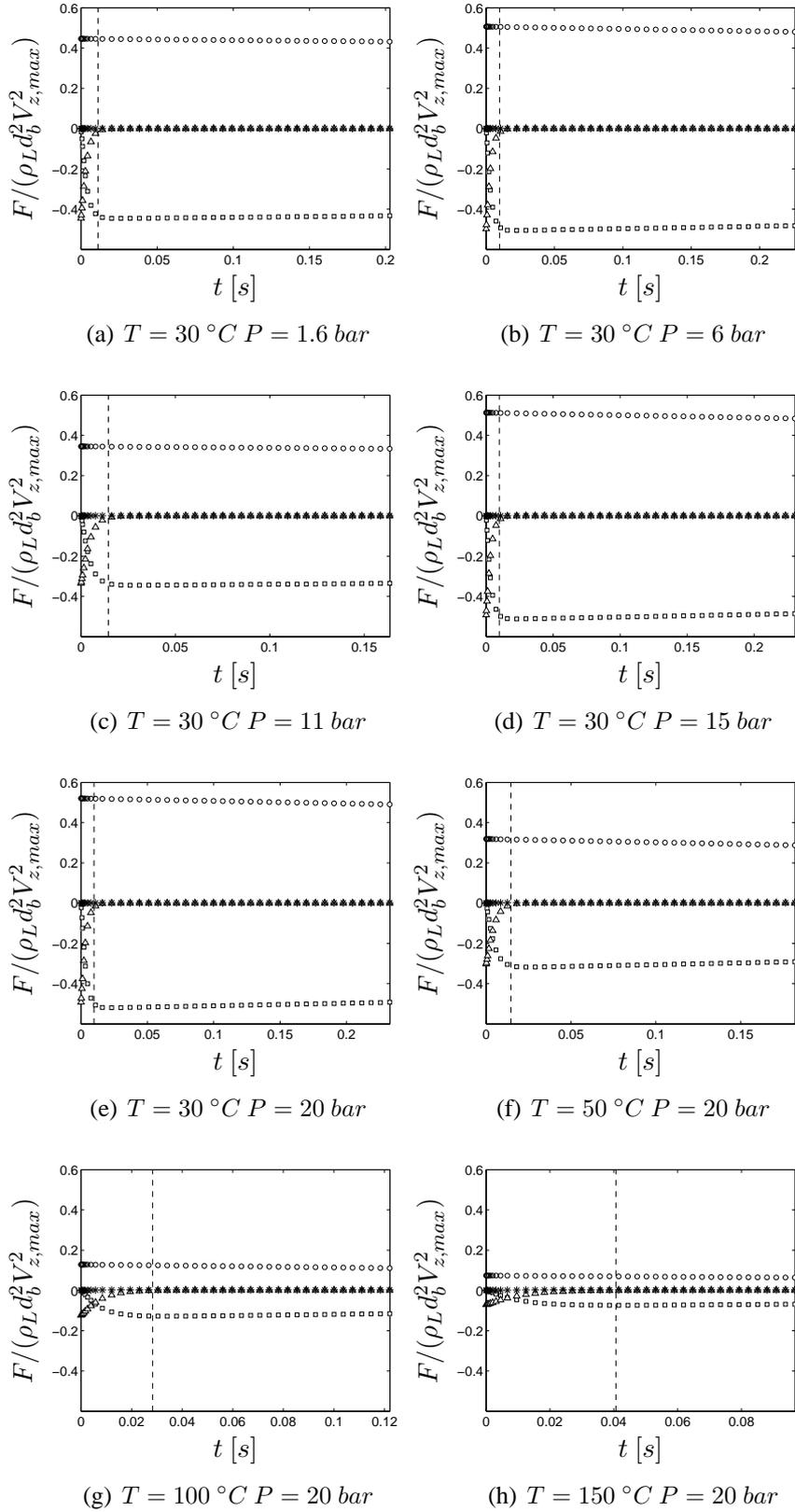
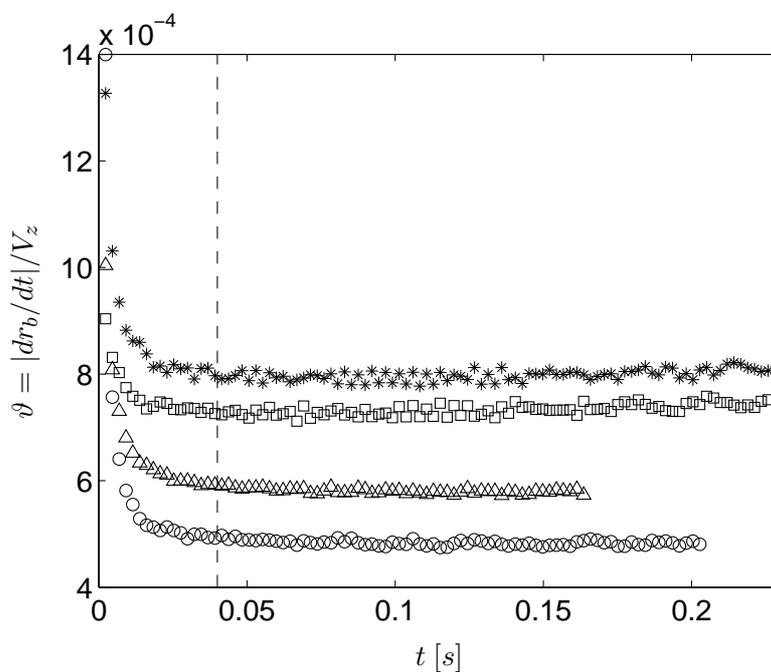
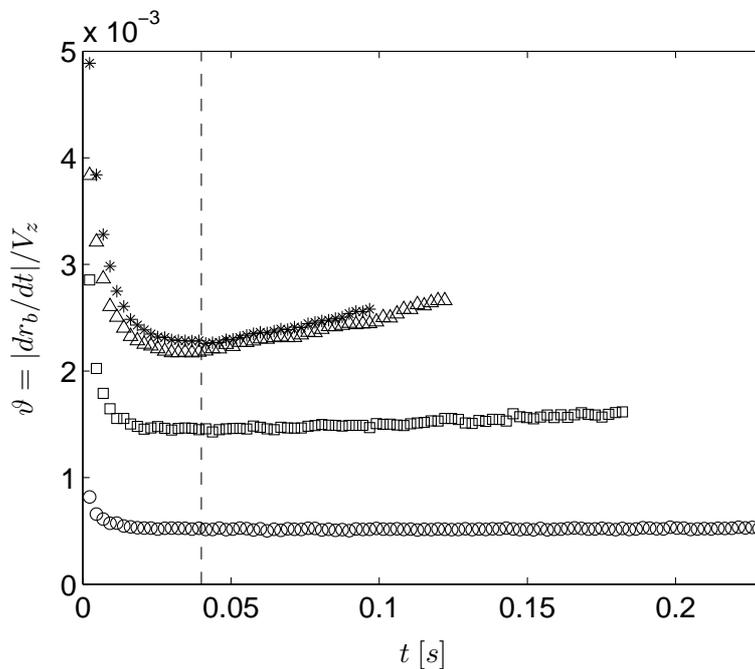


FIGURE 5.13: Evolution des forces lors de la résolution de l'équation de trajectoire (Eq. 5.4 et Eq. 2.53 pour C_D) \circ flottabilité, \square traînée stationnaire, masse ajoutée : \triangle contribution de accélération et $*$ contribution de la variation de volume, $-- t = 5\tau_V$



(a) $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$



(b) $P = 20\text{ bar}$

FIGURE 5.14: Evolution du rapport entre la vitesse de l'interface $|dr_b/dt|$ et la vitesse d'ascension de la bulle V_z en fonction du temps pour : (a) $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $P = \circ 1.6 - \square 6 - \triangle 11 - * 15\text{ bar}$; (b) $P = 20\text{ bar}$ et $T = \circ 30 - \square 50 - \triangle 100 - * 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-- t = 5\tau_V \approx 0.04\text{ s}$

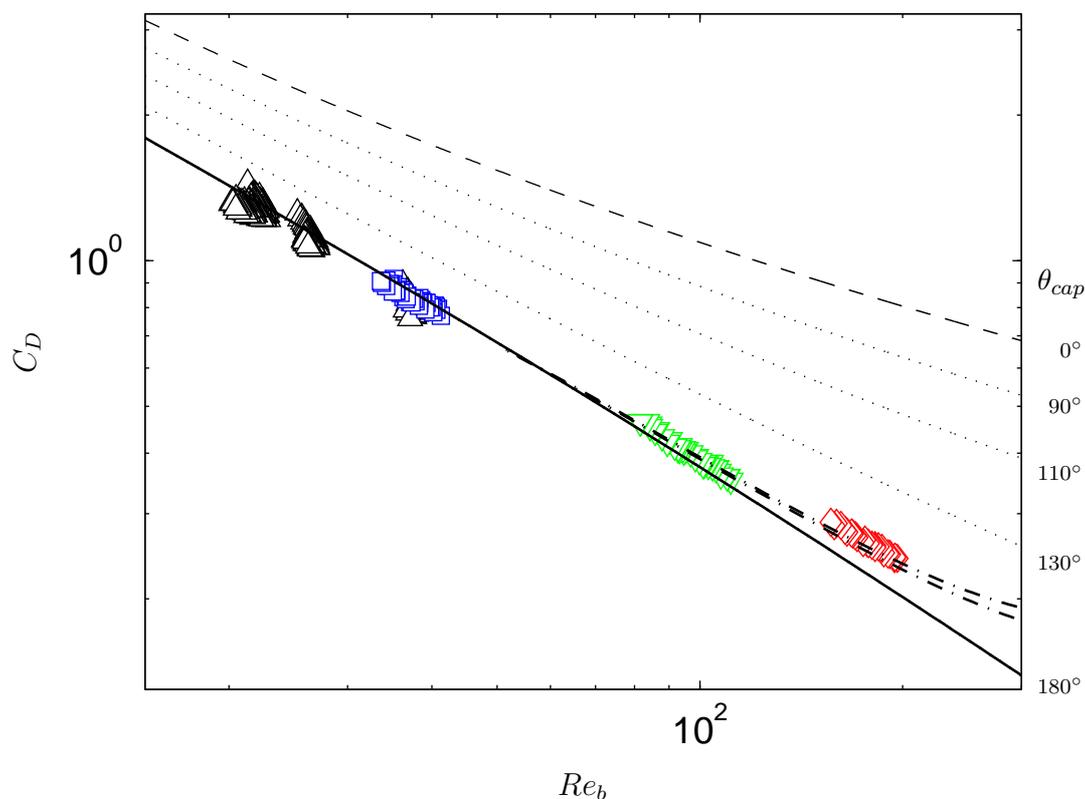


FIGURE 5.15: Coefficient de traînée C_D en fonction du nombre de Reynolds Re_b - Exp. : \triangle $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 1.6, 6, 11, 15, 20\text{ bar}$, \square $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 20\text{ bar}$, ∇ $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 20\text{ bar}$, \diamond $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 20\text{ bar}$; — Bulle propre Eq. 2.53 ($\theta_{cap} = 180\text{ }^\circ$), -- Bulle complètement contaminée Eq. 2.52 ($\theta_{cap} = 0\text{ }^\circ$), Bulle partiellement contaminée Eq. 2.51 avec Eq. 2.53 (C_D^m) et 2.52 (C_D^{im}) pour $\theta_{cap} = 90, 110, 130\text{ }^\circ$; -.- Bulle propre faiblement déformée Eq. 2.33 et 2.34 pour $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ (haut) et $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ (bas)

5.4.4 Effet de la contamination

Les travaux précédents de Schäfer (2005) (section 1.3.6) ont rapporté une possible contamination du système gaz liquide en présence de Cyclohexanone ou de Cyclohexanol. La contamination du système influence l'hydrodynamique du réacteur mais aussi le transfert de masse (voir sections 2.6 et 2.8.1). Dans un premier temps, il est donc crucial d'identifier le niveau de contamination du système étudié en travaillant avec les fluides réels dans des conditions proches du procédé. Ce niveau de contamination peut être décrit par la valeur de l'angle de contamination θ_{cap} représentant la partie de la bulle contaminée.

L'analyse dimensionnelle montre que le coefficient de traînée d'une bulle sphérique ($\chi = 1$) et isolée ($\alpha_G = 0$) ne dépend que du nombre de Reynolds (Re_b) et du niveau de contamination de la bulle (θ_{cap}) tel que $C_D(\chi = 1) = f(Re_b, \theta_{cap})$. En revanche, pour une bulle déformée, le coefficient de traînée dépend de deux nombres dimensionnels supplémentaires : le nombre de Morton (Mo) et le nombre de Eotvos (Eo) sont souvent utilisée (Clift *et al.*, 1978) de tel sorte que $C_D(\chi \geq 1) = f(Re_b, Mo, Eo, \theta_{cap})$. Le cas de la bulle sphérique est donc le cas le plus propice pour la mesure du niveau de contamination d'un système gaz liquide.

Il est possible d'estimer directement le coefficient de traînée stationnaire C_D des bulles isolées pendant le régime quasi-statique : lorsque $t > 5\tau_V$. En considérant le membre de gauche de l'équation 5.4 comme nul, avec $A_p = \pi/4d_b^2$ et $V_b = \pi d_b^3/6$, nous retrouvons l'expression classique du coefficient de traînée d'une bulle isolée en ascension stationnaire, issue de l'égalité des forces de flottabilité et de traînée :

$$C_D = \frac{4}{3} \frac{(\rho_L - \rho_G)gd_b}{\rho_L V_z^2} \quad (5.6)$$

Dans la figure 5.15, nous avons reporté les mesures expérimentales de C_D (symboles) en fonction du nombre de Reynolds Re_b . Afin de simplifier la présentation des résultats, nous avons regroupé les expériences réalisées à $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. Nous observons, comme prévu pour le cas d'une bulle sphérique, la décroissance du coefficient de traînée expérimental lorsque le nombre de Reynolds augmente ($C_D \propto Re^{-1}$).

A présent, les mesures de coefficient de traînée peuvent être directement comparées aux corrélations de la littérature pour différents niveaux de contamination. Dans la figure 5.15, nous avons également reporté les corrélations pour une bulle propre (—, Eq. 2.53), pour une bulle complètement contaminée (---, Eq. 2.52) et pour une bulle avec différents niveaux de contamination (...., Eq. 2.51, 2.53 et 2.52).

Dans cette figure, il apparaît clairement que l'ensemble des mesures expérimentales se rapproche fortement de la corrélation de Mei *et al.* (1994) pour une bulle sphérique propre (—). Cette figure confirme donc les premières observations réalisées en terme de vitesse d'ascension. Il apparaît cependant que, pour l'expérience à $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, le coefficient de traînée semble légèrement supérieur à la corrélation de Mei *et al.* (1994). Ceci pourrait laisser supposer une possible contamination de l'interface, pour cette expérience. Cependant, l'augmentation de la traînée peut également provenir de la déformation des bulles.

5.4.5 Effet de la déformation

Pour les deux dernières conditions opératoires ($T = 100 - 150^\circ\text{C}$, $P = 20 \text{ bar}$), le rapport d'aspect χ des bulles s'avère légèrement supérieur à l'unité (voir figure 5.7). D'après la figure 5.9, dans nos expériences, le nombre de Reynolds des bulles est supérieur à 50 uniquement pour le cas des températures élevées ($T = 100$ et 150°C). Dans le même temps, le nombre de Weber est de l'ordre de l'unité. La théorie de Moore (Eq. 2.33, 2.34) peut donc s'appliquer pour ces deux expériences.

Comme précédemment, il est possible de résoudre l'équation de trajectoire (Eq. 5.4) en utilisant le coefficient de traînée donné par l'expression 2.33 (Moore, 1965). Pour cela, la déformation est estimée via la relation 2.34 basée ici sur le nombre de Weber calculé durant la résolution de l'équation de la trajectoire. Le nombre de Reynolds, le nombre de Weber ainsi que la déformation, obtenus lors de la résolution de l'équation de trajectoire, sont reportés respectivement dans les figures 5.9g/h, 5.8g/h et 5.7g/h (-).

Pour un ellipsoïde, le coefficient de masse ajoutée est donné par l'équation 2.70 (Lamb, 1932). Dans les figures 5.11g et 5.11h, nous avons reporté la solution de l'équation de trajectoire en considérant la théorie de Moore (Eq. 2.33, 2.34) et le coefficient de masse ajoutée d'un ellipsoïde (Eq. 2.70, -.-). La prise en compte de la légère déformation des bulles semble mieux reproduire les mesures de vitesses instantanées. De même, dans les figures 5.7g et 5.7h, nous avons reporté la valeur de χ calculée durant la résolution de l'équation de trajectoire en appliquant la théorie de Moore. L'accord avec les expériences est très satisfaisant.

Nous avons également résolu l'équation de trajectoire avec $C_M = 1/2$ (\times , Fig. 5.11g et h). Le résultat obtenu est très similaire à celui donné en considérant le coefficient de masse ajoutée d'une bulle déformée (Eq. 2.70). Ceci s'explique par le fait qu'en réalité, même pour la déformation la plus importante que nous mesurons, le coefficient de masse ajoutée (Eq. 2.70) reste très proche de la valeur obtenue pour une bulle sphérique ($C_M(\chi = 1.13) = 0.57 \approx 1/2$).

Finalement, lorsque le régime quasi-statique est présent, la théorie de Moore peut aussi être comparée aux mesures de coefficient de traînée. Comme le montre la figure 5.15 (-.-), la prise en compte de la faible déformation des bulles s'avère plus fidèle aux mesures à $T = 100$ et 150°C . Par conséquent, les mesures que nous avons réalisées pour des bulles sphériques et légèrement déformées correspondent, sans nul doute, au comportement d'un système gaz-liquide propre.

5.4.6 Conclusions

5.4.6.1 Contamination

Les observations de Schäfer (2005) (inhibition de la coalescence, augmentation du temps de drainage) ainsi que les besoins de la simulation des réacteurs (C_D et Sh), nous ont poussé à approfondir la caractérisation du système gaz-liquide étudié. Pour cela, nous nous sommes fixé comme premier objectif de déterminer le niveau de contamination du système diazote-cyclohexane dans un réacteur pilote ayant servi précédemment à l'étude de la réaction d'oxydation du cyclohexane. Nos résultats montrent clairement que le système diazote-cyclohexane se comporte comme un système propre voir ultra propre.

Pour un système air-eau, on montre que l'obtention d'un système propre est uniquement possible lorsque l'eau est ultra pure. L'obtention d'eau ultra pure peut se faire par ultra filtration ou

par triple distillation de l'eau. Dans la littérature, on observe par exemple que l'eau se contamine relativement facilement.

Dans la suite de nos travaux, pour l'étude de l'ascension des bulles déformées puis pour le cas d'un nuage de bulles, nous avons choisi de considérer le système diazote-cyclohexane identifié comme propre. Nos expériences n'ont donc pas pu répondre à la question posée par Schäfer (2005) quant à la possible contamination de l'interface en présence de cyclohexanone ou de cyclohexanol. Elles ont cependant démontré l'intérêt des expériences ad hoc de type bulle isolée sphérique dans l'amélioration de la compréhension et de la description d'un contacteur gaz-liquide. Une des futures perspectives de ces travaux est donc de réaliser des expériences identiques (bulles sphériques) en introduisant une faible quantité de cyclohexanol. Ce type d'expériences, même à température ambiante, apporterait des informations supplémentaires quant à la physico-chimie des systèmes mis en jeux.

5.4.6.2 Caractérisation du système gaz-liquide

Finalement, en supposant initialement que le système diazote/cyclohexane est propre, la bonne correspondance entre les mesures et les lois de traînées (Mei *et al.*, 1994; Moore, 1965) valide indirectement les corrélations empiriques que nous utilisons pour décrire la masse volumique et la viscosité dynamique du liquide pour différentes températures (ρ_L et μ_L).

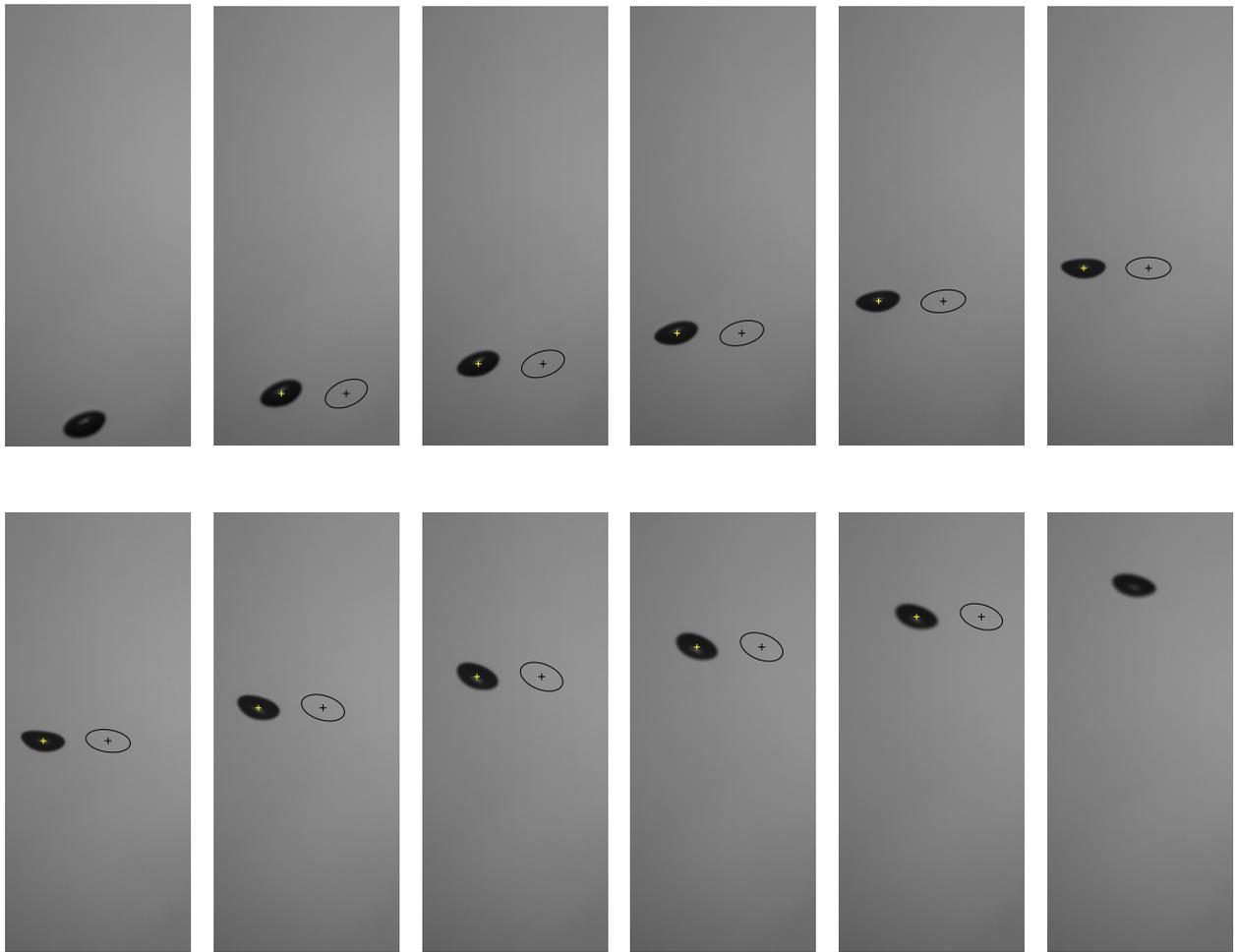


FIGURE 5.16: Visualisation et détection d'une bulle ellipsoïdale lors de son ascension ($T = 30^\circ C$, $P = 20 \text{ bar}$), à droite de la bulle : + centre de gravité et — contour de la bulle

5.5 Bulle déformée isolée

Les expériences avec des bulles de plus grande taille sont réalisées avec trois capillaires (acier) de diamètres intérieurs différents (voir Tab. 5.3, Fig. 5.4b).

Les bulles sont formées au bas de la première fenêtre. La mesure a lieu au milieu de la seconde fenêtre, à environ 15 cm de l'injection. Pour chaque cas, la mesure de la vitesse et des caractéristiques géométriques des bulles se fait en condition d'ascension stationnaire, loin de l'injection. Ainsi, lorsqu'une bulle est détectée, nous considérons la taille, la déformation et la vitesse de la bulle moyennée le long de sa trajectoire. Dans le cas d'une bulle déformée propre ($\theta_{cap} = 180^\circ$) et isolée ($\alpha_G = 0$), seuls trois nombres adimensionnels suffisent pour décrire l'ascension de la bulle telles que

$$C_D(\chi > 1) = f(Re_b, Eo, Mo) \quad (5.7)$$

Il faut noter que χ n'est pas explicitement un paramètre du problème contrôlant le coefficient de traînée. La forme de la bulle est en réalité une conséquence inconnue de la compétition entre les effets d'inertie et de tension interfaciale. De plus, notons que la traînée peut également être décrite en fonction d'autres nombres adimensionnels indépendants (cf chapitre 2).

5.5.1 Régime de formation et diamètre des bulles

Comme précédemment, les bulles sont formées à basse fréquence en imposant un débit de gaz le plus faible possible. Ce mode de formation des bulles se rapproche fortement du régime de bullage quasi-statique.

Dans la figure 5.17, nous présentons l'évolution du diamètre des bulles formées par les capillaires en acier ($d_c = 0.2 - 0.3 - 0.6$ mm) en fonction du nombre de Eotvos à l'orifice Eo_o . Dans cette figure, nous pouvons observer que les bulles formées possèdent un diamètre équivalent proche des diamètres fournis par la loi de Tate (Eq. 1.10) tels que $\langle d_{eq} \rangle / d_T \approx 1$. Cette observation confirme bien que le bullage a eu lieu dans un régime quasi-statique. Dans le cas contraire, les bulles seraient d'un diamètre plus important ($\langle d_{eq} \rangle / d_T \gg 1$) car les forces de traînée et de masse ajoutée favoriseraient le maintien des bulles sur le capillaire (Gaddis & Vogelpohl, 1986).

Par ailleurs, nous observons que pour les expériences à $T = 100$ °C avec le capillaire de diamètre $d_c = 0.2$ mm, les bulles formées sont environ 40% plus petites que les résultats fournis par la loi de Tate. Il est possible que cela soit dû à l'inclinaison du capillaire qui a pu être modifiée (choc) lors du montage de l'injecteur. En effet, l'inclinaison du capillaire peut diminuer la taille des bulles formées en modifiant l'intensité de la composante verticale de la force de capillarité qui s'oppose à la flottabilité (Najafi *et al.*, 2008). Les bulles que nous avons formées et suivies à l'aide de la camera rapide possèdent un diamètre équivalent de l'ordre du millimètre : $d_{eq} = O(10^{-3})$ m.

5.5.2 Déformation des bulles

Pour le régime de bulle déformée, nous savons que la tension interfaciale du système influence la vitesse des bulles en contrôlant leur aplatissement. Dans la figure 5.18a, nous avons analysé l'évolution du facteur d'aspect moyen des bulles $\langle \chi \rangle$ en fonction du nombre de Weber We . Dans un premier temps, nous notons une dispersion des mesures du facteur de forme dès lors que la trajectoire des bulles n'est plus rectiligne. Cette dispersion des résultats est en grande partie causée par les oscillations de formes des bulles durant leur ascension. Lors de nos mesures, comme

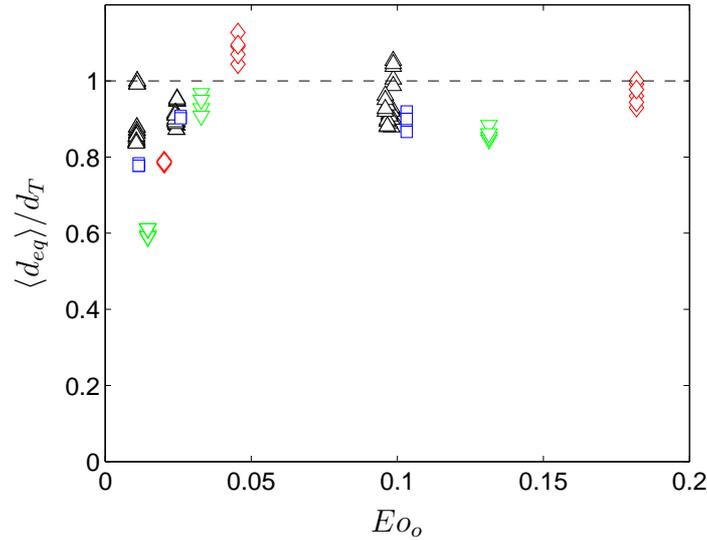


FIGURE 5.17: Comparaison entre le diamètre des bulles formées par les capillaires en acier $\langle d_{eq} \rangle$ et celui prédit par la loi de Tate (Eq. 1.10 : $d_T/d_c = (6/Eo_o)^{1/3}$) - Exp. : \triangle $T = 32$ °C et $P = 1.6 - 6 - 11 - 15 - 20$ bar ($Mo = 3.49 - 3.59 \times 10^{-10}$), \square $T = 50$ °C et $P = 20$ bar ($Mo = 1.63 \times 10^{-10}$), ∇ $T = 100$ °C et $P = 20$ bar ($Mo = 3.84 \times 10^{-11}$), \diamond $T = 150$ °C et $P = 20$ bar ($Mo = 2.18 \times 10^{-11}$)

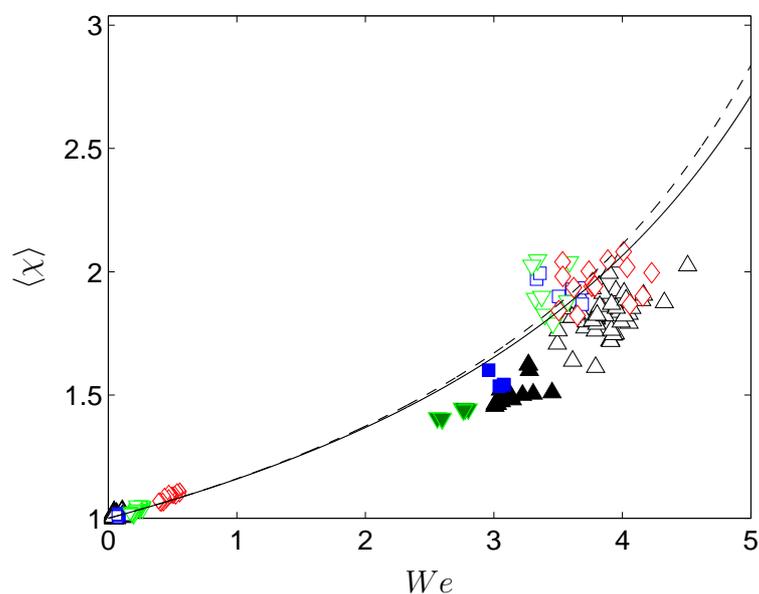
dans les travaux de Ellingsen (1998) ou Tomiyama *et al.* (2002a), nous avons observé une légère variation temporelle du facteur d'aspect durant la détection. Ce type d'oscillation de forme parfois déjà observé pour les bulles avec une trajectoire rectiligne s'accroît pour les bulles possédant une trajectoire non rectiligne. A ceci vient s'ajouter le tangage de la bulle générant une inclinaison variable de la bulle dans le plan focal de la camera. Ces deux phénomènes sont les causes principales de la dispersion de nos mesures de facteur d'aspect moyen des bulles isolées suivant une trajectoire non rectiligne.

Par ailleurs, d'après nos observations, la trajectoire des bulles est instable dès $\chi = 1.6$. Dans les travaux de Riboux *et al.* (2010a), une trajectoire non rectiligne est également observée pour une bulle isolée de facteur d'aspect $\chi = 1.7$; alors que pour une bulle isolée de déformation $\chi = 1.4$ la trajectoire observée est quasiment rectiligne.

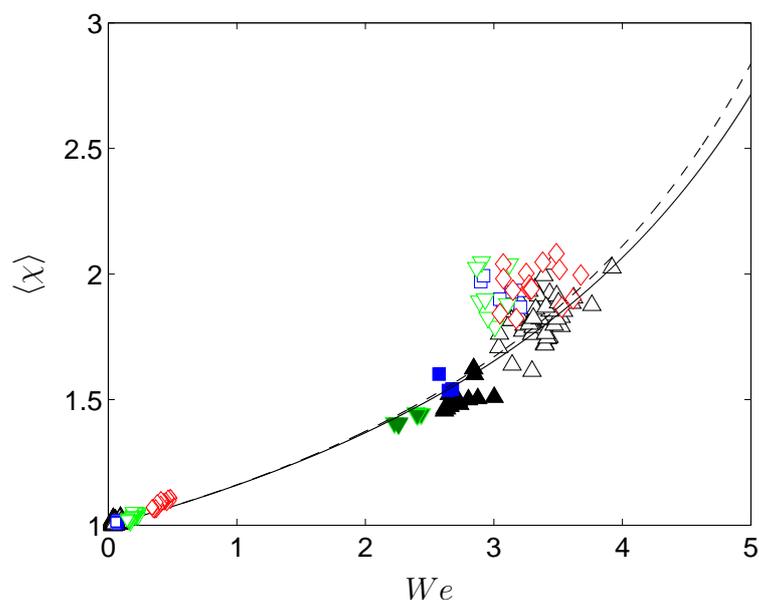
Les travaux de Magnaudet & Mougin (2007) montrent par simulation numérique que lors de l'ascension d'une bulle propre indéformable la trajectoire de la bulle s'écarte d'une trajectoire rectiligne pour une déformation supérieure à $\chi_c \approx 2.21$. Il est donc probable que l'oscillation de forme de la bulle participe également à l'apparition des instabilités de sillage, cause de l'instabilité de la trajectoire (Mougin & Magnaudet, 2002).

Dans un second temps, nous remarquons que pour les bulles faiblement déformées ($\chi < 1.15$), l'expression de Legendre *et al.* (2012) (Eq. 2.25) est cohérente avec nos mesures. En revanche, pour des bulles fortement déformées, pour un même nombre de Weber donné, la déformation mesurée χ est globalement inférieure à l'expression de Legendre *et al.* (2012) lorsque la corrélation de Yaws (2008) est utilisée pour calculer la tension interfaciale.

Lors de nos expériences, nous n'avons pas eu l'opportunité de mesurer précisément la tension



(a)



(b)

FIGURE 5.18: Evolution du facteur d'aspect χ en fonction du nombre de Weber : la valeur de la tension interfaciale σ est issue de l'équation 1.1 avec (a) $\sigma_0 = 65.1 \text{ mN m}^{-1}$ (Yaws, 2008), (b) avec $\sigma_0 = 74.9 \text{ mN m}^{-1}$; Exp. : \triangle $T = 32 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 1.6 - 6 - 11 - 15 - 20 \text{ bar}$ ($Mo = 3.49 - 3.59 \times 10^{-10}$), \square $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 20 \text{ bar}$ ($Mo = 1.63 \times 10^{-10}$), ∇ $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 20 \text{ bar}$ ($Mo = 3.84 \times 10^{-11}$), \diamond $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 20 \text{ bar}$ ($Mo = 2.18 \times 10^{-11}$); $We < 1$: bulles sphériques et faiblement déformées ; symboles pleins : bulles fortement déformées possédant une trajectoire rectiligne, symboles vide et $We > 2$: bulles fortement déformées possédant une trajectoire non rectiligne ; Eq. 2.25 (Legendre et al., 2012) avec — $Mo = 3.5 \times 10^{-10}$ et -- $Mo = 2.2 \times 10^{-11}$

interfaciale. Nous nous sommes donc basés sur les corrélations issues de la littérature. En supposant que le système gaz-liquide est propre, les premiers résultats obtenus pour les bulles sphériques (section 5.4) laissent penser que la viscosité et la masse volumique du liquide sont bien décrites par les corrélations choisies. A partir des résultats présentés dans la figure 5.18a, nous pouvons donc émettre un doute sur notre estimation de la tension interfaciale σ .

5.5.3 Détermination in-situ de la tension interfaciale

Rappelons l'équation 2.25 (Legendre *et al.*, 2012), validée pour $O(10^{-11}) \leq Mo \leq O(1)$, qui donne l'expression du rapport d'aspect :

$$\chi = \frac{1}{1 - \frac{9}{64}We(1 + K(Mo)We)^{-1}} \quad \text{avec} \quad K(Mo) = 0.2 Mo^{1/10} \quad (5.8)$$

Cette équation peut être simplement réécrite comme suit :

$$We = f(Mo, \chi) = \left[\frac{9}{64} \frac{\chi}{\chi - 1} - K(Mo) \right]^{-1}, \quad (5.9)$$

Grâce aux travaux de Legendre *et al.* (2012), il est alors possible de déduire directement le nombre de Weber en fonction du nombre de Morton Mo et de la déformation des bulles χ . Grâce à l'inversion de l'équation 2.19, nous pouvons donc établir une détermination in-situ de la tension interfaciale, tout aussi valable que les autres techniques existantes, comme

$$\sigma = \frac{\rho_L V_z^2 d_{eq}}{We}, \quad (5.10)$$

où le nombre de Weber We est fourni par l'équation 5.9. La vitesse V_z et le diamètre équivalent des bulles d_{eq} sont directement issus de la mesure par traitement d'images. Cependant, le nombre de Morton étant une fonction de la tension interfaciale σ (Eq. 2.18), ce processus de détermination in-situ de σ est itératif.

Cette méthode a été appliquée pour les bulles fortement déformées ayant une trajectoire rectiligne ou quasi-rectiligne telle que le rapport entre leurs vitesses latérales et verticales soit inférieur à 2% ($V_x/V_z < 2\%$) et correspondant aux symboles vides avec $We > 2$ dans la figure 5.18.

Dans la figure 5.19, nous observons que la tension interfaciale déterminée de cette façon est globalement supérieure aux valeurs données par la corrélation de Yaws (2008) que nous utilisons jusqu'à présent. En se basant sur l'équation 1.1, la détermination in-situ propose plutôt une valeur de σ_0 de 74.9 mN m^{-1} . Ce qui est 15% plus élevé que la valeur proposée par Yaws (2008) ($\sigma_0 = 65.1 \text{ mN m}^{-1}$).

Par ailleurs, pour les expériences à $T = 32 \text{ }^\circ\text{C}$ (\blacktriangle), la détermination in-situ de σ semble démontrer une certaine dispersion suggérant que nous observons là un effet dû à la variation de la pression. C'est pourquoi nous avons représenté, dans la figure 5.19b, la valeur de σ déterminée pour les différentes pressions opératoires à $T = 32 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir de cette figure, nous ne pouvons pas conclure qu'une augmentation de la pression induit une diminution de σ .

Finalement, dans la figure 5.18b, nous pouvons observer que l'évolution de la déformation des bulles en fonction du nombre de Weber est plus satisfaisante lorsque la tension interfaciale est issue de la mesure in-situ.

Les mesures statiques de tension interfaciale sont généralement réalisées pour un gaz saturé en vapeur. Comme le montrent, entre autres, Dechoz (2002) (Fig. 1.2) la composition de la phase gaz influence la tension interfaciale. Sachant que les mesures statiques de tension interfaciale sont réalisées en présence d'un gaz saturé en vapeur, une possible explication serait que lors de nos expériences, les bulles n'étaient pas totalement saturées en vapeur de cyclohexane. Dans la suite du document, nous considérons une valeur de $\sigma_0 = 74.9 \text{ mN m}^{-1}$ dans l'équation 1.1 donnant la valeur de la tension interfaciale.

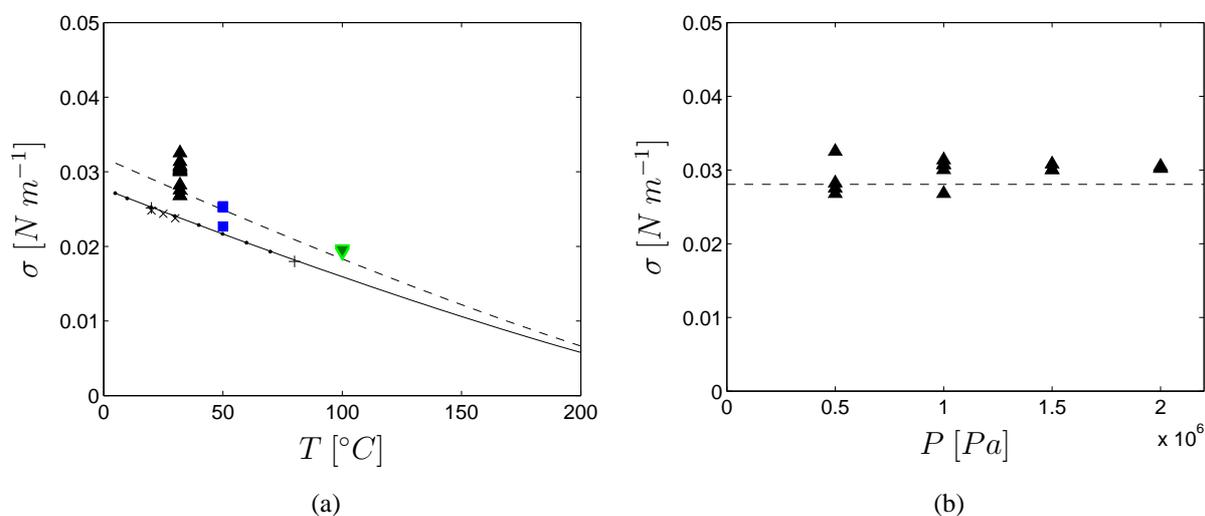


FIGURE 5.19: (a) Evolution de la tension interfaciale en fonction de la température ; Equation 1.1 — selon Yaws (2008) ($\sigma_0 = 65.1 \text{ mN m}^{-1}$) et -- avec $\sigma_0 = 74.9 \text{ mN m}^{-1}$; Données Exp. de la littérature : \times Lam & Benson (1970), \bullet Vogel (1938), $+$ Korösi & Kovats (1981) ; Détermination in-situ (Equ. 2.18, 5.10, 5.9 Legendre *et al.* (2012)) : \blacktriangle $T = 32^{\circ}\text{C}$ et $P = 1.6, 6, 11, 15, 20 \text{ bar}$, \blacksquare $T = 50^{\circ}\text{C}$ et $P = 20 \text{ bar}$, \blacktriangledown $T = 100^{\circ}\text{C}$ et $P = 20 \text{ bar}$; (b) Evolution de la tension interfaciale en fonction de la pression pour $T = 32^{\circ}\text{C}$; Exp. détermination in-situ pour \blacktriangle $T = 32^{\circ}\text{C}$ et $P = 1.6, 6, 11, 15, 20 \text{ bar}$, - - - valeur moyenne

5.5.4 Coefficient de traînée d'une bulle déformée

Le coefficient de traînée stationnaire des bulles est donnée par l'équation 5.6 grâce à la mesure de la vitesse (V_z) et du diamètre équivalent des bulles (d_{eq}). Dans la figure 5.20a et b, nous avons reporté les mesures expérimentales (symboles) de C_D en fonction du nombre de Reynolds des bulles. Notons que la modification de la tension interfaciale n'a aucune conséquence pour la courbe expérimentale $C_D - Re_b$. Comme précédemment, pour plus de clarté, les résultats issus des expériences à $T = 30^\circ$ sont regroupés sous le même symbole (Δ). L'emploi de capillaires de différents diamètres internes a permis de balayer une large gamme de nombres de Reynolds ($350 \leq Re_b \leq 1127$) correspondant à la transition entre le régime de bulle sphérique et le régime de calotte sphérique. L'augmentation de la température semble se traduire par un déplacement vers la droite de la courbe $C_D - Re_b$. Ainsi, pour un même nombre de Reynolds, le coefficient de traînée est plus faible quand la température augmente.

Dans la littérature, de nombreuses corrélations existent afin de décrire le coefficient de traînée des bulles déformées (voir section 2.6). Dans la figure 5.20a et b, nous avons comparé nos valeurs expérimentales à celles proposées par les corrélations de Moore (1965) (Eq. 2.33 et 2.34) et de Maxworthy *et al.* (1996) (Eq. 2.49), pour les températures de 32, 50, 100 et 150 °C. Dans la figure 5.20a la tension interfaciale est décrite selon l'équation 1.1 avec $\sigma_0 = 65.1 \text{ mN m}^{-1}$. Dans la figure 5.20b la tension interfaciale est décrite par la même équation avec $\sigma_0 = 74.9 \text{ mN m}^{-1}$.

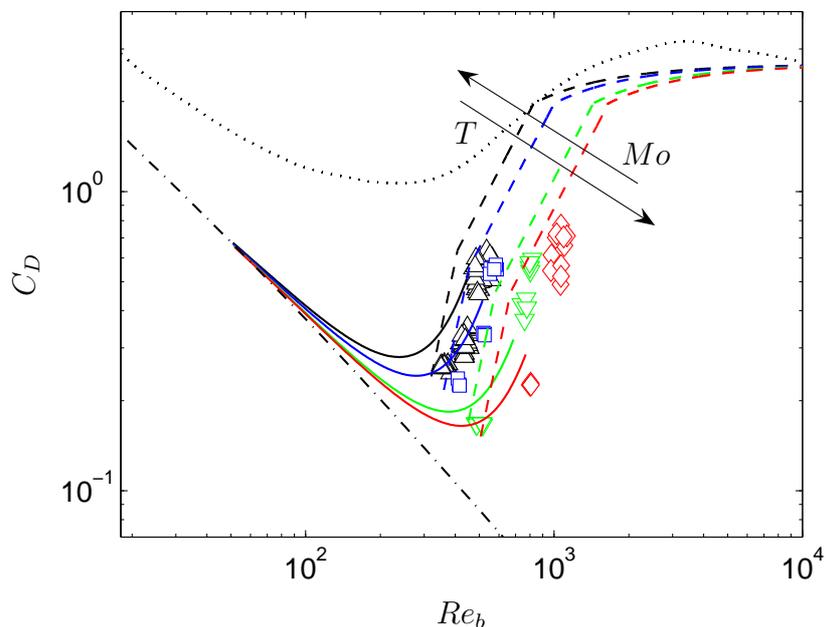
Dans un premier temps, en comparant ces deux figures, nous notons que la prise en compte de la détermination in-situ de σ permet de fournir un meilleur accord entre nos mesures et les deux corrélations. Cependant, nous notons que certains écarts persistent entre nos mesures et la théorie de Moore (1965) ou de (Maxworthy *et al.*, 1996).

Dans un second temps, nous observons que le décalage vers la droite de la courbe $C_D - Re_b$, observé expérimentalement, est reproduit par les corrélations. En examinant plus en détails ce phénomène, nous notons que ce décalage est plus accentué pour une variation de température de 50 °C à 100 °C que pour une variation de température de 100 °C à 150 °C.

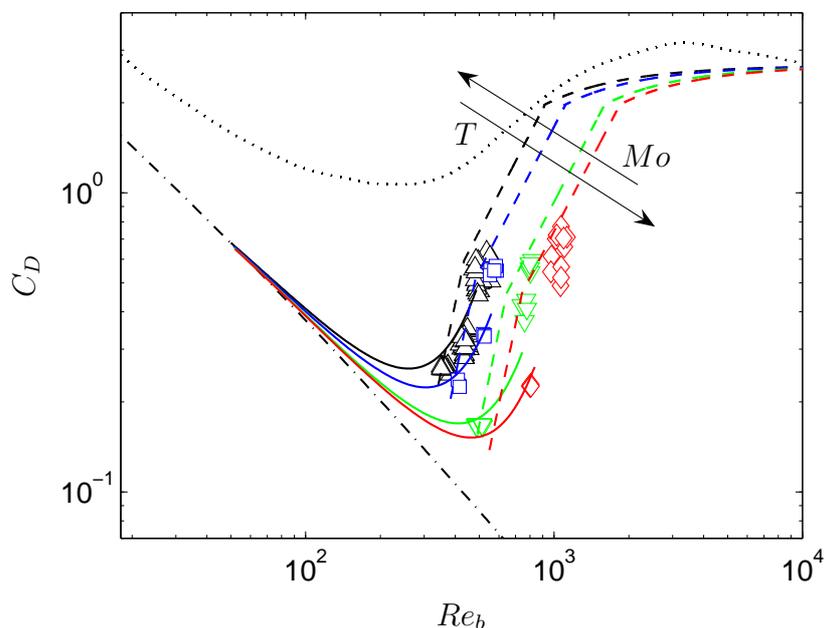
Dans la figure 5.22, nous avons présenté l'évolution du nombre de Morton (Eq. 2.18) en fonction de la température pour $P = 1.6 \text{ bar}$ et 20 bar . Le nombre de Morton est calculé avec la masse volumique du gaz du diazote ρ_G , considérée comme un gaz parfait. La tension interfaciale de référence est celle issue de la détermination in-situ.

Comme le montre la figure 5.22, le nombre de Morton (—) diminue d'environ une décade de $Mo(T = 32^\circ\text{C}) = 3.49 - 3.59 \times 10^{-10}$ à $Mo(T = 150^\circ\text{C}) = 2.18 \times 10^{-11}$. Comme dans les travaux de Maxworthy *et al.* (1996), la diminution de Mo explique le décalage vers la droite de la courbe $C_D - Re_b$ (Fig. 5.20).

Par ailleurs, la diminution du nombre de Morton avec la température n'est pas régulière. En effet, pour une variation de température de 50 °C à 100 °C, la diminution de Mo est nettement plus importante que pour une variation de température de 100 °C à 150 °C. Ceci induit que la courbe $C_D - Re_b$ à $T = 100^\circ\text{C}$ se rapproche plus de la courbe $C_D - Re_b$ à $T = 150^\circ\text{C}$ que de celle à $T = 50^\circ\text{C}$. Un second résultat est que pour une température comprise entre 100 et 200 °C, le nombre de Morton reste proche de $Mo(T = 100 - 200^\circ\text{C}) = 2 \times 10^{-11}$. Ainsi, la dynamique des bulles pour cette gamme de température, typique du procédé, est très proche des expériences à $T = 100$ ou 150°C présentées dans ce travail.



(a) Eq. 1.1 avec $\sigma_0 = 65.1 \text{ mN m}^{-1}$



(b) Eq. 1.1 avec $\sigma_0 = 74.9 \text{ mN m}^{-1}$

FIGURE 5.20: Coefficient de traînée C_D en fonction du nombre de Reynolds Re_b - Exp. : Δ $T = 32^\circ C$ et $P = 1.6 - 6 - 11 - 15 - 20 \text{ bar}$ ($Mo = 3.49 - 3.59 \times 10^{-10}$), \square $T = 50^\circ C$ et $P = 20 \text{ bar}$ ($Mo = 1.63 \times 10^{-10}$), ∇ $T = 100^\circ C$ et $P = 20 \text{ bar}$ ($Mo = 3.84 \times 10^{-11}$), \diamond $T = 150^\circ C$ et $P = 20 \text{ bar}$ ($Mo = 2.18 \times 10^{-11}$); Air-Eau complètement contaminé (Gaudin, 1957); Corrélations : -.- Bulle propre sphérique Eq. 2.53 (Mei et al., 1994), — Bulle propre faiblement déformée Eq. 2.33 et 2.34 (Moore, 1965), - - - Bulle propre déformée avec $We \geq We_c$ Eq. 2.49 (Maxworthy et al., 1996)

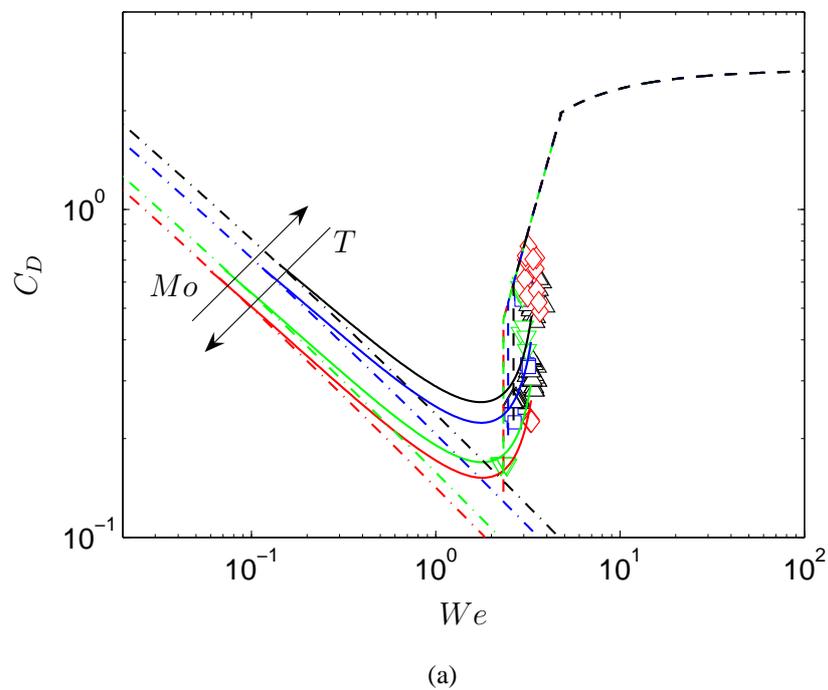


FIGURE 5.21: Coefficient de traînée C_D en fonction du nombre du nombre de Weber We ; Exp. : \triangle $T = 30 - 32$ °C et $P = 1.6, 6, 11, 15, 20$ bar ($Mo = 2.02 - 2.08 \times 10^{-10}$), \square $T = 50$ °C et $P = 20$ bar ($Mo = 9.44 \times 10^{-11}$), ∇ $T = 100$ °C et $P = 20$ bar ($Mo = 2.22 \times 10^{-11}$), \diamond $T = 150$ °C et $P = 20$ bar ($Mo = 1.25 \times 10^{-11}$); Corrélations : -.- Bulle propre sphérique Eq. 2.53 (Mei *et al.*, 1994), — Bulle propre faiblement déformée Eq. 2.33 et 2.34 (Moore, 1965), - - - Bulle propre déformée avec $We \geq We_c$ Eq. 2.49 (Maxworthy *et al.*, 1996)

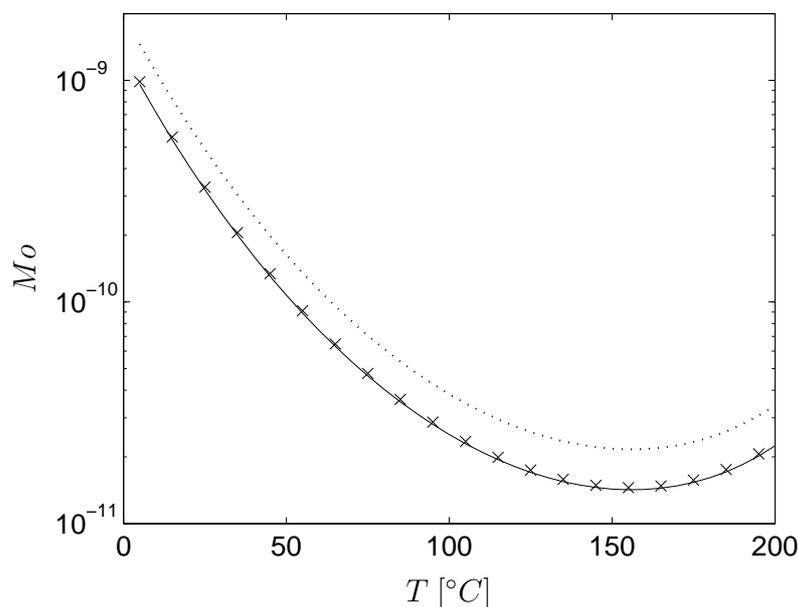


FIGURE 5.22: Evolution du nombre de Morton ($Mo = (g\mu_L^4\Delta\rho)/(\rho_L^2\sigma^3)$) en fonction de la température : ... σ Eq. 1.1 avec $\sigma_0 = 74.9 \text{ mN m}^{-1}$ et $P = 20 \text{ bar}$; — σ Eq. 1.1 avec $\sigma_0 = 74.9 \text{ mN m}^{-1}$ et $P = 20 \text{ bar}$; \times σ Eq. 1.1 avec $\sigma_0 = 74.9 \text{ mN m}^{-1}$ et $P = 1.6 \text{ bar}$

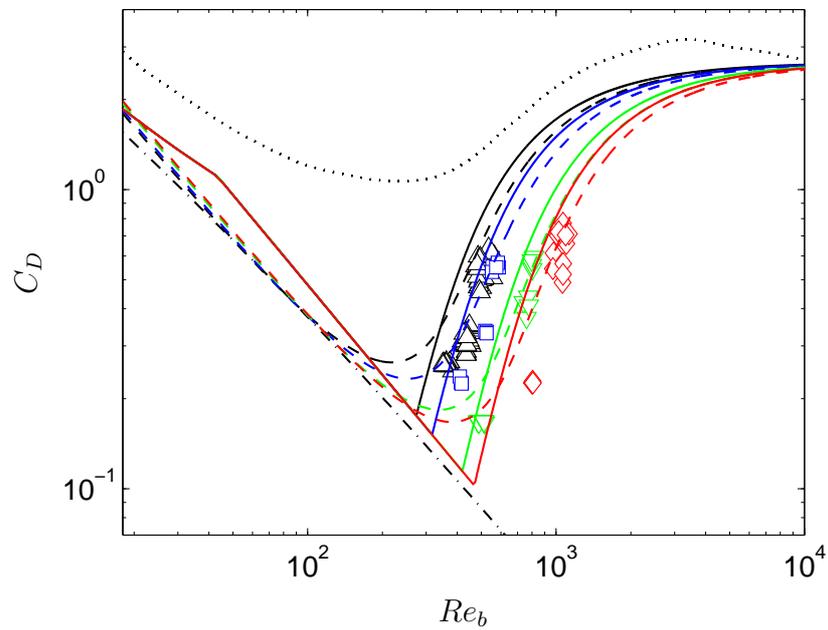
De plus, dans la figure 5.22, nous remarquons que l'effet de la pression sur les valeurs du nombre de Morton reste faible. Ceci se comprend facilement car le rapport $\Delta\rho/\rho_L$ présent dans l'expression du nombre de Morton (Eq. 2.18) reste proche de l'unité même pour $P = 20 \text{ bar}$ ($\Delta\rho/\rho_L = 0.97$).

Finalement, dans la figure 5.20, nous notons la présence d'un biais systématique entre les données expérimentales et les valeurs prédites par les corrélations. Pour un nombre de Reynolds donné, le coefficient de traînée expérimental est toujours inférieur à sa valeur théorique. Dans la pratique, ceci se traduit par des mesures de vitesses d'ascension plus élevées que les vitesses théoriques prédites. C'est pourquoi par la suite, nos mesures sont comparées à d'autres relations de la littérature.

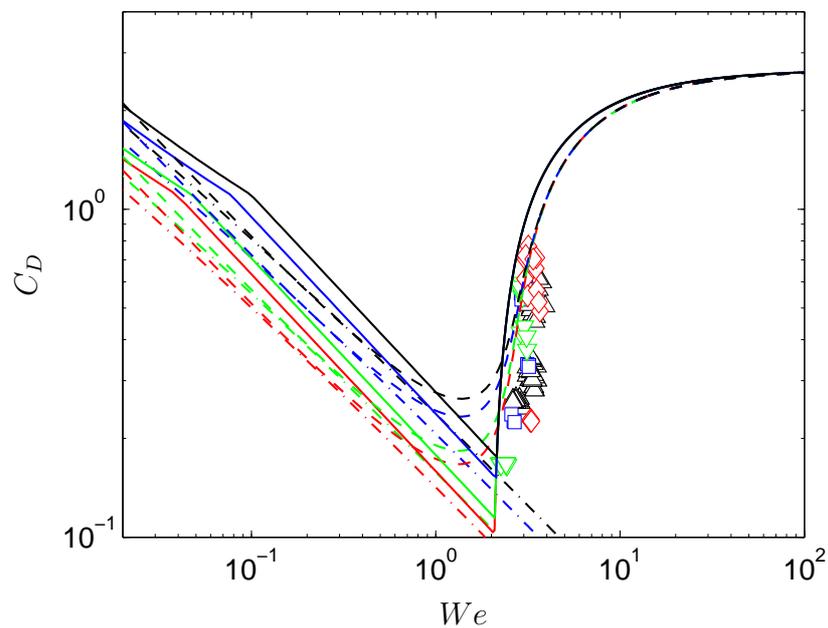
Dans la figure 5.23a, nous présentons les résultats obtenus avec les relations proposées par Fan & Tsuchiya (1990) (Eq. 2.36 avec $n = 1.6$, $c = 1.2$ et $K_{b0} = 10.2$) et Tomiyama *et al.* (1998) (Eq. 2.41).

Pour le régime de bulle sphérique correspondant à la partie gauche de la courbe $C_D - Re_b$, l'ensemble des corrélations semble se rapprocher plus ou moins de la corrélation de Mei *et al.* (1994) (Eq. 2.53). Dès que la bulle commence à se déformer, la corrélation de Fan & Tsuchiya (1990) comme celle de Moore (1965) proposent une transition continue vers le régime de bulle déformée. Alors que la corrélation de Tomiyama *et al.* (1998) présente une évolution plus brutale.

Les travaux de Fan & Tsuchiya (1990) (Fig. 5.23a) se rapprochent un peu plus de nos mesures. Cependant, il faut noter qu'à faible Re_b , cette relation (Eq. 2.36) semble, contrairement à celle de Mei *et al.* (1994), ne pas tendre vers la solution en écoulement de Stokes identifiée par Hadamard (1911) et Rybczynski (1911) ($C_D = 16/Re_b$).

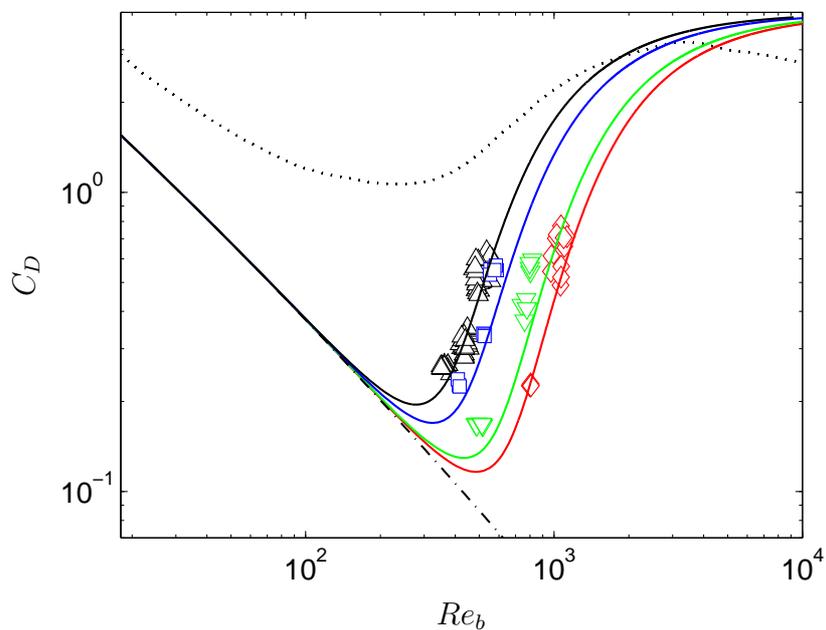


(a)

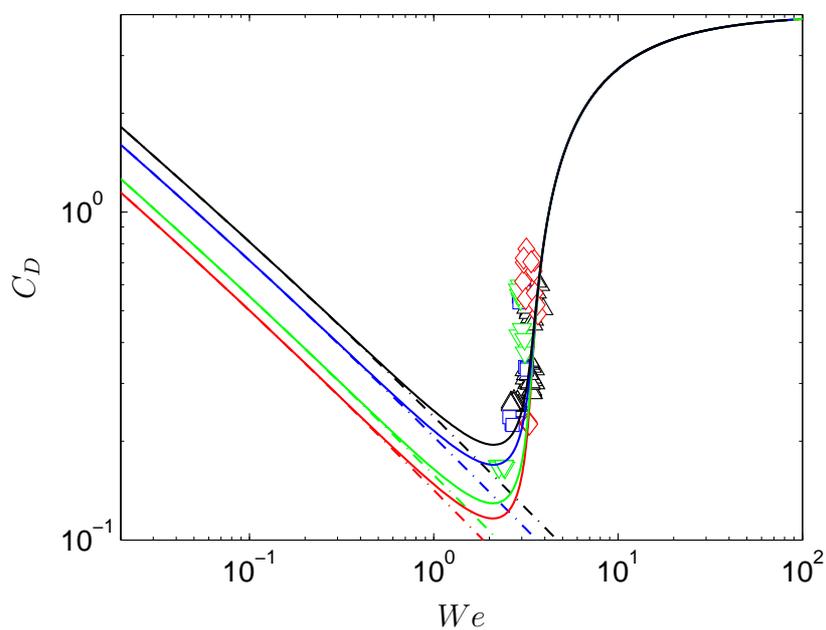


(b)

FIGURE 5.23: Coefficient de traînée C_D en fonction du nombre de Reynolds (a) Re_b et du nombre de Weber (b) We ; Exp. : \triangle $T = 30 - 32$ °C et $P = 1.6, 6, 11, 15, 20$ bar ($Mo = 2.02 - 2.08 \times 10^{-10}$), \square $T = 50$ °C et $P = 20$ bar ($Mo = 9.44 \times 10^{-11}$), ∇ $T = 100$ °C et $P = 20$ bar ($Mo = 2.22 \times 10^{-11}$), \diamond $T = 150$ °C et $P = 20$ bar ($Mo = 1.25 \times 10^{-11}$); Air-Eau complètement contaminé (Gaudin, 1957); Corrélations : -.- Bulle propre sphérique Eq. 2.53 (Mei *et al.*, 1994), — Bulle propre Eq. 2.36 et 5.6 (Fan & Tsuchiya, 1990), - - - Bulle propre Eq. 2.41 (Tomiyama *et al.*, 1998)



(a)



(b)

FIGURE 5.24: Coefficient de traînée C_D en fonction du nombre de Reynolds Re_b et du nombre de Weber We ; Exp. : \triangle $T = 30 - 32 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 1.6, 6, 11, 15, 20 \text{ bar}$ ($Mo = 2.02 - 2.08 \times 10^{-10}$), \square $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 20 \text{ bar}$ ($Mo = 9.44 \times 10^{-11}$), ∇ $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 20 \text{ bar}$ ($Mo = 2.22 \times 10^{-11}$), \diamond $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 20 \text{ bar}$ ($Mo = 1.25 \times 10^{-11}$); Air-Eau complètement contaminé (Gaudin, 1957); Corrélations : -.- Bulle propre sphérique Eq. 2.53 (Mei *et al.*, 1994), — Bulle propre Eq. 2.50 (Dijkhuizen *et al.*, 2010)

Dans la figure 5.24a, nous avons également comparé nos résultats à la corrélation proposée récemment par [Dijkhuizen *et al.* \(2010\)](#) (Eq. 2.50). Dans ces travaux, le coefficient de traînée est exprimé sous la forme suivante : $C_D = \sqrt{C_D(Re_b)^2 + C_D(Eo)^2}$. En comparaison avec d'autres corrélations décrivant la traînée d'une bulle déformée ([Mendelson, 1967](#); [Comolet, 1979](#); [Maxworthy *et al.*, 1996](#); [Tomiya *et al.*, 1998](#)), cette écriture présente l'avantage d'intégrer la présence d'une dépendance au nombre de Reynolds et au nombre de Eotvos. Ainsi, pour un nombre de Eotvos constant, lorsque le nombre de Reynolds augmente, cette relation suggère une évolution du coefficient de traînée proportionnelle à l'inverse du nombre de Reynolds ($C_D \propto Re_b^{-1}$). Ce qui s'avère cohérent avec l'évolution globale que possède le coefficient de traînée d'une bulle propre ([Levich, 1962](#); [Moore, 1963](#); [Mei *et al.*, 1994](#)).

Nous observons dans la figure 5.24a que la relation 2.50 semble plus satisfaisante que les expressions présentées précédemment. Cependant, nous notons que cette relation possède le désavantage de ne pas tendre vers la solution de [Davies & Taylor \(1950\)](#) ($C_D = 8/3$), pour de forts nombres de Reynolds. C'est pourquoi, afin de chercher à décrire l'ensemble des régimes (bulle sphérique, déformée et calotte sphérique), nous proposons une expression légèrement différente sous la forme suivante

$$C_D = \sqrt{C_D(Re_b)^2 + C_D(Eo)^2}$$

$$C_D(Re_b) = \frac{16}{Re_b} \left(1 + \frac{Re_b}{8 + 0.5(Re_b + 3.315Re_b^{1/2})} \right) \quad (5.11)$$

$$C_D(Eo) = \frac{8}{3} \frac{Eo}{Eo + n}$$

avec $C_D(Re_b)$ issu de la corrélation de [Mei *et al.* \(1994\)](#) pour une bulle sphérique propre (Eq. 2.53) et $C_D(Eo)$ possédant la même structure que celle proposée par [Mendelson \(1967\)](#) et [Comolet \(1979\)](#), où n est une constante.

La figure 5.25 présente l'évolution du coefficient n déduit de (5.11) en fonction du nombre de Reynolds pour les différentes conditions opératoires. Lors des précédents travaux, une valeur proche de $n \approx 4$ est identifiée par [Mendelson \(1967\)](#) et [Comolet \(1979\)](#). Dans nos expériences, en prenant en compte le terme $C_D(Re_b)$ donné par l'expression de [Mei *et al.* \(1994\)](#), n varie entre 4.49 et 6.66. Selon nos mesures, la valeur moyenne proche de $n \approx 11/2$ semble être la plus appropriée afin d'estimer le coefficient de traînée des bulles déformées.

Comme le montre la figure 5.26a, l'équation 5.11 fournit une bonne estimation du coefficient de traînée d'une bulle de gaz dans du cyclohexane, que cela soit pour le régime de bulles sphériques ou pour celui de bulles déformées. D'après la figure 5.26b, il est clair que l'équation 5.11 suggère qu'au delà d'une certaine valeur de Eo , le coefficient de traînée des bulles est principalement dépendant au nombre de Eotvos. De même, dans la figure 5.26a en dessous d'une certaine valeur de Re , le coefficient de traînée dépend principalement du nombre de Reynolds. Notons que respectivement dans les figures 5.26a et 5.26b, le nombre de Reynolds et le nombre de Eotvos correspondant à la valeur minimale de C_D semblent dépendre du nombre de Morton.

Cependant, à travers la dépendance du coefficient de traînée aux nombres de Reynolds et de Eotvos se cache l'influence de la variation du nombre de Weber ($We = Re_b^2 Eo^{-1/2} Mo^{1/2}$), qui va contrôler la déformation de la bulle (χ). Il apparaît donc naturel de tracer l'évolution du coefficient de traînée en fonction du nombre de Weber.

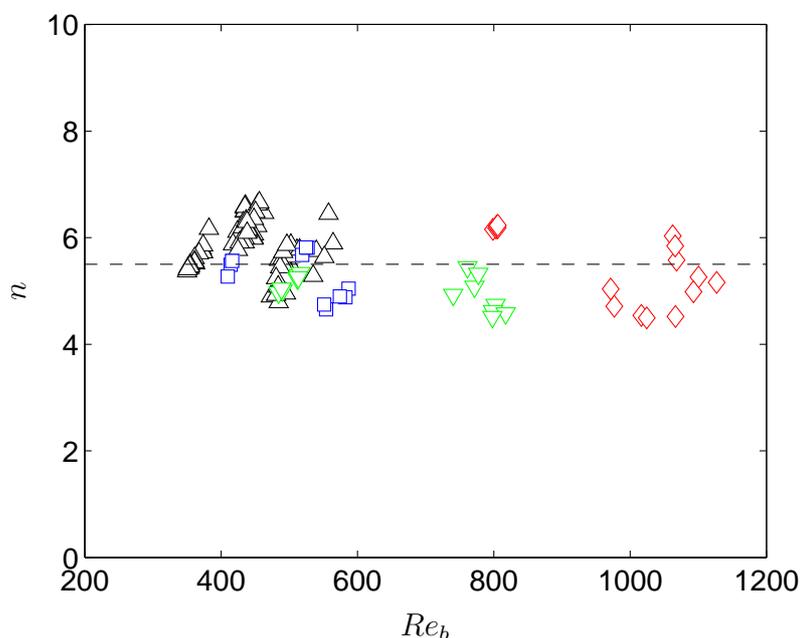


FIGURE 5.25: Evolution du coefficient $n = (8/3)((C_D^{Exp})^2 - C_D(Re_b)^2)^{-1/2} - 1) Eo$ (Eq. 5.11) en fonction du nombre de Reynolds pour les différentes conditions opératoires (Même légende qu'en Fig. 5.24), -- $n = 11/2$

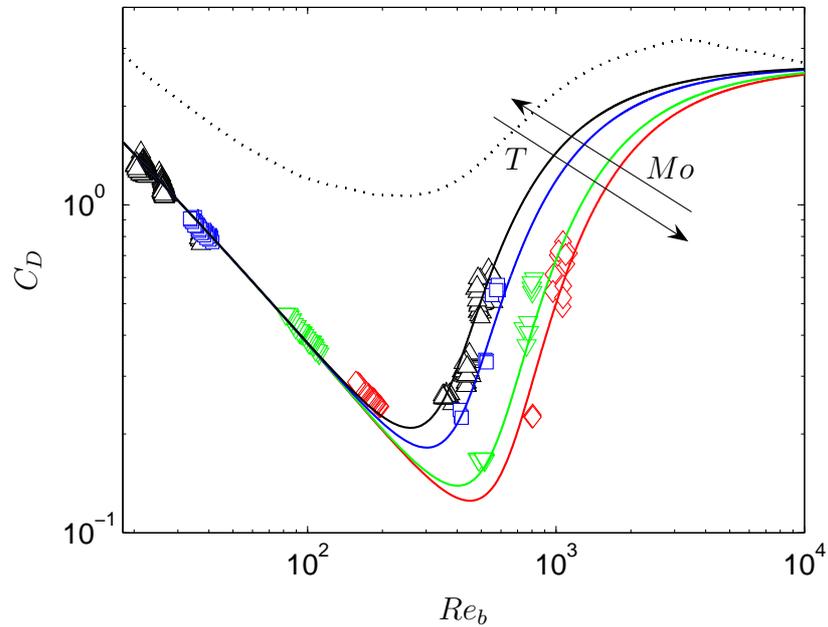
Nous avons représenté l'évolution du coefficient de traînée C_D en fonction du nombre de Weber dans les figures 5.21b, 5.23b, 5.24b, 5.27. Dans ces différentes figures, on observe que pour chaque description du coefficient de traînée, lorsque le nombre de Weber est supérieur à 2-3, les courbes $C_D - We$ convergent vers une unique courbe, indépendante du nombre de Morton. De plus, il est remarquable, que pour une corrélation donnée, le minimum du coefficient de traînée des courbes $C_D - We$ est toujours atteint pour un même nombre de Weber, excepté pour la description proposée par Maxworthy *et al.* (1996). Cette observation supporte l'idée que le minimum du coefficient de traînée des bulles déformées apparaît pour un nombre de Weber constant et proche de $We \approx 2$.

Par ailleurs, la dépendance du coefficient de traînée au nombre de Weber est également évoquée par Loth (2008) sous la forme suivante, pour $Re_b > 100$

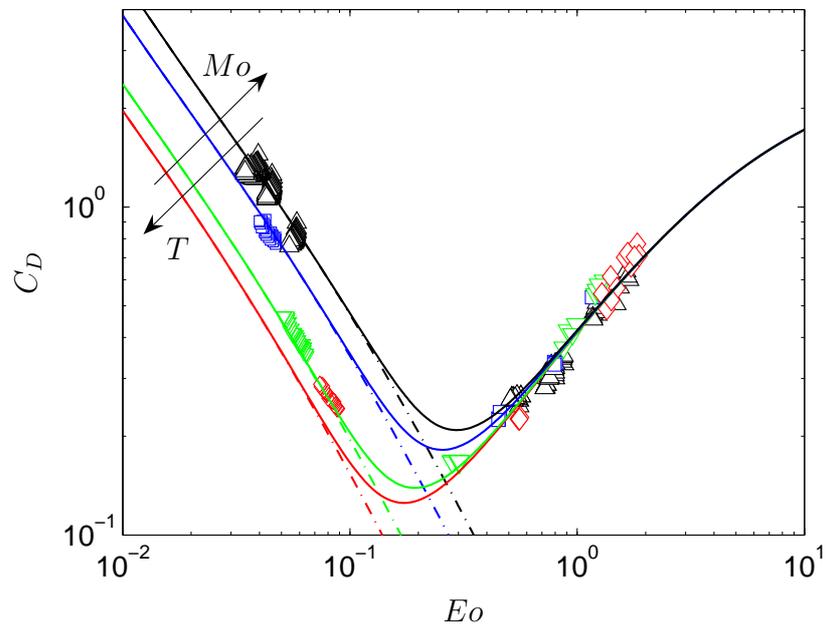
$$\frac{C_D - C_D(We \rightarrow 0)}{C_D(We \rightarrow \infty) - C_D(We \rightarrow 0)} = 2.5 \tanh(0.2We) - 1.5 \quad (5.12)$$

avec $C_D(We \rightarrow \infty) = 8/3$, le coefficient de traînée des calottes sphériques ; $C_D(We \rightarrow 0)$ issu de la corrélation de Mei *et al.* (1994). Cette expression représente la différence entre les observations expérimentales et le coefficient de traînée de Mei *et al.* (1994) pour un même nombre de Reynolds. Nous avons comparé cette relation à l'équation 5.11, dans la figure 5.26b (...). L'équation 5.12 fournit des coefficients plus importants, mais son évolution reste proche de celle donnée par l'équation 5.11.

Comme le montre la figure 5.26b, C_D augmente alors que le Weber reste constant. Puis, C_D évolue principalement en fonction du nombre de Weber We . Selon Maxworthy *et al.* (1996) la zone à nombre de Weber constant correspond à $2.32 \leq We_c \leq 4$ (voir Fig. 2.3). Dans la fi-



(a)



(b)

FIGURE 5.26: Coefficient de traînée C_D en fonction du nombre de Reynolds (a) Re_b et du nombre de Eotvos (b) E_o ; Exp. : Δ $T = 30 - 32$ °C et $P = 1.6, 6, 11, 15, 20$ bar ($Mo = 2.02 - 2.08 \times 10^{-10}$), \square $T = 50$ °C et $P = 20$ bar ($Mo = 9.44 \times 10^{-11}$), ∇ $T = 100$ °C et $P = 20$ bar ($Mo = 2.22 \times 10^{-11}$), \diamond $T = 150$ °C et $P = 20$ bar ($Mo = 1.25 \times 10^{-11}$); corrélation : — Bulle propre Eq. 5.11 avec de bas en haut : $T = 150 - 100 - 50 - 32$ °C; -.- $We = 3$; Air-Eau Bulle complètement contaminée (Gaudin, 1957)

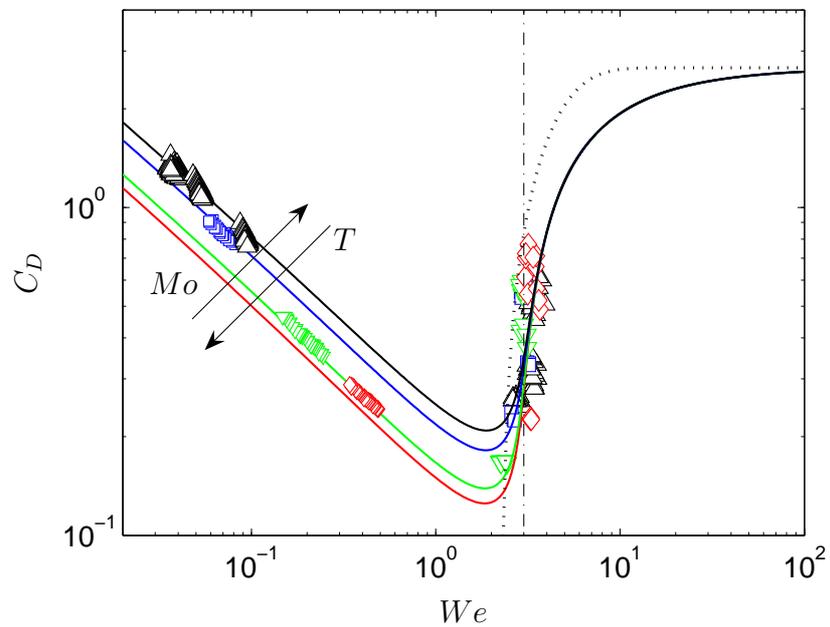


FIGURE 5.27: Coefficient de traînée C_D en fonction du nombre de Weber We ; Exp. : \triangle $T = 30 - 32$ °C et $P = 1.6, 6, 11, 15, 20$ bar ($Mo = 2.02 - 2.08 \times 10^{-10}$), \square $T = 50$ °C et $P = 20$ bar ($Mo = 9.44 \times 10^{-11}$), ∇ $T = 100$ °C et $P = 20$ bar ($Mo = 2.22 \times 10^{-11}$), \diamond $T = 150$ °C et $P = 20$ bar ($Mo = 1.25 \times 10^{-11}$), corrélation : — Bulle propre Eq. 5.11 avec de bas en haut : $T = 150 - 100 - 50 - 32$ °C; -.- $We = 3$; Eq. 5.12 (Loth, 2008)

gure 5.26b, nous pouvons observer que cette gamme de Weber est cohérente avec nos mesures qui suggèrent plutôt une valeur de Weber critique proche de $We_c \approx 3$, comme le proposent Peebles & Garber (1953) ($We_c \approx 3.65$.)

Nous pouvons donc noter que pour $Re_b < 50$ (Moore, 1965), le coefficient de traînée est principalement dépendant au nombre de Reynolds (Fig 5.26a). Alors que pour $We \geq 3$, le coefficient de traînée est principalement dépendant au nombre de Weber (Fig. 5.27), bien que son influence soit, en pratique, décrite à partir du nombre de Eotvos.

Afin de regrouper nos résultats, nous avons représenté l'évolution du coefficient de traînée en fonction de $[Re_b/(1 + We^k) + We]$ avec k une constante positive. Dans la figure 5.28, nous observons que la représentation du coefficient de traînée en fonction de $[Re_b/(1 + We^8) + We]$ permet de regrouper, par une courbe sous la forme un peu particulière d'un gamma, les résultats expérimentaux obtenus pour les bulles sphériques et pour les bulles déformées.

Cette représentation permet également d'observer la présence théorique d'un régime à coefficient de traînée constant, également prévue par la théorie de Moore (1965). Dans la figure 5.26, nous pouvons voir que cette zone correspond en réalité au minimum des courbes $C_D - Re_b$ et $C_D - We$. Autour de ce minimum, le coefficient de traînée ne varie pas significativement.

En analysant plus en détails les résultats de Maxworthy *et al.* (1996), dans la figure 2.4 (ou Fig. 13 dans l'article), nous observons que, pour un nombre de Weber juste inférieur au nombre de Weber critique We_c , le nombre de Weber apparaît comme proportionnel au nombre de Eotvos tel que : $We \propto Eo$. Ainsi, comme $C_D = (4/3)Eo/We$, il vient naturellement $C_D \approx constant$.

Par ailleurs, une estimation de la valeur du coefficient de traînée pour ce régime de C_D constant peut être donnée par une expression proposée par Maxworthy *et al.* (1996). Dans le cas où le nombre de Weber est proche du nombre de Weber critique We_c tout en lui étant inférieur, Maxworthy *et al.* (1996) proposent la relation empirique suivante :

$$C_D = \frac{4}{3f(Mo)} \frac{Eo}{Re_b^{5/3}} \quad \text{avec} \quad f(Mo) = 0.526Mo^{0.358} \quad (5.13)$$

Nous pouvons observer que, pour ce régime de C_D constant, l'équation 5.13 est en accord avec l'estimation donnée par l'équation 5.11. Selon cette dernière relation empirique, le coefficient de traînée de la zone à C_D constant est une fonction des nombres de Reynolds, Eotvos et Morton.

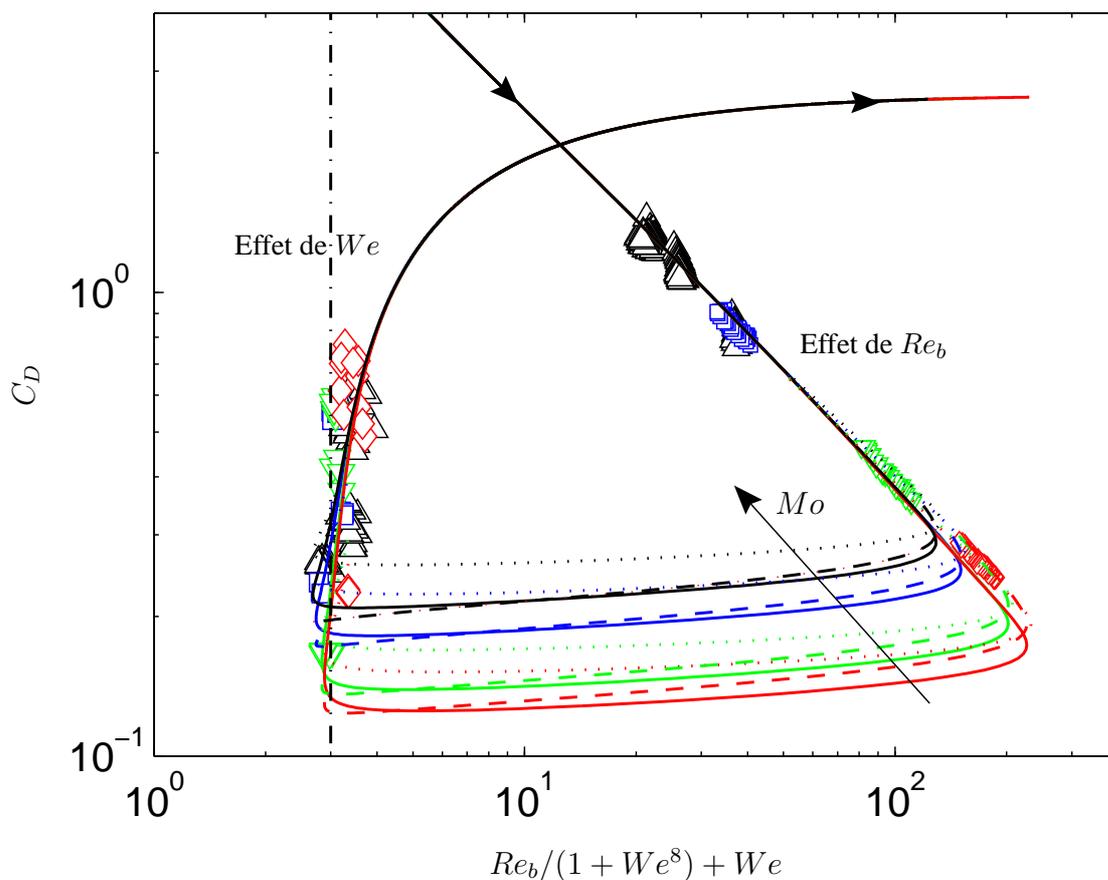


FIGURE 5.28: Coefficient de traînée C_D en fonction de $Re_b/(1 + We^8) + We$ - Exp. : même légende que Fig. 5.26; -- Bulle propre déformée pour $We < We_c$ Eq. 5.13 (Maxworthy *et al.*, 1996), Bulle propre faiblement déformée Eq. 2.33 et 2.34 (Moore, 1965), — Bulle propre Eq. 5.11, avec au centre et de bas en haut : $T = 150-100-50-32^\circ C$; -.- $(Re_b/(1 + We^8) + We) = 3$ ou $We \approx 3$

5.5.5 Diamètres de transition

Comme le propose Moore (1965) nous pouvons considérer que le début du régime de bulle déformée commence lorsque le facteur d'aspect dépasse une valeur de $\chi > 1.05$. Les travaux de Legendre *et al.* (2012) (Eq. 2.25) suggèrent que les bulles atteignent cette déformation pour $We = 0.4$ (avec $\chi(We = 0.4) \approx 1.05$). Cette estimation permet de montrer clairement qu'en réalité la déformation des bulles commence pour un nombre de Weber inférieur à l'unité.

Nous pouvons estimer le diamètre de bulle correspondant à $We = 0.4$. Pour cela, nous considérons le résultat de Levich (1962) ($C_D = 48/Re_b$). En utilisant les définitions du nombre de Weber (Eq. 2.19) et du coefficient de traînée C_D (Eq. 2.28), il en vient le diamètre de transition suivant

$$d_{c1} = \left(\left(\frac{We \sigma}{\rho_L} \right) \left(\frac{36\rho_L \nu_L}{\Delta\rho g} \right)^2 \right)^{1/5} \quad (5.14)$$

De même, en utilisant la définition du nombre de Eotvos, il est possible d'identifier le diamètre théorique limite correspondant à la formation de calottes sphériques comme suit

$$d_{c2} = \left(\frac{Eo\sigma}{\Delta\rho g} \right)^{1/2}, \quad (5.15)$$

avec selon Clift *et al.* (1978) un nombre de Eotvos limite de $Eo = 40$ (Fig. 5.6).

A température ambiante (20 – 30 °C), selon les valeurs reportées dans le tableau 5.6, comme pour le système air-eau, la fin du régime sphérique apparaît pour un diamètre de bulle d'environ $d_{c1} \approx 0.33 \text{ mm}$. De même, l'apparition du régime de calotte sphérique se fait pour $d_{c2} \approx 13 \text{ mm}$. L'augmentation de la température favorise donc la présence des bulles déformées dans le procédé.

TABLE 5.6: Evolution des diamètres de transition pour différentes températures à $P = 20 \text{ bar}$

T	[°C]	Eq.	30	50	100	150	200
$d_{c1}(We = 0.4)$	[mm]	Eq. 5.14	0.75	0.66	0.50	0.40	0.33
$d_{c2}(Eo = 40)$	[mm]	Eq. 5.15	12.57	12.07	10.7	9.08	7.09

5.5.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons identifié une loi de traînée permettant de décrire au mieux le coefficient de traînée des bulles déformées (propre) en ascension dans un liquide au repos, quelles que soient les propriétés du gaz et du liquide, notamment pour les fluides industriels du procédé considéré.

Pour cela, la tension interfaciale a été corrigée de 15% suite à la mesure in-situ, rendue possible grâce aux récents travaux de [Legendre et al. \(2012\)](#). La représentation du C_D en fonction de $Re_b/(1 + We^k) + We$ nous a permis de montrer l'existence de trois régimes globaux. Le premier régime correspond aux bulles sphériques où le coefficient de traînée dépend principalement du nombre de Reynolds : $C_D = f(Re_b)$. Ce régime est parfaitement décrit par la loi de [Mei et al. \(1994\)](#) tant que les bulles restent sphériques ($Re < 50 - 100$). Le troisième régime correspond aux bulles fortement déformées ($We \geq 3$), où le coefficient de traînée apparaît comme dépendant principalement du nombre de Eotvos $C_D = f(Eo)$. Le deuxième régime correspond à la transition entre ces deux précédents comportements. Cette transition s'opère quasiment à coefficient de traînée constant tel que $C_D = f(Re_b, Eo, Mo)$.

A partir des travaux de [Mendelson \(1967\)](#); [Comolet \(1979\)](#); [Mei et al. \(1994\)](#) et [Dijkhuizen et al. \(2010\)](#), nos expériences ont permis de proposer la relation suivante qui permet d'estimer le coefficient de traînée des bulles pour l'ensemble des régimes de forme : bulle sphérique, déformée et calotte sphérique :

$$C_D = \sqrt{C_D(Re_b)^2 + C_D(Eo)^2}$$

$$C_D(Re_b) = \frac{16}{Re_b} \left(1 + \frac{Re_b}{8 + 0.5(Re_b + 3.315Re_b^{1/2})} \right)$$

$$C_D(Eo) = \frac{8}{3} \frac{Eo}{Eo + n}$$

où $n \approx 11/2$ a été trouvé dans nos expériences. Ce résultat doit être confirmé à l'aide d'expériences en situation bien contrôlées pour les propriétés des fluides et la contamination de l'interface.

En outre, nos résultats pour les bulles déformées confortent la conclusion d'un système "propre" que nous avons établi précédemment pour le cas des bulles sphériques. Par ailleurs, cette étude nous a également permis de montrer que la diminution du nombre de Morton avait pour effet, de décaler certaines parties des courbes $C_D - Re$ (partie droite) ou $C_D - We$ et $C_D - Eo$ (partie gauche) tout en modifiant également les diamètres de transition entre les différents régimes de forme rencontrés pour des fluides à faible nombre de Morton : sphérique, déformée, calotte sphérique (Fig. 5.6).

5.6 Essaim de bulles

5.6.1 Introduction

Cette section se divise en quatre paragraphes. Dans le premier paragraphe, nous identifions le régime de formation des bulles pour l'ensemble des expériences. Dans le second, nous présentons nos mesures de tailles de bulles et nous les confrontons aux modèles que nous avons sélectionnés afin de mieux comprendre l'influence de la température et de la pression opératoire sur la formation des bulles. Dans le troisième paragraphe, nous évaluons l'effet collectif sur la traînée des bulles en conditions industrielles et nous le comparons aux résultats précédemment établis pour le système air/eau (Eq. 4.59). Finalement, nous abordons très succinctement l'intégration de la description des effets collectifs dans un code de calcul.

Nous comparons dans le tableau 5.7 les nombres caractéristiques de l'écoulement diphasique étudié dans cette section par rapport aux expériences déjà réalisées avec le système air/eau. On note que malgré une gamme de nombre de Eotvos déjà parcourus par les expériences air/eau, les nombres de Weber et de Reynolds des bulles des expériences diazote/cyclohexane sont plus élevés. On attend par conséquent une déformation plus forte dans les expériences de diazote/cyclohexane. Notons également que les nombres de Morton des deux système gaz-liquide sont très similaires avec $Mo = O(10^{-11} - 10^{-10})$. Ce qui nous permet de comparer directement l'augmentation de traînée avec α_G mesurée dans ces deux expériences.

TABLE 5.7: Conditions expérimentales pour les expériences air/eau et diazote/cyclohexane

Lieu	Toulouse	Stuttgart
Système	air/eau	diazote/cyclohexane
T [$^{\circ}C$]	20	30 – 50 – 100 – 150
P [bar]	1	20
α_G	0.49 – 33.9%	0.82 – 9.05%
Mo	2.5×10^{-11}	$2.36 \times 10^{-10} - 1.43 \times 10^{-11}$
Re_b	732 – 832	488 – 1792
We	1.8 – 3.25	3.2 – 7.8
Eo	0.69 – 3.23	1.4 – 2.7
$\langle \chi \rangle$	1.36 – 1.73	1.71 – 2.06

5.6.2 Régime de formation des bulles

Dans le tableau 5.8 et 5.9, nous avons reporté la vitesse débitante au niveau d'un capillaire u_c , la vitesse critique u_{crit} marquant la fin du régime de bullage quasi-statique (Oguz & Prosperetti, 1993). La comparaison entre u_c et u_{crit} , nous montre que, pour chaque expérience à faible débit de gaz, les bulles sont théoriquement formées en régime de bullage quasi-statique.

Comme nous l'avons vu dans la section 1.4.2, la transition entre le régime de bullage dynamique et le régime de jet est souvent caractérisée par un nombre de Weber d'orifice $We_o = \rho_G u_c^2 d_c / \sigma$ supérieur à une valeur critique comprise entre 1 et 3 (Gaddis & Vogelpohl, 1986). Dans les tableaux 5.8 et 5.9, nous avons également reporté les valeurs du nombre de Weber d'orifice. Pour de forts débits de gaz, le nombre de Weber d'orifice est supérieur à 1, ce qui correspond potentiellement au régime de jet. Nous remarquons également que la plage correspondant au régime de bullage dynamique ($u_c > u_{crit}$ et $We_o < 1$) est théoriquement présente uniquement pour les expériences à $P \leq 10 \text{ bar}$. Ainsi, l'augmentation de la pression diminue la gamme de débits pour lesquels le régime de bullage dynamique peut être présent, favorisant l'apparition du régime de jet.

Pour $P \leq 10 \text{ bar}$, nous pouvons donc observer que lorsque le débit de gaz augmente, les bulles sont formées en régime de bullage quasi-statique, puis en régime de bullage dynamique et finalement en régime de jet. Pour $P > 10 \text{ bar}$, nous avons le même scénario mais le régime de bullage dynamique est beaucoup plus bref. Par conséquent, les trois régimes de formations suivant ont été rencontrés : bullage quasi-statique, bullage dynamique et régime de jet.

5.6.3 Prédiction du diamètre des bulles

Dans cette section, nous allons présenter le diamètre des bulles mesurées par PTV pour les différentes conditions expérimentales dans le but d'analyser l'effet d'une augmentation de pression ou de température opératoire sur la taille des bulles formées. Nous allons également comparer nos mesures aux corrélations de Gaddis & Vogelpohl (1986), de Iguchi *et al.* (1995) ainsi qu'à la relation 1.14. Nous ne comparerons pas nos résultats à la loi de Tate car une rapide analyse de l'équation 1.13 nous montre que le modèle Gaddis & Vogelpohl (1986) tend vers la loi de Tate à très faible débit de gaz ($Fr_o = 0$).

5.6.3.1 Influence de la pression sur la taille des bulles

L'évolution de la taille des bulles pour les différentes conditions expérimentales est présentée dans la figure 5.29. La figure 5.29a présente le diamètre équivalent des bulles formées dans le cyclohexane à $T = 32 \text{ }^\circ\text{C}$ pour $P = 5, 10, 15, 20 \text{ bar}$.

TABLE 5.8: Débit normal de diazote Q_{G,N_2}^N ($P = 1.013 \text{ bar}$, $T = 15^\circ\text{C}$, [$NL \text{ min}^{-1}$]), vitesse débitante au niveau d'un capillaire $u_c = Q_{G,N_2}/S_c$ [ms^{-1}], vitesse critique u_{crit} [ms^{-1}] et nombre de Weber d'orifice We_o , pour $T = 30^\circ\text{C}$ et $P = 5 - 10 - 15 - 20 \text{ bar}$

$T = 30^\circ\text{C} P = 5 \text{ bar}$				$T = 30^\circ\text{C} P = 10 \text{ bar}$				$T = 30^\circ\text{C} P = 15 \text{ bar}$				$T = 30^\circ\text{C} P = 20 \text{ bar}$			
Q_{G,N_2}^N	u_c	u_{crit}	We_o	Q_{G,N_2}^N	u_c	u_{crit}	We_o	Q_{G,N_2}^N	u_c	u_{crit}	We_o	Q_{G,N_2}^N	u_c	u_{crit}	We_o
1.10	0.54	1.95	0.03	2.20	0.54	1.95	0.06	3.30	0.54	1.95	0.09	4.40	0.54	1.95	0.12
2.00	0.98	1.95	0.10	4.00	0.98	1.95	0.19	6.00	0.98	1.95	0.29	8.00	0.98	1.95	0.38
3.00	1.47	1.95	0.22	5.00	1.22	1.95	0.30	9.00	1.47	1.95	0.65	12.00	1.47	1.95	0.87
4.00	1.96	1.95	0.38	6.00	1.47	1.95	0.43	12.00	1.96	1.95	1.15	14.00	1.71	1.95	1.18
5.00	2.45	1.95	0.60	7.00	1.71	1.95	0.59	15.00	2.45	1.95	1.80	16.00	1.96	1.95	1.54
6.00	2.94	1.95	0.87	8.00	1.96	1.95	0.77	18.00	2.94	1.95	2.60	18.00	2.20	1.95	1.95
7.00	3.43	1.95	1.18	9.00	2.20	1.95	0.97	21.00	3.43	1.95	3.54	20.00	2.45	1.95	2.41
8.00	3.92	1.95	1.54	10.00	2.45	1.95	1.20								
9.00	4.40	1.95	1.95	12.00	2.94	1.95	1.73								
10.00	4.89	1.95	2.41	14.00	3.43	1.95	2.36								
				16.00	3.92	1.95	3.08								
				18.00	4.40	1.95	3.90								
				20.00	4.89	1.95	4.81								

TABLE 5.9: Débit normal de diazote Q_{G,N_2}^N ($P = 1.013 \text{ bar}$, $T = 15^\circ\text{C}$, [$NL \text{ min}^{-1}$]), vitesse débitante au niveau d'un capillaire $u_c = Q_{G,N_2}/S_c$ [ms^{-1}], vitesse critique u_{crit} [ms^{-1}] et nombre de Weber d'orifice We_o , pour $P = 20 \text{ bar}$ et $T = 50 - 100 - 150^\circ\text{C}$

$T = 50^\circ\text{C} P = 20 \text{ bar}$				$T = 100^\circ\text{C} P = 20 \text{ bar}$				$T = 150^\circ\text{C} P = 20 \text{ bar}$			
Q_{G,N_2}^N	u_c	u_{crit}	We_o	Q_{G,N_2}^N	u_c	u_{crit}	We_o	Q_{G,N_2}^N	u_c	u_{crit}	We_o
4.12	0.54	1.83	0.12	3.56	0.54	1.50	0.14	3.16	0.54	1.14	0.19
7.50	0.98	1.83	0.40	6.50	0.98	1.50	0.47	5.72	0.98	1.14	0.62
11.20	1.46	1.83	0.89	9.80	1.48	1.50	1.07	8.60	1.47	1.14	1.41
13.20	1.72	1.83	1.24	11.40	1.72	1.50	1.45	10.00	1.71	1.14	1.90
15.00	1.96	1.83	1.60	13.00	1.96	1.50	1.89	11.40	1.95	1.14	2.47
16.80	2.19	1.83	2.01	14.60	2.20	1.50	2.38	12.80	2.19	1.14	3.12
18.80	2.45	1.83	2.52	16.20	2.44	1.50	2.93	14.40	2.46	1.14	3.95
				18.40	2.77	1.50	3.78	18.40	3.14	1.14	6.45

Dans cette figure, comme dans les travaux de [Idogawa *et al.* \(1986\)](#) (Fig. 1.14), nous observons qu'à température constante le diamètre des bulles diminue lorsque la pression augmente. Ce qui explique en partie l'augmentation de la fraction volumique de gaz observée lorsque la pression opératoire des colonnes à bulles augmente (Fig. 1.16, [Idogawa *et al.* \(1986\)](#); [Wilkinson \(1991\)](#); [Letzel *et al.* \(1999\)](#)).

Comme le montre la figure 5.30 où nous avons comparé nos mesures aux différents modèles, lorsque la pression opératoire augmente, la diminution du diamètre des bulles est prédite par les trois relations. Pour comprendre ce résultat, dans un premier temps, il faut noter qu'à débit volumique de gaz constant ($u_c = cst$) les nombres d'Archimède ($Ar_o = \rho_L^2 g d_c^3 / \mu_L^2$), de Eotvos ($Eo_o = \rho_L g d_c^2 / \sigma$) et de Froude ($Fr_o = u_c^2 / (g d_c)$) de l'orifice ne sont pas ou peu influencés par la variation de la pression. Seul le rapport de masse volumique ($N_\rho = \rho_L / \rho_G$) qui intervient dans la corrélation de [Iguchi *et al.* \(1995\)](#) et le nombre de Weber de l'orifice $We_o = \rho_G u_c^2 d_c / \sigma$ sont modifiés par la pression opératoire via la variation de ρ_G .

Ainsi, pour un nombre de Froude d'orifice constant, le nombre de Weber d'orifice est plus important lorsque la pression augmente. Inversement, lorsque le nombre de Weber est maintenu constant ($\rho_G u_c = cst$) alors que la pression augmente, le nombre de Froude et le diamètre de bulle correspondant sera plus faible (Eq. 1.14). C'est exactement ce que nous observons dans la figure 5.30. La diminution de la taille des bulles avec l'augmentation de la pression peut être principalement attribuée à l'augmentation de la masse volumique du gaz et de l'inertie du jet de gaz (We_o).

Dans la figure 5.30, nous pouvons constater qu'en régime de bullage ($We_o < 1$), le modèle de [Gaddis & Vogelpohl \(1986\)](#) semble le plus adapté pour prédire la taille des bulles. Pour le régime de jet ($We_o > 1$), le modèle de [Iguchi *et al.* \(1995\)](#) se rapproche plus de nos mesures que le modèle basé uniquement sur le nombre de Froude d'orifice (Eq. 1.14). Nous devons rappeler que l'équation 1.14 considère uniquement la formation d'une bulle unique contrôlée par l'équilibre entre la force de flottabilité, la force de traînée et la force de masse ajoutée ([Gaddis & Vogelpohl, 1986](#)). En revanche le modèle de [Iguchi *et al.* \(1995\)](#) qui se base sur la mesure de la taille des bulles loin de l'orifice intègre de façon empirique la présence de la rupture des bulles primaires ([Moustiri & Hébrard, 2001](#); [Heijnen & Van't Riet, 1984](#)) ainsi que l'augmentation de la quantité de mouvement apportée par le jet de gaz qui participe à l'arrachement des bulles. En effet, lorsque la masse volumique de la phase gaz augmente, il est nécessaire de prendre en compte la quantité de mouvement du jet de gaz ($F_{QDMG} = \rho_G Q_G^2 / (\pi d_c^2 / 4)$, [Davidson & Schüler \(1960\)](#)). C'est sans doute principalement pour ces deux raisons que le modèle empirique de [Iguchi *et al.* \(1995\)](#) donne de meilleurs résultats que la relation 1.14.

Par ailleurs, la confrontation entre nos mesures et les modèles de prédiction de taille de bulles suggérerait que la transition vers le régime de jet apparaît pour $We_o \approx 1$ au lieu de $We_o \approx 2$ ([Mersmann, 1977](#); [Gaddis & Vogelpohl, 1986](#)).

5.6.3.2 Influence de la température sur la taille des bulles

La figure 5.29b présente le diamètre équivalent des bulles formées dans le cyclohexane à $P = 20 \text{ bar}$ pour les différentes températures. A pression constante, comme le montre cette figure, l'effet de l'augmentation de la température se traduit également par une légère diminution de la taille des bulles. A $P = 20 \text{ bar}$, les bulles générées à $T = 32$ et $50 \text{ }^\circ\text{C}$ sont plus volumineuses que

celles formées à $T = 100$ et 150 °C. Cependant, l'effet de la température sur la diminution de la taille des bulles est beaucoup moins important que celui induit par l'augmentation de la pression (Fig. 5.29).

Dans la figure 5.31, nous observons que la légère diminution du diamètre des bulles avec la température opératoire est prédite par les différentes relations que nous avons testées.

Lorsque la température augmente nous avons constaté que les nombres de Eotvos et d'Archimède de l'orifice augmentent tous les deux. Le nombre de Eotvos de l'orifice peut être interprété comme la comparaison de la force de capillarité et de la force de flottabilité pour une bulle possédant un diamètre identique à l'orifice $Eo = \Delta\rho g d_c^3 / (\sigma d_c) \approx \rho_L g d_c^2 / \sigma$. Sa diminution indique donc que la force de capillarité qui retient la bulle baisse en intensité par rapport à la force de flottabilité qui arrache la bulle de l'orifice.

Le nombre d'Archimède peut être interprété comme la comparaison du nombre de Reynolds au carré d'une bulle possédant le diamètre et la vitesse à l'orifice ($Re_o = \rho_L d_c u_c / \mu_L$) au nombre de Froude de l'orifice ($Ar_o \approx Re_o^2 / Fr_o$). A débit constant, le nombre de Froude étant constant, la diminution du nombre d'Archimède à l'orifice, lorsque la température augmente, est donc causée par la diminution du nombre de Reynolds de la bulle ($Re_o \propto \nu_L^{-1}$). Si le nombre de Reynolds de la bulle diminue la force de traînée qui tend à maintenir la bulle sur l'orifice diminue également.

Par conséquent, comme le montre la relation de Gaddis & Vogelpohl (1986), en régime de bullage ($We_o < 1$), la diminution de la taille des bulles avec l'augmentation de la température est principalement due à la diminution des forces de capillarité et de traînée qui toutes les deux sont sensées retarder le départ des bulles.

En régime de jet, pour un débit de gaz constant le nombre de Froude est constant, et la diminution de la taille des bulles est générée par une augmentation de l'inertie induite par le jet de gaz. L'augmentation du nombre de Weber et en pratique générée par l'augmentation du rapport ρ_G / σ avec la température (Fig. 1.13).

Dans la figure 5.31, nous pouvons constater à nouveau qu'en régime de bullage ($We_o < 1$), le modèle de Gaddis & Vogelpohl (1986) est le plus adapté. Alors qu'en régime de jet ($We_o > 1$), c'est le modèle de Iguchi *et al.* (1995) qui se démarque.

Cette analyse nous a permis d'identifier les modèles les plus appropriés pour prédire la taille des bulles en conditions industrielles pour les débit de gaz reportés dans les tableaux 5.8 et 5.9. Par la suite, ces modèles (Gaddis & Vogelpohl, 1986; Iguchi *et al.*, 1995) pourront servir à estimer la taille des bulles à renseigner dans les simulations Euler-Euler, pour un orifice unique dans un liquide au repos.

Dans cette section, nous avons constaté qu'en régime de jet la diminution de la taille des bulles avec l'augmentation de la pression ou de la température pouvait être expliquée par l'augmentation de l'inertie apporté par le gaz (We_o). L'adéquation relativement cohérente que nous avons observée entre les modèles et nos mesures tend également à démontrer la validité de nos mesures de taille de bulles réalisées par PTV.

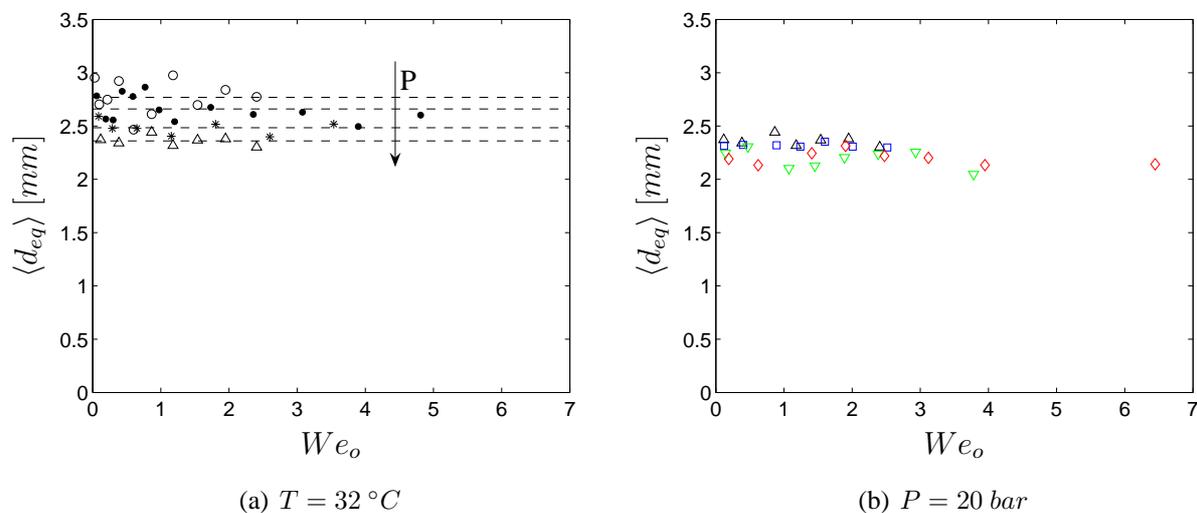


FIGURE 5.29: (a) Effet de la pression sur la taille des bulles à $T = 32 \text{ }^\circ\text{C}$: \circ $P = 5 \text{ bar}$, \bullet $P = 10 \text{ bar}$, $*$ $P = 15 \text{ bar}$, \triangle $P = 20 \text{ bar}$, $--$ valeurs moyennes (b) Effet de la température sur la taille des bulles à $P = 20 \text{ bar}$: \triangle $T = 32 \text{ }^\circ\text{C}$, \square $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, ∇ $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, \diamond $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ (Exp. essaim de bulles diazote/cyclohexane, $We_o = \rho_L u_c^2 d_c / \sigma$)

5.6.4 Effets collectifs sur la vitesse et la traînée des bulles

Comme dans le chapitre consacré aux expériences air/eau, nous allons à présent exploiter les mesures de vitesse de bulle pour estimer l'effet collectif sur la traînée pour différentes conditions opératoires.

5.6.4.1 Comparaison à la vitesse d'ascension de la bulle isolée

Dans un premier temps, pour chaque condition opératoire, nous avons comparé l'évolution du nombre de Reynolds d'une bulle dans l'essaim Re_b par rapport au nombre de Reynolds d'une bulle isolée de même diamètre Re_b^∞ . Dans la figure 5.32a, l'évolution du rapport des nombre de Reynolds est présenté en fonction de la fraction volumique de gaz. Dans cette figure (a), la vitesse de la bulle isolée est issue de la relation 5.11 établie à partir des expériences sur les bulles isolées, en conditions industrielles. Nous observons dans cette figure que le nombre de Reynolds d'une bulle dans l'essaim est globalement supérieur à celui de la bulle isolée. Dans la pratique, cela se traduit par la mesure (sonde optique et PTV) d'une vitesse des bulles supérieure à la vitesse de la bulle isolée. Cette augmentation de la vitesse des bulles est également confirmée par la comparaison de la vitesse superficielle mesurée par la sonde optique $J_G = \alpha_G \langle V_z \rangle$ à celle imposée par le débitmètre en considérant le diazote comme étant saturé en vapeur : $J_G = Q_{G-Total} / S$ ($Q_{G-Total} / S < \alpha_G \langle V_z \rangle$).

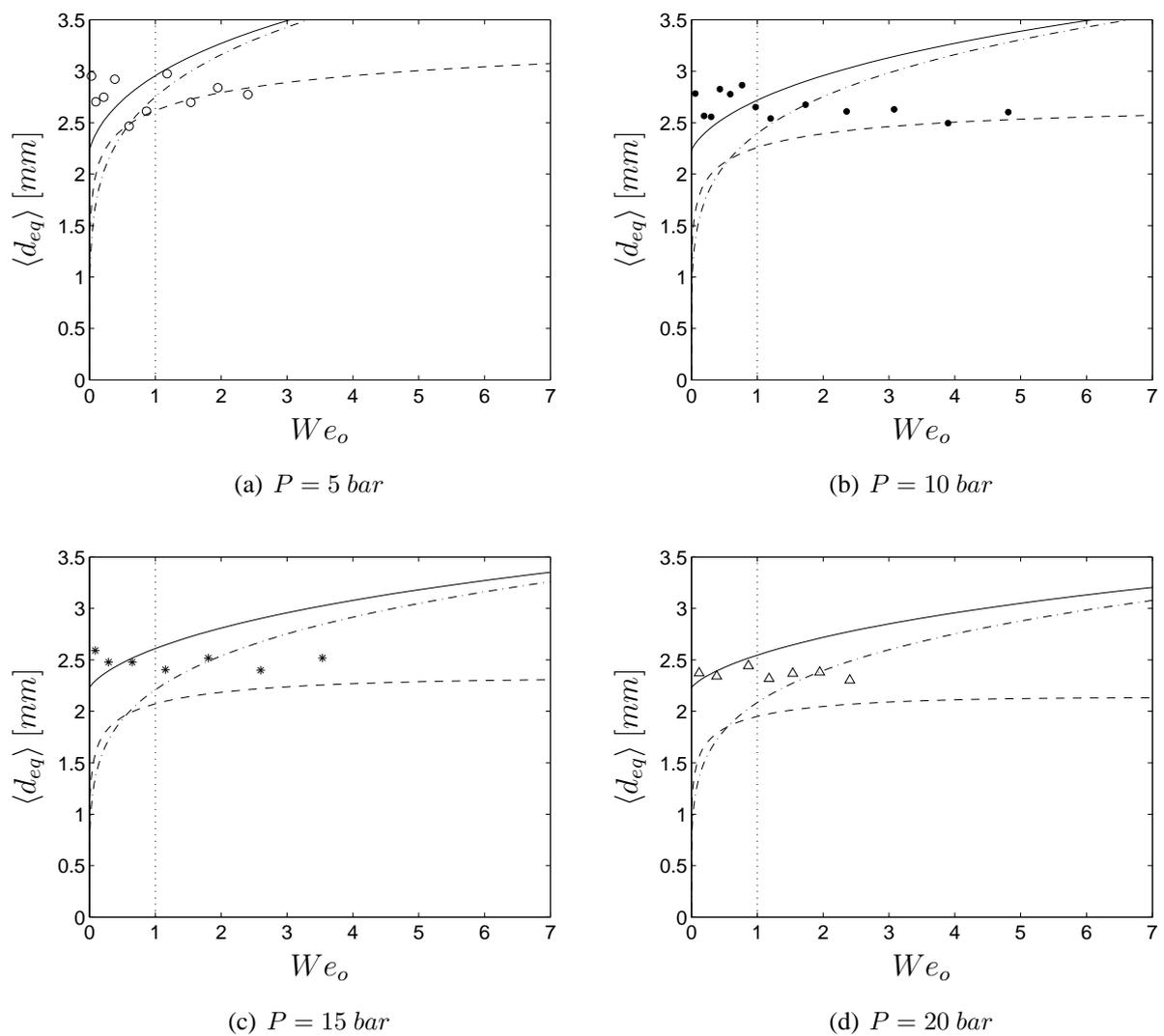


FIGURE 5.30: Prédiction du diamètre des bulles : Effet de la pression à $T = 32^\circ C$; Exp : (a) \circ $P = 5 \text{ bar}$, (b) \bullet $P = 10 \text{ bar}$, (c) $*$ $P = 15 \text{ bar}$, (d) \triangle $P = 20 \text{ bar}$; — Eq. 1.13 (Gaddis & Vogelpohl, 1986), -- Eq. 1.16 (Iguchi *et al.*, 1995), -.- Eq. 1.14

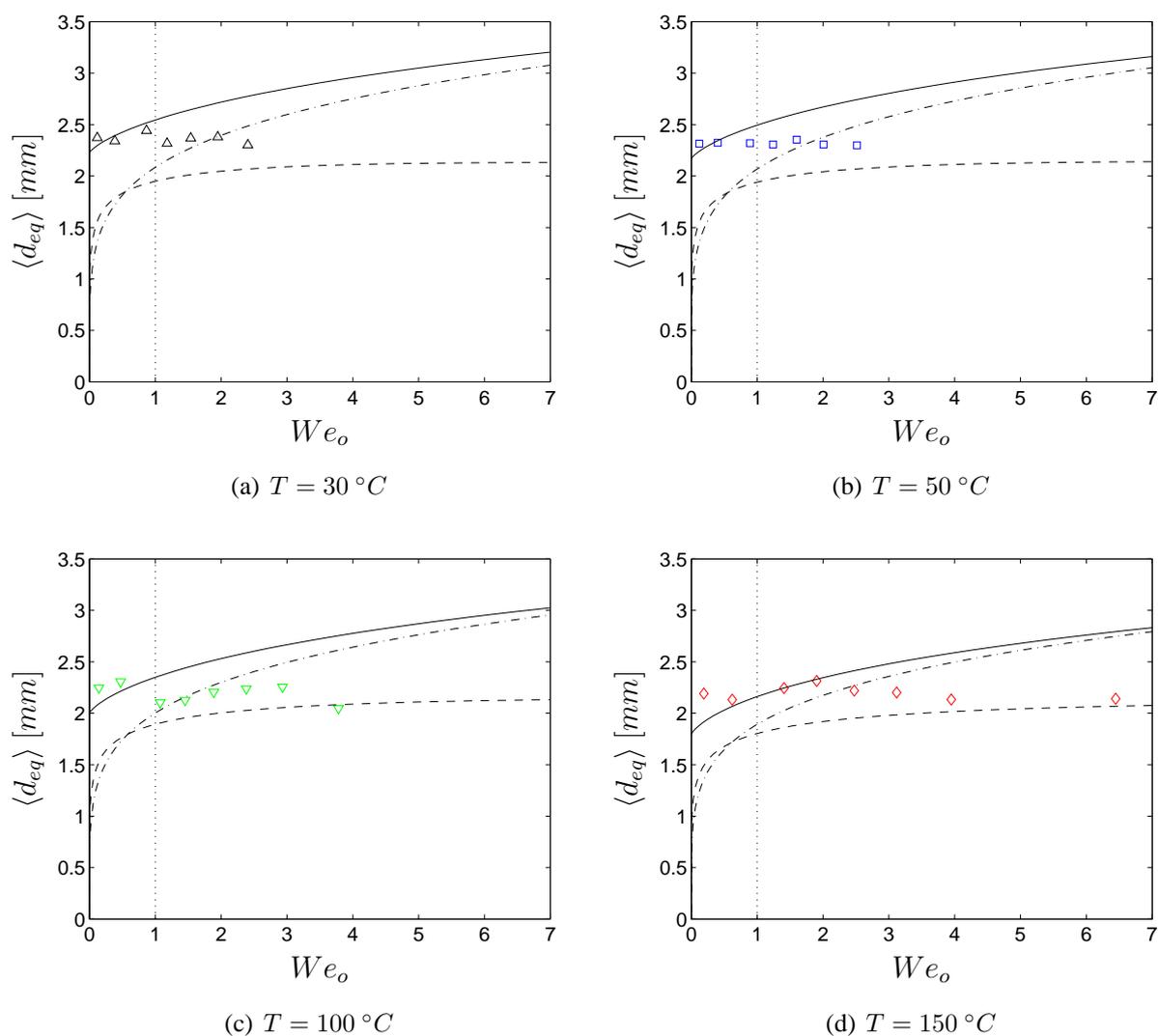


FIGURE 5.31: Prédiction du diamètre des bulles : Effet de la température à $P = 20\text{ bar}$; Exp : (a) \triangle $T = 32\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) \square $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) ∇ $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, (d) \diamond $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$; — Eq. 1.13 (Gaddis & Vogelpohl, 1986), -- Eq. 1.16 (Iguchi *et al.*, 1995), -.- Eq. 1.14

Pour expliquer cette augmentation de la vitesse des bulles, nous avons identifié les possibles raisons :

1. la présence de profils moyens non plats de vitesse et/ou de fraction volumique de gaz,
2. la modification de la tension interfaciale suite à l'évaporation,
3. la variation du diamètre des bulles durant leur ascension.

La présence d'un profil moyen de vitesse gaz ou/et de fraction volumique de gaz non plat (sur la section de la colonne) peut engendrer une recirculation de liquide induite par un effet airlift. Cette mal-distribution peut être générée par la présence de la sonde optique ou par la présence de la convection naturelle. En effet, pour un essaim de bulles, l'évaporation du liquide dans les bulles dès leur formation génère naturellement un gradient vertical de température. Notons que pour les expériences avec des bulles isolées, le débit de vapeur dans les bulles étant faible, la présence de convection naturelle est très peu probable. En revanche, pour un essaim de bulles ce phénomène peut intervenir.

En effet, nos estimations du nombre de Rayleigh ($Ra = O(10^{11})$) pour un gradient vertical de quelques degrés ($dT/dz = 1 - 3 \text{ K m}^{-1}$) montrent que la convection naturelle a pu influencer l'écoulement, le nombre de Rayleigh étant bien supérieur au nombre de Reyleigh critique ($Ra \gg 2000$, Lin (1955)).

Par ailleurs, sachant que l'évaporation refroidit la surface des bulles, la tension interfaciale a pu être légèrement augmentée (Fig. 1.2a). Une augmentation de σ produirait une diminution du nombre de Morton et du coefficient de traînée (Fig. 5.26a), aboutissant finalement à des vitesses d'ascension plus importantes.

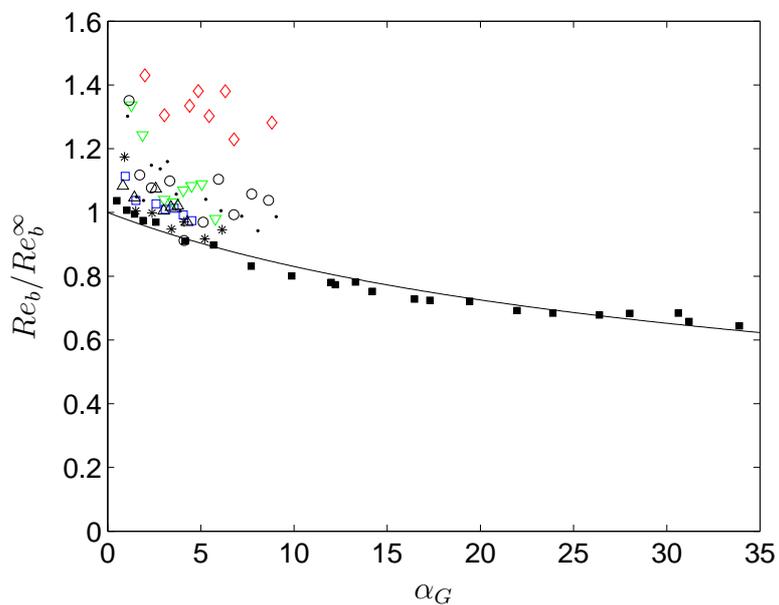
Nous pouvons également envisager que, comme dans le cas de l'ébullition nucléée, l'accélération des bulles peut être due à l'augmentation du diamètre des bulles suite au transfert de la vapeur (flash du cyclohexane). Comme nous l'avons vue dans la section 5.4.3 la dynamique des bulles est étroitement contrôlée par l'évolution temporelle de leur diamètre.

5.6.4.2 Comparaison à la vitesse d'ascension des bulles à faible fraction volumique de gaz

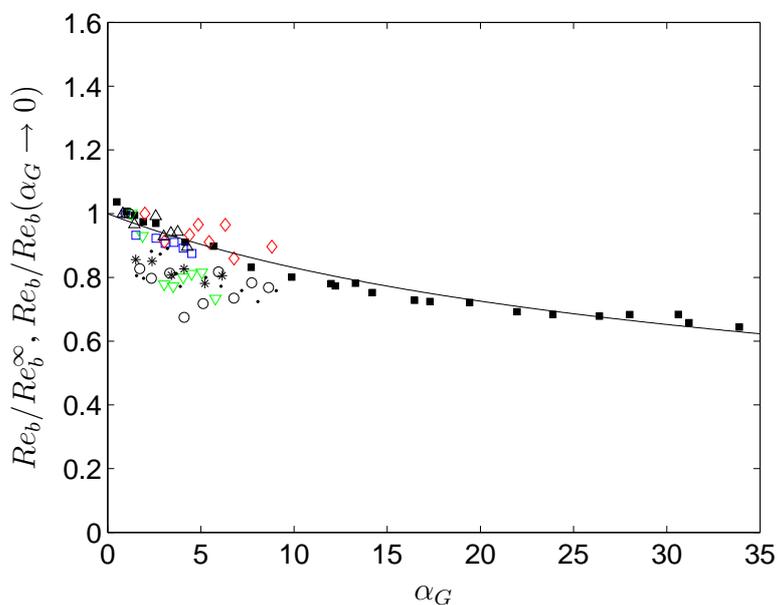
Contrairement aux expériences air/eau où le diamètre moyen des bulles varie significativement avec l'augmentation de la fraction volumique de gaz ($2 \leq \langle d_{eq} \rangle \leq 5 \text{ mm}$), la figure 5.29 montre que le diamètre des bulles reste relativement constant. Cette différence de comportement entre les deux expériences est principalement due au fait que dans les expériences air/eau le volume de liquide dans la colonne est fortement réduit pour éviter la formation de grandes recirculations de liquide. Alors que pour les expériences diazote/cyclohexane, le volume de liquide dans la colonne reste relativement constant, pour les différents débits de gaz.

Ainsi, pour les expériences diazote/cyclohexane afin d'essayer de s'affranchir de mécanismes additionnels (recirculation de liquide ou variation du diamètre des bulles) et d'estimer l'effet collectif sur la vitesse et la traînée, nous avons dans un second temps considéré la vitesse d'ascension des bulles pour la plus faible fraction volumique de gaz que nous noterons $\langle V_{z0} \rangle$ en assimilant cette valeur à la limite quand $\alpha_G \rightarrow 0$. Pour chaque condition opératoire, nous considérerons le nombre de Reynolds noté $Re_b(\alpha_G \rightarrow 0)$ correspondant à la vitesse des bulles pour la plus faible fraction volumique de gaz (pour l'essaim le plus dilué).

Nous avons reporté les résultats correspondant sur la figure 5.32b. Comme pour le système air/eau, nous retrouverons la décroissance de la vitesse avec α_G en condition industrielle. Nous



(a)



(b)

FIGURE 5.32: Evolution du rapport des nombres de Reynolds en fonction de la fraction volumique de gaz ; (a) : Exp. air/eau et Exp. diazote/cyclohexane : Re_b/Re_b^∞ (V_z^∞ issue de Eq. 5.11) ; (b) : Exp. air/eau Re_b/Re_b^∞ (V_z^∞ issue de Eq. 5.11) et Exp. diazote/cyclohexane $Re_b/Re_b(\alpha_G \rightarrow 0)$; Symboles : Exp. air/eau : \blacksquare ($Mo = 2.5 \times 10^{-11}$) ; Exp. diazote/cyclohexane : $T = 30 - 32^\circ C$ et \circ $P = 5 \text{ bar}$, \bullet $P = 10 \text{ bar}$, $*$ $P = 15 \text{ bar}$, \triangle $P = 20 \text{ bar}$ ($Mo = 2.02 - 2.08 \times 10^{-10}$), \square $T = 50^\circ C$ et $P = 20 \text{ bar}$ ($Mo = 9.44 \times 10^{-11}$), ∇ $T = 100^\circ C$ et $P = 20 \text{ bar}$ ($Mo = 2.22 \times 10^{-11}$), \diamond $T = 150^\circ C$ et $P = 20 \text{ bar}$ ($Mo = 1.25 \times 10^{-11}$) ; $Re_b/Re_b^\infty = h^{-1/2}$ avec $h = 1 + 4.5\alpha_G$

remarquons que pour les expériences à $P = 20 \text{ bar}$ et $T = 30(\triangle), 50(\square), 150 \text{ }^\circ\text{C}$ les mesures se rapprochent fortement des résultats obtenus pour le cas air/eau (\blacksquare). En revanche, pour les expériences à $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 5, 10, 15 \text{ bar}$ et pour $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 20 \text{ bar}$, le rapport des nombres de Reynolds serait légèrement plus faible.

Si nous faisons confiance à nos résultats et à cette démarche, nous pouvons à présent tracer le rapport des coefficients de traînée. Comme précédemment (Fig. 4.11), nous avons estimé l'évolution de la correction à apporter sur le coefficient de traînée $C_D/C_D(\alpha_G \rightarrow 0)$ avec $C_D(\alpha_G \rightarrow 0)$ basé sur la vitesse des bulles pour l'essai le plus dilué, pour chaque condition opératoire, telle que

$$C_D(\alpha_G \rightarrow 0) = \frac{4 \Delta \rho g \langle d_{eq0} \rangle}{3 \rho_L \langle V_{z0} \rangle^2} \quad (5.16)$$

où $\langle d_{eq0} \rangle$ et $\langle V_{z0} \rangle$ correspondent respectivement au diamètre moyen et à la vitesse moyenne pour la fraction volumique la plus faible.

L'évolution du rapport des coefficients de traînée avec α_G pour les expériences de Stuttgart ($0.49 \leq \alpha_G \leq 33.9\%$, $h \approx C_D/C_D(\alpha_G \rightarrow 0)$) et de Toulouse ($0.49 \leq \alpha_G \leq 33.9\%$, $h = C_D/C_D^\infty$) est présentée dans la figure 5.33. Malgré une certaine dispersion des résultats, nous observons que globalement les expériences de Stuttgart semblent confirmer la relation établie pour le système air/eau, à savoir $h = 1 + 4.5\alpha_G$.

Nous pouvons noter cependant que pour les expériences à $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ (∇) nos mesures semblent proposer une correction plus importante. Cette observation ainsi que la dispersion des mesures doivent être relativisées. En effet, pour adimensionnaliser le coefficient de traînée des bulles dans l'essai des expériences de Stuttgart, nous utilisons $C_D(\alpha_G \rightarrow 0)$ basé sur la vitesse mesurée pour la plus faible fraction volumique de gaz. Or nous savons que pour un même temps d'enregistrement, la convergence de la mesure de vitesse mesurée s'améliore avec l'augmentation de la fraction volumique de gaz (cf chap 3). Il est donc possible que la dispersion des résultats soit dans certains cas causée par un léger défaut de convergence de la vitesse en condition diluée $\langle V_{z0} \rangle$.

5.6.5 Modélisation de l'effet collectif

Comme nous l'avons remarqué dans le chapitre 2, le rapport des coefficients de traînée est généralement étudié à nombre de Eotvos constant en définissant (Eq. 2.58)

$$h = \frac{C_D(Re_b, Eo, Mo)}{C_D^\infty(Re_b^\infty, Eo, Mo)} \quad (5.17)$$

Cependant, dans un code de calcul, cette expression impose l'estimation du nombre de Reynolds (Re_b^∞) et du coefficient de traînée (C_D^∞) de la bulle isolée. On peut alors penser que l'utilisation de la correction de traînée mis sous la forme suivante

$$C_D(Re_b, Eo, Mo) = h C_D^\infty(Re_b^\infty, Eo, Mo), \quad (5.18)$$

n'est pas très pratique. Cependant, pour les bulles déformées (cf section 5.5), le coefficient de traînée des bulles est principalement dépendant du nombre de Eotvos (Eq. 5.11). Ainsi, pour les

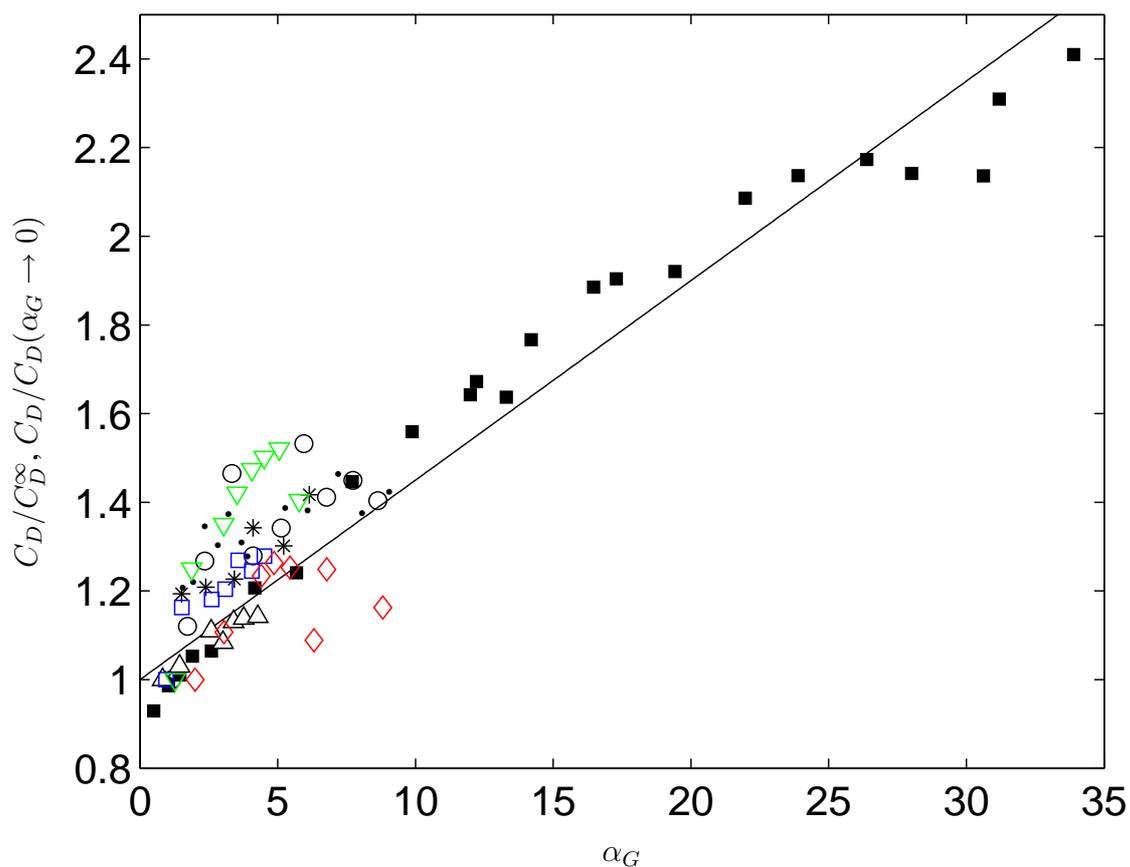


FIGURE 5.33: Evolution du rapport de coefficient de traînée en fonction de la fraction volumique de gaz (Même température et pression opératoire que dans la Fig. 5.32); Exp. air/eau $h = C_D(Re_b, Eo, Mo) / C_D^\infty(Re_b^\infty, Eo, Mo)$: ■ ($Mo = 2.5 \times 10^{-11}$); Exp. diazote/cyclohexane $C_D(Re_b, Eo, Mo) / C_D(Re_b^0, Eo, Mo, \alpha_G \rightarrow 0)$: $T = 30 - 32^\circ C$ et $\circ P = 5$ bar, $\bullet P = 10$ bar, $* P = 15$ bar, $\triangle P = 20$ bar ($Mo = 2.02 - 2.08 \times 10^{-10}$), $\square T = 50^\circ C$ et $P = 20$ bar ($Mo = 9.44 \times 10^{-11}$), $\nabla T = 100^\circ C$ et $P = 20$ bar ($Mo = 2.22 \times 10^{-11}$), $\diamond T = 150^\circ C$ et $P = 20$ bar ($Mo = 1.25 \times 10^{-11}$); — $h = 1 + 4.5\alpha_G$

bulles fortement déformées possédant un nombre de Weber supérieur ou égal à 3, nous avons $C_D^\infty(Re_b^\infty, Eo, Mo) \approx C_D^\infty(Re_b, Eo, Mo)$ et

$$\frac{C_D(Re_b, Eo, Mo)}{C_D^\infty(Re_b^\infty, Eo, Mo)} \approx \frac{C_D(Re_b, Eo, Mo)}{C_D^\infty(Re_b, Eo, Mo)} \approx 1 + 4.5\alpha_G \quad (5.19)$$

Il en vient

$$C_D(Re_b, Eo, Mo) \approx h C_D^\infty(Re_b, Eo, Mo) \quad (5.20)$$

Pour des bulles sphériques, il est en revanche nécessaire d'estimer le coefficient de traînée de la bulle isolée et d'utiliser l'équation 5.18. Ce qui peut se faire par simple tabulation de l'équation 5.11 avec comme variables d'entrée Re_b , Eo et Mo . Finalement, nous pouvons noter que l'approximation réalisée dans l'équation 5.19 revient à considérer que la comparaison des coefficients de traînée à nombre adimensionnel identiques (Re_b , Eo , Mo) est très proche de la comparaison des coefficients de traînée sans conservation du nombre de Reynolds (Eq. 5.17).

L'évolution de la traînée pour un essaim de bulles très dilué peut être abordée en considérant les interactions de paire. [Haliez & Legendre \(2011\)](#) ont montré que les bulles sont exclues des sillages par effet de portance en accord avec [Cartellier & Rivière \(2001\)](#). Ainsi, les effets sur la traînée sont proche de ceux de deux bulles côte à côte qui est la situation la plus stable pour un tandem. Pour deux bulles sphériques en ascension cote à cote, [Legendre et al. \(2003\)](#) ont constaté par simulation numérique directe que le rapport des coefficients de traînée à nombre de Reynolds identique était au première ordre proportionnel à S^{-3} tel que (Eq. 2.57)

$$\frac{C_D(Re_b, Eo, Mo)}{C_D^\infty(Re_b, Eo, Mo)} \approx 1 + S^{-3} \quad (5.21)$$

avec $S = L/r_b$, où L représente la distance entre le centre des bulles et r_b le rayon des bulles. Si nous considérons que l'agencement des bulles dans un essaim peut être représenté par un réseau cubique de bulles sphériques, il existe une relation explicite entre S et la fraction volumique de gaz : $\alpha_G = (4\pi/3)S^{-3}$. Ainsi, pour un réseau cubique, selon l'équation 2.57 le rapport des coefficients de traînée apparaît comme proportionnel à α_G tel que $C_D(Re_b, Eo, Mo)/C_D^\infty(Re_b, Eo, Mo) \propto \alpha_G$.

Par conséquent, une première conclusions de cette étude est que tout comme dans les travaux de [Roghair et al. \(2011b\)](#), nos mesures suggèrent que le rapport des coefficients de traînée évolue de façon linéaire avec la fraction volumique de gaz α_G tel que :

$$h = \frac{C_D(Re_b, Eo, Mo)}{C_D^\infty(Re_b^\infty, Eo, Mo)} \approx \frac{C_D(Re_b, Eo, Mo)}{C_D^\infty(Re_b, Eo, Mo)} \propto \alpha_G \quad (5.22)$$

La seconde conclusion est que l'augmentation de traînée des bulles due aux effets collectifs peut être décrite par l'équation 5.18 (ou 5.20 si $We > 3$) avec C_D^∞ issu de l'équation 5.11 et $h = 1 + 4.5\alpha_G$. Cette dernière relation (h) a été validée expérimentalement pour les conditions expérimentales présentées dans le tableau 5.7.

Finalement, notons que lors de nos expériences ($405 \leq Re_b \leq 1165$), tout comme dans les expériences de [Ellingsen & Risso \(2001\)](#) et [Riboux et al. \(2010a\)](#) à nombre de Reynolds élevé, nous n'avons pas observé spécifiquement la formation de cluster de bulles. Nous pensons qu'à fort nombre de Reynolds ce phénomène reste négligeable car l'agitation des bulles tends à défavoriser la formation de clusters.

5.7 Conclusion

Dans un premier temps, nous avons montré grâce à la mesure de la vitesse d'ascension de fines bulles sphériques que le système diazote/cyclohexane se comportait comme un système propre voire ultra propre. Ce comportement spécifique, souvent rencontré lorsque la phase liquide est un corps gras, est attribué au caractère apolaire des molécules de cyclohexane qui ne favorise pas une adsorption préférentielle des impuretés éventuelles à l'interface gaz-liquide comme dans le cas où le liquide est polaire (tel que H_2O).

Dans une seconde étape, nous avons comparé nos expériences avec des bulles isolées fortement déformées aux corrélations de la littérature. Cette comparaison a permis de mettre en évidence la présence de trois régimes. Le premier est le régime de bulle sphérique caractérisé par un coefficient de traînée dépendant principalement du nombre de Reynolds ($C_D = f(Re_b)$ pour $Re_b < 50-100$). Le second régime identifié correspond aux bulles très déformées pour lesquelles le coefficient de traînée, qui dépend principalement du nombre de Eotvos ($C_D = f(Eo)$, pour $We \geq 3$), augmente jusqu'à atteindre le régime de calotte sphérique ($Eo > 40$). Le troisième régime correspond à la transition entre le régime "Reynolds dépendant" et le régime "Eotvos dépendant". Cette transition semble s'opérer lorsque le coefficient de traînée est quasiment constant. Cette analyse nous a finalement permis de proposer une expression permettant d'estimer le coefficient de traînée des bulles isolées pour l'ensemble des régimes de forme : bulle sphérique, déformée ou calotte sphérique (Eq. 5.11). Cette expression est en accord avec nos mesures en conditions industrielles.

La dernière partie de ce chapitre nous a permis de confirmer la correction à apporter au coefficient de traînée d'une bulle isolée afin de décrire les effets collectifs dans un essaim de bulles en conditions industrielles ($h = 1 + 4.5\alpha_G$). Cette correction associée à la relation 5.11 permet de décrire la contribution de la force de traînée au terme de transfert de quantité de mouvement entre les phases ($C_D(Re_b, Eo, Mo, \alpha_G)$) pour le cas d'un essaim dense à fort nombre de Reynolds. Ce travail permettra par la suite d'estimer le nombre de Reynolds des bulles (voir Fig. 5.32) nécessaire pour décrire le terme de transfert de masse de l'oxygène ou du diazote dans le procédé d'oxydation du cyclohexane ($Sh = f(Re_b, Sc, \chi)$).

Nos mesures montrent également que la correction de traînée s'avère proportionnelle à α_G comme le suggèrent les résultats de simulation de [Hallez & Legendre \(2011\)](#) et [Legendre et al. \(2003\)](#) pour l'interaction de deux bulles dans un liquide au repos ainsi que les résultats de [Roghair et al. \(2011b\)](#) pour un essaim de bulles.

Finalement, comme dans les travaux de [Schäfer \(2005\)](#), nous avons également noté que l'augmentation de la température et surtout l'augmentation de la pression favorisait la diminution du volume des bulles. De plus, nous avons observé que les relations de [Gaddis & Vogelpohl \(1986\)](#) et [Iguchi et al. \(1995\)](#) semblaient adaptées afin de prédire la taille des bulles respectivement en régime de bullage et en régime de jet, dans un liquide au repos.

In a first part, the measurement of the rising velocity of small spherical bubbles has shown that the nitrogen/cyclohexane system behaves as a clean system or even more as an ultra-clean system. This particular behaviour is mainly explained by the fact that the cyclohexane molecules are non-polar and impurities are not preferentially adsorbed at the gas-liquid interface as in polar liquid like water. The same kind of behaviour can also be found in air/oil system.

In a second part, we have compared our experimental results of single deformed bubble to literature correlations. This comparison enables us to identify three regimes. The first regime is the "Reynolds dependant" regime ($C_D = f(Re_b)$ pour $Re_b < 50 - 100$). In the second regime, for very deformed bubbles, the drag is mostly "Eotvos dependant" ($C_D = f(Eo)$, pour $We \geq 3$). It increases until reaching the spherical cap solution for $Eo > 40$. The third regime corresponds to the transition between those two regimes. In this transition regime, the drag coefficient seems to stay nearly constant. Based on this analysis we finally propose a drag law for : spherical bubbles, deformed bubbles and spherical cap. This expression is in agreement with our measurement under industrial conditions.

The last part of this chapter has confirmed that the drag correction established for air-water system seems to stay valid for diazote-cyclohexane system under industrial condition ($h = 1 + 4.5\alpha_G$). With this relation and relation 5.11, we can describe the drag force in the momentum exchange term for the case of a dense bubble swarm. This work make it possible to estimate bubbles Reynolds number (voir Fig. 5.32) that is necessary to describe oxygen or nitrogen mass transfer in the process of cyclohexane oxidation ($Sh = f(Re_b, Sc, \chi)$).

Our measurement show also that the drag correction seems to be proportional to α_G as suggested in the numerical studies of Hallel & Legendre (2011) and Legendre *et al.* (2003) for the interaction of two bubbles in a liquid at rest and as also suggested in the numerical simulation of bubble swarms performed by Roghair *et al.* (2011b).

Finally, as in the work of Schäfer (2005), we have also noticed that the increase of the temperature and even more of the pressure results in a decrease of bubbles volume. Moreover, relations proposed by Gaddis & Vogelpohl (1986) and Iguchi *et al.* (1995) were found to be in agreement with bubble diameter measurements respectively for dynamic bubble formation and jet regime.

Chapitre 6

Transferts de masse à l'échelle d'une bulle en conditions industrielles

Sommaire

6.1	Introduction	291
6.2	Observations expérimentales	292
6.2.1	Dissolution complète d'un jet continu de fines bulles	292
6.2.2	Visualisation du sillage des bulles	295
6.3	Démarches préliminaires	298
6.4	Transferts de masse en présence d'un équilibre liquide-vapeur	300
6.4.1	Transfert de chaleur induit par l'évaporation ou la condensation	300
6.4.2	Couplage entre les transferts de masse	301
6.4.3	Couplage entre les transferts de masse et le transfert de chaleur	301
6.4.4	Expressions des temps caractéristiques de transfert à l'échelle d'une bulle	303
6.5	Transfert interne pour une bulle isolée sphérique	305
6.5.1	Transfert interne en diffusion pure	305
6.5.2	Transfert interne à faible nombre de Reynolds	308
6.5.3	Transfert interne à nombres de Reynolds intermédiaires	318
6.5.4	Conclusion sur le transfert interne	320
6.6	Transfert externe de masse pour une bulle saturée en vapeur	322
6.6.1	Comparaison des temps de formation et de saturation	322
6.6.2	Comparaison des temps caractéristiques de transfert	325
6.6.3	Expression du nombre de Sherwood	327
6.6.4	Détermination du Nombre de Sherwood expérimental	330
6.6.5	Etablissement du transfert et réchauffement des bulles	331
6.6.6	Comparaison au transfert externe d'une bulle isolée sphérique	333
6.7	Conclusion	338

6.1 Introduction

Durant les expériences en conditions industrielles avec les bulles sphériques, nous avons observé la diminution du diamètre des bulles de diazote dans le cyclohexane au cours du temps (cf. Chapitre précédent). Ce chapitre propose d'interpréter cette diminution de diamètre afin de mieux comprendre les dynamiques des transferts de masse et de chaleur présentes dans le procédé, ces réflexions et résultats pouvant être étendus au cas des colonnes à bulles en présence d'un liquide très volatil.

Comme dans tout contacteur gaz-liquide de type colonne à bulles, le transfert d'un composé incondensable a lieu en présence de l'équilibre liquide-vapeur du solvant. La présence de cet équilibre peut être largement négligée lorsque la proportion de vapeur dans la bulle à l'équilibre est faible. Par exemple, pour le transfert de l'oxygène dans l'eau en conditions ambiantes, la quantité de vapeur d'eau dans les bulles restant très faible, l'évaporation de l'eau à l'interface n'influence pas significativement le transfert de l'oxygène. En revanche, lorsque la pression partielle de vapeur dans la bulle est importante, le maintien de l'équilibre liquide-vapeur interagit avec les équilibres de transfert de masse du soluté.

Nous avons choisi de reporter quelques observations expérimentales illustrant le transfert de diazote dans la première partie du chapitre. Dans la seconde partie, nous présentons l'analyse du transfert de masse en présence d'un équilibre liquide-vapeur. Cette partie sera complétée par la simulation numérique du transfert à l'intérieur d'une bulle sphérique. La dernière partie correspond à la présentation et l'interprétation des résultats. Nos résultats seront alors comparés aux résultats de la littérature pour le cas d'un transfert de masse isotherme.

The previous chapter reveals that, during spherical bubble experiments under industrial condition, in cyclohexane, we have observed the decrease with the time of nitrogen bubbles size. In this chapter we propose to analyse this decrease in size in order to better understand the dynamics of mass and heat transfers in the process and more generally in bubble columns with liquid of high volatility.

As in all gas-liquid contactors like bubble columns, the mass transfer of a non condensable component takes place in the presence of the liquid-vapour equilibrium of the solvent. The influence of this equilibrium can be neglected if the quantity of vapour in bubbles remains low (ex : oxygen transfer in water at ambient conditions). Whereas, when the partial pressure of vapour in bubbles is important, the liquid-vapour equilibrium interacts with other mass transfer equilibriums.

We report some experimental observations concerning the mass transfer of nitrogen, in the first part of this chapter. In the second part, we present the case of the mass transfer in presence of a liquid-vapour equilibrium. This study also included the numerical simulation of the transfer within a spherical bubble. The last part of this chapter is dedicated to the analysis and the interpretation of the results. Results are then compared to that in the literature for the case of isothermal mass transfer.

6.2 Observations expérimentales

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'analyse de la diminution du diamètre des bulles déjà présentée dans le chapitre 5 (Fig. 5.12). La figure 6.1 présente quelques images correspondant à cette variation de volume. Par ailleurs, lors de nos expériences, nous avons également observé différents phénomènes témoignant des transferts gaz-liquide de masse et de chaleur.

6.2.1 Dissolution complète d'un jet continu de fines bulles

Durant nos expériences à $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $P = 20\text{ bar}$, nous avons par exemple observé que les bulles de diazote formées en bas de la colonne n'atteignaient pas la surface libre du réacteur et se dissolvaient totalement dans le cyclohexane. Suite à ce constat, et afin de visualiser plus clairement ce phénomène, le débit de gaz au niveau du capillaire en verre a été augmenté générant des bulles plus nombreuses et plus petites. Comme le montre la figure 6.2, ce test a permis de visualiser la complète dissolution d'un jet de bulles, confirmant le fait que la diminution du diamètre des bulles sphériques, observée précédemment, aboutissait au transfert de masse du diazote de la phase gaz vers la phase liquide.

Ce transfert de masse est dû à la non saturation du liquide en diazote. En effet, le faible débit de diazote fourni par le capillaire en verre n'est pas suffisant pour saturer le liquide. De plus, la pressurisation de la colonne est réalisée via la pressurisation du ciel du réacteur, sans bullage dans le liquide. Ainsi, le seul mode de transport du diazote, présent à saturation au niveau de la surface libre, vers le bas du réacteur est la diffusion moléculaire. Selon les différentes corrélations (Fig. 1.4), le coefficient de diffusion du diazote dans le cyclohexane est de l'ordre de $D_{L,N_2} = 1 - 30 \times 10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ pour $T = 30 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ainsi, le temps de diffusion du diazote dans le cyclohexane sur la hauteur de la colonne ($H \approx 1\text{ m}$) est estimé par $H^2/D_{L,N_2} \approx 1/(30 \times 10^{-9}) \approx 10^8\text{ s} > 1\text{ an}$, ce qui est excessivement élevé par rapport à la durée d'une expérience (8 h). Le liquide dans la colonne ne peut donc jamais être saturé en diazote par la diffusion depuis le ciel du réacteur lors de nos expériences.

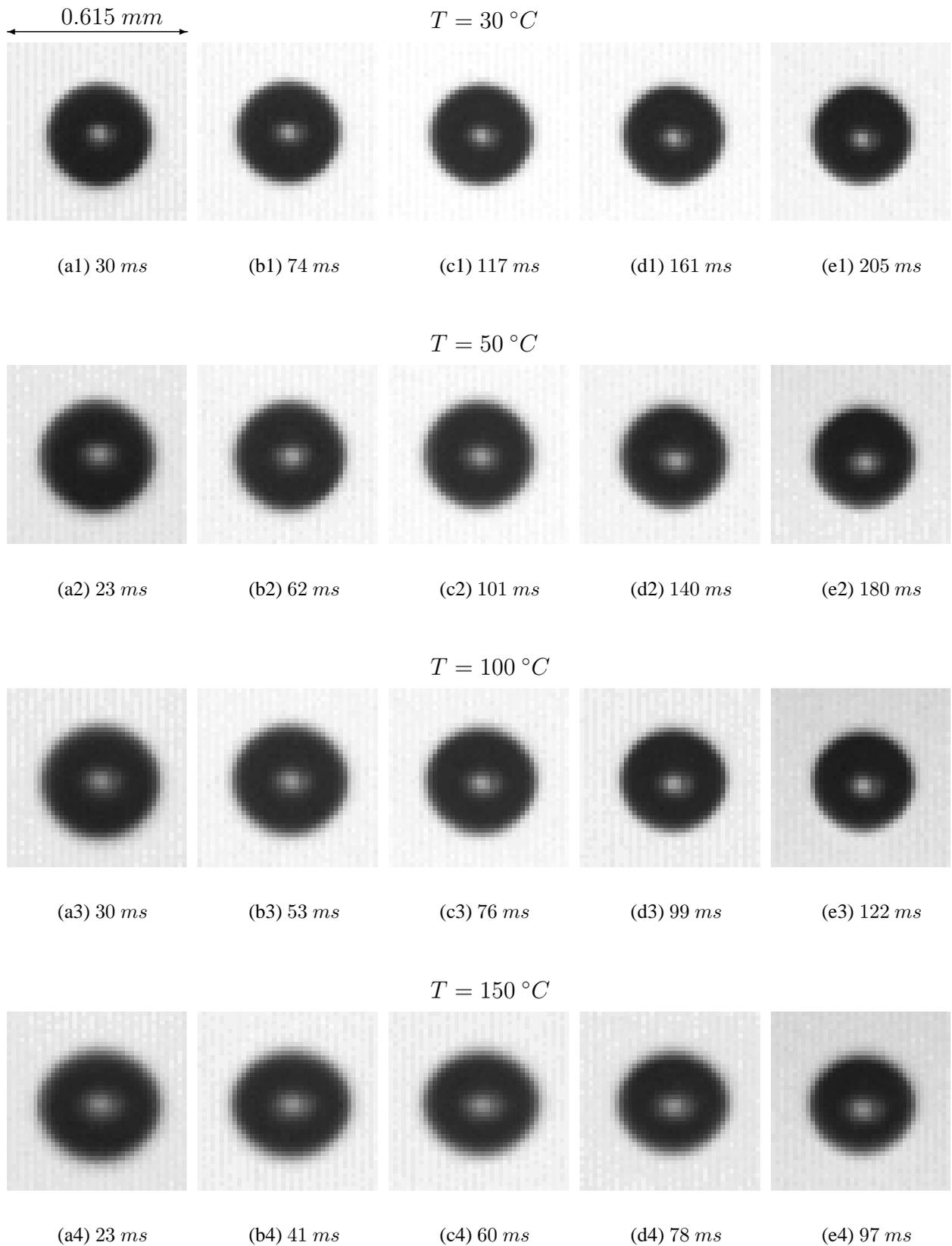


FIGURE 6.1: Visualisation de la dissolution des bulles de diazote dans le cyclohexane pour différentes températures opératoires à $P = 20\text{ bar}$ (clichés correspondant à la figure 5.12)

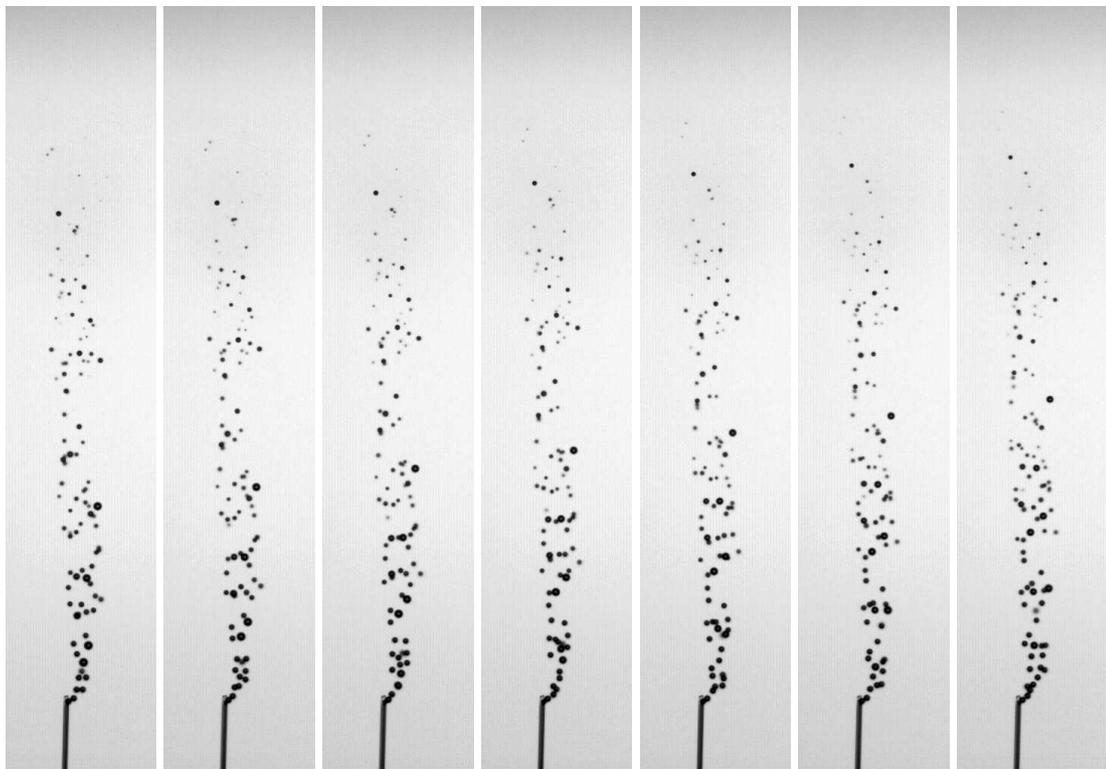


FIGURE 6.2: Dissolution d'un jet continu de bulles ($\approx 0.1 \text{ mm}$) de diazote dans du cyclohexane au cours du temps ($T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 20 \text{ bar}$)

6.2.2 Visualisation du sillage des bulles

Lors des expériences aux températures élevées ($T = 100$ et $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) en bulle isolée, nous avons pu mettre en évidence la présence d'un léger gradient d'indice optique dans le sillage des bulles, grâce à l'utilisation d'un éclairage indirect de faible intensité (voir Fig. 6.4). Pour imposer un éclairage indirect la source lumineuse (backlight) a été inclinée par rapport à l'axe optique. En effet, avec un éclairage direct (backlight perpendiculaire à l'axe optique), le sillage des bulles n'est pas décelable.

Les images obtenues sont présentées dans la figure 6.3 (haut). Afin de faire ressortir le gradient d'indice optique, il est nécessaire de diviser l'image par une image de référence, à cause de l'éclairage non homogène. Cette image de référence est basée sur le calcul de la médiane sur une séquence de plusieurs images. L'emploi de l'opérateur médiane permet alors d'éliminer les variations temporelles de niveaux de gris générées par le passage des bulles. Une fois cette image de référence créée, nous avons alors appliqué les trois étapes suivantes afin de faire ressortir les motifs :

- harmonisation du niveau de gris moyen des images,
- normalisation de chaque image complète par l'image de référence (sans bulle),
- ajustement de l'échelle de niveaux de gris.

Le résultat obtenu est présenté dans la figure 6.3 (bas). Ce traitement d'image permet de mettre en évidence les gradients d'intensité lumineuse. Par ailleurs, nous remarquons dans cette figure que le demi sillage droit est beaucoup plus clair que le demi sillage gauche. Comme cela est illustré dans la figure 6.4a, nous observons en réalité que le sillage de la bulle induit une déviation des rayons lumineux de telle sorte que la lumière arrivant sur la partie droite du sillage est renvoyée vers la caméra, alors que celle arrivant sur la partie gauche est déviée, générant ainsi un demi sillage droit de forte intensité lumineuse et un demi-sillage gauche d'intensité très faible (ombre). Ce phénomène déjà décelable dans les images brutes est causé par une variation de l'indice optique dans le sillage même de la bulle.

Un changement d'indice optique peut être causé par un gradient de température ou par une modification de la composition du liquide. En présence de transfert de chaleur (évaporation ou condensation), nous pouvons penser que ce gradient d'indice optique est, a priori, induit par une modification locale de la température du liquide.

Notons que dans la littérature, la variation d'indice optique est couramment exploitée pour étudier les écoulements compressibles. Cette technique de visualisation de l'écoulement, inventée par August Toepler en 1864, est souvent nommée sous le nom de photographie Schlieren.

Par ailleurs, la visualisation du sillage dû au transfert le cas de bulles sphériques suggère également au premier abord que le système étudié est propre. En effet, nous pouvons constater dans la figure 6.5a qu'il est difficile d'identifier la présence d'une recirculation derrière la bulle. Or, comme le montrent les simulations numériques de Dani (2007) ou de Huang (2009) (Fig 6.5a et 6.5b) une contamination significative de la surface de la bulle engendrerait le décollement de l'écoulement et l'apparition d'une recirculation de liquide. Par conséquent, on peut penser de prime abord avec cette simple visualisation du sillage, que l'interface est propre.

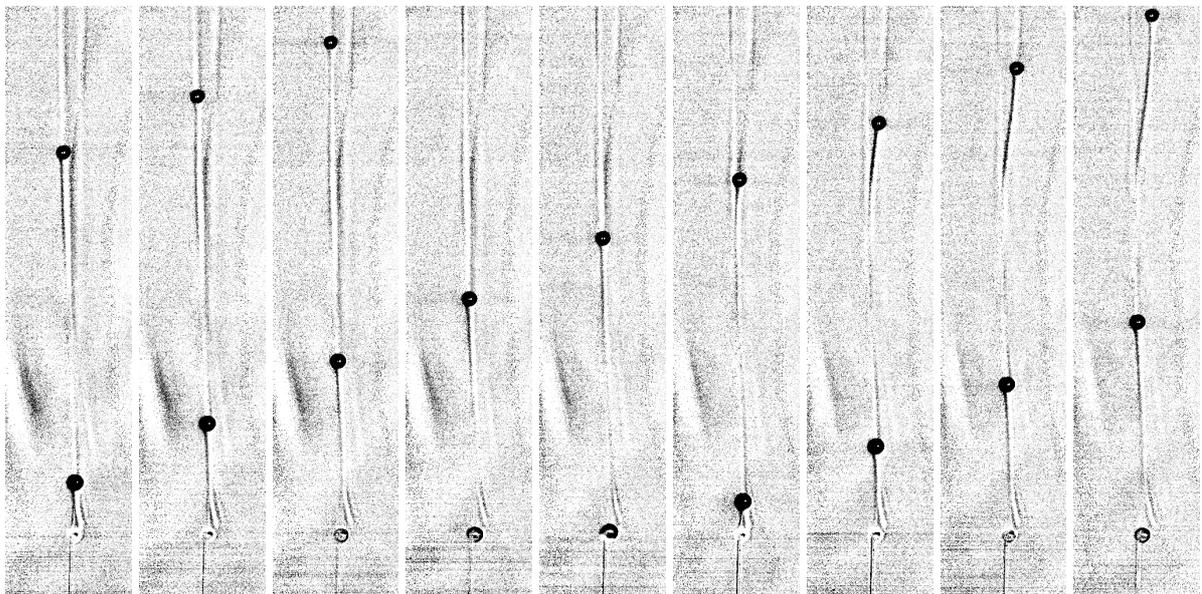
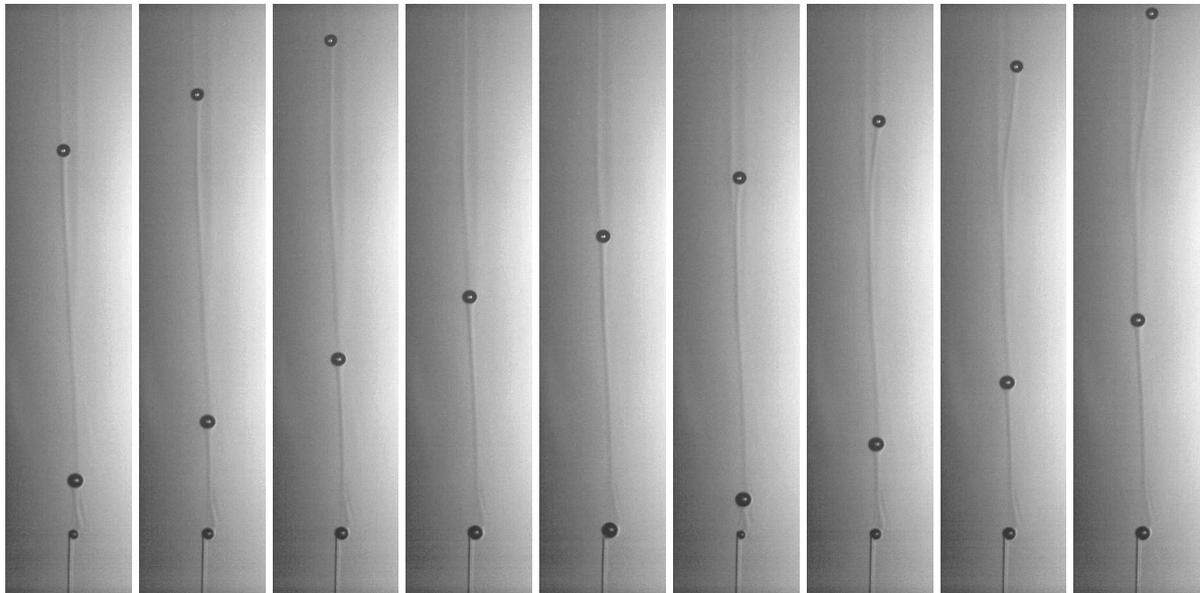


FIGURE 6.3: Visualisation du sillage d'une bulle sphérique grâce à un éclairage indirect ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$, $N_2\text{-RH}$, $Re_b \approx 175$) : Images d'origines (en haut) - Images normalisées (en bas)

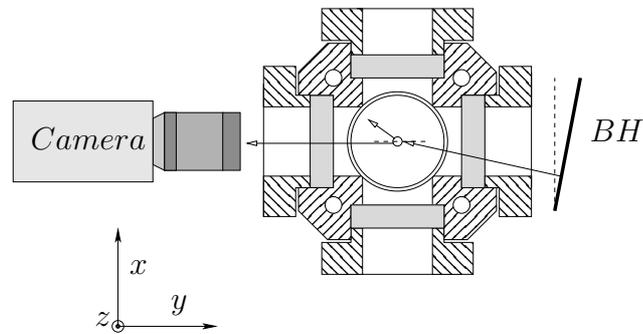


FIGURE 6.4: Dispositif de visualisation du sillage des bulles grâce à un éclairage indirect (BH : backlight)

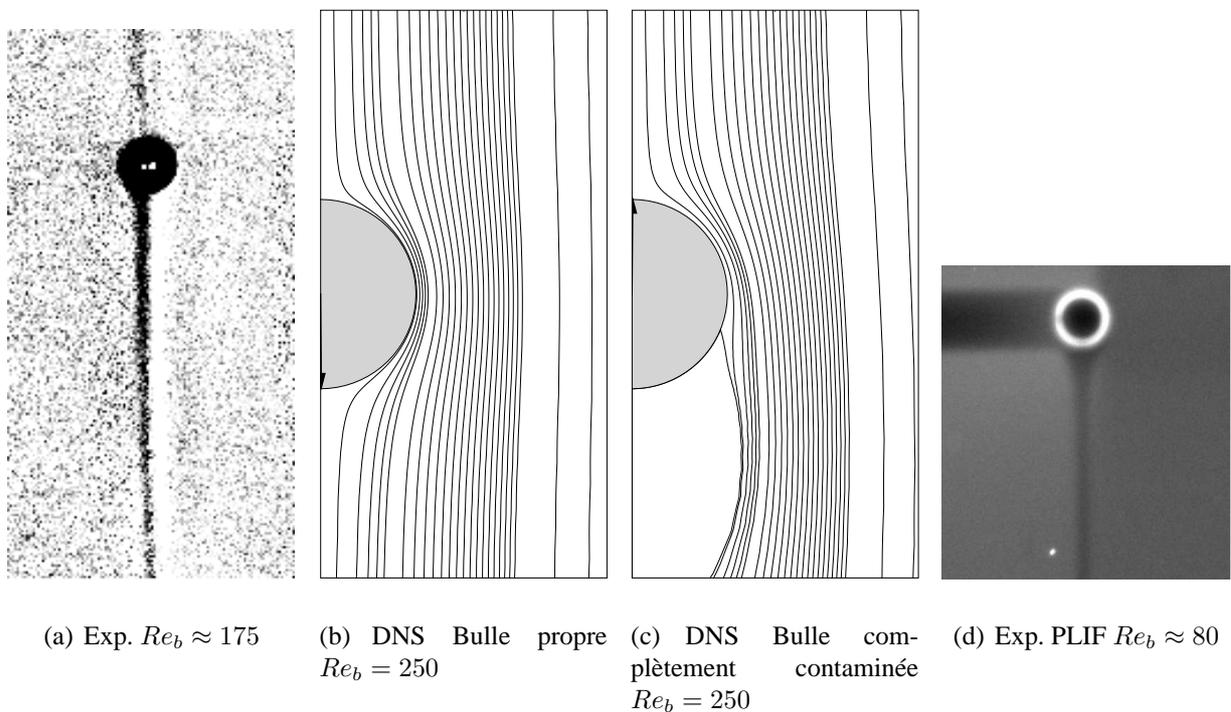


FIGURE 6.5: (a) Zoom sur le sillage d'une bulle sphérique visualisé grâce à un éclairage indirect ; Lignes de courant de l'écoulement stationnaire autour d'une bulle sphérique (b) propre et (c) complètement contaminée (DNS, [Huang \(2009\)](#)) ; (d) Image PLIF¹ d'une bulle d'air qui transfère de l'oxygène dans de l'eau pour une bulle partiellement contaminée ([Dani, 2007](#))

Cependant, comme le reporte Dani (2007) (Fig. 6.5c) cette constatation ne suffit pas. En effet, l'image 6.5c correspond à une image obtenue par PLIF¹ pour le transfert d'oxygène d'une bulle d'air dans de l'eau pour une bulle partiellement contaminée possédant une vitesse d'ascension inférieure à celle prédite par la loi de Mei *et al.* (1994). Malgré cette contamination de la bulle suggérée par la dynamique, Dani (2007) n'observe pas de recirculation à l'arrière de la bulle. Comme le montrent Magnaudet & Mougin (2007) le décollement de l'écoulement dépend de l'intensité de la vorticité produite à la surface de la bulle : si la contamination est faible, le niveau de vorticité n'est pas assez suffisant pour produire le décollement. Par conséquent, la mesure de la vitesse d'ascension, comme nous l'avons réalisée dans le chapitre précédent, reste la technique la plus fiable pour déterminer le niveau de contamination d'un système gaz-liquide.

6.3 Démarches préliminaires

A ce stade, il est important de noter que sans l'identification des différents mécanismes et l'estimation des cinétiques des différents transferts, il est difficile de savoir quel phénomène de transfert pilote le diamètre des bulles. Au premier abord, nous pourrions interpréter la diminution du diamètre des bulles comme résultant :

- du transfert gaz-liquide de la vapeur de cyclohexane uniquement (re-condensation),
- du transfert gaz-liquide du diazote uniquement,
- du transfert gaz-liquide du diazote et du cyclohexane,
- du transfert gaz-liquide du diazote avec un faible transfert liquide-gaz de la vapeur ( vaporation),
- du transfert gaz-liquide de la vapeur de cyclohexane avec un un faible transfert liquide-gaz du diazote.

Afin d'analyser nos mesures, l'idéal serait de réaliser la simulation numérique directe du problème complet en intégrant le transfert de masse du diazote, le transfert de chaleur dû au changement de phase et la variation du diamètre de la bulle. Cette approche était trop complexe pour l'inclure à la fin de ce travail de thèse. Afin d'interpréter nos résultats, nous allons comparer les temps caractéristiques des différents transferts dans le but d'identifier le(s) transfert(s) le(s) plus rapide(s) que nous pourrions alors considérer comme instantané(s) et le(s) transfert(s) le(s) plus lent(s) qui contrôle(nt) l'évolution temporelle du diamètre des bulles.

Dans le cas qui nous intéresse, l'équilibre liquide-vapeur du cyclohexane (RH)   l'interface cohabite avec l'équilibre de transfert de masse du gaz incondensable (diazote, N_2) et les équilibres suivants sont couplés ($x_{RH}^{LI} \approx 1$) :

$$x_{RH}^{GI} \Phi_{RH} = \gamma_{RH} \frac{P_{RH}^{sat}(T^I)}{P_G} \quad (6.1)$$

$$x_{N_2}^{LI} \gamma_{N_2} = \Phi_{N_2} \frac{P_G}{He_{N_2}(T^I)} x_{N_2}^{GI} \quad (6.2)$$

où $x_{N_2}^{L/GI}$ et $x_{RH}^{G/LI}$ sont les fractions molaires de vapeur de cyclohexane et de diazote à l'interface dans la phase gaz (G) ou liquide (L). $P_{RH}^{sat}(T^I)$ et $He_{N_2}(T^I)$ représentent respectivement la

1. PLIF : Planar Laser-Induced Fluorescence

pression de saturation du cyclohexane en phase gaz et la constante de Henry du diazote dans le cyclohexane correspondant à la température de l'interface (T^I). Les coefficients γ et ϕ représentent respectivement les coefficients d'activité et de fugacité traduisant la non idéalité du gaz et du liquide. L'équation 6.1 représente l'équilibre de Raoult (liquide-vapeur), alors que l'équation 6.2 représente l'équilibre de Henry du diazote. En considérant une vapeur parfaite et un liquide idéal, ces deux équilibres peuvent se simplifier aux deux relations suivantes

$$x_{RH}^{GI} = \frac{P_{RH}^{sat}(T^I)}{P_G} \quad (6.3)$$

$$x_{N_2}^{LI} = \frac{P_G}{H e_{N_2}(T^I)} x_{N_2}^{GI} \quad (6.4)$$

Lors d'un transfert de masse en présence d'un équilibre liquide-vapeur, comme nous allons le voir par la suite, le cyclohexane se condense à l'interface pendant que le diazote transfère de la bulle vers le liquide. Nous sommes alors en présence :

- d'un flux sortant de diazote (τ_{L,N_2} , transfert externe en phase liquide),
- d'un flux sortant de la vapeur ($\tau_{G,RH}$, transfert interne en phase gaz),
- d'un flux sortant de chaleur (τ_L^{th} , transfert externe en phase liquide),
- et d'un flux entrant de chaleur (τ_G^{th} , transfert interne en phase gaz),

Pour chacun de ces transferts, nous allons chercher à estimer une échelle de temps caractéristique τ , à l'échelle des bulles isolées sphériques suivies par PTV. Cependant, avant de passer à l'estimation de ces temps, il est nécessaire de comprendre les mécanismes intervenant dans nos expériences. Pour cela nous allons tout d'abord analyser le cas du transfert de masse en présence d'un équilibre liquide-vapeur. Cette première étape permettra de comprendre le couplage entre le transfert de la vapeur interne à la bulle et les transferts interne et externe de chaleur. Cela nous permettra également d'exprimer les temps caractéristiques des transferts de chaleur (τ_G^{th} , τ_L^{th}) et de masse ($\tau_{G,RH}$, τ_{L,N_2}).

Dans une seconde étape, afin de pouvoir estimer les temps de transfert internes (τ_G^{th} et $\tau_{G,RH}$) pour différents nombre de Peclet, nous serons alors amenés à étudier numériquement le transfert à l'intérieur d'une bulle.

Dans une troisième étape, nous passerons à l'application et nous considérerons le cas qui nous intéresse : le transfert d'un soluté incondensable en présence d'un équilibre-liquide vapeur.

Finalement, la comparaison des cinétiques de transfert nous permettra alors d'analyser nos résultats.

Notons que dans ce chapitre, afin de rendre minimale l'incertitude sur l'analyse des résultats, nous avons basé les propriétés de la phase gaz sur celle d'un mélange [diazote/vapeur de cyclohexane] en condition de saturation, à la pression et à la température opératoire. Cela n'a pas d'effet sur la dynamique des bulles, mais peut avoir une légère influence sur l'estimation des temps de transfert de masse et de chaleur dans la bulle.

6.4 Transferts de masse en présence d'un équilibre liquide-vapeur

Nous allons d'abord détailler le couplage existant entre les transferts de masse et de chaleur. Puis, en réalisant différentes hypothèses, nous exprimerons les temps caractéristiques de transfert ($\tau_{G,RH}$, τ_{L,N_2} , τ_G^{th} , τ_L^{th}).

6.4.1 Transfert de chaleur induit par l'évaporation ou la condensation

L'évaporation ou la condensation correspond à un transfert de masse (vapeur-liquide) accompagné d'un transfert de chaleur. La dynamique d'une bulle en présence d'évaporation ou de condensation est régie par les bilans interfaciaux de masse, de quantité de mouvement et d'enthalpie. Les bilans de masse et d'enthalpie sont particulièrement intéressants, car ils permettent de comprendre rapidement le couplage existant entre le transfert de masse (vapeur ou de liquide) et les transferts de chaleur. Dans le cas du changement de phase, les équations de conservation de la masse et de l'enthalpie à travers l'interface s'écrivent de façon simplifiée comme suit (Legendre, 1996; Tanguy & Ménard, 2007)

$$J_{loc}(y^{LI} - y^{GI}) = D_G (\nabla(\rho_G y^G) \cdot \vec{n})^I - D_L (\nabla(\rho_L y^L) \cdot \vec{n})^I \quad (6.5)$$

$$J_{loc}L = \lambda_L (\nabla T_L \cdot \vec{n})^I - \lambda_G (\nabla T_G \cdot \vec{n})^I \quad (6.6)$$

où J_{loc} représente le flux local massique de vapeur, $\lambda_{G/L}$ la conductivité thermique respectivement de la phase gaz et de la phase liquide. $D_{L/G}$ correspond au coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce constituant le liquide (cyclohexane) respectivement dans la phase gaz et dans la phase liquide. y représente la fraction massique de cette même espèce, L représente l'enthalpie d'évaporation et \vec{n} est le vecteur normal sortant de l'interface. En notant que la phase liquide est principalement constituée d'un unique composé ($y^{LI} \approx 1$), ces deux bilans peuvent encore se simplifier à

$$J_{loc} = \frac{D_G \left(\frac{\partial(\rho_G y^G)}{\partial n} \right)^I}{(1 - y^{GI})} \quad (6.7)$$

$$J_{loc}L = \lambda_L \left(\frac{\partial T_L}{\partial n} \right)^I - \lambda_G \left(\frac{\partial T_G}{\partial n} \right)^I \quad (6.8)$$

Localement à l'interface, le flux de masse J_{loc} induit le flux de chaleur. Dans le cas de l'évaporation, comme le décrit l'équation 6.6, le changement de phase prend de l'enthalpie au liquide et au gaz ce qui aboutit à une chute de la température à l'interface ($T^I < T_L$, endothermique). Dans le cas de la condensation, le changement de phase donne de l'enthalpie au liquide et au gaz ce qui aboutit à une augmentation de la température à l'interface ($T^I > T_L$, exothermique).

De plus, contrairement au cas de l'ébullition, où le liquide est surchauffé et où la température du gaz est constante et égale à la température de saturation $T_G = T_{sat}(P)$, dans le cas de l'évaporation d'un liquide dans une bulle composée d'un gaz incondensable, la température de la phase gaz T_G et de l'interface T^I varient. Cette particularité induit la présence d'un couplage complexe entre le transfert de masse de la vapeur et le transfert de chaleur côté gaz et côté liquide au niveau de l'interface.

Notons également que, au premier ordre, l'équation 6.5 peut être simplifiée en négligeant le flux de chaleur apporté par la phase gaz, la conductivité thermique du liquide étant supérieure à celle du gaz avec $\lambda_L/\lambda_G \approx 2.5$.

6.4.2 Couplage entre les transferts de masse

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, dans la phase gaz, les fractions molaires peuvent être considérées comme homogènes : $x_{RH}^G = x_{RH}^I$ et $x_{N_2}^G = x_{N_2}^I$ (Fig. 1.20 et 1.21). Ainsi, dans la bulle, le mélange étant binaire, d'après l'équation 6.3 nous avons

$$x_{N_2}^G = 1 - x_{RH}^G = 1 - P_{RH}^{sat}(T^I)/P_G \quad (6.9)$$

De même, la fraction molaire de diazote coté liquide devient (Eq. 6.4)

$$x_{N_2}^L = \frac{P_G - P_{RH}^{sat}(T^I)}{He_{N_2}(T^I)} \quad (6.10)$$

Par conséquent, si la température de l'interface T^I et la pression dans la bulle P_G restent constantes, la fraction molaire de diazote dans la bulle et dans la phase liquide à l'interface sont également constantes et imposées par l'équilibre-liquide vapeur. Ainsi, deux cas de figure peuvent intervenir : l'absorption et la désorption du diazote.

Par ailleurs, avec $n_{total} = n_{N_2} + n_{RH}$ la quantité molaire totale dans la bulle, où n_{N_2} et n_{RH} représentent respectivement les quantités molaires de diazote et de cyclohexane, d'après l'équation 6.9 nous avons

$$x_{N_2}^G = \frac{n_{N_2}}{n_{total}} = \frac{n_{N_2}}{n_{N_2} + n_{RH}} = 1 - P_{RH}^{sat}(T^I)/P_G \quad (6.11)$$

soit

$$\frac{n_{RH}}{n_{N_2}} = \frac{1}{1 - P_{RH}^{sat}(T^I)/P_G} - 1 \quad (6.12)$$

Par conséquent, l'imposition de l'équilibre liquide vapeur dans la bulle induit la conservation du rapport de quantités molaires entre le diazote et le cyclohexane ainsi que la conservation des fractions molaires des deux constituants ($x_{RH}^G = cst$, $x_{N_2}^G = 1 - x_{RH}^G = cst$, $n_{RH}/n_{N_2} = cst$).

6.4.3 Couplage entre les transferts de masse et le transfert de chaleur

Comme nous allons le voir, la conservation dans la bulle du rapport de quantité molaire de vapeur et de diazote (n_{RH}/n_{N_2}) induit la condensation ou l'évaporation du cyclohexane à la surface des bulles lorsque le diazote transfère.

Dans le cas de l'absorption d'un gaz incondensable soluble comme le diazote (Fig. 6.6a), le soluté présent dans la bulle, transfère de la phase gaz vers la phase liquide. Sous l'effet du transfert de masse, dans la bulle, la quantité molaire de diazote n_{N_2} diminue. La conservation du rapport des quantités molaires (Eq. 6.12) impose alors une diminution de la quantité de mole de cyclohexane dans la bulle (n_{RH}), soit un flux sortant de cyclohexane. Sous l'effet de ce mécanisme, une partie

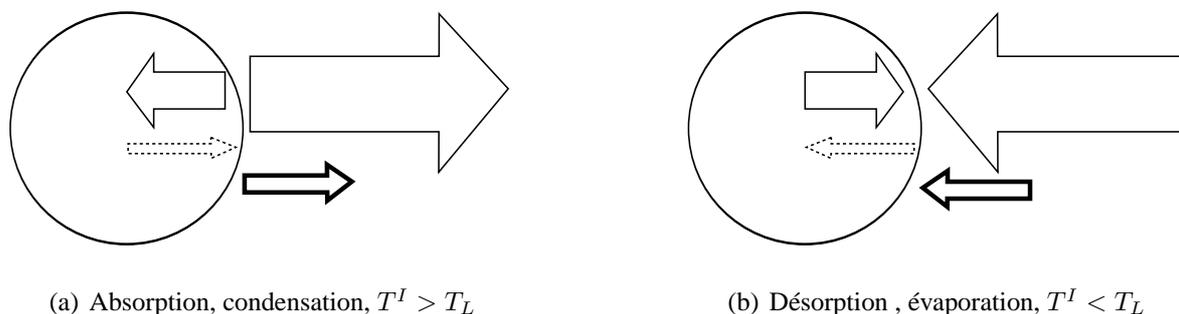


FIGURE 6.6: Flux de chaleur et de masse lors de (a) l'absorption (G→L) ou lors de la (b) désorption (L→G) d'un gaz incondensable dans une bulle saturée en vapeur, — flèches en trait continu : flux de chaleur, -- flèche en trait discontinu : flux de masse de vapeur, — flèche en trait épais continu : flux de masse du gaz incondensable

de la vapeur va se re-condenser à la surface de la bulle et générer un flux de chaleur, la température de l'interface augmente $T^I > T_L$. Cette augmentation de la température interfaciale modifie également la condition d'équilibre du diazote ($He_{N_2}(T^I)$) et du cyclohexane (P_{RH}^{sat}) à l'interface. Ainsi, le sillage observé suite à la variation d'indice optique (Fig. 6.3) peut être dû à une augmentation de la température de la surface des bulles qui influence la température du liquide dans le sillage.

Inversement, dans le cas de la désorption d'un gaz incondensable soluble (Fig. 6.6b), le diazote présent dans le liquide transfère de la phase liquide vers la phase gaz. Sous l'effet du transfert de masse, dans la bulle, la quantité molaire de diazote n_{N_2} va augmenter. La conservation du rapport des quantités molaires (Eq. 6.12) impose alors une augmentation de la quantité de mole de cyclohexane dans la bulle (n_{RH}), soit un flux entrant de cyclohexane. Sous l'effet de ce mécanisme, une partie de la vapeur va s'évaporer à la surface de la bulle et générer un flux de chaleur vers l'interface, la température de l'interface diminue $T^I < T_L$. Cette diminution de la température interfaciale modifie également la condition d'équilibre du diazote ($He_{N_2}(T^I)$) et du cyclohexane (P_{RH}^{sat}) à l'interface.

Par conséquent, dans les deux cas (absorption ou désorption), à cause de l'imposition de l'équilibre liquide-vapeur (Eq. 6.12), un flux sortant (entrant) de diazote entraîne un flux sortant (entrant) de cyclohexane.

Nous pouvons donc remarquer que le couplage entre le transfert du gaz incondensable dans le liquide et l'évaporation du liquide s'opère à travers les équilibres thermodynamiques à l'interface (Eq. 6.3 et 6.4) mais aussi à travers la température locale de l'interface (T^I) qui va modifier la pression de saturation ($P_{RH}^{sat}(T^I)$) du liquide et la constante de Henry du gaz incondensable ($He_{N_2}(T^I)$).

En conclusion, il est donc maintenant certain qu'on ne peut aborder le transfert de l'oxygène et du diazote en colonnes à bulles industrielles sans s'intéresser au transfert de chaleur qui est induit par la condensation (absorption d'un soluté) ou l'évaporation (désorption) simultanée du cyclohexane.

De plus, suite à cette analyse, une nouvelle interprétation possible de la variation du diamètre des bulles rapportée par Schäfer (2005) peut être proposée. Schäfer (2005) a observé que la taille moyenne des bulles diminuait nettement lorsque la réaction d'oxydation du cyclohexane commençait (voir Fig. 1.7). Selon Schäfer (2005) cela pouvait être dû à la formation de cyclohexanol et de cyclohexanone qui en contaminant l'interface abaissaient la tension interfaciale du système gaz-liquide. En effet, comme le montre la figure 1.3, la tension interfaciale diminue avec la présence de tensio-actif et, en régime de bullage dynamique, la taille des bulles évolue quasiment proportionnellement à la racine cubique de la tension interfaciale ($d_b \propto \sigma^{1/3}$, Eq. 1.12). Cependant, nous savons aussi que la tension interfaciale peut diminuer sous l'effet d'une augmentation de la température des bulles.

En considérant le fait que l'absorption d'un soluté en phase liquide induit l'élévation de la température de l'interface gaz-liquide suite à la condensation de la vapeur (exothermique), la diminution de la tension interfaciale et de la taille des bulles observée par Schäfer (2005) a pu être causée indirectement par le transfert de masse de l'oxygène.

6.4.4 Expressions des temps caractéristiques de transfert à l'échelle d'une bulle

Dans le but d'identifier le transfert le plus lent, nous avons cherché à exprimer les nombres de Peclet des transferts de chaleur (τ_G^{th} , τ_L^{th}) et des transferts de masse ($\tau_{G,RH}$, τ_{L,N_2}). Par définition, le nombre de Peclet compare le temps de diffusion τ^{dif} au temps d'advection τ^{adv} tel que $Pe = \tau^{dif}/\tau^{adv}$ (voir section 2.11). Pour une bulle propre, le temps caractéristique d'advection est identique pour un transfert dans la phase gaz ou dans la phase liquide tel que $\tau^{adv} = d_b/U_b$. Seuls les temps de diffusion coté gaz et coté liquide sont différents ($\tau^{dif} = d_b^2/D$).

Si l'on considère que les transferts s'effectuent dans le liquide et dans le gaz à travers de fines couches diffusives, ils suivent les mêmes loi d'évolution par rapport au nombre de Peclet tel que : $Sh_{G/L} \propto Pe_{G/L}^{1/2}$ et $Nu_{G/L} \propto (Pe_{G/L}^{th})^{1/2}$, où Pe_G et Pe_L sont différents. La simple comparaison des temps de diffusion et donc des coefficients de diffusion devrait permettre d'identifier le transfert le plus lent.

Cependant, nous allons voir dans la section 6.5 que, pour le transfert interne, les nombres de Sherwood ou de Nusselt ne peuvent être simplement décrits par une fonction monotone en $Pe^{1/2}$. Par conséquent, il est donc nécessaire d'estimer les temps caractéristiques de chaque transfert.

Pour calculer le temps caractéristique des différents transferts nous pouvons nous baser sur le bilan de concentration et de chaleur à l'échelle d'une bulle sphérique de diamètre d_b . Pour cela, nous considérerons que les différents transferts ont lieu dans un volume de gaz ou de liquide correspondant au volume de la bulle V_b .

Ainsi, le transfert massique de la vapeur dans une bulle sphérique peut être décrit sous la forme suivante

$$V_b \frac{\partial \langle c_G \rangle}{\partial t} = S_b k_G (c_G^I - \langle c_G \rangle) = S_b \frac{Sh_G D_{G,RH}}{d_b} (c_G^I - \langle c_G \rangle) \quad (6.13)$$

soit

$$\frac{\partial \langle c_G \rangle}{\partial t} = \frac{S_b}{V_b} k_G (c_G^I - \langle c_G \rangle) = \frac{S_b}{V_b} \frac{Sh_G D_{G,RH}}{d_b} (c_G^I - \langle c_G \rangle) \quad (6.14)$$

où $\langle c_G \rangle$ représente la concentration massique moyenne de la vapeur dans la bulle et $D_{G,RH}$ le coefficient de diffusion de la vapeur en phase gaz. c_G^I est la concentration de saturation à l'interface. Sh_G est le nombre de Sherwood associé au transfert interne de la vapeur. La résolution de cette précédente équation, avec $S_b/V_b = 6/d_b$, nous montre que l'évolution de la concentration est :

$$\langle c_G \rangle = c_G^I (1 - e^{-t/\tau_{G,RH}}) \quad (6.15)$$

où le temps caractéristique du transfert de la vapeur dans une bulle sphérique s'écrit comme suit

$$\tau_{G,RH} = \frac{d_b^2}{6Sh_G D_{G,RH}} \quad (6.16)$$

De même, pour un transfert de chaleur en phase gaz, nous pouvons décrire l'évolution de la température moyenne dans une bulle sous la forme suivante :

$$\rho_G C_{pG} \frac{d\langle T_G \rangle}{dt} = \frac{S_b}{V_b} h_G (T^I - \langle T_G \rangle) = \frac{6N_{uG} \lambda_G}{d_b^2} (T^I - \langle T_G \rangle) \quad (6.17)$$

La résolution de cette équation nous montre que le temps caractéristique de transfert interne de la chaleur s'écrit

$$\tau_G^{th} = \frac{d_b^2}{6N_{uG} D_G^{th}} \quad \text{avec} \quad D_G^{th} = \lambda_G / (\rho_G C_{pG}) \quad (6.18)$$

Pour le transfert de chaleur en phase liquide dans un volume de liquide correspondant au volume de la bulle V_b , la température moyenne dans ce volume T_L peut être décrite sous la forme

$$\rho_L C_{pL} \frac{dT_L}{dt} = \frac{S_b}{V_b} h_L (T^I - T_L) = \frac{6N_{uL} \lambda_L}{d_b^2} (T^I - T_L) \quad (6.19)$$

correspondant au temps caractéristique de transfert suivant

$$\tau_L^{th} = \frac{d_b^2}{6N_{uL} D_L^{th}} \quad \text{avec} \quad D_L^{th} = \lambda_L / (\rho_L C_{pL}) \quad (6.20)$$

Finalement, pour le transfert de masse du diazote dans la phase liquide dans un volume de liquide correspondant au volume de la bulle V_b , la concentration moyenne de diazote dans ce volume $\langle c_L \rangle$ peut être décrite sous la forme

$$\frac{\partial \langle c_L \rangle}{\partial t} = \frac{S_b}{V_b} k_L (c_L^I - \langle c_L \rangle) = \frac{S_b Sh_L D_{L,N_2}}{d_b} (c_L^I - \langle c_L \rangle) \quad (6.21)$$

où $\langle c_L \rangle$ représente la concentration massique moyenne du diazote et D_{L,N_2} le coefficient de diffusion du diazote en phase liquide. c_L^I est la concentration de saturation à l'interface. Sh_L est le nombre de Sherwood associé au transfert externe du diazote. La résolution de cette précédente équation, avec $S_b/V_b = 6/d_b$, nous montre que le temps caractéristique du transfert de diazote à l'extérieur d'une bulle sphérique s'écrit comme suit

$$\tau_{L,N_2} = \frac{d_b^2}{6Sh_L D_{L,N_2}} \quad (6.22)$$

Comme le montre les expressions des temps caractéristiques τ_G (Eq. 6.16), τ_G^{th} (Eq. 6.18), τ_L^{th} (Eq. 6.20) et τ_{L,N_2} (Eq. 6.22) nous constatons que les temps caractéristiques de transfert pour la phase gaz et liquide à l'échelle d'une bulle sphérique isolée prennent la forme générique suivante

$$\tau = \frac{d_b^2}{6\phi D} \quad (6.23)$$

avec $\phi = Sh$ pour un transfert de masse et $\phi = Nu$ pour un transfert de chaleur. D représente le coefficient de diffusion correspondant au transfert massique ($D = D_k$) ou thermique ($D = D_k^{th}$).

Pour conclure, pour calculer τ_L^{th} (Eq. 6.20) et τ_{L,N_2} (Eq. 6.22), une estimation directe du nombre de Nusselt N_{uL} et respectivement du nombre de Scherwood Sh_L peut se faire grâce aux corrélations qui décrivent un transfert externe à la bulle (Boussinesq (1905); Winnikow (1967); Takemura & Yabe (1998); Figueroa & Legendre (2010)).

En revanche, pour calculer τ_G (Eq. 6.16) et τ_G^{th} (Eq. 6.18), l'estimation du nombre de Sherwood Sh_G et du nombre de Nusselt N_{uG} en phase gaz nous impose de décrire les transferts internes à la bulle. Ce qui est l'objet principal des paragraphes suivants.

6.5 Transfert interne pour une bulle isolée sphérique

Dans cette section nous allons présenter les relations existantes pour décrire le transfert à l'intérieur d'une sphère.

6.5.1 Transfert interne en diffusion pure

La solution de la diffusion pure d'un scalaire de la surface interne d'une sphère de rayon R vers son centre a été donnée par Newman (1931). En coordonnées sphériques l'équation de diffusion d'une concentration se résume à

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad (6.24)$$

avec comme conditions limites et initiales

$$c = c_0 \quad \text{pour } t = 0 \text{ et } \forall r \quad (6.25)$$

$$c = c_s \quad \text{pour } t > 0 \text{ et } r = R \quad (6.26)$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r} \right) = 0 \quad \text{pour } \forall t \text{ et } r = 0 \quad (6.27)$$

En introduisant le temps adimensionnel suivant : $t' = Dt/R^2$ (nombre de Fourier), la concentration $c' = (c - c_s)/(c_0 - c_s)$ et le rayon $r' = r/R$, l'évolution du profil radial de concentration est alors décrit par les équations suivantes (Carslaw & Jaeger (1946), p. 233-234 dans l'ouvrage) :

$$c'(r', t') = \frac{-2}{r'} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n\pi} e^{-(n\pi)^2 t'} \sin(n\pi r') \quad \text{pour } r' > 0 \quad (6.28)$$

$$c'(r' = 0, t') = -2 \sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^n e^{-(n\pi)^2 t'} \quad \text{pour } r' = 0 \quad (6.29)$$

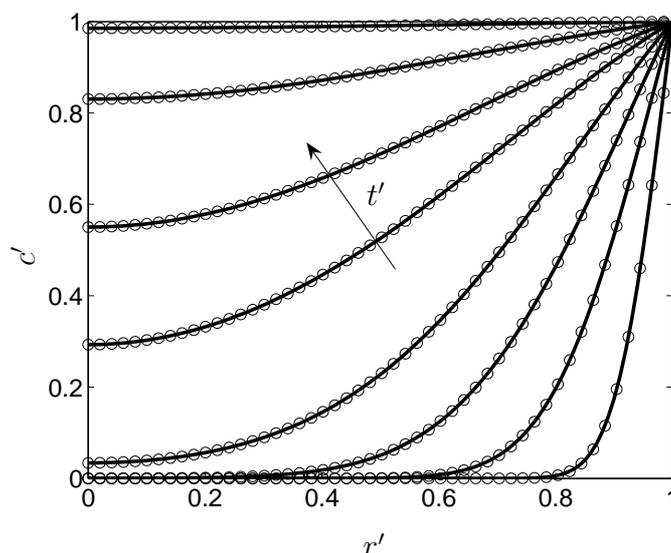


FIGURE 6.7: Profils de concentration pour $t' = [0.0025, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.15, 0.25, 0.5]$: — Equations 6.28 et 6.29, \circ simulation numérique directe pour $Pe_G = 0$ (Eq. 6.43-6.46)

Comme le montre la Figure 6.7, le caractère instationnaire du transfert interne se manifeste par une saturation progressive de l'ensemble de la sphère. Le transfert interne dans une inclusion est couramment analysé en introduisant la concentration volumique moyenne adimensionnalisée F définie comme suit

$$F = \frac{\langle c \rangle - c_0}{c_s - c_0} \quad (6.30)$$

avec $\langle c \rangle$ la concentration volumique moyenne dans l'inclusion.

En utilisant la solution de Newman (Eq. 6.28), on obtient l'expression suivante pour F

$$F^{New} = 1 - 6 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{(n\pi)^2} e^{-(n\pi)^2 t'} \quad (6.31)$$

L'évolution de F est présentée dans la Figure 6.8a. D'après cette solution analytique, la moyenne volumique de la concentration F^{New} atteint une valeur de 99% pour :

$$t'^{sat}(Pe_G = 0) = 0.416 \quad (6.32)$$

Pour une bulle sphérique de volume constant, le bilan de masse est $JS = V(d\langle c \rangle/dt)$ et le nombre de Sherwood peut s'exprimer comme suit (Eq. 2.97) :

$$Sh = \frac{d_b J}{D(c_s - \langle c \rangle)} = \frac{d_b V}{SD(c_s - \langle c \rangle)} \frac{d\langle c \rangle}{dt} = \frac{(2R)(4/3\pi R^3)}{(4\pi R^2)D(c_s - \langle c \rangle)} \frac{d\langle c \rangle}{dt} = \frac{2R^2}{3D(c_s - \langle c \rangle)} \frac{d\langle c \rangle}{dt} \quad (6.33)$$

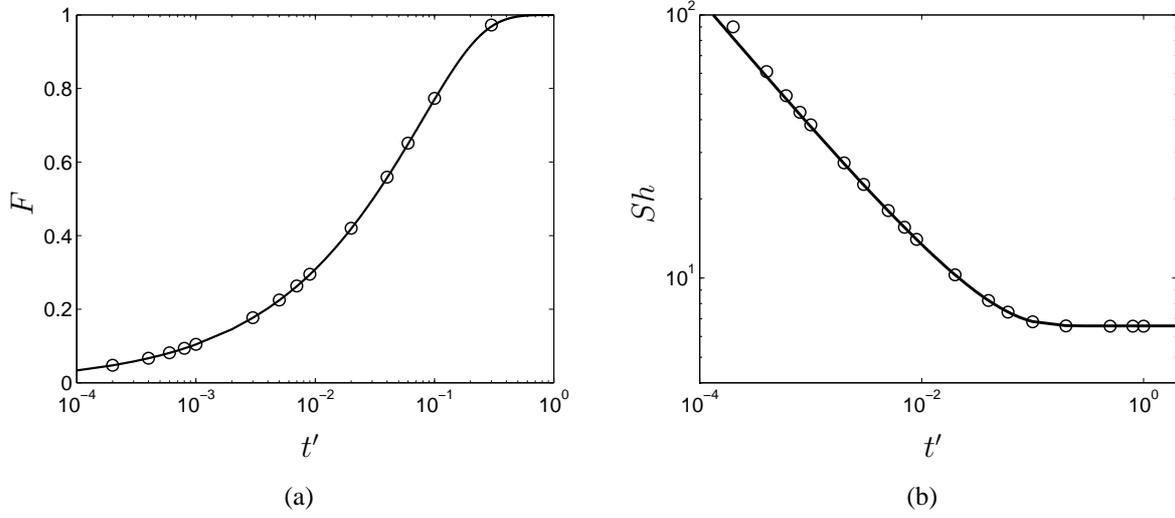


FIGURE 6.8: (a) Evolution de F en fonction de t' : — F^{New} Equ. 6.31, - (b) Evolution du nombre de Sherwood en fonction de t' : — Sh^{New} Equ. 6.35, \circ simulation numérique directe pour $Pe_G = 0$ (Eq. 6.43-6.46)

Si l'on développe cette expression en considérant les expressions de F et de t' , le nombre de Sherwood pour le transfert interne dans une inclusion devient simplement (Clift *et al.* (1978), p.57)

$$Sh = \frac{2}{3(1-F)} \frac{\partial F}{\partial t'} \quad (6.34)$$

La valeur asymptotique du nombre de Sherwood Sh au temps long correspond au transfert de masse dans des conditions quasi-stationnaires, lorsque la bulle tend vers la saturation. C'est donc cette valeur du nombre de Sherwood qui est la plus représentative du taux de transfert de masse ou de chaleur dans une sphère.

Avec la solution de Newman 6.31, à partir de l'équation 6.34, le nombre de Sherwood instantané s'écrit finalement

$$Sh^{New} = \frac{2\pi^2}{3} \frac{\sum_{n=1}^{+\infty} e^{-(n\pi)^2 t'}}{\sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n^2} e^{-(n\pi)^2 t'}} \quad (6.35)$$

Lorsque t' tend vers l'infini le nombre de Sherwood tend vers la valeur asymptotique suivante (Eq. 6.35, voir Fig. 6.8b) :

$$Sh^{New}(t' = \infty) = \frac{2\pi^2}{3} \approx 6.58 \quad (6.36)$$

La solution de Newman est limitée au cas d'un nombre de Peclet nul ($Pe_G = U_b d_b / D = 0$). Pour les bulles, cette solution correspond au cas du transfert dans une bulle dont l'interface est complètement immobile ou au cas du transfert dans une bulle propre immobile par rapport au liquide environnant ($Re_b = 0$). Afin de pouvoir calculer les nombres de Sherwood ou de Nusselt pour le cas d'un transfert interne d'une bulle en ascension, il est nécessaire d'identifier l'effet de l'augmentation du nombre de Reynolds sur le transfert interne.

6.5.2 Transfert interne à faible nombre de Reynolds

La solution analytique d'Hadamard-Rybczynski nous permet d'accéder au champ de vitesse présent à l'intérieur d'une bulle sphérique propre en écoulement de Stokes ($Re_b \rightarrow 0$). Cette solution montre que pour une bulle en ascension, on observe la formation d'une recirculation interne toroïdale (vortex de Hill). Le centre de cette recirculation est appelé point de stagnation car il correspond à des vitesses radiale et tangentielle nulles. Cette solution analytique de l'écoulement interne permet à [Kronig & Brink \(1950\)](#) d'identifier numériquement une limite supérieure au nombre de Sherwood pour $Re_b \rightarrow 0$ et $Pe_G \rightarrow \infty$ par l'expression suivante

$$F^{KB} = 1 - \frac{3}{8} \sum_{n=1}^{\infty} A_n^2 \exp(-16\lambda_n t'), \quad (6.37)$$

$$Sh^{KB} = \frac{32 \sum_{n=1}^{\infty} A_n^2 \lambda_n \exp(-16\lambda_n t')}{3 \sum_{n=1}^{\infty} A_n^2 \exp(-16\lambda_n t')}, \quad (6.38)$$

avec les sept premières valeurs pour A_n et λ_n ([Heertjes et al., 1954](#))

$$A_n = [1.33 \ 0.60 \ 0.36 \ 0.35 \ 0.28 \ 0.22 \ 0.16] \quad (6.39)$$

$$\lambda_n = [1.678 \ 8.48 \ 21.10 \ 38.5 \ 63.0 \ 89.8 \ 123.8] \quad (6.40)$$

Comme le remarque [Clift et al. \(1978\)](#) cette solution est très proche de la solution proposée par [Newman \(1931\)](#) avec un coefficient de diffusion effectif de $D_{eff} = 2.5D$. [Kronig & Brink \(1950\)](#) démontrent ainsi que la limite du nombre de Sherwood en écoulement de Stokes ($Re_b \rightarrow 0$) pour $Pe_G \rightarrow \infty$ est

$$Sh^{KB}(t' = \infty) = \frac{32}{3} \lambda_1 \approx 17.7 \quad (6.41)$$

En utilisant la solution de [Kronig & Brink \(1950\)](#) on trouve que la moyenne volumique de la concentration F atteint une valeur de 99% pour :

$$t'^{sat}(Pe_G = \infty) = 0.1574 \quad (6.42)$$

Certaines expériences de transfert de chaleur ([Calderbank & Korchinski, 1956](#)) et de transfert de masse sur des gouttes isolées ([Brounshtein et al., 1970](#); [Johnson & Hamielec, 1960](#)) démontrent un très bon accord avec cette limite supérieure pour de faibles nombres de Reynolds et des nombres de Peclet élevés. Pour des nombres de Peclet intermédiaires, différents auteurs ([Watada et al., 1970](#); [Wellek et al., 1970](#); [Clift et al., 1978](#); [Kumara & Hartland, 1999](#); [Paschedag et al., 2005](#); [Ubal et al., 2010](#); [Juncu, 2010](#)) ont étudié l'impact du transport advectif généré par le vortex de Hill. Cependant, la notion de temps de saturation ainsi que la description pratique du nombre de Sherwood au temps long en fonction du nombre de Peclet n'est généralement pas proposée.

C'est pourquoi nous avons entrepris de réaliser quelques simulations numériques 2D axisymétrique pour un nombre de Reynolds de $Re_b = U_b d_b / \nu_L = 0.1, 10, 100$ et pour une large gamme de nombre de Peclet $0 < Pe_G = U_b d_b / D_G < 2000$.

6.5.2.1 Equations résolues

Pour une bulle sphérique propre, l'écoulement autour de la bulle est stationnaire et axi-symétrique quel que soit le nombre de Reynolds (Blanco, 1995). Par conséquent, le transfert de masse à l'intérieur d'une inclusion peut être décrit par la résolution des équations de Navier-Stokes et de l'équation de diffusion-advection en 2D avec une condition d'axi-symétrie.

Pour un écoulement stationnaire, avec une condition d'axi-symétrie, les équations de Navier-Stokes peuvent s'écrire, en coordonnées cylindriques, sous forme adimensionnelle, comme suit

$$\frac{1}{r} \frac{\partial ru}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} = 0 \quad (6.43)$$

$$u \frac{\partial u}{\partial r} + v \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{Re_b} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \quad (6.44)$$

$$u \frac{\partial v}{\partial r} + v \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{Re_b} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) \quad (6.45)$$

avec le nombre de Reynolds de la bulle $Re_b = U_b d_b / \nu_L$, où U_b est la vitesse imposée à l'entrée du domaine de calcul, d_b le diamètre de la bulle, ν_L la viscosité cinématique du liquide (extérieur de la bulle).

L'écoulement externe et interne à la bulle (Eq. 6.43-6.45) est d'abord résolu de façon stationnaire. Puis, en conservant le champs de vitesse obtenu, le transfert de masse à l'intérieur de la bulle est résolu de façon instationnaire pour un nombre de Fourier $t' = Dt/r_b^2$ compris entre 0 et 1. L'équation de diffusion-advection, résolue dans la phase gaz uniquement, peut s'écrire, en coordonnées cylindriques, sous forme adimensionnelle, comme suit

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial r} + v \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{1}{Pe_G} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (6.46)$$

avec $Pe_G = Re_b Sc_G = U_b d_b / D$, où D le coefficient de diffusion de l'espèce qui transfère dans la bulle. Les équations 6.43-6.46 sont résolues numériquement par la méthode des éléments finis (COMSOL 3.5a) pour un domaine de calcul et les conditions limites et initiales présentées dans les paragraphes suivants.

6.5.2.2 Conditions limites et initiales

Les différentes conditions aux limites utilisées dans cette étude pour la résolution des équations de Navier-Stokes et de l'équation de diffusion-advection sont les suivantes

- à l'entrée, une vitesse uniforme est imposée $v = -U_b$,
- à la sortie, $p = 0$, $\tau \cdot \vec{n} = 0$,
- sur l'axe de la bulle, une condition d'axi-symétrie est appliquée,

– à l'interface gaz-liquide (surface de la bulle) :

1. annulation des vitesses radiales : $[\vec{U} \cdot \vec{n}]_G = [\vec{U} \cdot \vec{n}]_L = 0$
2. égalité des vitesses tangentielles : $[\vec{U} \cdot \vec{t}]_G = [\vec{U} \cdot \vec{t}]_L$
3. égalité des contraintes de cisaillement : $[n \times \tau \cdot n]_G = [n \times \tau \cdot n]_L$
4. la concentration adimensionnelle maintenue constante coté gaz : $c = [c]_G = 1$

\vec{U} est ici le vecteur vitesse adimensionnelle en coordonnées cylindriques $\vec{U} = u\vec{e}_r + v\vec{e}_z$, τ représente le tenseur des contraintes visqueuses. \vec{n} est le vecteur unitaire normal à la surface. \vec{t} représente le vecteur unitaire tangentiel à la surface. A l'intérieur de la bulle, les propriétés physiques du gaz sont imposées ($\rho = \rho_G, \mu = \mu_G$). A l'extérieur de la bulle, les propriétés physiques du liquide sont imposées ($\rho = \rho_L, \mu = \mu_L$). Les simulations sont réalisées pour les rapports de masse volumique et de viscosité dynamique suivants : $\rho_G/\rho_L = 0.0012$ et $\mu_G/\mu_L = 0.018$, typique d'un système gaz-liquide.

Par ailleurs, pour la résolution instationnaire du transfert de masse, la concentration dans la bulle est initialement imposée comme nulle ($c(t = 0, \forall r, \forall z) = 0$).

6.5.2.3 Domaine de calcul

Le domaine de calcul axi-symétrique est représenté dans la figure 6.9. La bulle est présente au centre (Fig. 6.9). Comme le montre la figure 6.10, à l'extérieur de la bulle le maillage utilisé est de type polaire axi-symétrique. A l'intérieur de la bulle, le maillage est triangulaire. Dans les deux cas, le maillage se raffine lorsque l'on se rapproche de la surface de la bulle.

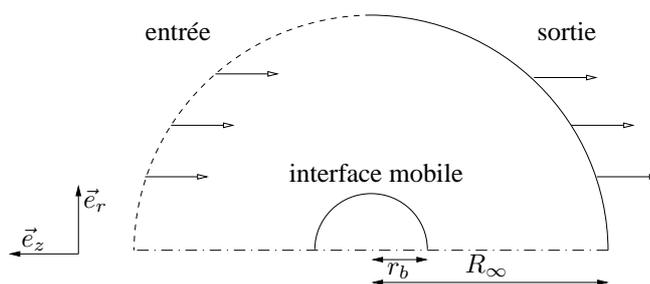


FIGURE 6.9: Domaine de calcul et conditions aux limites

Le tableau 6.1 présente les caractéristiques des différents maillages testés pour cette étude. Dans ce tableau, "nb int." et "nb ext." représentent le nombre de mailles respectivement dans la bulle et à l'extérieur de la bulle. L_{int}/d_b et L_{ext}/d_b représentent le rapport entre la taille de la première maille à l'interface, respectivement à l'intérieur et à l'extérieur de la bulle, et le diamètre de la bulle.

Afin de choisir le maillage le plus approprié, nous avons tout d'abord réalisé un test de sensibilité sur le coefficient de traînée visqueuse $C_{D,\tau}$. Pour cela, nous avons comparé $C_{D,\tau}$ obtenu avec

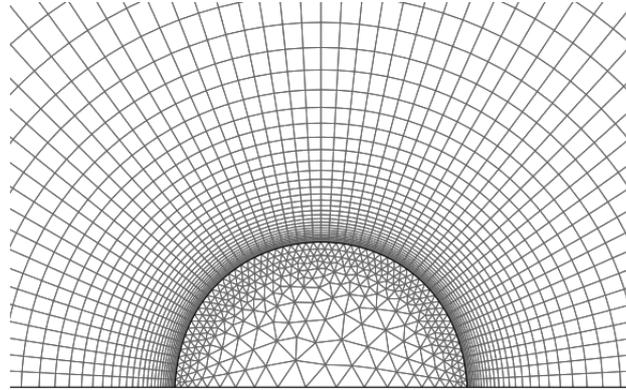


FIGURE 6.10: Maillage polaire à l'extérieur et triangulaire à l'intérieur de la bulle

les différents maillages à celui obtenu par [Rivero \(1991\)](#) avec le code JADIM développé à l'IMFT. Comme le montre le tableau 6.2 où nous comparons les valeurs de $C_{D,\tau}$, les maillages *B*, *C* et *D* fournissent des coefficients de traînée visqueuse proches de ceux obtenus par [Rivero \(1991\)](#).

En utilisant les mêmes maillages, nous avons également réalisé des tests de sensibilité sur le calcul du nombre de Sherwood final ($Sh(t' = \infty)$) pour les trois nombres de Reynolds considérés. Comme le montre le tableau 6.3, nous pouvons constater que lorsque le maillage à l'intérieur de la bulle est raffiné, le nombre de Sherwood final converge vers une valeur indépendante du maillage. Nous pouvons constater que les maillages *C* et *D* fournissent des valeurs très similaires.

En utilisant la relation 4.75 ([Boussinesq, 1905](#)), nous pouvons estimer l'épaisseur de la couche limite de concentration qui se développerait dans un milieu semi-infini, dans la phase gaz. Dans l'ensemble de notre étude, nous avons limité le nombre de Peclet à $Pe = 2000$, ce qui correspond à une épaisseur de film diffusionnel $\delta_D/d_b = 1.98 \cdot 10^{-2}$. Ainsi, pour ce nombre de Peclet maximal, seuls les maillages *C* ($L_{int}/d_b = 1.31 \cdot 10^{-2}$) et *D* ($L_{int}/d_b = 1.25 \cdot 10^{-2}$) nous garantissent la présence d'au moins une maille dans la couche de diffusion tel que $L_{int}/d_b < \delta_D/d_b$. Sachant que les maillages *C* et *D* convergent vers des valeurs similaires, les résultats de simulation sont issus du maillage *C* (voir Tab. 6.3).

Les résultats des simulations numériques obtenus avec ce maillage sont détaillés dans le tableau 6.4.

TABLE 6.1: Caractéristiques des différents maillages testés

	Re_∞/r_b	nb ext.	nb int.	L_{ext}/d_b	L_{int}/d_b
Maillage A	60	3600	645	$3.25 \cdot 10^{-3}$	$2.38 \cdot 10^{-2}$
Maillage B	120	5000	1201	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$1.50 \cdot 10^{-2}$
Maillage C	60	5500	1327	$3.90 \cdot 10^{-3}$	$1.31 \cdot 10^{-2}$
Maillage D	60	6000	1498	$3.90 \cdot 10^{-3}$	$1.25 \cdot 10^{-2}$

TABLE 6.2: Sensibilité de la contribution visqueuse du coefficient de traînée $C_{D,\tau}$ à la résolution du maillage pour $Re_b = 0.1 - 10 - 100$

	$Re_b = 0.1$	$Re_b = 10$	$Re_b = 100$
Maillage A	109.33	1.602	0.241
Maillage B	105.82	1.565	0.238
Maillage C	106.60	1.562	0.238
Maillage D	106.29	1.558	0.238
Rivero (1991)	102.96	1.577	0.213

TABLE 6.3: Sensibilité du nombre de Sherwood à la résolution du maillage

Pe	δ_D/d_b	$Sh(t' = \infty)$ pour $Re = 0.1$				$Sh(t' = \infty)$ pour $Re = 10$				$Sh(t' = \infty)$ pour $Re = 100$			
		A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
1	$8.86 \cdot 10^{-1}$	6.56	6.56	6.56	6.56	6.56	6.56	6.56	6.56	6.57	6.57	6.57	6.57
20	$1.98 \cdot 10^{-1}$	7.64	7.63	7.64	7.65	8.66	8.66	8.66	8.66	10.33	10.33	10.31	10.31
50	$1.25 \cdot 10^{-1}$	11.10	11.05	11.09	11.09	13.12	13.11	13.11	13.11	15.01	14.99	14.98	14.99
100	$8.86 \cdot 10^{-2}$	14.58	14.53	14.56	14.57	16.01	15.98	15.99	15.99	16.98	16.95	16.95	16.95
1000	$2.80 \cdot 10^{-2}$	17.68	17.66	17.67	17.67	17.89	17.87	17.87	17.87	17.97	18.02	18.03	18.03
2000	$1.98 \cdot 10^{-2}$	17.73	17.72	17.72	17.72	17.92	17.90	17.90	17.90	17.92	18.04	18.06	18.06

TABLE 6.4: Resultats des simulations : nombre de Sherwood au temps long ($t' = \infty$) et temps de saturation pou le maillage C

Pe	$Sh(t' = \infty)$			$Sh(t' = \infty)$ selon Juncu (2010)			t'^{sat}		
	$Re = 0.1$	$Re = 10$	$Re = 100$	$Re = 0.1$	$Re = 10$	$Re = 100$	$Re = 0.1$	$Re = 10$	$Re = 100$
1	6.56	6.56	6.57	6.58	6.59	6.59	0.4174	0.4171	0.4169
2	6.57	6.58	6.61				0.4170	0.4165	0.4153
3	6.59	6.56	6.68				0.4164	0.4152	0.4127
5	6.63	6.72	6.89	6.65	6.74	6.93	0.4146	0.4114	0.4048
6	6.67	6.78	7.03				0.4133	0.4088	0.3997
10	6.85	7.16	7.79	6.87	7.21	7.88	0.4063	0.3950	0.3744
15	7.19	7.83	9.02				0.3939	0.3728	0.3395
20	7.64	8.66	10.31	7.66	8.76	10.51	0.3789	0.3489	0.3079
30	8.76	10.40	12.48				0.3464	0.3055	0.2605
40	9.97	11.92	13.98				0.3159	0.2719	0.2300
50	11.09	13.11	14.98	11.10	13.29	15.32	0.2900	0.2469	0.2104
60	12.06	14.03	15.67				0.2688	0.2285	0.1976
70	12.88	14.72	16.15				0.2517	0.2149	0.1890
80	13.55	15.25	16.50				0.2377	0.2048	0.1828
90	14.11	15.67	16.75				0.2264	0.1971	0.1782
100	14.56	15.99	16.95	14.64	16.18	17.32	0.2173	0.1912	0.1746
130	15.54	16.64	17.33				0.1986	0.1796	0.1676
160	16.13	17.00	17.53				0.1878	0.1729	0.1642
200	16.61	17.28	17.69	16.73	17.47	18.05	0.1790	0.1678	0.1613
300	17.16	17.60	17.86				0.1688	0.1621	0.1581
400	17.38	17.72	17.93				0.1647	0.1597	0.1568
500	17.50	17.78	17.97	17.65	17.97	18.32	0.1625	0.1585	0.1561
600	17.56	17.82	18.00				0.1613	0.1578	0.1557
700	17.61	17.84	18.00				0.1605	0.1574	0.1554
800	17.63	17.85	18.02				0.1599	0.1570	0.1552
900	17.65	17.86	18.02				0.1595	0.1568	0.1550
1000	17.67	17.87	18.03	17.82	18.06	18.37	0.1592	0.1566	0.1549
2000	17.72	17.90	18.06	17.87	18.08	18.38	0.1581	0.1560	0.1544

6.5.2.4 Résultats des simulations

Dans un premier temps, nous considérons les résultats obtenus pour différents nombres de Peclet Pe_G à $Re_b = 0.1$. Un exemple de résultats bruts obtenus à différents instants t' est présenté dans la figure 6.11. Nous pouvons observer sur ces figures que plus Pe_G est élevé et plus la saturation du point de stagnation se fait lentement par diffusion. Ceci s'explique clairement par la superposition de deux phénomènes : le transport principalement advectif de la concentration le long des lignes de courant de la surface vers l'axe vertical de la bulle et la diffusion de la concentration perpendiculairement aux mêmes lignes de courant.

Les conséquences principales de l'augmentation du Pe_G sont une accélération du transfert se traduisant par une augmentation plus rapide de la concentration F (voir Fig. 6.12b) et une diminution du temps nécessaire pour saturer la bulle t'^{sat} (voir Fig. 6.13b). Comme le montre la Fig. 6.12a, la principale conséquence du transport advectif sur le nombre de Sherwood Sh est l'apparition de maxima et minima locaux d'une période proportionnelle à Pe_G^{-1} . Ce phénomène est lié à la formation de la recirculation transportant les particules de fluide de la surface interne de la bulle vers l'axe de la bulle (voir lignes de courant Fig. 6.11).

Par ailleurs, pour $Pe_G = 0$, comme nous pouvons le constater dans les figures 6.7 et 6.8 nos résultats de simulation (\circ) sont en parfait accord avec la solution de Newman (1931). Pour des nombres de Peclet plus importants, comme nous pouvons le constater dans les figures 6.12a et 6.13a, nos résultats de simulation sont très similaires à ceux de Clift *et al.* (1978). Les légères différences entre les évolutions temporelles de concentration peuvent être attribuées au fait que dans les travaux de Clift *et al.* (1978) le champ de concentration est résolu en imposant la solution de Hadamard (1911); Rybczynski (1911). Alors que nos simulations sont réalisées pour $Re_b = 0.1$. Nous possédons donc une confiance relativement bonne quant à la qualité de nos simulations.

D'autre part, comme l'observent Clift *et al.* (1978) (en écoulement de Stokes) pour un temps long, le nombre de Sherwood varie selon la valeur du nombre de Pe_G entre les deux limites identifiées précédemment telles que $6.58 < Sh(t' = \infty, Re_b \rightarrow 0) < 17.7$ (voir Fig. 6.13a). Pour $Pe_G < 10$ et pour $Pe_G > 300$ les solutions de Newman (1931) et Kronig & Brink (1950) diffèrent de 5% par rapport aux valeurs estimées numériquement.

Comme le montre la figure 6.13a (\circ), nous pouvons proposer la fonction sigmoïde suivante afin de décrire la valeur du nombre de Sherwood Sh en fonction du nombre de Peclet

$$Sh(t' = \infty, Pe_G) \approx Sh(t' = \infty, Pe_G = 0) + \frac{Sh(t' = \infty, Pe_G = \infty) - Sh(t' = \infty, Pe_G = 0)}{1 + e^{-\alpha_1(\ln(Pe_G) - \alpha_2)}} \quad (6.47)$$

avec pour $Re_b \leq 0.1$: $\alpha_1 = 1.918$ et $\alpha_2 = 4.118$. En considérant que $Sh(t' = \infty, Pe_G = 0) = Sh^N(t' = \infty) = 6.58$ et $Sh(t' = \infty, Pe_G = \infty) = Sh^{KB}(t' = \infty) = 17.7$ on obtient pour $Re_b \leq 0.1$

$$Sh(t' = \infty, Pe_G) \approx 6.58 + \frac{11.12}{1 + e^{-\alpha_1(\ln(Pe_G) - \alpha_2)}} \quad (6.48)$$

Comme le montre la figure 6.13b (\circ), afin de décrire le temps t'^{sat} nécessaire à la saturation des bulles pour différents nombre de Peclet, nous pouvons également proposer une fonction sigmoïde

6.5. Transfert interne pour une bulle isolée sphérique

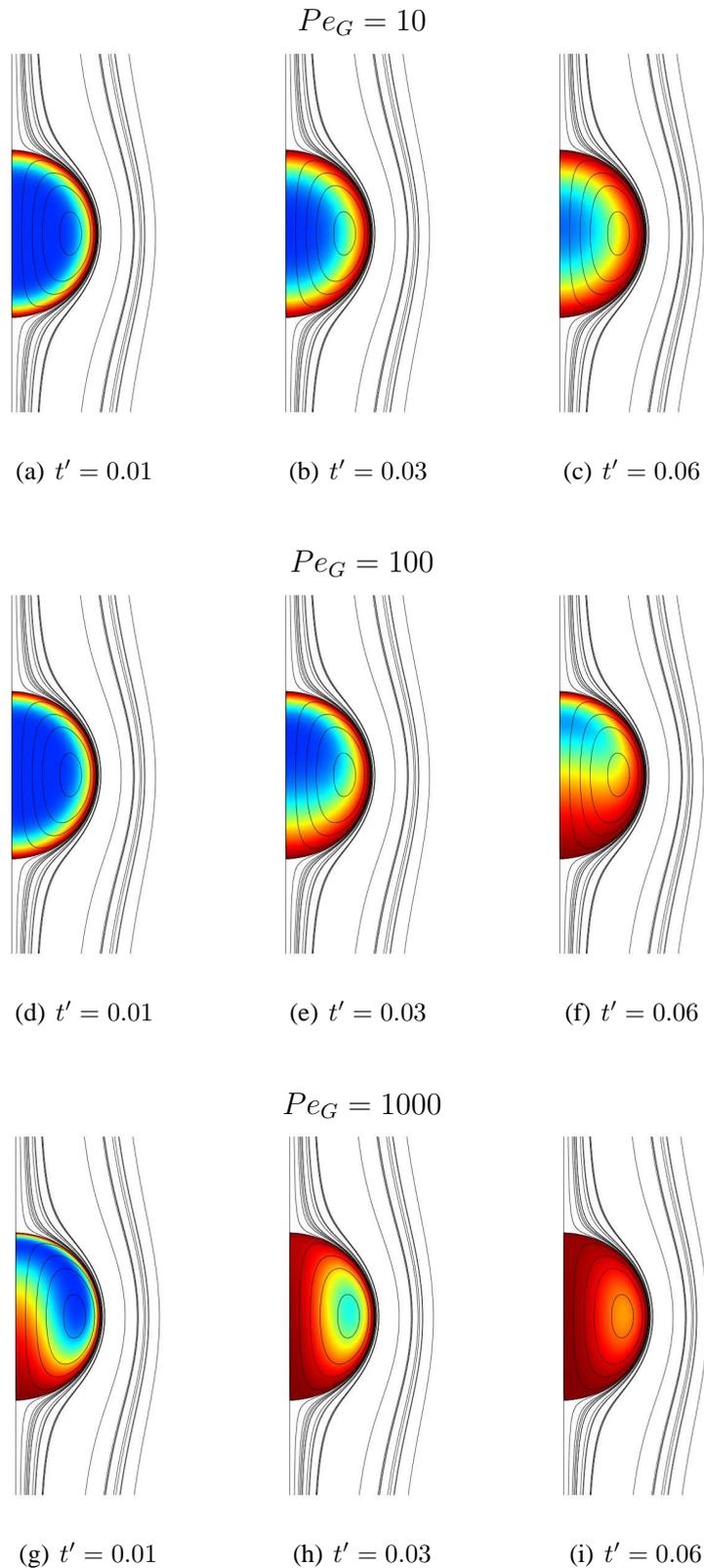


FIGURE 6.11: Champ de concentration et lignes de courant pour différents temps $t' = 0.01 - 0.03 - 0.06$ et différents nombres de Peclet $Pe_G = 10 - 100 - 1000$ avec $Re_b = 0.1$ (rouge : $c=1$, bleu : $c=0$)

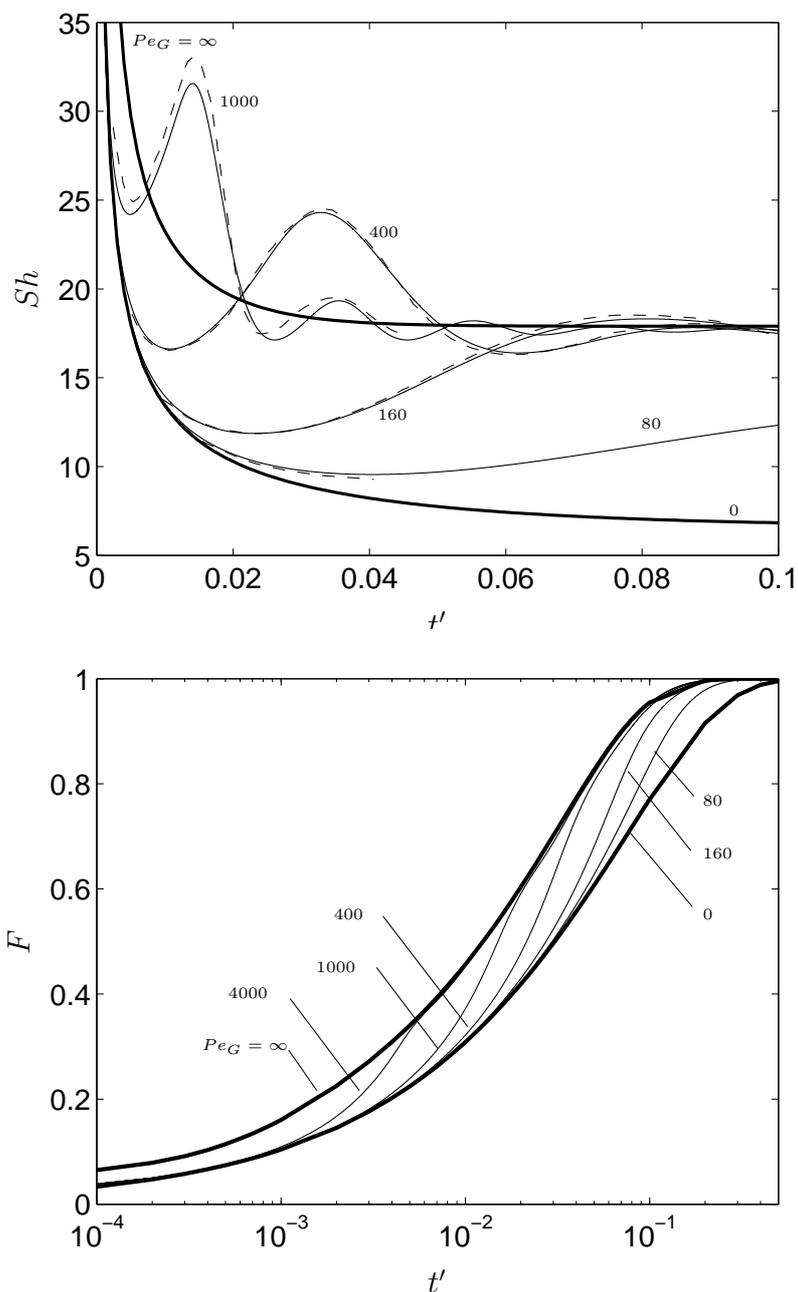
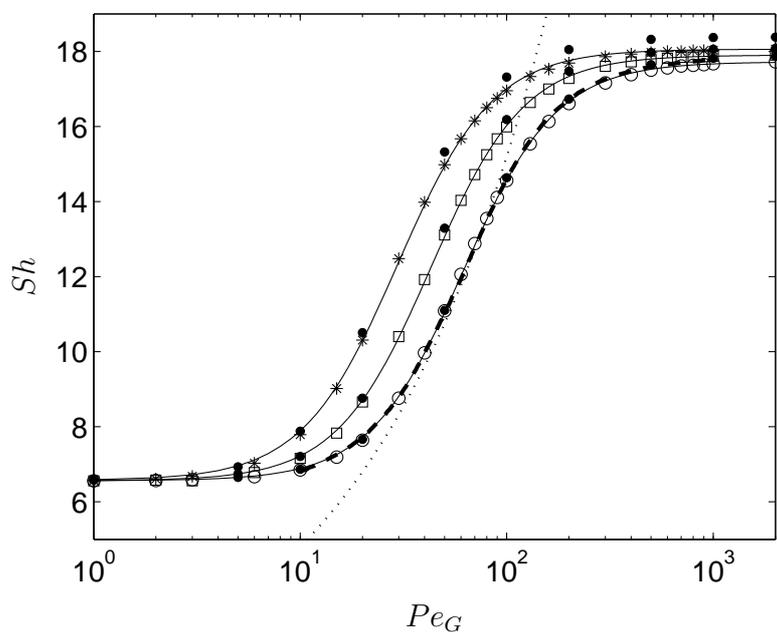
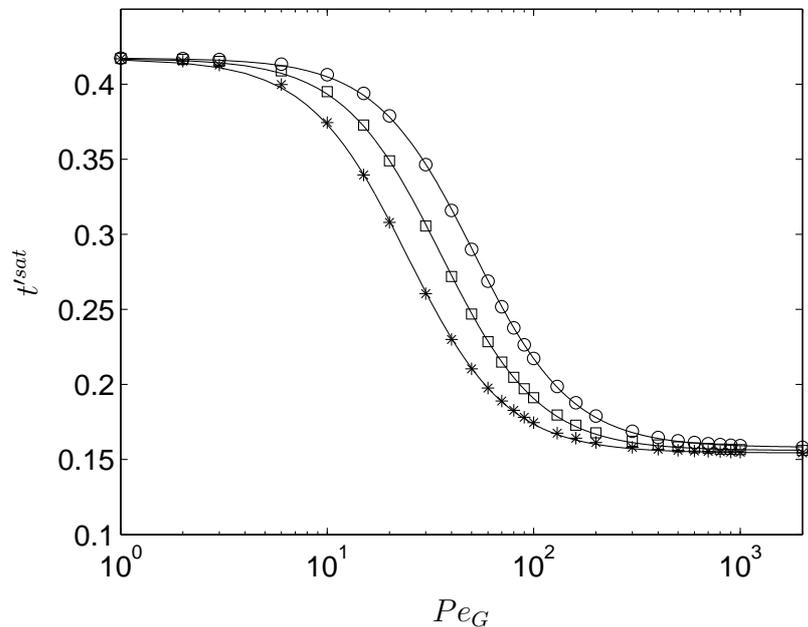


FIGURE 6.12: (a) Nombre de Sherwood instantané en fonction du temps t' : -- Clift *et al.* (1978) p.59 ($Re_b \rightarrow 0$), — ce travail ($Re_b = 0.1$); (b) Concentration adimensionnée F en fonction du temps t' ; (a,b) pour différents nombres de Peclet et avec $Re_b = 0.1$; —(bas) $Pe_G = 0$: Solution de Newman (1931) (Eq. 6.35 et 6.31), —(haut) $Pe_G = \infty$: Relation de Kronig & Brink (1950) (Eq. 6.38 et 6.37)



(a)



(b)

FIGURE 6.13: (a) Valeur asymptotique du nombre de Sherwood Sh au temps long en fonction du nombre de Peclet : $--$ pour $Re_b \rightarrow 0$ Clift *et al.* (1978) (p.60); ce travail : \circ $Re_b = 0.1$, \square $Re_b = 10$, $*$ $Re_b = 100$ et \bullet Juncu (2010), $Sh \propto Pe_G^{1/2}$; $—$ Eq. 6.47 (b) Temps de saturation correspondant à $F(t^{sat}) = 99\%$ en fonction du nombre de Peclet pour un écoulement de Stokes ; ce travail : \circ $Re_b = 0.1$, \square $Re_b = 10$, $*$ $Re_b = 100$; $—$ Eq. 6.49

telle que

$$t'^{sat}(Pe_G) \approx t'^{sat}(Pe_G = 0) + \frac{t'^{sat}(Pe_G = \infty) - t'^{sat}(Pe_G = 0)}{1 + e^{-\beta_1(\ln(Pe_G) - \beta_2)}} \quad (6.49)$$

avec pour $Re_b \leq 0.1$: $\beta_1 = 1.827$ et $\beta_2 = 3.937$. En considérant que $t'^{sat}(Pe_G = 0) = 0.416$ (Eq. 6.32) et $t'^{sat}(Pe_G = \infty) = 0.1574$ (Eq. 6.42) on obtient pour $Re_b \leq 0.1$

$$t'^{sat}(Pe_G) \approx 0.416 - \frac{0.2586}{1 + e^{-\beta_1(\ln(Pe_G) - \beta_2)}} \quad (6.50)$$

Selon l'équation 6.50, en écoulement de Stokes, une estimation du temps nécessaire à la saturation de la bulle peut alors s'écrire sous la forme suivante pour $Re_b = 0.1$ et $0 \leq Pe_G \leq \infty$

$$\tau^{sat} = \left(\frac{d_b^2}{4D} \right) \left(0.416 - \frac{0.2586}{1 + e^{-1.827(\ln(Pe_G) - 3.937)}} \right) \quad (6.51)$$

Les relations 6.48, 6.50 sont obtenues pour $Re_b = 0.1$. Il est donc important de comprendre dans quelle mesure l'augmentation du nombre de Reynolds de la bulle modifie le transfert de masse.

6.5.3 Transfert interne à nombres de Reynolds intermédiaires

Comme pour le cas d'un transfert externe (Winnikow, 1967; Takemura & Yabe, 1998), à nombre de Peclet constant, lorsque le nombre de Reynolds augmente, le taux de transfert serait plus important. En effet, dans la figure 6.13a, comme le montrent nos simulations pour $Re_b = 0.1, 10, 100$ ainsi que les simulations de Juncu (2010) (●), que nous avons également reportées dans cette figure, le nombre de Sherwood pour le transfert interne augmente lorsque le nombre de Reynolds augmente en s'éloignant plus ou moins de l'équation 6.48 établie pour $Re_b \leq 0.1$. Dans la figure 6.13a, nous pouvons observer quelques différences entre les valeurs que nous obtenons et celles issues des travaux de Juncu (2010) (voir également Tab. 6.4). La différence relative maximale est de 2.27% pour $Re_b = 100$ et $Pe_G = 50$, ce qui reste relativement faible. De plus, comme le montre la figure 6.13b, pour un nombre de Peclet donné, le temps de saturation diminue lorsque le nombre de Reynolds augmente.

Pour $Re_b = 10$ et $Re_b = 100$, les évolutions de la concentration F et du champ de concentration en fonction du temps sont très similaires de celles présentées dans les figures 6.12 et 6.11, pour des temps t' toujours plus faibles lorsque le nombre de Reynolds augmente.

De plus, comme précédemment, pour $Re_b = 10$ et 100 nous pouvons représenter l'évolution du nombre de Sherwood en fonction du temps par l'équation 6.47 avec les valeurs limites ($Sh(t' = \infty, Pe_G = 0)$, $Sh(t' = \infty, Pe_G = \infty)$) et coefficients (α_1 , α_2) reportés dans le tableau 6.5. Il en est de même pour t'^{sat} qui peut être décrit par l'équation 6.49 avec les paramètres donnés dans le tableau 6.6.

Dans le tableau 6.5 et 6.6 ou dans la figure 6.13, il est très intéressant de remarquer que les valeurs de $t'^{sat}(Pe_G = 0)$ et $Sh(t' = \infty, Pe_G = 0)$ à $Pe_G = 0$ sont quasiment constantes quel que soit le nombre de Reynolds. En revanche, la valeur à grand Peclet de $Sh(t' = \infty, Pe_G = \infty)$ augmente légèrement avec Re_b , ce qui entraîne une diminution de $t'^{sat}(Pe_G = \infty)$. Par conséquent, l'augmentation du nombre de Reynolds génère une faible augmentation des valeurs limites $Sh(t' = \infty, Pe_G = \infty)$ et $t'^{sat}(Pe_G = \infty)$ ainsi qu'un décalage des courbes $Sh-Pe_G$ et $t'^{sat}-Pe_G$.

Pour aller plus loin dans cette analyse, dans le tableau 6.5, nous pouvons constater que bien que le nombre de Reynolds varie de 3 décades, les valeurs de α_1 reste relativement proches et possèdent une valeur moyenne de $\overline{\alpha_1} = 1.904$. Il en est de même pour les valeurs de β_1 dans le tableau 6.6, avec une valeur moyenne de $\overline{\beta_1} = 1.815$. Dans les équations 6.47 et 6.49, α_1 et β_1 contrôlent la pente de l'évolution de $Sh(t' = \infty)$ et t'^{sat} en fonction de Pe_G . Alors que les valeurs de α_2 et β_2 contrôlent la position de la sigmoïde selon l'axe des abscisses.

Ainsi, la variation des valeurs de α_2 et β_2 indique une simple translation des courbes de Sh et t'^{sat} en fonction de $\log(Pe_G)$. Comme le montre la figure 6.14a, en multipliant par un facteur noté ψ le nombre de Peclet Pe_G et en définissant le nombre de Sherwood suivant

$$Sh^* = \frac{Sh(t' = \infty, Pe_G) - Sh(t' = \infty, Pe_G = 0)}{Sh(t' = \infty, Pe_G = \infty) - Sh(t' = \infty, Pe_G = 0)}, \quad (6.52)$$

il est possible de représenter nos résultats pour $Re_b = 10, 100$ en utilisant la description de Sh obtenue pour un faible nombre de Reynolds ($Re_b = 0.1, \alpha_1 = 1.918, \alpha_2 = 4.118$) avec $\psi_{(Re_b=10)} = 1.43$ et $\psi_{(Re_b=100)} = 2.07$.

En fait, le nombre de Peclet ψPe_G peut être considéré comme le nombre de Peclet basé sur la vitesse maximale à l'interface U_{max} tel que $\psi Pe_G \approx 2U_{max}d_b/D$. En effet, Legendre (2007) montre par simulation numérique que la vitesse maximale à l'interface d'une bulle sphérique propre peut être estimée par l'équation suivante

$$U_{max} = \frac{U_b}{2} \frac{16 + 3.315Re_b^{1/2} + 3Re_b}{16 + 3.315Re_b^{1/2} + Re_b} \quad (6.53)$$

D'après cette équation, pour $Re_b = 0.1$ $U_{max} \approx 0.5U_b$, pour $Re_b = 10$ $U_{max} \approx 0.77U_b$ et pour $Re_b = 100$ $U_{max} \approx 1.17U_b$. De plus, comme reporté dans le tableau 6.5, les valeurs de U_{max}/U_b obtenues dans nos simulations se rapprochent effectivement de celles fournies par l'équation 6.53. Ainsi, les vitesses à l'interface pour $Re_b = 10$ et $Re_b = 100$ sont donc respectivement 1.54 et 2.34 fois la vitesse U_{max} à $Re_b = 0.1$ ce qui est proche de la valeur de ψ permettant le regroupement des évolutions sur la figure 6.14a.

Par conséquent, en utilisant le résultat de Legendre (2007) (Eq. 6.53), une approximation de ψ peut être donnée par la relation suivante

$$\psi \approx \frac{16 + 3.315Re_b^{1/2} + 3Re_b}{16 + 3.315Re_b^{1/2} + Re_b} \quad (6.54)$$

Comme reporté dans le tableau 6.5, les valeurs de ψ fournies par cette expression se rapprochent de celles obtenues par simulation directe. Cependant, des calculs supplémentaires à différents nombres de Reynolds seraient nécessaires pour confirmer l'équation 6.54.

Par ailleurs, notons également qu'en définissant le temps de saturation suivant

$$(t'^{sat})^* = \frac{t'^{sat}(Pe_G) - t'^{sat}(Pe_G = \infty)}{t'^{sat}(Pe_G = 0) - t'^{sat}(Pe_G = \infty)}, \quad (6.55)$$

nos résultats se superposent à la solution à faible nombre de Reynolds pour les mêmes valeurs de ψ .

Par conséquent, sachant que quel que soit le nombre de Reynolds nous avons $Sh(t' = \infty, Pe_G = 0) \approx 6.58$ et $t'^{sat}(Pe_G = 0) \approx 0.416$, le nombre de Sherwood et le temps de saturation peuvent aussi se décrire sous la forme suivante (Eq. 6.47 et 6.57)

$$Sh(t' = \infty, Pe_G) \approx 6.58 + \frac{Sh(t' = \infty, Pe_G = \infty) - 6.58}{1 + e^{-1.918(\ln(\psi Pe_G) - 4.118)}} \quad (6.56)$$

$$t'^{sat}(Pe_G) \approx 0.416 + \frac{t'^{sat}(Pe_G = \infty) - 0.416}{1 + e^{-1.827(\ln(\psi Pe_G) - 3.937)}} \quad (6.57)$$

où ψ , $Sh(t' = \infty, Pe_G = \infty)$ et $t'^{sat}(Pe_G = \infty)$ dépendent du nombre de Reynolds de la bulle.

TABLE 6.5: Paramètres de l'équation 6.47 pour $Re_b = 0.1 - 10 - 100$ et comparaison des vitesses maximales à la surface de la bulle ((a) DNS, (b) Eq. 6.53, (c) Eq. 6.54)

Re_b	$Sh(t' = \infty, Pe_G = 0)$	$Sh(t' = \infty, Pe_G = \infty)$	α_1	α_2	$(\psi)^a$	$(\psi)^c$	$(U_{max}/U_b)^a$	$(U_{max}/U_b)^b$
$0.1 \leq$	6.56	17.72	1.918	4.118	≈ 1	1.01	0.50	0.50
10	6.56	17.90	1.910	3.757	1.43	1.55	0.77	0.77
100	6.57	18.06	1.883	3.386	2.07	2.34	1.14	1.17

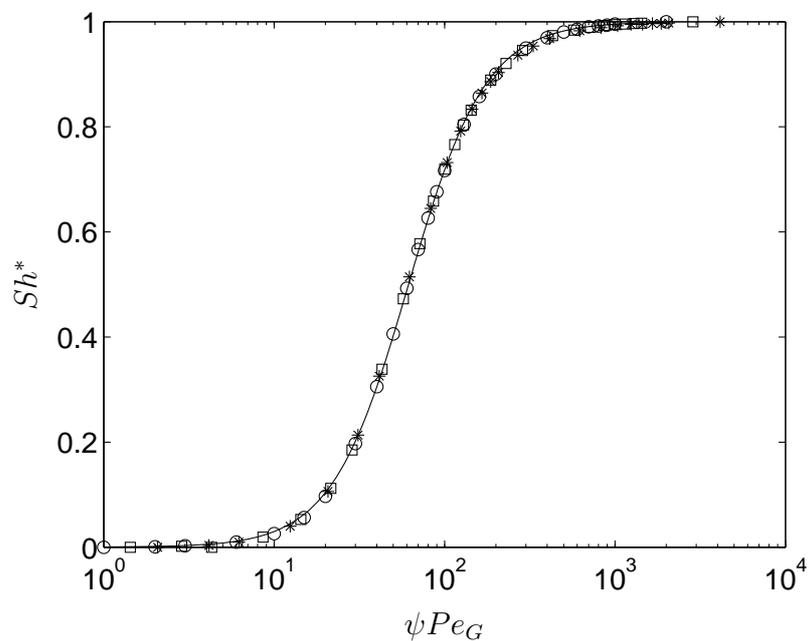
TABLE 6.6: Paramètres de l'équation 6.49 pour $Re_b = 0.1 - 10 - 100$

Re_b	$t'^{sat}(Pe_G = 0)$	$t'^{sat}(Pe_G = \infty)$	β_1	β_2
$0.1 <$	0.4174	0.1581	1.827	3.937
10	0.4171	0.1560	1.816	3.571
100	0.4169	0.1544	1.803	3.195

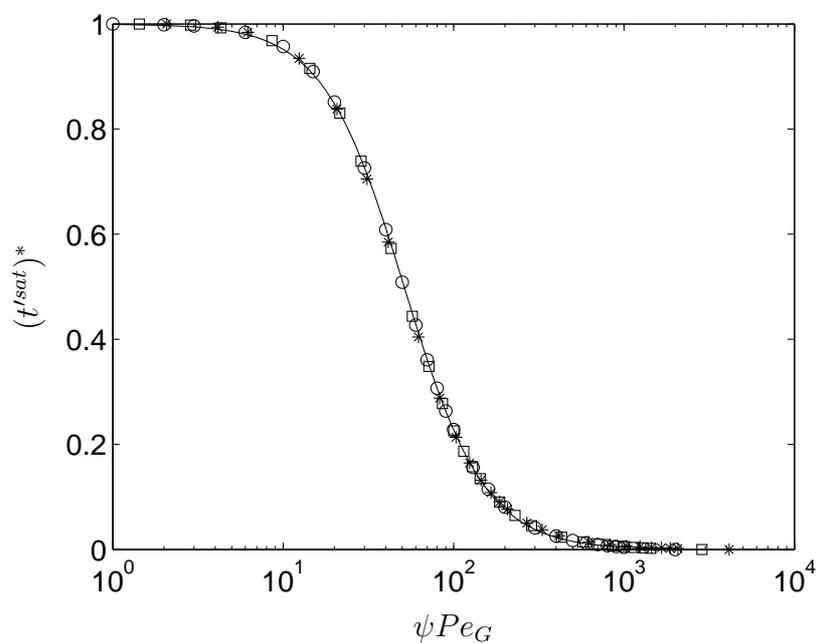
6.5.4 Conclusion sur le transfert interne

Cette section a permis d'identifier une relation explicite pour estimer selon leur nombre de Peclet ($Pe_G = U_b d_b / D_G$) le temps de saturation des bulles (Eq. 6.49), pour le cas du transfert interne pour $Re_b = 0.1, 10, 100$. Outre une estimation du temps de saturation, ce travail nous a également permis d'identifier une relation (Eq. 6.47) pour estimer le nombre de Sherwood et de Nusselt dans le cas du transfert interne. Nous avons observé que l'augmentation du nombre de Reynolds favorisait le transfert de masse. Nous avons montré que cet effet pouvait être pris en compte en multipliant le nombre de Peclet par un facteur (ψ) dans la relation établie à faible nombre de Reynolds (Eq. 6.56 et 6.57). Afin de généraliser cette description, une poursuite intéressante de ce travail serait de préciser l'évolution de ψ , de $Sh(t' = \infty, Pe_G = \infty)$ et de $t'^{sat}(Pe_G = \infty)$ en fonction du nombre de Reynolds.

Pour la suite, nous allons considérer la relation 6.47 et les paramètres donnés dans le tableau 6.5 pour calculer les nombres de Sherwood et de Nusselt pour le transfert interne. Ce qui nous permettra d'estimer les temps caractéristiques de transfert interne de la vapeur ($\tau_{G,RH}$) et de la chaleur (τ_G^{th}) ainsi que le temps de saturation des bulles en vapeur (τ^{sat} , Eq. 6.51 et 6.49).



(a)



(b)

FIGURE 6.14: (a) Nombre de Sherwood Sh^* en fonction de ψPe_G : — Eq. 6.47 avec $\alpha_1 = 1.9180$ et $\alpha_2 = 4.118$; (b) Temps de saturation $(t^{sat})^*$ fonction du nombre de Peclet : — Eq. 6.49 avec $\beta_1 = 1.827$ et $\beta_2 = 3.937$; DNS : $\circ Re_b = 0.1$, $\square Re_b = 10$, $* Re_b = 100$; $\psi_{(Re_b=10)} = 1.4335$ et $\psi_{(Re_b=100)} = 2.0718$

6.6 Transfert externe de masse pour une bulle saturée en vapeur

Dans cette dernière partie nous proposons dans un premier temps de comparer le temps de formation des bulles au temps de saturation, dans le but de savoir si les bulles sont saturées ou non en vapeur à leur formation. Dans un second temps, afin d'identifier le transfert possédant la cinétique la plus lente, nous estimons et comparons les différents temps caractéristiques des transferts présents durant nos expériences (τ_{L,N_2} , τ_L^{th} , τ_G^{th} , $\tau_{G,RH}$). Finalement, nous établissons l'expression du nombre de Sherwood des bulles à partir de la décroissance du diamètre des bulles observée expérimentalement.

6.6.1 Comparaison des temps de formation et de saturation

En pratique, l'évaporation commence durant la phase de formation des bulles dès le début de la création de l'interface gaz-liquide. Comme l'illustre la figure 6.15, le temps de formation τ^{form} peut être obtenu en analysant la variation du niveau de gris en un point situé en aval de l'injection. Le signal obtenu témoigne d'une périodicité induite par le passage des bulles. Le temps de formation est inférieur au temps moyen écoulé entre deux maxima locaux (voir Fig. 6.16a). Cette méthode est applicable dans la mesure où la formation des bulles a lieu de façon continue.

Le temps de formation pour 4 bulles consécutives est présenté dans la figure 6.16b pour différentes conditions opératoires. Nous remarquons que le temps de formation est de l'ordre de $\tau_{form} \approx 0.2 - 0.4$ s.

Durant la formation des bulles, nous pouvons considérer que la vitesse de la bulle est nulle de sorte que le nombre de Peclet relatif au transfert massique de vapeur soit nul ($Pe_G = d_b V_z / D_{G,RH-N_2} = 0$). Ainsi, en négligeant l'effet des transferts thermiques, nous pouvons nous baser sur la solution à faible nombre de Reynolds (Eq. 6.51) pour estimer le temps de saturation des bulles en vapeur en simplifiant le phénomène complexe de l'évaporation au problème du transfert interne de masse en condition isotherme dans une bulle sphérique de diamètre constant. Le temps de saturation fourni par l'équation 6.51 est présenté dans la figure 6.17a pour différentes températures opératoires, pour 4 bulles formées consécutivement. Nous remarquons que le temps de saturation (Eq. 6.51) est de l'ordre de $\tau_{sat} \approx 0.03$ s.

Ainsi, comme le montre la figure 6.17b, le temps de saturation est environ 3 fois plus petit que le temps de formation des bulles. Par conséquent, nous pouvons donc conclure que les bulles sont très probablement déjà saturées en vapeur de cyclohexane lorsqu'elles se détachent du capillaire.

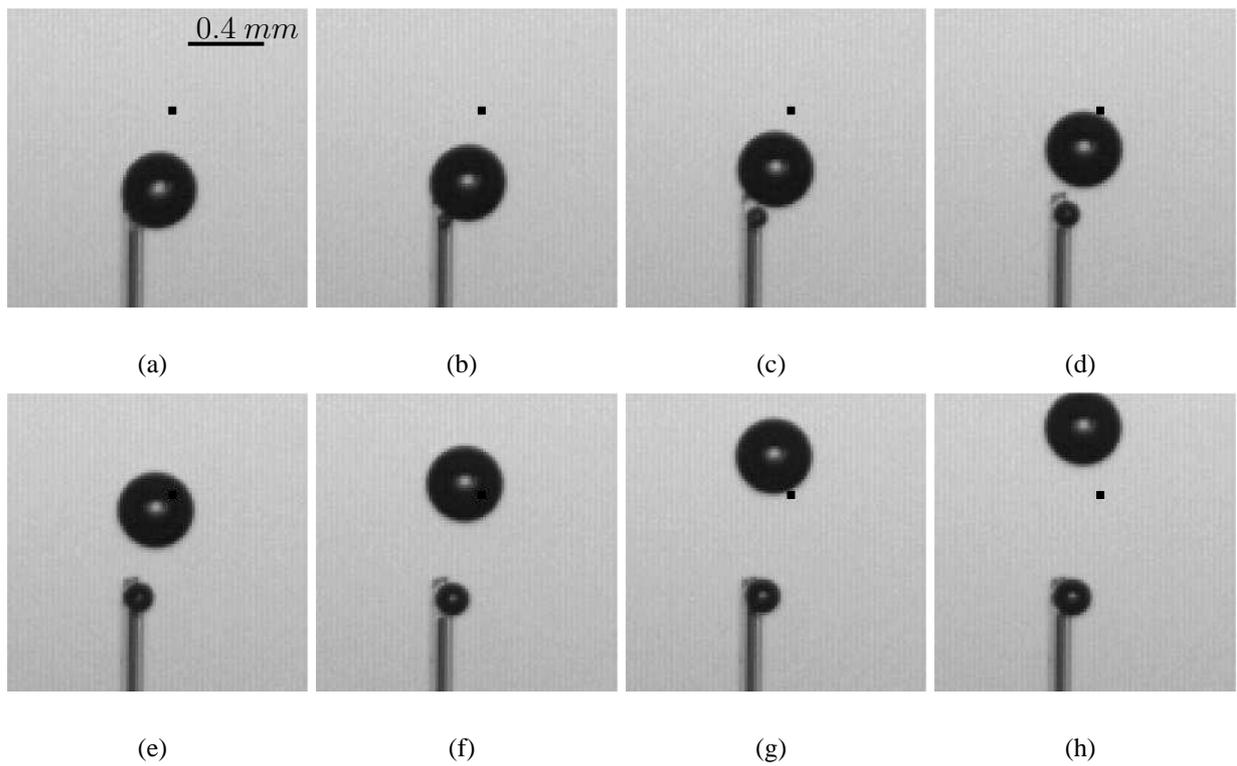


FIGURE 6.15: Visualisation de la formation d'une bulle pour différents temps successifs et extraction du niveau de gris en un point (carré)

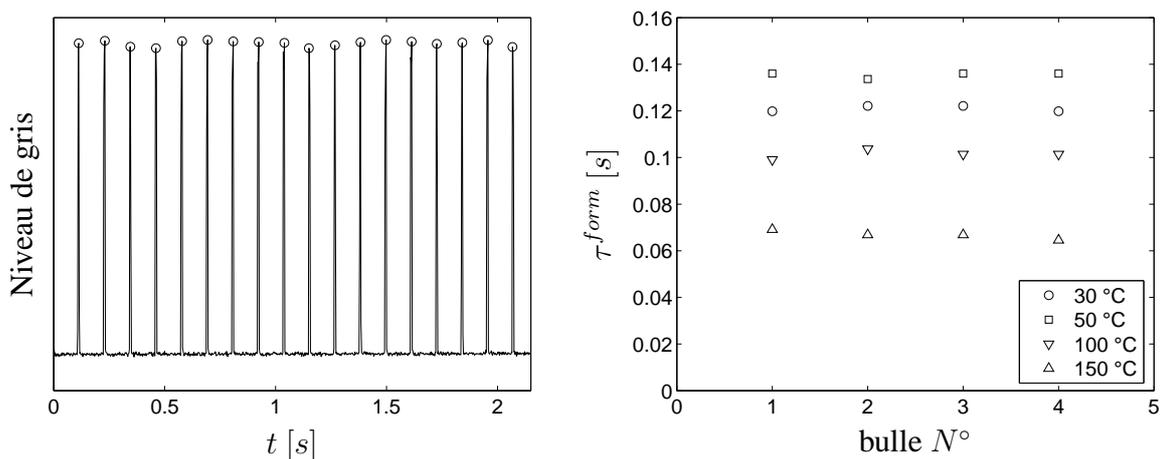


FIGURE 6.16: (a) Exemple d'évolution du niveau de gris en fonction du temps (\circ maxima locaux); (b) Temps de formation des bulles pour $P = 20 \text{ bar}$

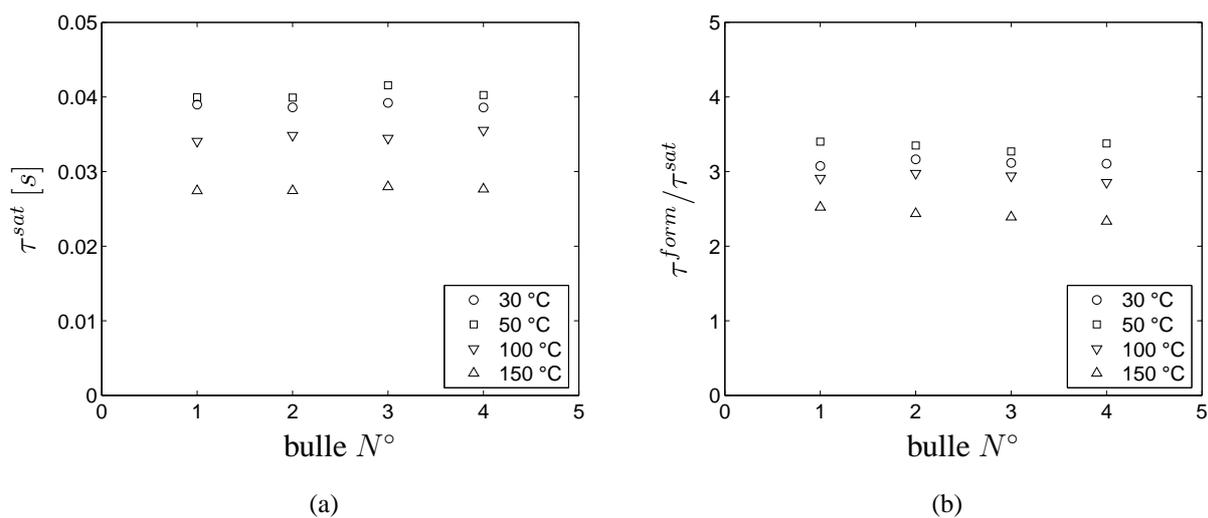


FIGURE 6.17: (a) Temps de saturation isotherme et isovolume des bulles τ^{sat} (Eq. 6.51, avec Pe_0); (b) comparaison entre le temps de saturation τ^{sat} et le temps de formation des bulles τ^{form} pour $P = 20 \text{ bar}$ (avec τ^{form} issu de la Fig. 6.16b)

6.6.2 Comparaison des temps caractéristiques de transfert

Nous avons estimé les temps caractéristiques des transferts intervenant dans nos expériences de bulles isolée pour $P = 20 \text{ bar}$ et $T = 30, 50, 100, 150 \text{ }^\circ\text{C}$. $\tau_{G,RH}$ (Eq. 6.16) et τ_G^{th} (Eq. 6.18) sont calculés en estimant les nombres de Sherwood (Sh_G) et de Nusselt (Nu_G) avec la solution établie précédemment (Eq. 6.47, Tab. 6.5). Pour $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ($Re_b \approx 21$) et $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ($Re_b \approx 37$) nous utilisons la solution obtenue pour $Re_b = 10$. Pour $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ($Re_b \approx 98$) et $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ($Re_b \approx 176$) nous utilisons la solution obtenue pour $Re_b = 100$.

Notons que dans nos expériences, les nombres de Peclet du transfert de vapeur et de chaleur dans la bulle restent relativement modérée ($58 \leq Pe_{G,RH} \leq 80$ et $21 \leq Pe_G^{th} \leq 74$) et localisés dans la zone où le nombre de Sherwood et de Nusselt varie le plus. Ce qui nous impose d'utiliser la relations 6.47. Remarquons également que, pour des bulles de plus grandes tailles, dès $Pe > 300$ avec $Re_b = 0 - O(100)$, la solution de [Kronig & Brink \(1950\)](#) $Sh_G/Nu_G \approx 17.7$ représente une bonne approximation des nombres de Sherwood et de Nusselt pour le transfert interne.

τ_{L,N_2} (Eq.6.22) et τ_L^{th} (Eq. 6.20) sont estimés en considérant la corrélation de [Takemura & Yabe \(1998\)](#) (Eq. 2.102) pour calculer les nombres de Sherwood (Sh_L) et de Nusselt (Nu_L). Les différents temps caractéristiques sont estimés en se basant sur la taille initiale et la vitesse moyenne des bulles suivies durant leur ascension. Les valeurs de ces différents temps caractéristiques sont reportées dans le tableau 6.7.

Comme le montre ce tableau, pour l'ensemble des conditions opératoires, nous pouvons classer ces temps de transfert comme suit

$$\tau_G^{th} < \tau_{G,RH} < \tau_L^{th} < \tau_{L,N_2} \quad (6.58)$$

De plus, comme le montre la figure 6.18, le classement de ces temps caractéristiques est en accord avec le classement des temps de diffusions ($\tau^{dif} = d_b^2/D$), inversement proportionnel aux coefficients de diffusion :

$$\frac{1}{D_G^{th}} < \frac{1}{D_{G,RH}} < \frac{1}{D_L^{th}} < \frac{1}{D_{L,N_2}} \quad (6.59)$$

Ainsi, malgré un mode de transfert différent (interne/externe) nous observons que la simple comparaison des temps de diffusion apparaît comme suffisante pour ordonner les transferts : des plus rapides aux plus lents. En réalité, ce résultat s'explique par le fait que, tout comme pour le cas du transfert externe pour $Re_b > 10$ et $Sc > 10$, le transfert interne s'avère très proche d'une évolution en $Sh \propto Pe_G^{1/2}$ pour $30 \leq Pe_G \leq 100$ (voir Fig. 6.13, ...).

Le tableau 6.7 nous enseigne que le transfert de diazote en phase liquide est :

- 18 à 62 fois plus lent que le transfert de chaleur en phase gaz,
- 17 à 35 fois plus lent que le transfert de vapeur en phase gaz,
- 2 à 8 fois plus lent que le transfert de chaleur en phase liquide.

Par ailleurs, nous pouvons noter que, lorsque la température augmente, le temps caractéristique de transfert de chaleur en phase liquide se rapproche de celui du transfert du diazote. Pour $T = 30$ et $50 \text{ }^\circ\text{C}$, le temps de transfert de la chaleur en phase liquide τ_L^{th} est 6 à 8 fois plus élevé que τ_{L,N_2} . Pour $T = 100$ et $150 \text{ }^\circ\text{C}$, ce même temps de transfert est seulement 2 à 4 fois plus long que τ_{L,N_2} .

TABLE 6.7: Temps caractéristiques de transfert de masse et de chaleur à l'échelle d'une bulle isolée sphérique pour les expériences à $P = 20 \text{ bar}$

$T \downarrow [^{\circ}\text{C}]$	τ_G^{th}	$\tau_{G,RH}$	τ_L^{th}	τ_{L,N_2}	$\tau_{L,N_2}/\tau_G^{th}$	$\tau_{L,N_2}/\tau_{G,RH}$	$\tau_{L,N_2}/\tau_L^{th}$
	<i>ms</i>	<i>ms</i>	<i>ms</i>	<i>ms</i>	-	-	-
30	2.56	4.5	18.3	158	62	35	8.6
50	2.48	4.3	18.1	124	50	28	6.8
100	1.97	3.3	17.0	70	36	21	4.1
150	2.51	2.7	17.2	46	18	17	2.7

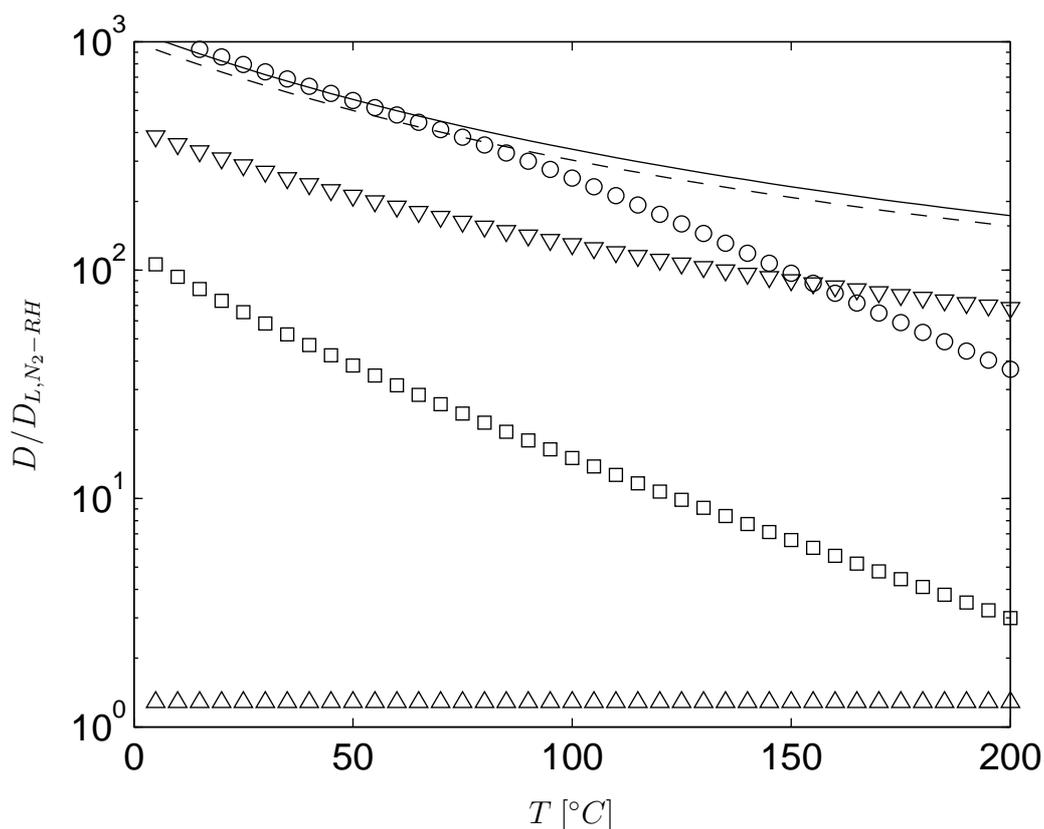


FIGURE 6.18: Comparaison de l'ensemble des coefficients de diffusion par rapport à celui du diazote dans le cyclohexane liquide D_{L,N_2-RH} - Pour les diffusions thermiques : $\circ D = D_G^{th}$ (diazote saturé en vapeur), $\square D = D_L^{th}$ - Pour les diffusions massiques dans le gaz : $\nabla D = D_{G,RH-N_2}$, $-- D = D_{G,N_2-N_2}$, $— D = D_{G,O_2-N_2}$ - Pour les diffusions massiques dans le liquide : $\triangle D = D_{L,O_2-RH}$, à $P = 20 \text{ bar}$ selon Eq. 1.5

Ainsi, à forte température, en phase liquide, le transfert de la chaleur s'effectue moins rapidement par rapport au transfert de masse. La figure 6.18 confirme que D_L^{th} se rapproche de D_{L,N_2} et que le temps de diffusion le plus long (d_b^2/D) reste celui associé au transfert de diazote.

Par conséquent, la conclusion de cette comparaison est que, au premier ordre, c'est bien le transfert de masse du diazote qui contrôle la variation du volume de la bulle. De plus, sachant que le transfert de la vapeur en phase gaz est bien plus rapide que le transfert du diazote en phase liquide $\tau_{L,N_2}/\tau_{G,RH} = 17 - 35$, nous pouvons considérer qu'une fois atteint, l'équilibre liquide-vapeur (Eq. 6.3) est maintenu de façon quasi-statique. Or, nous avons montré que les bulles étaient saturées en vapeur dès leur formation. Le transfert de masse du diazote a donc lieu pour une bulle saturée en vapeur dont la composition est contrôlée par la température de la bulle et la pression interne à la bulle.

6.6.3 Expression du nombre de Sherwood

Nous pouvons à présent interpréter la diminution de diamètre observée et ainsi déduire des expériences le nombre de Sherwood. Pour cela, nous allons considérer la présence de l'équilibre de Henry du diazote (Eq. 6.4) ainsi que l'équilibre liquide-vapeur du cyclohexane (Eq. 6.3).

Dans un premier temps, à partir de la diminution du diamètre des bulles, nous devons déduire le flux massique de diazote qui transfère en phase liquide. Pour cela, nous pouvons exprimer la masse de diazote présente dans la bulle à un temps t donné comme suit

$$m_{N_2}^G = n_{N_2} M_{N_2}, \quad (6.60)$$

avec M_{N_2} la masse molaire du diazote et n_{N_2} le nombre de moles de diazote dans la bulle. Le nombre de moles de diazote correspond au produit entre le nombre total de moles n_t et la fraction molaire de diazote $x_{N_2}^G$ telle que

$$n_{N_2} = x_{N_2}^G n_t \quad (6.61)$$

En appliquant l'hypothèse que le mélange de gaz est parfait, le nombre total de moles dans la bulle est

$$n_t = \frac{P_G V_b}{RT}, \quad (6.62)$$

avec V_b , le volume de la bulle. En combinant ces trois équations on montre que la masse de diazote dans la bulle s'écrit simplement sous la forme suivante

$$m_{N_2}^G = \frac{x_{N_2}^G M_{N_2} P_G}{RT} V_b = y_{N_2}^G \rho_G V_b, \quad (6.63)$$

avec la fraction massique de diazote dans la bulle $y_{N_2}^G = x_{N_2}^G M_{N_2} / M_G$, la masse volumique du gaz $\rho_G = P_G M_G / RT$ et la masse molaire du gaz $M_G = x_{N_2}^G M_{N_2} + x_{RH}^G M_{RH}$. Comme nous venons de le montrer dans la partie précédente, l'équilibre liquide-vapeur est instantanément vérifié ($\tau_{L,N_2} \gg \tau_{G,RH}$) et nous avons : $x_{RH}^G = x_{RH}^{GI} = P_{RH}^{sat} / P_G$ et $x_{N_2}^G = x_{N_2}^{GI} = 1 - x_{RH}^G = 1 - P_{RH}^{sat} / P_G$.

A partir de l'équation 6.63, la variation temporelle de la masse de diazote dans la bulle (Eq. 6.63) peut s'écrire comme suit

$$\frac{d m_{N_2}^G}{dt} = (y_{N_2}^G \rho_G) \frac{dV_b}{dt} + V_b \frac{d}{dt} (y_{N_2}^G \rho_G) \quad (6.64)$$

Nous pouvons alors en déduire le flux de masse moyen à la surface de la bulle qui s'écrit (Eq. 2.96)

$$J = \frac{1}{S_b} \frac{d m_{N_2}^G}{dt} = - \left[(y_{N_2}^G \rho_G) \frac{1}{S_b} \frac{dV_b}{dt} + \frac{V_b}{S_b} \frac{d}{dt} (y_{N_2}^G \rho_G) \right] \quad (6.65)$$

Par définition, rappelons que le nombre de Sherwood instantané s'exprime en fonction du flux de masse J et du diamètre de la bulle d_b sous la forme suivante (Eq. 2.97) :

$$Sh = \frac{J d_b}{D_{L,N_2} (C_{Ls} - \langle C_L \rangle)} \quad (6.66)$$

où $\langle C_L \rangle$ est la concentration moyenne de diazote en phase liquide et C_{Ls} la concentration de saturation du diazote à l'interface coté liquide. De façon similaire à l'équation 4.18, nous pouvons écrire la concentration de saturation du diazote en phase liquide sous la forme suivante

$$C_{Ls} = x_{N_2}^L \rho_L \frac{M_{N_2}}{M_L} = \left[\left(1 - \frac{P_{RH}^{sat}}{P_G} \right) \frac{P_G}{H e_{N_2}} \right] \rho_L \frac{M_{N_2}}{M_L} = \rho_L \frac{(P_G - P_{RH}^{sat})}{H e_{N_2}} \frac{M_{N_2}}{M_{RH}} \quad (6.67)$$

Finalement, le nombre de Sherwood instantané donné par la diminution de diamètre des bulles s'écrit sous la forme suivante (Eq. 6.65, 6.66) :

$$Sh(t) = - \frac{d_b}{D_{L,N_2} (C_{Ls} - \langle C_L \rangle)} \left[(y_{N_2}^G \rho_G) \frac{1}{S_b} \frac{dV_b}{dt} + \frac{V_b}{S_b} \frac{d}{dt} (y_{N_2}^G \rho_G) \right], \quad (6.68)$$

avec $d_b = 2r_b$, $S_b = \pi 4r_b^2$, $V_b = 4\pi r_b^3/3$ et $dV_b/dt = \pi 4r_b^2 (dr_b/dt)$, on obtient

$$Sh(t) = - \frac{2r_b}{D_{L,N_2} (C_{Ls} - \langle C_L \rangle)} \left[(y_{N_2}^G \rho_G) \frac{dr_b}{dt} + \frac{r_b}{3} \frac{d}{dt} (y_{N_2}^G \rho_G) \right] \quad (6.69)$$

où r_b , $y_{N_2}^G$, ρ_G et C_{Ls} peuvent varier en fonction du temps, car la pression dans la bulle peut augmenter lorsque le diamètre des bulles diminue.

Par ailleurs, nous avons constaté que la composition de la bulle peut être considérées comme inchangée ($x_j^G = cst$). Ainsi, la fraction massique de diazote dans la bulle est également constante ($y_{N_2}^G = x_{N_2}^G M_{N_2}/M_G = cst$) et le second terme de l'équation 6.69 est uniquement influencé par la variation de la masse volumique du gaz (ρ_G) en fonction du temps. La masse volumique de la phase gaz dépend de la composition, de la pression et de la température de la phase gaz ($\rho_G = f(x_j^G, P_G, T_G)$). Par conséquent, si l'on considère que la température est constante, seul une variation de la pression dans la bulle peut influencer la masse volumique du gaz. Durant son

ascension, la pression dans la bulle P_G peut varier et s'écarter de celle du liquide sous l'effet de la pression de Laplace ($P_G(z) = P_L(z) + 4\sigma/d_b$) ou sous l'effet d'une variation de pression hydrostatique ($P_L(z) = P(z = H) + \rho_L g(H - z)$).

Dans la pratique, nous avons observé que, pour nos mesures, la pression de Laplace est négligeable par rapport à la pression de la phase liquide ($(4\sigma/d_b)/P_L < 0.02\%$). La pression de Laplace serait plus élevée si nous avions visualisé les bulles jusqu'à leur complète dissolution. Ce qui n'est pas le cas (Fig. 6.1).

Pour estimer la variation de pression dans la bulle induite par la variation de la pression hydrostatique, nous pouvons écrire la relation suivante : $dP_G/dt = (dP/dz)(dz/dt) = (dP/dz)V_z = -\rho_L g V_z$, soit une variation temporelle de masse volumique de $d\rho_G/dt = M_G(dP_G/dt)/(RT_G) = -M_G\rho_L g V_z/(RT_G)$. Dans nos expériences, la variation de la masse volumique du gaz causée par la pression hydrostatique est négligeable car nous avons $2 \times 10^{-4} \leq d\rho_G/dt \leq 6 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Dans l'équation 6.69, le second terme du membre de droite dans la parenthèse ne représente que 0.01 – 0.03% du nombre de Sherwood calculé. Par conséquent, la variation de la masse volumique du gaz dans la bulle ($d(y_{N_2}^G \rho_G)/dt$) peut être négligée de sorte que pour nos expériences nous obtenons simplement

$$Sh(t) \approx -\frac{2r_b (y_{N_2}^G \rho_G)}{D_{L,N_2}(C_{Ls} - \langle C_L \rangle)} \left(\frac{dr_b}{dt} \right) \quad (6.70)$$

Lors de nos expériences, la concentration de diazote dans le liquide peut être considérée comme nulle. En effet, nous avons vu que la diffusion du diazote depuis le ciel gazeux ne permet pas saturer le réacteur dans l'échelle de temps de l'expérience (cf 6.2.1). Seul le passage des bulles précédentes à la bulle considérée a pu modifier la concentration en phase liquide. Nous pouvons donc considérer dans un premier temps $\langle C_L \rangle = 0$ dans l'équation 6.70.

Nous pouvons noter que dans le cas où la phase gaz est uniquement constituée de diazote ($y_{N_2}^G = 1$) l'équation 6.69 est strictement identique au traitement utilisé par Takemura & Yabe (1998) (Eq. 5 dans l'article) pour l'étude du transfert de bulles sphériques d'oxygène pure dans de l'huile de silicone ou par Takemura & Yabe (1999) (Eq. 3.4 dans l'article) pour l'étude du transfert de bulles sphériques de dioxyde de carbone dans de l'eau, dans les deux cas pour des conditions isothermes (pas d'évaporation).

Par ailleurs, à partir de l'équation 6.69, l'incertitude absolue de la mesure du nombre de Sherwood peut s'écrire comme suit

$$\Delta Sh = \left| \frac{\partial Sh}{\partial D} \right| \Delta D + \left| \frac{\partial Sh}{\partial (C_{Ls} - \langle C_L \rangle)} \right| \Delta (C_{Ls} - \langle C_L \rangle) + \left| \frac{\partial Sh}{\partial (y_{N_2}^G \rho_G)} \right| \Delta (y_{N_2}^G \rho_G) + \left| \frac{\partial Sh}{\partial r_b} \right| \Delta r_b \quad (6.71)$$

Ainsi, en considérant que dr_b/dt comme constant durant l'ascension de la bulle, la contribution à l'incertitude absolue (Eq. 6.71) induite par la mesure du rayon des bulles (dernier terme) peut

s'écrire comme suit (Eq. 6.70)

$$\begin{aligned} \Delta Sh_{r_b} &= \left| \frac{\partial Sh}{\partial r_b} \right| \Delta r_b \\ &\approx \frac{2 (y_{N_2}^G \rho_G)}{D_{L,N_2} (C_{L_s} - \langle C_L \rangle)} \left| \frac{dr_b}{dt} \right| \Delta r_b \end{aligned} \quad (6.72)$$

Pour les expériences de bulles isolées sphériques, la résolution spatiale est de 66.6 px mm^{-1} (section 3.3.2). En considérant que la mesure du rayon de la bulle puisse varier de 1 pixel, cela correspond à une distance de 0.015 mm . Les barres d'incertitudes que nous présenterons par la suite (Fig. 6.19), pour encadrer les mesures de Sh , correspondront donc à l'erreur induite par la mesure du rayon des bulles (Eq. 6.72) avec $\Delta r_b = 0.015 \text{ mm}$.

6.6.4 Détermination du Nombre de Sherwood expérimental

Nous avons déterminé le nombre de Sherwood expérimental (Eq. 6.70) pour les bulles sphériques présentées dans le chapitre 5 après leur phase de mise en vitesse soit pour $t > 5\tau_V$ (cf section 5.4.3). Rappelons que ces expériences ont été réalisées avec le capillaire en verre (Fig. 5.4a-b) pendant la phase d'augmentation de température de $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ à $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ (cf section 5.2.2.3).

Comme nous l'avons montré dans la section 5.4.2, le diamètre des bulles évolue de façon linéaire avec le temps tel que $d_b = d_{b0}(at + 1)$ (Eq. 5.2). Ainsi, la dérivée du rayon des bulles est donnée par la relation $dr_b/dt = r_{b0}a$, où r_{b0} est le rayon initial de la bulle et a la pente de la droite d_b en fonction de t (Fig 5.12c).

Pour estimer la concentration de saturation C_{L_s} en phase liquide avec l'équation 6.67, le calcul de la constante de Henry du diazote et de la pression de saturation du cyclohexane se base sur la température du liquide ($T = T_L$). De plus, nous allons uniquement considérer les expériences à $P = 20 \text{ bar}$, car la diminution de diamètre pour des pressions inférieures n'est pas significative pour être exploitée. En effet, pour $P < 20 \text{ bar}$, la solubilité du diazote n'est pas assez importante pour que nous puissions observer réellement le transfert de masse.

Pour les quatre températures opératoires, nous avons reporté dans la figure 6.19 les résultats expérimentaux obtenus à partir de l'équation 6.70. Pour cela le coefficient de diffusion du diazote dans le cyclohexane (D_{L,N_2}) est calculé grâce à la relation de Stokes-Einstein 1.5. La concentration de saturation (Eq. 6.67) est calculée en utilisant une expression de la constante de Henry He_{N_2} validée pour nos conditions opératoires.

Dans la figure 6.19, nous observons que le nombre de Sherwood décroît légèrement en fonction du temps. Comme nous l'avons vu, la diminution du diamètre des bulles induit une diminution de leur vitesse d'ascension (Fig. 5.2 et 5.11). Sachant que pour de telles tailles de bulle ($Re \gg 1$), le nombre de Sherwood Sh_L pour une bulle propre est proportionnel à la racine du nombre de Peclet ($Pe_L = Sc_L Re_b$), le nombre de Schmidt ($Sc_L = \nu_L / D_{L,N_2}$) pouvant être considéré comme constant pour une condition opératoire donnée, la diminution de Sh est par conséquent expliquée par la diminution du nombre de Reynolds (cf Fig. 5.9e,f,g,h).

Notons que nous avons également vérifié la répétabilité des mesures, pour chaque condition expérimentale (T, P), en estimant l'évolution du nombre de Sherwood en fonction du temps pour

4 bulles consécutivement formées. Nous avons alors observé que les mesures du nombre de Sherwood pour 4 bulles consécutives (de diamètre initial quasiment identique) sont très similaires.

6.6.5 Etablissement du transfert et réchauffement des bulles

Avant de confronter nos mesures de transfert aux corrélations de la littérature en isotherme, nous souhaitons répondre préalablement à deux interrogations majeures sachant que nous visualisons les bulles juste après leur formation :

1. Le transfert de masse du diazote est-il en régime établi ?
2. Les bulles ont-elles eu le temps de se réchauffer après l'évaporation du cyclohexane ?

En considérant le diamètre initial, la vitesse moyenne et la déformation moyenne des bulles durant leur ascension, nous avons estimé le temps nécessaire pour que le transfert de masse ait atteint un état stationnaire $t^{Sh=cst} = 10/(V_z/(d_{eq}^3\chi/8)^{1/3})$ (Eq. 4.40). Pour $T = 30$ et $50^\circ C$, comme cela est reporté dans les figures 6.19a et 6.19b (—), ce temps est légèrement supérieur au temps d'établissement de la vitesse des bulles ($5\tau_V$). Pour $T = 100$ et $150^\circ C$ ce temps est largement inférieur au temps d'établissement de la vitesse : $t^{Sh=cst} < 5\tau_V$. Par conséquent, pour nos expériences nous pouvons considérer que les couches limites de concentration se sont développées et que le transfert de masse a atteint un nombre de Sherwood stationnaire.

Par ailleurs, nous avons montré qu'il était fort probable que les bulles soient saturées en vapeur dès leur formation. Cependant comme l'évaporation refroidit la bulle, les bulles se réchauffent ensuite au début de leur ascension. Nous pouvons estimer le temps de réchauffement des bulles suite à l'évaporation. Pour cela, nous pouvons considérer qu'une fois la température minimale atteinte par les bulles lors de l'évaporation, les bulles se réchauffent suite au transfert de chaleur avec la phase liquide tel que

$$V_b \rho_G C_{pG} \frac{dT_G}{dt} = -S_b \left(\frac{N_{uL} \lambda_L}{d_b} \right) (T_G - T_L) \quad (6.73)$$

Le temps caractéristique de ce transfert de chaleur est

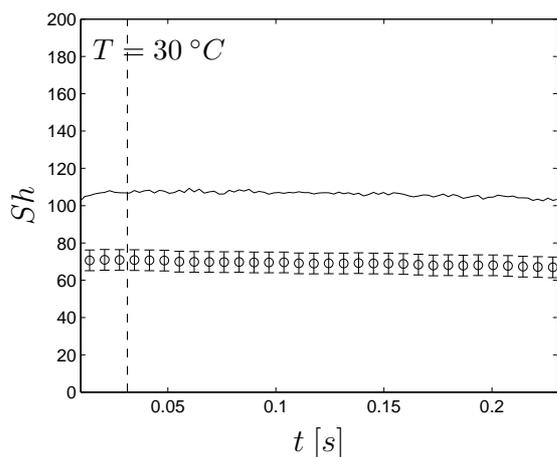
$$\tau = \frac{d_b^2 \rho_G C_{pG}}{6 N_{uL} \lambda_L} = \frac{d_b^2}{6 N_{uL} D_L^{th}} \frac{\rho_G C_{pG}}{\rho_L C_{pL}} \quad (6.74)$$

Le temps nécessaire pour atteindre 99% de la température du liquide peut alors s'écrire comme suit

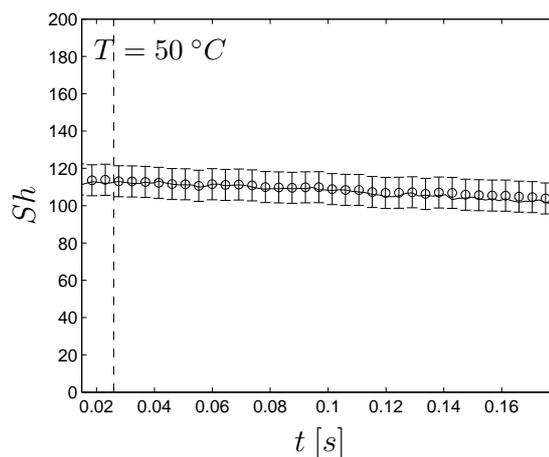
$$\tau^{ch} = 5\tau = \frac{5}{6} \frac{d_b^2}{N_{uL} D_L^{th}} \frac{\rho_G C_{pG}}{\rho_L C_{pL}} \quad (6.75)$$

Nos estimations montrent que pour l'ensemble des expériences, le temps τ^{ch} (Eq. 6.75) nécessaire au réchauffement de la bulle varie entre 0.0013 et 0.0019 s. Ainsi, après quelques millièmes de seconde en ascension dans le liquide chaud, les bulles atteignent la température du liquide, un bref instant après avoir quitté le capillaire.

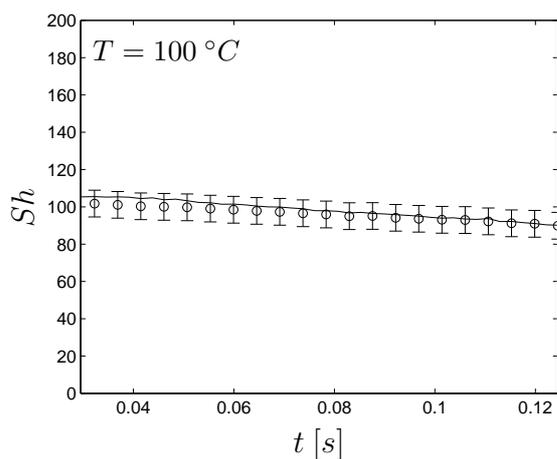
Sachant que le transfert de masse est établi et que les bulles ont eu le temps de se réchauffer, nous pouvons comparer maintenant nos résultats aux résultats de la littérature pour le transfert de masse isotherme.



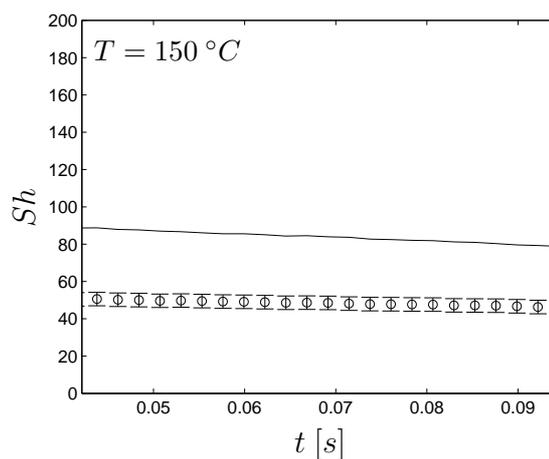
(a) $Sc_L = 720, Re_b \approx 21, Pe_L \approx 15300, Le_L = 58$



(b) $Sc_L = 380, Re_b \approx 37, Pe_L \approx 14300, Le_L = 38$



(c) $Sc_L = 104, Re_b \approx 98, Pe_L \approx 10000, Le_L = 15$



(d) $Sc_L = 39, Re_b \approx 176, Pe_L \approx 6900, Le_L = 6.6$

FIGURE 6.19: Evolution du nombre de Sherwood en fonction du temps pour $t > 5\tau_V$ à $P = 20$ bar et $T =$ (a)30, (b)50, (c)100, (d)150°C : \circ Exp. (Eq. 6.70) avec D_{L,N_2} issu de (1.5), — Takemura & Yabe (1998) (Eq. 2.102), - - $t^{Sh=cst} = 10/(V_z/(d_{eq}^3\chi/8))^{1/3}$

6.6.6 Comparaison au transfert externe d'une bulle isolée sphérique

Dans cette section nous comparons nos résultats aux corrélations de la littérature dédiées au transfert isotherme. Sachant que le nombre de Reynolds des bulles varie entre 20 et 200 (Fig. 5.9), nous avons retenu la relation de Takemura & Yabe (1998) (Eq. 2.102) valable quel que soit le nombre de Reynolds des bulles.

Dans la figures 6.20, pour les différentes expériences, nous avons directement comparé nos résultats (Sh^{exp} , Eq. 6.70) à la relation de Takemura & Yabe (1998) (Sh^{TY} , Eq. 2.102). Dans un premier temps, nous remarquons que les résultats expérimentaux obtenus pour $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (\square) et $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (∇) correspondent étroitement aux valeurs obtenues avec la relation (2.102). Ce résultat est également observé dans les figures 6.19b et 6.19c où nous avons ajouté le nombre de Sherwood issu de la relation de Takemura & Yabe (1998) (—). Assez logiquement, dans la figure 6.19b et 6.19c mais aussi dans les figures 6.19a et 6.19d, la décroissance du nombre de Sherwood avec le temps, et donc avec Re_b , est également reproduite par l'équation 2.102 qui se base sur la vitesse ($V_z(t)$) et le diamètre ($d_b(t)$) instantanés pour calculer le nombre de Reynolds $Re_b(t) = V_z(t)d_b(t)/\nu_L$, puis le nombre de Sherwood instantané. Le nombre de Schmidt (Sc) est quant à lui calculé à partir de la viscosité dynamique et du coefficient de diffusion du diazote avec l'équation 1.5.

Dans un second temps, dans la figure 6.20, nous notons que pour $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (\triangle) et $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (\diamond), le nombre de Sherwood expérimental obtenu ne correspond pas aussi précisément à celui obtenu par cette corrélation.

En analysant l'équation 6.69 et en supposant que nos mesures de r_b et $d(r_b)/dt$ sont valides, pour $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, le nombre de Sherwood expérimental peut être sous-estimé uniquement si :

1. la composition de la bulle en diazote ($y_{N_2}^G \rho_G$) est sous-estimée,
2. la concentration de saturation (C_{Ls}) est surestimée,
3. le coefficient de diffusion (D_{L,N_2}) est surestimé,
4. la concentration dans le liquide ($\langle C_L \rangle$) est sous-estimée.

La composition de la bulle en diazote dépend principalement de l'équilibre liquide-vapeur et donc de la pression de saturation du cyclohexane qui elle même dépend de la température à l'interface (T^I). Comme le montre l'équation 6.67, la concentration de saturation coté liquide dépend également de la température à l'interface. Le coefficient de diffusion est influencé par la température du liquide autour de la bulle. Par conséquent, suite à cette courte analyse, les principales pistes pour expliquer les différences observées sont :

1. une interaction entre le transfert de chaleur et de masse en phase liquide ($y_{N_2}^G \rho_G, C_{Ls}, D_{L,N_2}$)
2. une sur-estimation du potentiel de transfert ($C_{Ls} - \langle C_L \rangle$),
3. une sur-estimation du coefficient de diffusion (D_{L,N_2}).

Hypothèse 1 : Le réchauffement de la bulle Pour l'expérience à $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, il est possible qu'une interaction entre le transfert de masse de diazote et le transfert de chaleur en phase liquide apparaisse. En effet, comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents (Fig. 6.18), une

compétition entre ces deux transferts pourrait exister. Dans la figure 6.19, nous avons également reporté le nombre de Lewis en phase liquide qui compare le coefficient de diffusion du diazote au coefficient de diffusion de la chaleur en phase liquide et qui s'écrit comme suit

$$Le_L = \frac{D_L^{th}}{D_{L,N_2}} \quad (6.76)$$

L'évolution de Le_L est donné dans la figure 6.18 pour $D = D_L^{th}$ (\square). Lorsque le nombre de Lewis en phase liquide est élevé, l'évacuation de la chaleur issue de la condensation (Fig. 6.6a) se fait beaucoup plus rapidement que le transfert de masse en phase liquide et la surface de la bulle est refroidie de façon efficace. En revanche, lorsque le nombre de Lewis tend vers l'unité, l'évacuation de la chaleur n'est pas instantanée, ce qui favorise l'existence d'un gradient de température au niveau de l'interface coté liquide, ce qui influence également l'équilibre thermodynamique à l'interface ($He(T^I), P^{sat}(T^I)$) et le coefficient de diffusion du diazote ($D_{L,N_2}(T_L)$).

Notons que la perspective d'un couplage entre le transfert de chaleur et celui du transfert de masse est envisageable pour $T = 150^\circ C$. D'autant plus qu'à $T = 150^\circ C$, le nombre de Lewis Le_L est inférieur à la dizaine ($Le \approx 6.6$). Cependant cette hypothèse n'explique pas les différences observées à $T = 30^\circ C$ où $D_L^{th}/D_{L,N_2} > 10$.

Selon l'équation 6.67 et 1.5, une augmentation de la température aboutit à une augmentation du coefficient de diffusion D_{L,N_2} et à une diminution de la concentration de saturation C_{Ls} . Nous observons donc que l'hypothèse d'un couplage entre le transfert de masse du diazote et celui de la chaleur en phase liquide revient à considérer que le coefficient de diffusion ou le potentiel de transfert sont erronés. Ce qui constitue nos seconde et troisième hypothèses.

Hypothèse 2 : L'estimation du potentiel de transfert La saturation progressive du volume de liquide balayé par les bulles peut avoir influencé le potentiel de transfert ($C_{Ls} - \langle C_L \rangle$) en modifiant $\langle C_L \rangle$. Pour vérifier la validité de l'hypothèse d'une estimation erronée du potentiel de transfert, dans la figure 6.20 avec $\langle C_L \rangle = 0$, pour les expériences à $T = 30^\circ C$ et $T = 150^\circ C$, nous avons évalué le potentiel de transfert ($C_{Ls} - \langle C_L \rangle$) qu'il aurait fallu pour correspondre à la corrélation de Takemura & Yabe (1998). Comme le montre cette figure, pour $T = 30^\circ C$ (\times) et $T = 150^\circ C$ ($+$), les mesures concordent avec l'équation 2.102 pour un potentiel de transfert correspondant respectivement à 65% et 58% de la concentration de saturation, initialement estimée à partir de l'équation 6.67. Cette variation reste relativement importante. Cette observation peut également suggérer que notre estimation de la constante de Henry est erronée. Cependant, nous devons signaler que la relation fournissant He_{N_2} a été soigneusement validée pour les conditions opératoires identiques à nos expériences. Par ailleurs, notons également que la non idéalité du gaz et du liquide a pu également influencer notre estimation de la concentration de saturation, si les coefficients d'activités (γ) et de fugacité (Φ) pour le transfert du diazote s'écartent significativement de l'unité (Eq. 6.1 et 6.2).

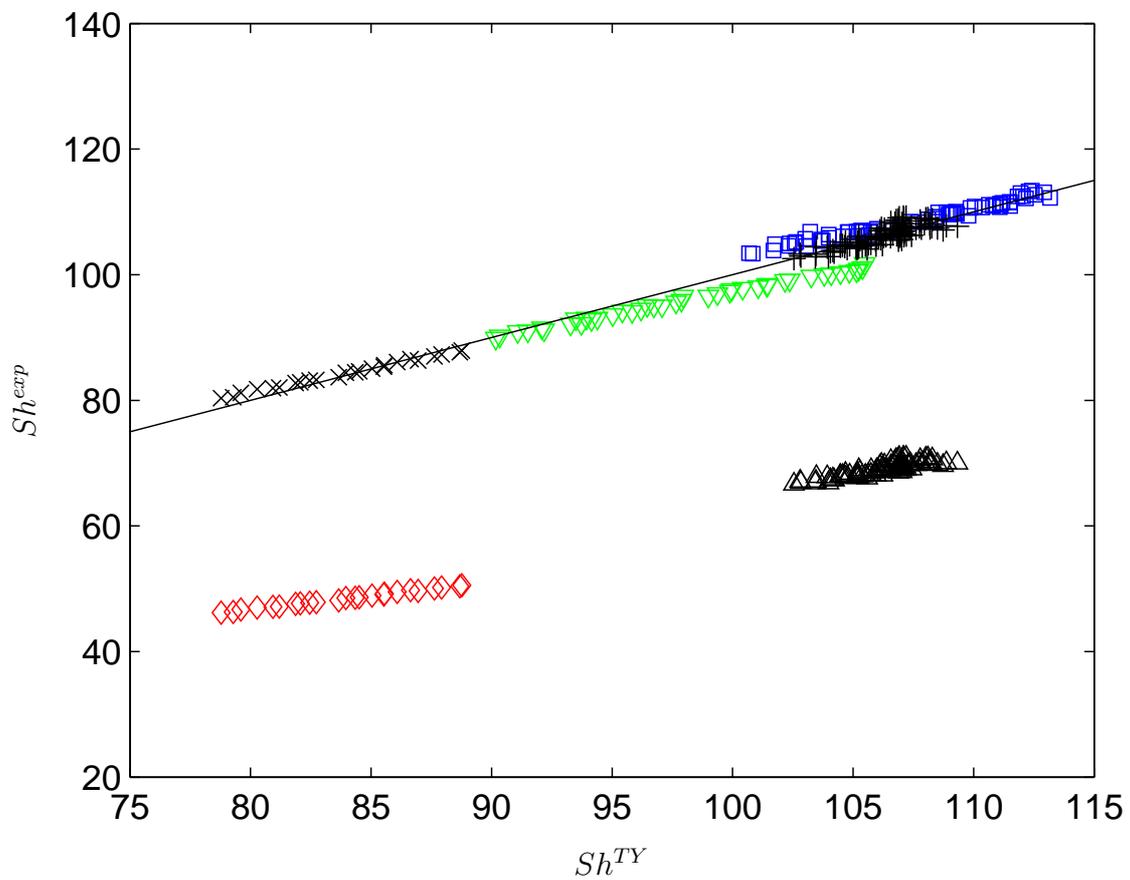


FIGURE 6.20: Evolution du nombre de Sherwood (Sh^{exp} , Eq. 6.70) en fonction du nombre de Sherwood issu de la corrélation de Takemura & Yabe (1998) (Sh^{TY} , Eq. 2.102) à $P = 20\text{ bar}$: Exp. à $\triangle T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\square T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\nabla T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\diamond T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$; — $Sh^{exp} = Sh^{TY}$; Correction du potentiel de transfert : '+' pour $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec $(C_{Ls} - \langle C_L \rangle) = 0.65C_{Ls}$ et 'x' pour $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec $(C_{Ls} - \langle C_L \rangle) = 0.575C_{Ls}$

Hypothèse 3 : L'estimation du coefficient de diffusion Notre étude bibliographique nous a montré qu'actuellement aucune des corrélations de la littérature pour décrire D_{L,N_2} (Wilke & Chang (1955) Eq. 1.3, Sridhar & Potter (1977) Eq. 1.4 ou Eq. 1.5) n'a été clairement validée pour les conditions opératoires du procédé ($15 \leq P \leq 20 \text{ bar}$, $150 \leq T \leq 200 \text{ }^\circ\text{C}$). Par conséquent, une dernière hypothèse plausible réside dans le fait que l'écart puisse provenir de l'estimation du coefficient de diffusion (D_{L,N_2}) en conditions industrielles.

Tous comme pour la correction du potentiel de transfert présenté dans la figure 6.20), nous avons constaté qu'une correction du coefficient de diffusion D_{L,N_2} permettait de tendre vers la relation de Takemura & Yabe (1998). En appliquant la méthode des moindres carrées, nous avons alors déterminé le coefficient de diffusion "effectif" qu'il aurait fallu pour correspondre à la corrélation de (Takemura & Yabe, 1998). Les valeurs de coefficient effectif D_{eff} obtenu sont reportés dans le tableau 6.8 et dans la figure 6.21. Cette démarche peut paraître surprenante mais c'est également la technique développée par Krieger *et al.* (1967) pour mesurer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le cyclohexane, à partir de la cinétique de transfert d'une bulle fixe ($Sh = 2$).

Une première observation est que pour $30 \leq T \leq 100 \text{ }^\circ\text{C}$ le coefficient de diffusion effectif augmente avec la température, en accord avec le comportement des corrélations de la littérature (Wilke & Chang (1955), Sridhar & Potter (1977), Eq. 1.5). Pour cette gamme de température nos estimations sont beaucoup plus proches de la relation 1.5 que des autres expressions.

En revanche pour $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, une diminution du coefficient de diffusion effectif est observée. Cette diminution de la diffusion apparente pourrait être le fruit de la présence d'un mécanisme secondaire non pris en compte dans la loi de Fick. En effet, sachant que le transfert de masse a lieu en présence d'un gradient de température, la présence d'un effet thermodiffusif (ou effet Sorret) n'est pas à exclure. En présence d'un gradient de température important, la loi de Fick n'est plus applicable et le flux de masse total s'écrit (Pottier, 2007)

$$J_{loc} = -\rho_L D_{L,N_2} \left(\nabla y_{N_2}^G + \frac{k_T}{T_L} \nabla T_L \right) \quad (6.77)$$

où D_{L,N_2} représente le coefficient de diffusion massique et k_T représente le coefficient de thermodiffusion du diazote dans le cyclohexane. Ce coefficient relativement difficile à estimer peut être soit positif, soit négatif donc faciliter ou freiner la diffusion des molécules. Par conséquent, il est possible qu'un effet thermodiffusif soit la cause de nos faibles valeurs de coefficient de diffusion à $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$. Cependant afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse, des mesures de coefficient de diffusion en condition isotherme et en présence d'un gradient de température sont nécessaires. Par la suite, il serait également intéressant de prendre en compte l'influence de la non idéalité du gaz et du liquide (γ et Φ).

Les différentes hypothèses listées précédemment nous semblent plausibles dans la mesure où elles peuvent expliquer et/ou reproduire nos résultats. Il est clair qu'il reste difficile d'éliminer une de ces hypothèses. Des expériences supplémentaires en conditions industrielles ou l'emploi de la simulation directe des transferts couplées permettraient peut être d'apporter certaines réponses afin de mieux comprendre et décrire les transferts de masse à des températures supérieures à $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

TABLE 6.8: Coefficient de diffusion effectif du diazote dans le cyclohexane D_{L,N_2} en se basant sur (6.70) et (2.102) à $P = 20 \text{ bar}$

$T \downarrow [^\circ\text{C}]$	$D_{eff} \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$			
	bulle 1	bulle 2	bulle 3	bulle 4
30	0.63	0.54	0.59	0.60
50	2.17	2.21	2.19	2.12
100	4.02	4.02	4.15	4.38
150	2.83	2.27	2.51	1.94

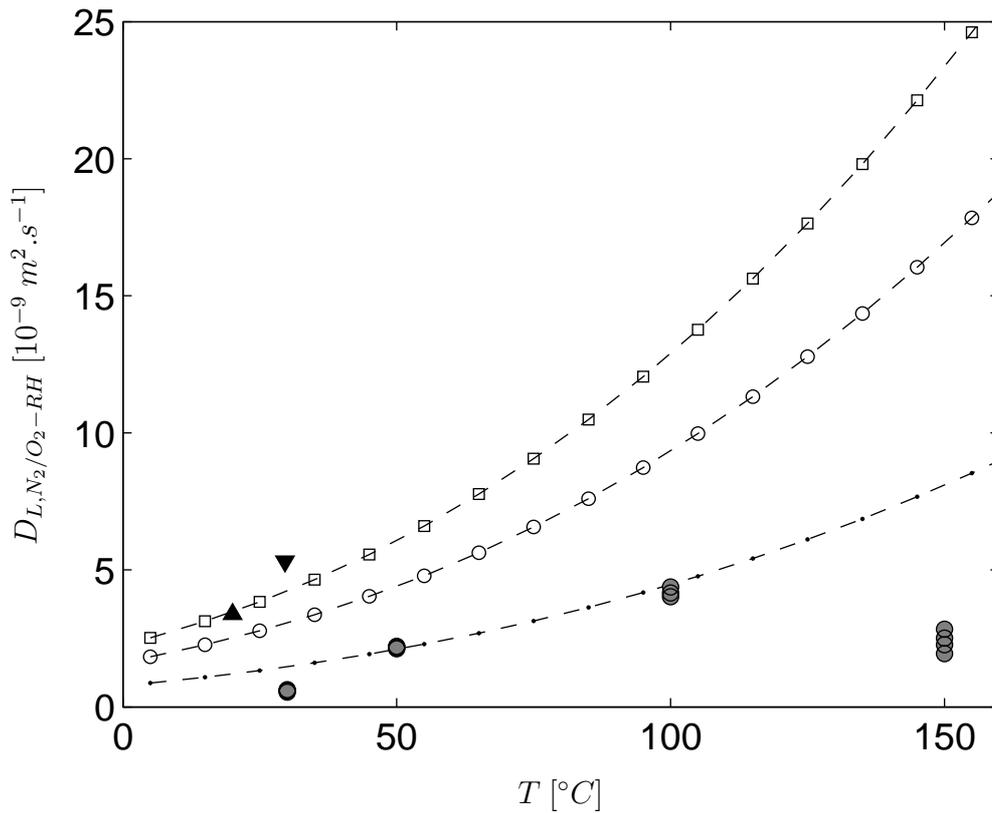


FIGURE 6.21: Coefficient de diffusion dans le cyclohexane liquide; Correlation pour le diazote : $- \circ -$ Wilke & Chang (1955) (Eq. 1.3), $-\square-$ Sridhar & Potter (1977) (Eq. 1.4), $-.-$ Relation de Stokes-Einstein (Eq. 1.5); Mesures pour le dioxygène : \blacktriangledown Krieger *et al.* (1967), \blacktriangle Schumpe & Luehring (1990); \bullet Estimation du coefficient de diffusion effectif pour le diazote D_{eff} en se basant sur (6.70) et (2.102)

6.7 Conclusion

Dans une première étape, nous avons analysé les couplages existant entre les transferts de masse et de chaleur dans le cas du transfert d'un soluté en présence d'un équilibre liquide-vapeur. Nous avons alors montré que si l'équilibre liquide-vapeur était instantané, le transfert du soluté entraînait une re-condensation (absorption du soluté) ou une évaporation du solvant (désorption du soluté). Cette analyse a révélé que ce changement de phase induit indirectement par le transfert du soluté génère un flux de chaleur depuis l'interface gaz-liquide (re-condensation) ou vers l'interface (évaporation).

Nous avons ensuite remarqué que la diminution du diamètre des bulles pouvait correspondre à différents scénarios. Afin d'interpréter nos résultats, nous avons alors proposé de comparer les temps caractéristiques des différents transferts dans le but d'identifier le(s) transfert(s) le(s) plus rapide(s) que nous pourrions alors considérer comme instantané(s) et le(s) transfert(s) le(s) plus lent(s) qui contrôle(nt) l'évolution temporelle du diamètre des bulles.

Dans une seconde étape, nous avons exprimé les temps caractéristiques de chaque transfert présent dans nos expériences ; à savoir : le temps caractéristique du transfert de diazote en phase liquide (τ_{L,N_2}), le temps caractéristique du transfert de la vapeur en phase gaz ($\tau_{G,RH}$) et les temps caractéristiques des transferts de la chaleur en phase gaz (τ_G^{th}) et liquide (τ_L^{th}). L'écriture de ces temps caractéristiques a montré que pour une bulle sphérique ($S_b/V_b = 6/d_b$) l'échelle de temps de chaque transfert pouvait s'écrire sous la forme suivante (Eq. 6.23) :

$$\tau = \frac{d_b^2}{6\phi D} \quad (6.78)$$

avec $\phi = Sh$ pour un transfert de masse et $\phi = Nu$ pour un transfert de chaleur. D représente le coefficient de diffusion correspondant au transfert massique ($D = D_k$) ou thermique ($D = D_k^{th}$).

Nous avons alors noté qu'il était possible d'estimer l'échelle de temps des transferts externes à la bulle (τ_{L,N_2} , τ_L^{th}) grâce aux corrélations déjà utilisées dans le chapitre 4. En revanche, nous avons aussi remarqué que nous ne disposons pas de relation explicite nous permettant d'estimer les nombres de Sherwood et de Nusselt pour les transferts internes à la bulle ($\tau_{G,RH}$ et τ_G^{th}).

Ce manque d'outils de description des transferts internes nous a poussé à étudier, dans une troisième étape, le transfert interne dans une bulle sphérique de rayon et de température constants. Nous avons alors montré que le nombre de Sherwood (ou le nombre de Nusselt) pour le transfert interne dans une bulle sphérique pouvait être décrit sous la forme d'une sigmoïde en fonction du nombre de Peclet tel que (Eq. 6.47)

$$Sh(t' = \infty, Pe_G) \approx Sh(t' = \infty, Pe_G = 0) + \frac{Sh(t' = \infty, Pe_G = \infty) - Sh(t' = \infty, Pe_G = 0)}{1 + e^{-\alpha_1(\ln(Pe_G) - \alpha_2)}} \quad (6.79)$$

avec $Sh(Pe_G = 0) \approx 6.58$ et $Sh(Pe_G = \infty)$, α_1 et α_2 dépendant du nombre de Reynolds de la bulle. Nos résultats de simulation nous ont également permis de déterminer le temps de saturation des bulles en vapeur qui suit également l'évolution d'une sigmoïde en fonction du nombre de Peclet

tel que (Eq. 6.49)

$$t'^{sat}(Pe_G) \approx t'^{sat}(Pe_G = 0) + \frac{t'^{sat}(Pe_G = \infty) - t'^{sat}(Pe_G = 0)}{1 + e^{-\beta_1(\ln(Pe_G) - \beta_2)}} \quad (6.80)$$

avec $t'^{sat}(Pe_G = 0) \approx 0.416$ et $t'^{sat}(Pe_G = \infty)$, β_1 et β_2 dépendent du nombre de Reynolds de la bulle. Dans cette étude, nous avons également constaté qu'il était possible de décrire $Sh(t' = \infty, Pe_G)$ et $t'^{sat}(Pe_G)$ à partir de la solution établie en écoulement de Stokes tel que (Fig. 6.14)

$$Sh(t' = \infty, Pe_G) \approx 6.58 + \frac{Sh(t' = \infty, Pe_G = \infty) - 6.58}{1 + e^{-1.918(\ln(\psi Pe_G) - 4.118)}} \quad (6.81)$$

$$t'^{sat}(Pe_G) \approx 0.416 + \frac{t'^{sat}(Pe_G = \infty) - 0.416}{1 + e^{-1.827(\ln(\psi Pe_G) - 3.937)}} \quad (6.82)$$

où ψ dépend du nombre de Reynolds de la bulle. ψPe_G est alors très proche du nombre de Peclet basé sur la vitesse maximale à l'interface.

Dans un quatrième temps, la comparaison du temps de formation des bulles (τ^{form}) au temps de saturation des bulles en vapeur (τ^{sat}) donné par l'équation 6.80, pour $Re = 0.1$, nous a indiqué que les bulles étaient très probablement déjà saturées en cyclohexane dès leur formation.

Puis, en utilisant l'équation 6.79 (τ_G^{th} , $\tau_{G,RH}$) et la relation de Takemura & Yabe (1998) (τ_L^{th} , τ_{L,N_2}), nous avons comparé les temps caractéristiques de transfert. Cette comparaison des temps caractéristiques a montré avec certitude que l'évolution temporelle du diamètre des bulles était contrôlée par l'absorption du diazote dans la phase liquide. Cette comparaison des cinétiques a également révélée que le transfert de la vapeur dans la phase gaz était beaucoup plus rapide que le transfert du diazote. Cela nous a permis par la suite de considérer que l'équilibre liquide-vapeur dans la bulle pouvait être instantanément maintenu.

Finalement, grâce à ces calculs préliminaires, nous avons pu exprimer le nombre de Sherwood expérimental en considérant uniquement l'absorption du diazote (Eq. 6.70). Nous avons alors observé que nos mesures de Sh étaient bien décrites par la corrélation de Takemura & Yabe (1998) pour $T = 50$ et 100 °C, à $P = 20$ bar. En revanche, pour $T = 30$ et 150 °C, des différences importantes entre les valeurs prédites de Sherwood et les valeurs mesurées ont été observées. Ces différences ne peuvent être attribuables à une mauvaise représentation de la dynamique des bulles (Re_b) qui a été étudiée et validée dans le chapitre précédent.

Nous avons alors listé les hypothèses que nous possédions pour expliquer ces différences : le réchauffement de la bulle suite à un refroidissement pas assez efficace, l'estimation du potentiel de transfert, l'estimation du coefficient de diffusion et du flux de masse. Ces trois hypothèses sont plausibles dans la mesure où nous avons constaté qu'elles permettaient d'expliquer nos résultats de sorte que nous ne pouvons pas objectivement les éliminer.

Ce chapitre pose donc certaines questions comme l'estimation du coefficient de diffusion en phase liquide ou l'effet de la présence simultanée d'un transfert de chaleur. Ce travail représente une première étape. L'interprétation que nous proposons peut être affinée, par la suite, via notamment la simulation directe des transferts et de leurs couplages ($He(T^I)$, $P_{RH}^{sat}(T^I)$) pour une bulle isolée.

Le résultat principal de ce chapitre est que la relation de [Takemura & Yabe \(1998\)](#), établie en conditions isothermes, semble pouvoir s'appliquer pour les conditions du procédé pour $50 \leq T \leq 100$ °C et $P = 20$ bar. Il est important de noter que comme le montre la figure 6.18 le coefficient de diffusion de l'oxygène est très proche de celui du diazote. Par conséquent, le temps caractéristique du transfert d'oxygène en phase liquide est très proche de celui du diazote ($\tau_{L,O_2} \approx \tau_{L,N_2}$), et les conclusions obtenues dans ce chapitre pour le transfert du diazote dans le cyclohexane devrait être également valables pour le transfert de l'oxygène.

Lors de cette étude, nous avons également identifié certaines propositions qui pourraient permettre d'améliorer ce type d'expériences. Par exemple, afin de contrôler précisément la concentration du soluté dans le liquide ($\langle C_L \rangle$), la génération des bulles pourrait être améliorée afin de former des bulles réellement isolées, en contrôlant avec précision la pression en amont du capillaire ([Najafi et al., 2008](#)).

De plus, comme pour certaines études en micro gravité ([Kannengieser, 2009](#)), l'installation d'une série de plusieurs thermocouples sur la trajectoire des bulles permettrait d'avoir accès à une estimation de la température du liquide dans le sillage des bulles.

Finalement, une amélioration significative des mesures pourrait également être obtenue en suivant la bulle pendant son ascension avec un microscope optique ([Takemura & Yabe, 1998](#)). Dans le même but, l'emploi d'un gaz plus soluble comme le CO_2 pourrait également permettre de visualiser plus facilement le transfert de masse avec des flux massiques plus importants.

In a first part, we have identified the interaction existing between mass and heat transfers for the case of the mass transfer of a non condensable gas in presence of a liquid-vapour equilibrium. It is shown that the mass transfer of a solute induces condensation (absorption of the solute) or evaporation (desorption of the solute). This analysis reveals that the phase change induced indirectly by the transfer of the solute generates an heat flux from the gas-liquid interface (condensation) or in direction to the interface (evaporation).

Then, we have noticed that the decrease of bubble size could result from different scenarios. In order to analyse our results, we have proposed to identify the time scales of each transfer in the experiment in order to identify the fastest and the slowest transfer kinetics that control the bubble size time evolution.

In a second part, we have expressed the transfer time scale of each transfer existing in the experiment, namely : the transfer time scale of nitrogen in the liquid (τ_{L,N_2}), the transfer time scale of cyclohexane vapour in the gas ($\tau_{G,RH}$) and the transfer time scale of heat in gas (τ_G^{th}) and liquid (τ_L^{th}) phase. For a spherical bubble ($S_b/V_b = 6/d_b$), we have shown that the transfer time scale can be written as follows :

$$\tau = \frac{d_b^2}{6\phi D} \quad (6.83)$$

with $\phi = Sh$ for mass transfert and $\phi = Nu$ for heat transfer. D stand for the diffusion coefficient for masse ($D = D_k$) or heat ($D = D_k^{th}$) transfer.

We have then noticed that it was possible to estimate the time scales for external transfers (τ_{L,N_2} , τ_L^{th}) thanks to correlations already used in chapter 4. Whereas we do not have any direct relation to describe Sherwood or Nusselt number for internal mass transfer within the bubble ($\tau_{G,RH}$

et τ_G^{th}).

In a third step, this lack of description of internal transfer has motivated us to study internal transfer for a spherical bubble at constant radius and temperature. This study shows us that the Sherwood number (or Nusselt number) for internal transfer can be simply described as a sigmoid function of the Peclet number Pe_G as follows (Eq. 6.47)

$$Sh(t' = \infty, Pe_G) \approx Sh(t' = \infty, Pe_G = 0) + \frac{Sh(t' = \infty, Pe_G = \infty) - Sh(t' = \infty, Pe_G = 0)}{1 + e^{-\alpha_1(\ln(Pe_G) - \alpha_2)}} \quad (6.84)$$

with $Sh(Pe_G = 0) \approx 6.58$ and $Sh(Pe_G = \infty)$, α_1 and α_2 depending on the bubble Reynolds number. Our numerical results have also allowed to estimate the delay required for the bubble saturation in vapour that also follows a sigmoid function of the Peclet number as (Eq. 6.49)

$$t'^{sat}(Pe_G) \approx t'^{sat}(Pe_G = 0) + \frac{t'^{sat}(Pe_G = \infty) - t'^{sat}(Pe_G = 0)}{1 + e^{-\beta_1(\ln(Pe_G) - \beta_2)}} \quad (6.85)$$

with $t'^{sat}(Pe_G = 0) \approx 0.416$ and $t'^{sat}(Pe_G = \infty)$, β_1 and β_2 depending on the bubble Reynolds number.

Moreover, in this study, we have also noticed that $Sh(t' = \infty, Pe_G)$ and $t'^{sat}(Pe_G)$ can be directly given from the solution obtained in Stokes flow so that (Fig. 6.14)

$$Sh(t' = \infty, Pe_G) \approx 6.58 + \frac{Sh(t' = \infty, Pe_G = \infty) - 6.58}{1 + e^{-1.918(\ln(\psi Pe_G) - 4.118)}} \quad (6.86)$$

$$t'^{sat}(Pe_G) \approx 0.416 + \frac{t'^{sat}(Pe_G = \infty) - 0.416}{1 + e^{-1.827(\ln(\psi Pe_G) - 3.937)}} \quad (6.87)$$

where ψ depends on the bubble Reynolds number Re_b . ψPe_G can be seen as the Peclet number based on the maximal velocity at the interface.

In a fourth step, the comparison of the bubble formation time (τ^{form}) with the time required to saturate bubbles in vapour (τ^{sat}) given by equation 6.85, for $Re = 0.1$, indicates that the bubbles are saturated in cyclohexane as soon as they are formed.

Then, using equation 6.84 (τ_G^{th} , $\tau_{G,RH}$) and the correlation of Takemura & Yabe (1998) (τ_L^{th} , τ_{L,N_2}), we have compared the transfer time scales. This comparison shows us, without any doubt, that the bubble size was controlled by the absorption of nitrogen in the liquid phase. It has also revealed that the vapour mass transfer inside bubbles was much faster than the nitrogen transfer in the liquid phase. So that the liquid-vapour equilibrium could be considered to be instantaneously reached.

Finally, thanks to those preliminary estimations, we were able to express the experimental Sherwood number considering only the nitrogen mass transfer (Eq. 6.70). We have then observed that our Sherwood measurements can be well described by the correlation of Takemura & Yabe

(1998) for $T = 50$ and $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Whereas, for $T = 30$ and $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, some discrepancies have been observed between experimental values and predicted ones. Those differences cannot be attributed to a bad description of the bubble dynamic (Re_b) since it has been validated in the previous chapter.

We have then enumerated the hypothesis that can explain our results, namely : the heating of the bubbles, the estimation of the mass transfer potential, and the estimation of the diffusion coefficient of nitrogen in cyclohexane. We cannot really cancel any of those three hypotheses since we have observed that they can explain our experimental results.

This analysis has raised further questions about the diffusion coefficient in liquid phase, or the effect of the simultaneous presence of heat transfer. This work could be later refined by using direct numerical simulations of mass and heat transfer as well as their coupling ($He(T^I), P_{RH}^{sat}(T^I)$) for a single bubble.

The main issue of this chapter is that the relation of Takemura & Yabe (1998), established for isothermal conditions, seems to remain valid under industrial conditions for $50 \leq T \leq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P = 20\text{ bar}$. It is also important to notice that, as shown in figure 6.18, diffusion coefficient of oxygen and nitrogen in cyclohexane are very close. As a result, transfer time scale of oxygen in cyclohexane is very close to the transfer time scale of nitrogen in cyclohexane ($\tau_{L,O_2} \approx \tau_{L,N_2}$), and conclusions obtained in this chapter for mass transfer of nitrogen in cyclohexane should be also valid for mass transfer of oxygen.

In order to improve this kind of single bubble experiment, more efforts should be made to precisely control the concentration of the solute in the liquid phase ($\langle C_L \rangle$). This can be achieved by generating real insulated single bubble for each experiment.

As done in some studies under microgravity condition (Kannengieser, 2009) the installation of one or more thermocouples in the path of bubbles should make it possible the estimation of the liquid temperature in the bubble wake.

Finally, a significant improvement in the Sherwood measurement could be obtained by following the bubble during its rise with an optical microscope as mentioned in the work of Takemura & Yabe (1998). The use of a gas with higher solubility, such as CO_2 , could facilitate the visualization of the mass transfer with higher mass flow rates through the bubble interface.

Conclusion générale

Ces dernières années, le traitement d'images et les sondes optiques sont devenus des outils incontournables et complémentaires pour l'étude des écoulements diphasiques. Cet engouement particulier pour ce type de métrologie est né d'une demande croissante d'informations spécifiques pour décrire les écoulements diphasiques complexes tels que ceux rencontrés dans le procédé d'oxydation du cyclohexane.

Dans le même temps, les outils de simulation des colonnes à bulles se sont développés permettant la simulation de l'hydrodynamique, des transferts de masse et de la réaction pour un réacteur complet. Parmi ces outils, le modèle à deux fluides est une approche assez robuste pour intégrer l'ensemble des mécanismes présents dans les contacteurs et ce à différentes échelles : celles de l'interface, de la bulle, de l'essaim de bulles, et du réacteur dans sa globalité.

L'objectif de ce travail était d'apporter, grâce à des expériences et des simulations numériques, des informations nouvelles afin d'améliorer la représentation Euler/Euler des réacteurs d'oxydation du cyclohexane.

Bilan des réalisations

Dans le chapitre 1, nous avons présenté l'état des connaissances sur le procédé d'oxydation du cyclohexane : taille des bulles, influence de la pressurisation du réacteur et de la faible tension interfaciale du système, description des transferts de masse et de chaleur, couplage entre la réaction en phase liquide et le transfert de masse, caractérisation des performances du réacteur. Ce chapitre nous a permis d'obtenir la gamme de variation de la taille des bulles que nous pouvons rencontrer dans les réacteurs. Nous avons également vu que l'augmentation de la pression favorise la formation des bulles en régime de jet, retarde l'apparition du régime hétérogène en favorisant le régime homogène, aboutissant à de plus fortes fractions volumiques de gaz. Ce bilan a également révélé des conclusions parfois contradictoires quant aux effets des pression et température opératoires sur la taille des bulles générées. Nous avons également rapporté une partie des travaux de Schäfer (2005) sur le temps de coalescence de deux bulles de diazote dans du cyclohexane qui posent la question de la contamination des interfaces gaz-liquide par le cyclohexanol ou la cyclohexanone. Par ailleurs, l'estimation de grandeurs adimensionnelles a permis de prouver que la résistance au transfert de masse de l'oxygène et du diazote est localisée dans la phase liquide, alors que la résistance au transfert de vapeur dans les bulles est localisée dans la phase gaz. Finalement, les travaux antérieurs de Krzysztoforski *et al.* (1986), Schäfer (2005) et Pohorecki *et al.* (2009) nous ont permis d'envisager avec confiance que, dans ce procédé, la réaction chimique peut être considérée comme découplée du transfert de masse ($E \approx 1$). A l'issue de ce chapitre, nous avons souligné que la question de l'influence de la température et de la pression sur la taille des bulles, ainsi que la

question de la contamination des interfaces dans le procédé représentaient des enjeux importants pour l'étude et la simulation du procédé.

Dans le chapitre 2, nous avons présenté l'état de l'art sur la modélisation des colonnes à bulles par une approche de type modèle à deux fluides. Nous avons alors mis en évidence les fermetures nécessaires à la simulation des réacteurs industriels qui sont principalement : les termes de transfert de quantité de mouvement, les termes de transfert de masse ou de chaleur, le tenseur des contraintes de Reynolds, le transport induit par la turbulence, le terme source d'énergie turbulente, le taux moyen de réaction. L'écriture de ces termes de fermeture représente de réels verrous scientifiques qu'il est nécessaire de vaincre en améliorant notre compréhension du comportement des réacteurs gaz-liquide à forte fraction volumique de gaz. Compte tenu de l'état des connaissances sur ces modélisations, il nous est alors apparu clairement que, pour simuler les réacteurs d'oxydation du cyclohexane, deux enjeux importants se détachaient : améliorer les connaissances à forte fraction volumique de gaz de l'effet collectif d'une part sur le transfert de masse et, d'autre part, sur la traînée. L'estimation des nombres adimensionnels a montré que le nombre de Morton du système diazote-cyclohexane est proche de celui du système air-eau. Ces calculs préliminaires ont également montré que les transferts de masse sont caractérisés par des nombres de Peclet élevés, de l'ordre de $Pe = O(10^4 - 10^5)$.

Les techniques de mesure employées dans ce travail ont été détaillées dans le chapitre 3. Nous avons présenté le type de sonde optique utilisé ainsi que le traitement de signal que nous avons appliqué pour mesurer la fraction volumique de gaz, la vitesse et la corde moyenne des bulles, ainsi que la fréquence moyenne de bullage. Ce chapitre a également présenté les méthodes de détection de bulles ainsi que la technique de suivi lagrangien permettant une mesure (moyenne ou instantanée) de la vitesse des bulles et de leurs caractéristiques géométriques nécessaires à l'estimation de l'aire interfaciale. Afin de pouvoir étendre la détection des bulles à des fractions volumiques de gaz modérées ($\alpha_G \leq 9\%$), une méthode basée sur l'exploitation des multiples reflets à la surface des bulles a été proposée. Dans un second temps, pour de plus fortes fractions volumiques de gaz ($\alpha_G \geq 16.5\%$), la mesure des caractéristiques géométriques des bulles a été rendue possible grâce à l'utilisation d'un objectif télécentrique, caractérisé par un grossissement constant et une grande profondeur de champ. Enfin, la technique de mesure de l'oxygène dissous dans l'eau a été détaillée. Ces différentes techniques complémentaires nous ont permis d'étudier les écoulements gaz-liquide pour le système air-eau, puis pour le système diazote-cyclohexane.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude des effets collectifs à fort taux de vide sur le transfert de masse dans un essaim de bulles à nombre de Peclet élevé ($Pe = O(10^5)$, $\alpha_G \leq 29.6\%$), avec le système air-eau. Le résultat principal et le plus original de ce premier travail expérimental est que, à nombre de Peclet élevé, le nombre de Sherwood d'une bulle dans l'essaim est très proche de celui d'une bulle isolée en ascension dans un liquide au repos, si le nombre de Reynolds de la bulle est basé sur son diamètre équivalent et sa vitesse d'ascension (qui diminue lorsque la fraction volumique de gaz augmente). Ces expériences nous ont également donné l'opportunité d'étudier l'effet collectif sur la traînée des bulles (qui gère leur vitesse d'ascension). Nous avons observé que le coefficient de traînée rapporté à celui d'une bulle isolée de même diamètre évoluait au premier

ordre de façon linéaire avec la fraction volumique de gaz comme :

$$h = \frac{C_D}{C_D^\infty} = 1 + \gamma\alpha_G \quad (6.88)$$

avec $\gamma = 4.5$ pour $\alpha_G \leq 33.9\%$. Finalement, ce chapitre a donc montré que l'estimation du nombre de Sherwood des bulles dans le procédé était étroitement liée à la description précise de la dynamique des bulles en conditions industrielles (vitesse, diamètre, forme, nombre de Reynolds des bulles). Les premiers résultats de ce chapitre ont donné lieu à une publication dans le journal *Chemical Engineering Science* (Colombet *et al.*, 2011).

Dans le chapitre 5, les dynamiques individuelle et collective des bulles ont été étudiées dans les conditions industrielles avec les fluides réels. La mesure de la vitesse d'ascension de fines bulles de diazote dans le cyclohexane a montré que le système diazote-cyclohexane correspond à un système gaz-liquide à interface propre. En nous inspirant des travaux de Dijkhuizen *et al.* (2010), l'étude de l'ascension de bulles isolées fortement déformées a ensuite permis de représenter l'évolution du coefficient de traînée des bulles sous la forme de deux contributions :

$$C_D^\infty = \sqrt{C_D(Re_b)^2 + C_D(Eo)^2} \quad (6.89)$$

avec $C_D(Re_b)$ issu de la relation de Mei *et al.* (1994) et $C_D(Eo) = (8/3)Eo/(Eo + n)$ possédant la même structure que celle issue de Mendelson (1967) et Comolet (1979). A partir de nos expériences pour le système diazote-cyclohexane, dans l'expression de $C_D(Eo)$, nous avons estimé une valeur de $n \approx 11/2$. Cette valeur nécessiterait d'être confirmée avec d'autres fluides dans des conditions expérimentales contrôlées en terme de contamination et de propriété des fluides (ex :air/huile).

Finalement, en considérant le coefficient de traînée à la plus faible fraction volumique de gaz ($C_D(\alpha_G \rightarrow 0)$), nous avons montré que la relation établie avec le système air-eau pour décrire les effets collectifs sur la traînée et vitesse des bulles semblait fournir le bon ordre de grandeur pour le système diazote-cyclohexane. Ces expériences ont également montré que la taille des bulles diminuait principalement sous l'effet de l'augmentation de la pression opératoire. Cette diminution est cohérente avec les relations proposées par Gaddis & Vogelpohl (1986) et Iguchi *et al.* (1995) pour prédire le diamètre des bulles formées respectivement en régime de bullage et en régime de jet.

Le chapitre 6 a été consacré à l'étude du transfert de masse d'azote à l'échelle d'une bulle en présence d'un équilibre liquide-vapeur de cyclohexane. Dans cette dernière partie, nous avons cherché à exploiter nos mesures de diminution de diamètre de bulle pour comprendre et décrire le transfert de masse dans les réacteurs industriels. Nous avons alors montré que l'absorption et la désorption des solutés engendraient respectivement la condensation ou l'évaporation du solvant. Ce changement de phase génère à son tour un flux de chaleur en provenance (condensation) ou en direction (évaporation) de la surface des bulles. Afin d'analyser nos résultats, nous avons comparé les temps caractéristiques de chaque transfert en présence. A la différence des transferts externes très documentés (dont la modélisation est utilisée dans le chapitre 4), le manque de description des transferts internes nous a poussés à étudier grâce à la simulation numérique directe le transfert à l'intérieur d'une bulle sphérique de rayon constant. Cette étude a montré que le nombre de Sherwood (ou le nombre de Nusselt) pour un transfert interne pouvait être décrit sous la forme d'une sigmoïde en fonction du nombre de Peclet Pe_G caractérisant le transfert interne

$$Sh(Pe_G) \approx Sh(Pe_G = 0) + \frac{Sh(Pe_G = \infty) - Sh(Pe_G = 0)}{1 + e^{-\alpha_1(\ln(Pe_G) - \alpha_2)}} \quad (6.90)$$

avec $Sh(Pe_G = 0) \approx 6.58$ et $Sh(Pe_G = \infty)$, α_1 et α_2 dépendant du nombre de Reynolds de la bulle. Nos résultats ont également révélés que l'échelle de vitesse pertinente pour décrire le transfert interne est la vitesse tangentielle maximale à l'interface imposée par le glissement de la bulle.

Grâce à ce travail, la comparaison des temps caractéristiques des transferts a été rendue possible. L'identification des transferts les plus rapides et les plus lents a d'abord confirmé que la variation du volume des bulles est contrôlée par le transfert gaz-liquide du diazote. Cette analyse a également révélé que les transferts en phase gaz (comme celui de la vapeur) étaient beaucoup plus rapides que les transferts en phase liquide. Ce constat nous a permis de considérer que les bulles étaient constamment saturées en vapeur, puis par la suite d'estimer le nombre de Sherwood à partir des expériences des bulles en considérant uniquement le transfert du diazote. Cette dernière étape a montré que la relation de [Takemura & Yabe \(1998\)](#), établie en conditions isothermes, semble pouvoir directement prédire les nombres de Sherwood Sh pour $50 \leq T \leq 100$ °C et $P = 20$ bar. Pour $T = 30$ °C et $T = 150$ °C des différences importantes ont été relevées, remettant en question l'estimation du coefficient de diffusion en phase liquide ou l'effet de la présence simultanée d'un transfert de chaleur.

L'ensemble des résultats a apporté des d'informations nouvelles nous permettant de proposer une amélioration significative de la fermeture des termes de transfert de masse, de chaleur et de quantité de mouvement pour la simulation des réacteurs d'oxydation auto catalytique du cyclohexane.

Modélisation et Fermetures

A cause du transfert associé de la vapeur, nous avons montré que le transfert gaz-liquide d'un soluté est exothermique dans le cas de l'absorption et endothermique dans le cas de la désorption. Par conséquent, il est clair que la simulation des transferts de l'oxygène et du diazote devrait être accompagnée de la simulation des transferts de chaleur. Cette approche implique l'accès aux températures de chacune des phases (T_G , T_L) ainsi que la résolution des équations de transports de :

1. la concentration de l'oxygène en phase gaz (C_{G,O_2}) et en phase liquide (C_{L,O_2}),
2. la concentration du diazote en phase gaz (C_{G,N_2}) et en phase liquide (C_{L,N_2}),
3. la concentration de la vapeur de cyclohexane en phase gaz ($C_{G,RH}$).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, ces différentes équations de transport nécessitent la description des termes de transfert de l'oxygène, du diazote, de la vapeur et de la chaleur.

Rappelons l'équation de transport d'une espèce dans une phase gaz ou liquide (Eq. 2.8), avec la concentration de l'espèce j dans la phase k notée $C_{k,j} = \widetilde{C}_{k,j}^k$:

$$\frac{\partial(\alpha_k \rho_k C_{k,j})}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\alpha_k \rho_k \widetilde{u}_k^k C_{k,j}) = \alpha_k \widetilde{s}_k^k - \vec{\nabla} \cdot (\alpha_k (\widetilde{J}_k^k + \rho_k \widetilde{C}_{k,j}^{k'} \widetilde{u}_k^{k'})) + \langle \widetilde{C}_{k,j} m_k \rangle + \langle \widetilde{L}_{k,j} \rangle \quad (6.91)$$

Grâce à ce travail, nous pouvons proposer une première écriture des termes de transfert de masse ($\langle \widetilde{L}_{k,j} \rangle$) de l'oxygène, du diazote et de la vapeur comme suit

$$\langle \widetilde{L}_{L,O_2} \rangle = E \left(\frac{Sh_{L,O_2} D_{L,O_2-RH}}{d_{eq}} \right) a_I (m_{O_2} C_{G,O_2} - C_{L,O_2}) \quad \text{avec} \quad \langle \widetilde{L}_{G,O_2} \rangle = -\langle \widetilde{L}_{L,O_2} \rangle \quad (6.92)$$

$$\langle \widetilde{L}_{L,N_2} \rangle = \left(\frac{Sh_{L,N_2} D_{L,N_2-RH}}{d_{eq}} \right) a_I (m_{N_2} C_{G,N_2} - C_{L,N_2}) \quad \text{avec} \quad \langle \widetilde{L}_{G,N_2} \rangle = -\langle \widetilde{L}_{L,N_2} \rangle \quad (6.93)$$

$$\langle \widetilde{L}_{G,RH} \rangle = \left(\frac{Sh_{G,RH} D_{G,RH-N_2}}{d_{eq}} \right) a_I (C_{G_s,RH} - C_{G,RH}) \quad (6.94)$$

avec $E \approx 1$ pour l'oxygène (cf. section 1.11). Dans l'équation 6.94, le nombre de Sherwood (Sh_G) pour définir la cinétique du transfert interne de la vapeur peut être décrit par des fonctions sigmoïdes (Eq. 6.90 ou 6.56). De plus, nos mesures montrent que dans l'équation 6.92 et 6.93, la cinétique des transferts externes de masse (Sh_L) peut se baser sur la relation de Takemura & Yabe (1998) (Eq. 2.102). Dans le terme 6.94, la concentration de saturation du cyclohexane à la surface des bulles, côté gaz ($C_{G_s,RH}$), est uniquement contrôlée par l'équilibre liquide-vapeur.

Dans le réacteur, l'influence des transferts sur la température locale est sans doute la plus importante au niveau de l'injection des bulles, lieu où les gradients de température sont les plus élevés (évaporation). Afin de rendre compte des transferts de chaleur et des effets thermiques dus à la réaction, la résolution de l'équation de conservation de l'enthalpie est la plus adaptée pour permettre de calculer les températures locales. Pour cela, le terme de transfert interfacial d'enthalpie peut s'exprimer simplement par le produit entre l'enthalpie de changement de phase et le flux massique de vapeur à travers les interfaces ($\langle \widetilde{L}_{G,RH} \rangle L$).

Par ailleurs, comme nous l'avons montré dans le chapitre 6, en présence d'un transfert de soluté, une fois les bulles mises en vitesse, l'ascension des bulles a lieu en régime quasi-statique et les effets de la force de masse ajoutée liés aux variations de volume peuvent être négligés. Par conséquent, les forces majoritaires à prendre en compte dans le terme de transfert de quantité de mouvement ($\langle \widetilde{M}_G \rangle$) sont la force de traînée puis la force de masse ajoutée due à l'accélération ou à la décélération des bulles. La force de traînée pour une bulle dans un essaim à forte fraction volumique de gaz peut être décrite par le coefficient de traînée donné par les équations 6.88 et 6.89. Quant aux effets collectifs sur la force de masse ajoutée, ils peuvent être estimés par la relation proposée par van Wijngaarden (1976) pour un essaim de bulles sphériques ($C_{MA}/C_{MA}^\infty = 1 + \gamma \alpha_G$ avec $\gamma = 2.78$). Notons que si l'écoulement dans le réacteur est caractérisé par un fort cisaillement en phase liquide, la force de portance devrait également être prise en compte. En effet, nous avons vu que cette force pouvait générer l'accumulation des bulles en paroi ou au centre de la colonne (Kamp, 1996).

Pour affiner l'équation de transport des solutés, une réflexion devra par la suite être également menée sur le terme de transport turbulent $\overline{C_{L,j}^{L'} u_L^{L'}}$. La validité des modèles se basant sur la

diffusion turbulente (Sato & Sekoguchi, 1975) reste à être démontrée ou adaptée au cas des écoulements à bulles à forte fraction volumique de gaz ($\alpha_G > 15\%$). On pourra également se poser la question de la nécessité de décrire ou non la variation du volume des bulles en fonction des flux de masse. Ce point particulier dépend fortement des potentiels d'échange, et donc des conditions opératoires du procédé (pression, température, débits).

Perspectives

Une partie non négligeable du travail effectué n'est pas reportée dans ce manuscrit, et fera l'objet d'une prochaine publication. Dès les premières semaines de la thèse, des expériences de transfert et de détermination de DTS ont été menées sur une maquette froide d'un réacteur airlift industriel, à forte fraction volumique de gaz, au Centre de Recherches et Technologies de Rhodia à Lyon. Sur cette base expérimentale, une étude de modélisation filaire (1D) a été menée en intégrant les fermetures proposées ici pour décrire les transferts de quantité de mouvement et de masse (Colombet *et al.*, 2012). Cette approche, qui consiste à projeter les équations 3D sur la direction principale de l'écoulement (approche filaire), a montré son efficacité dans le cas des airlifts, en substitution simplifiée aux calculs 3D eulériens. D'autre part, de nombreux tests numériques d'implantation des modèles dans le code 3D FLUENT ont été réalisés tout au long de ces travaux de thèse. Ils ont démontré que cette implantation est réalisable via l'utilisation de sous programmes, et que les résultats de simulation reproduisent les cas physiques testés. Une perspective importante de ce travail pour la société Rhodia est donc d'achever l'intégration des fermetures proposées pour décrire les transferts de quantité de mouvement, de masse et de chaleur afin d'améliorer la simulation des réacteurs industriels.

Un travail nous semble absolument indispensable pour l'application industrielle de nos résultats : mesurer précisément les coefficients de diffusion des solutés (oxygène, azote) dans le cyclohexane, à haute température, en condition isotherme, et également en présence d'un gradient de température. Une estimation des coefficients de thermodiffusion permettrait de savoir si l'effet Sorret intervient réellement dans le transfert et s'il doit être décrit. Pour cela, il serait nécessaire d'estimer par simulation numérique directe des transferts couplés l'ordre de grandeur du gradient de température à la surface des bulles pendant le transfert des solutés. Toujours dans l'idée d'avancer vers une meilleure représentation du réacteur Rhodia, il nous semblerait intéressant de réaliser des expériences supplémentaires en bulles isolées en conditions industrielles afin de déterminer le niveau de contamination d'un système diazote/cyclohexane en présence de cyclohexanol ou de cyclohexanone. De telles expériences, même à température ambiante, pourraient répondre à l'interrogation qui n'a pas été levée dans ce travail quant à la contamination potentielle des interfaces par les produits de la réaction d'oxydation du cyclohexane.

Une seconde perspective de ce travail serait d'étudier les effets collectifs sur le transfert de masse ou de chaleur pour des nombres de Peclet modérés ($Pe < 1000$) ou en présence d'une forte agitation en phase liquide. En effet, pour un nombre de Peclet plus faible que celui examiné ici, l'épaisseur du film diffusionnel autour des bulles est plus importante ce qui peut faire apparaître alors un effet collectif sur le transfert. Ce travail peut être réalisé expérimentalement en travaillant avec des écoulements à bulle à faible nombre de Reynolds ou avec un couple solvant/soluté caractérisé par un faible nombre de Schmidt. L'étude de l'influence de l'agitation en phase liquide sur le transfert, négligeable certainement ici à fort Pe , peut être réalisée expérimentalement en mesurant le transfert de masse à partir d'une bulle stabilisée dans un écoulement descendant, dans

une conduite conique comme reporté dans [Alves et al. \(2006\)](#) ou par la simulation des grandes échelles comme réalisé dans les travaux de [Merle et al. \(2005\)](#) sur la dynamique d'une bulle dans un écoulement turbulent.

Enfin, il nous semblerait opportun d'améliorer la description à l'échelle d'une bulle isolée du transfert d'un soluté en présence d'un changement de phase du solvant couplé au transfert de chaleur. Au préalable, il faudrait approfondir l'effet du nombre de Reynolds de la bulle sur le nombre de Sherwood caractérisant le transfert interne. L'effet du nombre de Lewis pourrait également être examiné. La combinaison de simulations numériques directes et de nouvelles expériences de mesure du changement de taille de bulles isolées menées dans des conditions plus favorables (bulles uniques, soluté plus soluble dans le cyclohexane comme le CO_2) devrait permettre de réaliser cet objectif. Pour la simulation du procédé Rhodia, ce travail permettrait de décrire de façon plus précise la cinétique d'évaporation du cyclohexane (Sh_G) grâce à l'équation 6.56.

During the last several years, image processing and optical probes became powerful tools essential and additional to the studies on two-phase flows. The interest of this kind of measuring techniques has growth due the need of local informations to describe complex bubbly flows like those existing in the cyclohexane autocatalytic oxydation precess.

In the same time, the numerical tools for simulations of bubble column have been developed, that turns it possible now to simulate the hydrodynamic, the mass transfer and the reactions of a whole industrial reactor. Among these tools, the two fluid model is a robust enough method to integrate all the mechanisms involved in the gas-liquid contactor at different scales : gas-liquid interface, single bubble, bubble swarm, and the whole reactor.

The objective of this work is to obtain new knowledge on the reactor for cyclohexane oxidation basing on different experiments or numerical simulations in order to improve the Euler/Euler modelling of industrial reactor.

Summary

In the chapter 1, we have resumed all the knowledge in the literature on different aspects that are involved in the cyclohexane oxidation process : bubble size, pressurization of the reactor, low interfacial tension, mass and heat transfer, coupling of reaction in liquid phase and mass transfer, characterization of reactor performance. This chapter allows us to obtain the order of magnitude of bubble sizes that we may observed in the reactor. We have noted that pressure increase helps the formation of bubbles in 'jet regime' and delays the heterogeneous regime, which results in high gas volume fraction. This resume reveals also contradictory conclusions concerning the effects of operating pressure and temperature on bubble size. In this chapter, we have also reviewed a part of the works of [Schäfer \(2005\)](#) on the characteristic time of coalescence between two nitrogen bubbles in cyclohexane. The experimental results of [Schäfer \(2005\)](#) give the rise of doubts on interface contamination due to cyclohexanol or cyclohexane. Furthermore, the estimation of some key parameters showed us that mass transfers of oxygen and of nitrogen can be considered to be

controlled by a resistance located in the external liquid phase. Meanwhile, the mass transfer of cyclohexane vapour (condensation or evaporation) inside the bubbles represents an internal limited transfer, with a resistance located in gas phase. Finally, the previous studies of Krzysztoforski *et al.* (1986), Schäfer (2005) and Pohorecki *et al.* (2009) let us to think that in this process, the chemical reaction could be considered as "decoupled" from the mass transfer ($E \approx 1$). To conclude the first chapter, we noted that the influence of the temperature and the pressure on the bubbles size, as well as that of interface contamination in such a system play important roles in the process simulation of such a system.

In the second chapter, we have presented the state of art on the bubble column modelling by using the method of two-fluid-model. We have shown the principles closure laws that are necessary to the simulation of industrial reactors : momentum transfer term, mass or heat transfer terms, Reynolds stress tensor, turbulent energy source, average reaction rate. These closure terms represent the keys to obtain more knowledge about the behaviours of the gas-liquid reactors working with high gas volume fraction. This chapter showed clearly that the effect of high gas fraction on mass transfer and that on drag force of a bubble in a swarm are the main challenges to simulate cyclohexane oxidation bubble columns. Moreover, in this chapter, we have estimated the dimensionless numbers characterising bubbly flow and transfer in the oxidation process. The Morton number of a nitrogen-cyclohexane system is found to be close to that of an air-water system. These preliminary calculations reveal also that in this process, the mass transfer takes place at high Peclet number of about $O(10_4 - 10_5)$.

The measuring techniques used in this study have been described in detail in the chapter 3. We have firstly introduced the optic probes used to measure the volume fraction of gas, the velocity and the average chord of bubbles, as well as the signal treatment. Bubble detection and bubble tracking methods have also been presented. Application of these techniques made it possible to calculate bubbles velocities and the geometrical bubble characteristics required to estimate the interfacial area. In the case of moderate gas volume fraction ($\alpha_G \leq 9\%$), the bubble detection is based on the multiple reflects at the bubble surface. In the case of dense bubble swarm ($\alpha_G \geq 16.5\%$), a telecentric lens have been used with a constant magnification factor, in order to get the geometrical characteristics of bubble. In addition, we have detailed dissolved oxygen concentration measuring at the end. All these different measuring techniques complement each other and allow us to study the air-water system as well as the nitrogen-cyclohexane system.

Chapter 4 is dedicated to the study of the collective effect on the mass transfer in a bubble swarm at high Peclet number ($Pe = O(10^5)$, $\alpha_G \leq 29.6\%$) in an air-water system. We have then estimated the mass transfer coefficient and the Sherwood number for the case of oxygen transfer under ambient conditions. The main original result of this first experimental study is that the the experimental Sherwood number of a bubble in a swarm is very close to that of a single bubble rising in a liquid at rest, on condition that the bubble's Reynolds number is calculated from its equivalent diameter and its rise velocity, which decreases as the gas volume fraction grows.

This first work gives also us the opportunity to study the collective effects on the bubble's drag. It is observed that the drag coefficient of a bubble in a swarm compared to the drag coefficient of a single bubble of same diameter varies proportionally to gas volume fraction :

$$h = C_D/C_D^\infty = 1 + \gamma\alpha_G \quad (6.95)$$

with $\gamma = 4.5$ and $\alpha_G \leq 33.9\%$. At the end of this chapter, we have proposed a description of the collective effects of a bubble swarm in an air-water system. As it is found out that there is not collective effect on the mass transfer at high Peclet numbers, the estimation of bubble's Sherwood number in the studying process only lays on a precise description of the bubbles dynamic under industrial conditions (velocity, size and shape, Reynolds number).

In the Chapter 5, dynamics of a single spherical or deformed bubble as well as that of bubble swarm have been studied under industrial condition for a nitrogen/cyclohexane system. The measures of the velocity of small nitrogen bubble rising in cyclohexane liquid have shown that the nitrogen-cyclohexane corresponds to a clean gas-liquid system. Following the works of [Dijkhuizen *et al.* \(2010\)](#), we have studied the single deformed bubble rising in cyclohexane liquid. Then we have proposed a new expression of drag coefficient by combining two main contributions :

$$C_D = \sqrt{C_D(Re_b)^2 + C_D(Eo)^2} \quad (6.96)$$

The first term $C_D(Re_b)$ is given by [Mei *et al.* \(1994\)](#) and the second term $C_D(Eo) = (8/3)Eo/(Eo+n)$ is similar to that of [Mendelson \(1967\)](#) and [Comolet \(1979\)](#). Basing on the results of our experiment in a nitrogen-cyclohexane system, we found $n \approx 11/2$. This value should be confirmed by more experiments with other fluids where the contamination level and the properties of the fluids are controlled (air/oil system).

Finally, we have shown that the relation describing the collective effect on bubble's drag and velocity in an air-water system seems to give the same order of magnitude to that for a nitrogen-cyclohexane system. Our experimental results showed also that the bubbles sizes decreases mainly by the increase of operating pressure. This decrease agrees with the relationships proposed by [Gaddis & Vogelpohl \(1986\)](#) and [Iguchi *et al.* \(1995\)](#) to predict the diameter of the bubbles formed respectively in bubbling regime and jet regime.

Chapter 6 is dedicated to the study of mass transfer at bubble scale with the presence of a liquid-vapor equilibrium. In this chapter we tried to describe the mass transfer in the industrial reactor basing on measuring bubble's size decrease. It is shown that absorption and desorption of the solute in the liquid phase generate respectively the condensation and evaporation of the solvent. This phase change generates in turn a heat flow coming from (condensation) or moving towards (evaporation) the bubble surface. In order to analyse our results, we have proposed to compare the characteristic times of each transfer phenomena occurring in our experiments. Contrary to external transfer that is well documented in the literature, the lack of description of internal transfers has led us to study the transfers within a spherical bubble of constant radius by direct numerical simulations. This study has shown that the Sherwood number (or the Nusselt number) for an internal transfer could be represented by a sigmoid function of the internal mass transfer Peclet number Pe_G as

$$Sh(Pe_G) \approx Sh(Pe_G = 0) + \frac{Sh(Pe_G = \infty) - Sh(Pe_G = 0)}{1 + e^{-\alpha_1(\ln(Pe_G) - \alpha_2)}} \quad (6.97)$$

with $Sh(Pe_G = 0) \approx 6.58$ and $Sh(Pe_G = \infty)$, α_1 and α_2 depending on the bubble Reynolds number.

Thanks to this numerical work, the comparison of transfer characteristic time scales has been made possible. The comparison of characteristic time scales of different transfer allowed us to identify the faster and the slower transfer kinetics. This analysis confirmed that the variation of bubble volume is controlled by the gas-liquid transfer of nitrogen. It revealed also that gas phase heat or mass transfers, like vapour mass transfer, are much more quick than liquid phase heat or mass transfers. This observation let us to think that the bubble is always saturated in vapour. As a result, bubbles Sherwood number can be estimated by considering only the absorption of nitrogen. The analysis of results showed that the relationship of [Takemura & Yabe \(1998\)](#), established under isothermal conditions, seemed to agree with our experimental results for $50 \leq T \leq 100$ °C and $P = 20$ bar. For $T = 30$ °C and $T = 150$ °C significant differences have been noted. This discrepancy raises further the questions about the diffusion coefficient in liquid phase, or the effect of the simultaneous presence of heat transfer.

This last chapter combined with the previous chapter as bring some informations that enable us to identify significant improvement of the closure laws for the mass, heat or momentum exchange terms for the simulation of the cyclohexane oxydation process.

Modelling and closure law

Because of the induced vapour mass transfer, we have shown that the gas-liquid mass transfer of a solute is exothermic in the case of absorption and endothermic in the case of desorption. Therefore, it is obvious that the oxygen and nitrogen mass transfer simulations have to be performed including heat transfers. This approach involve the calculation of local temperatures and the resolution of transport equations of :

1. the nitrogen concentration in the gas phase (C_{G,N_2}) and in the liquid phase (C_{L,N_2}),
2. the oxygen concentration in the gas phase (C_{G,O_2}) and in the liquid phase (C_{L,O_2}),
3. the cyclohexane vapour concentration in the gas phase ($C_{G,RH}$).

As shown in chapter 2, those different transport equations require the description of transfer exchange terms for oxygen, nitrogen, vapour and heat. Let's recall the transport equation of species in a gas or a liquid (Eq. 2.8), with the species j in the phase k :

$$\frac{\partial(\alpha_k \rho_k C_{k,j})}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\alpha_k \rho_k \vec{u}_k C_{k,j}) = \alpha_k \vec{s}_k - \vec{\nabla} \cdot (\alpha_k (\vec{J}_k + \rho_k \overline{C_{k,j}^{k'} u_k^{k'}})) + \langle \overline{C_{k,j} m_k} \rangle + \langle \overline{L_{k,j}} \rangle \quad (6.98)$$

Thanks to this work, we are able to propose a first expression of the exchange terms ($\langle \overline{L_{k,j}} \rangle$) for oxygen, nitrogen and vapour as follow

$$\langle \widetilde{L_{L,O_2}} \rangle = E \left(\frac{Sh_{L,O_2} D_{L,O_2-RH}}{d_{eq}} \right) a_I (C_{Ls,O_2} - C_{L,O_2}) \quad \text{avec} \quad \langle \widetilde{L_{G,O_2}} \rangle = -\langle \widetilde{L_{L,O_2}} \rangle \quad (6.99)$$

$$\langle \widetilde{L_{L,N_2}} \rangle = \left(\frac{Sh_{L,N_2} D_{L,N_2-RH}}{d_{eq}} \right) a_I (C_{Ls,N_2} - C_{L,N_2}) \quad \text{avec} \quad \langle \widetilde{L_{G,N_2}} \rangle = -\langle \widetilde{L_{L,N_2}} \rangle \quad (6.100)$$

$$\langle \widetilde{L_{G,RH}} \rangle = \left(\frac{Sh_{G,RH} D_{G,RH-N_2}}{d_{eq}} \right) a_I (C_{Gs,RH} - C_{G,RH}) \quad (6.101)$$

with $E \approx 1$ for oxygen (see section 1.11). In equation 6.101, the Sherwood number (Sh_G) to describe the kinetic of internal vapour mass transfer can be given by sigmoid functions (Eq. 6.97 or 6.56). Moreover, our measurements show that in equation 6.99 and 6.100, the external Sherwood number for mass transfer (Sh_L) can be given, for instance, by the relation of Takemura & Yabe (1998). In equation 6.101, the saturation concentration of cyclohexane at the bubble gas side surface ($C_{Gs,RH}$) is only controlled by the liquid-vapour equilibrium.

In the reactor, the influence of the local temperature is without no doubt more important at the gas injection where evaporation takes place and where temperature gradients are the highest. Then, the resolution of the enthalpy conservation equations for each phase (including thermal effects of the reaction and interfacial heat transfer) will allow us to calculate local temperatures. To due that, the exchange term of enthalpy between phases can be simply written as the product between the latent enthalpy and the interfacial vapour mass flux ($\langle \widetilde{L_{G,RH}} \rangle L$).

In addition, in our experiments, we have noticed that once the acceleration of bubbles ended after their injection, bubbles were rising in quasi-static conditions. In this regime, the effect of added mass due to bubble volume variations can be neglected. As a result, the main forces to take into account in the momentum exchange term ($\langle \widetilde{M_G} \rangle$) are the drag force and then the added mass force. The collective effect on the drag force can be described thanks to equations 6.95 and 6.96. The collective effect on added mass force can be estimated thanks to the relation proposed by van Wijngaarden (1976) ($C_{MA}/C_{MA}^\infty = 1 + \gamma\alpha_G$ with $\gamma = 2.78$) for spherical bubble swarms. In addition to those two forces, if the shear in the liquid flow is high, the lift force should be taken into account since it can play a key role to describe the accumulation of bubble at the wall or in the centre of bubble columns (Kamp, 1996).

To better the modelling of mass balance, it is also clear that some additional work is necessary to describe the turbulent transport terms $\overline{C_{L,j}^{L'} u_L^{L'}}$. The models based on turbulent diffusion coefficients (Sato & Sekoguchi, 1975) have to be validated and/or improved in the particular case of dense bubble swarms. Another discussion needs also to be initiated on the relevance of the description of the time variation of bubbles diameters. This particular point that depends strongly on mass transfer potential will be influenced by operating conditions (pressure, temperature).

Perspectives

An important part of the work performed during the thesis time is not reported here, but should be published soonly. At the early beginnings of our work, transfer and residence time distribution experiments have been performed on a cold airlift reactor operating at high gas volume fraction at

the Centre de Recherches et Technologies de Rhodia in Lyon. On this experimental basis, a 1D modelling has been developed including the closure terms that have been proposed all along this work ((Colombet *et al.*, 2012)). This kind of approach is a promising alternative to 3D Eulerian simulation that has already shown interesting skills for airlift reactors. Furthermore, several numerical tests have shown that the implementation of these physical models in a commercial computational code (FLUENT) was feasible by using subroutines, and that the results are fairly good for different meaningful cases. One very important perspective for Rhodia will be to finish this numerical work in order to simulate industrial reactors.

One work seems to be very important to be performed for the industrial application of our results : the careful measurement of diffusion coefficients of solutes (oxygen, nitrogen) in cyclohexane, at high temperature, whether under isothermal conditions or in the presence of a temperature gradient. An estimate of the thermo-diffusion coefficient may determine whether the Sorret effect involves in the oxidation process and whether it should be considered. To do that, it is necessary in first to evaluate the order of magnitude of the temperature gradient during the transfer of solutes at the bubbles surfaces. Meanwhile, only the direct numerical simulation of the coupling of different transfer term may allow us to access to such information. Always in the idea of improving the knowledge about the Rhodia process, further experimental studies on the single bubble rising under industrial conditions will be the only way to determine the contamination level of a nitrogen-cyclohexane system in presence of cyclohexanol or cyclohexanone. Such experiments, even at ambient temperature, could answer the question about the possible interface contamination by the product of the cyclohexane oxidation.

The second perspective will be the investigation on the collective effects on mass or heat transfer for moderate Peclet numbers ($Pe \leq 1000$) or in the presence of a strong agitation in the liquid phase. In fact, if the Peclet number is smaller than the present ones, the diffusional film around the bubble is thicker and could result in collective effects on the transfer. This study can be carried out experimentally by generating the bubble flow with a small Reynolds number or with a solute characterized by a small Schmidt number. The analysis of the influence of the agitation level in the liquid phase may be performed experimentally by measuring the mass transfer from a bubble stabilized in a downward flow, for example by using a conical pipe as reported in Alves *et al.* (2006). Such a study can also be performed numerically by using the large eddy simulation (LES) as previously done in the work of Merle *et al.* (2005), where LES was used to study dynamics of a bubble in a turbulent flow.

At last, it seems interesting to further study the mass transfer of a non-condensable gas in the presence of liquid-vapour equilibrium under non-isothermal conditions. To begin with, one special attention has to be paid to the effect of bubble Reynolds number on the Sherwood number characterizing internal transfers. The effect of the Lewis number has also to be put in evidence. Using direct numerical simulations at the bubble scale, and new measurements of size decrease when bubble rises under better controlled conditions than in this work (single bubbles, more soluble in cyclohexane solute as CO_2) should be interesting ways to achieve this objective. For the simulation of the Rhodia process, this work will make the description of the evaporation kinetics of cyclohexane (Sh_G) 6.56 more accurate.

Bibliographie

- ABBAS, M, BILLET, AM, & ROIG, V. 2009. Experiments on mass transfer and mixing in a homogeneous bubbly flow. *Turbulence, Heat and Mass Transfer* 6, K. Hanjalic, Y. Nagano and J. Jakirlic Editors, Begell House, Inc.
- ABI CHEBEL, N. 2009. *Dynamique et rhéologie interfaciales à haute fréquence d'une goutte oscillante*. Ph.D. thesis, INP Toulouse, France.
- ADOUA, R, LEGENDRE, D, & MAGNAUDET, J. 2009. Reversal of the lift force on an oblate bubble in a weakly viscous linear shear flow. *Journal of Fluid Mechanics*, **628**, 23–41.
- ADOUA, SR. 2007. *Hydrodynamique d'une bulle déformée dans un écoulement cisailé*. Ph.D. thesis, INP Toulouse, France.
- AGUILAR CORONA, A. 2008. *Fluctuations of particles agitation in a fluidized bed. Experimental study*. Ph.D. thesis, INP Toulouse, France.
- AKITA, K, & YOSHIDA, F. 1973. Gas hold-up and volumetric mass transfer coefficient in bubble columns. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop.*, **12**(1), 76–80.
- AKITA, K, & YOSHIDA, F. 1974. Bubble Size, Interfacial Area, and Liquid-Phase Mass Transfer Coefficient in Bubble Columns. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **13**, 84–91.
- AL-TAHA, TR. 1969. *Heat and mass transfer from disks and ellipsoids*. Ph.D. thesis, Imperial College London, United Kingdom.
- ALASSAR, RS, & ALMINSHAWY, BJ. 2010. Heat Conduction from Two Spheres. *AIChE Journal*, **56**, 2248–2256.
- ALVES, S, VASCONCELOS, J, & ORVALHO, SP. 2006. Mass transfer to clean bubbles at low turbulent energy dissipation. *Chemical Engineering Science*, **61**, 1334 – 1337.
- ANDREOTTI, M. 2009. *Écoulements à bulles : micro-structuration et agitation induite à nombre de Reynolds particulière modérée*. Ph.D. thesis, INP Grenoble, France.
- AUGIER, F, GUIRAUD, P, & MASBERNAT, O. 2003. Local measurements of relative velocity and drag coefficient in a dense two-liquid phase homogeneous dispersed flow. *AIChE Journal*, **49**(9), 2300–2316.
- AUTON, TR. 1987. The lift force on a spherical body in a rotational flow. *J. Fluid Mech.*, **183**, 199–218.

- AYBERS, N, & TAPUCU, A. 1969. Studies on the drag and shape of gas bubbles rising through a stagnant liquid. *Heat and Mass Transfer*, **2**, 171–177.
- AYED, H. 2004. Scale Effects on the Hydrodynamics of Bubble Columns Operating in the Heterogeneous Flow Regime. *Chemical Engineering Research and Design*, **82-8**, 1043–1053.
- AYED, H, CHAHED, J, & ROIG, V. 2007. Hydrodynamics and mass transfer in a turbulent buoyant bubbly shear layer. *AIChE Journal*, **53**, 2742–2753.
- BARRAU, E, RIVIÈRE, N, POUPOT, CH, & CARTELLIER, A. 1999. *Single and double optical probes in air-water two-phase flows : real time signal processing and sensor performance*. 229-256. *International Journal of Multiphase Flow*.
- BATCHELOR, GK. 1972. Sedimentation in a dilute suspension of spheres. *J. Fluid Mech.*, **52**, 245–272.
- BEL F'DHILA, R, & SIMONIN, O. 1992. Eulerian prediction of a turbulent bubbly flow downstream of a sudden pipe expansion. *6th Workshop on Two-phase flow predictions, 30 march -2 April, Erlangen*.
- BERTONADO, ML, LAHEY, RT, & JONES, OC. 1994. Phase distribution in bubbly two-phase flow in vertical ducts. *International Journal of Multiphase Flow*, **20**, 805.
- BESNACI, C. 2012. *Mélange induit par un écoulement à travers un réseau aléatoire de sphères*. Ph.D. thesis, INP Toulouse, France.
- BEYER, WH. 1987. *Standard Mathematical Tables*. 28 edn. Boca Raton, CRC Press.
- BIER, K, GORENFLO, D, & KEMNADE, J. 1978. Blasenbildung und Phasengrenzfläche beim Dispergieren von Gasen in Flüssigkeiten an einzelnen Gaszulauföffnungen. *Warme- und Stoffübertragung*, **11**, 195–205.
- BIESHEUVEL, A, & SPOELSTRA, A. 1989. The added mass coefficient of a dispersion of spherical gas bubbles in liquid. *Int. J. Multiphase Flow* ;, **6**, 911–924.
- BINDER, T. 1998. Konstruktion und Berechnung eines Druck-Blasensäulenreaktors. *Diplomarbeit, Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart*.
- BLANCO, A. 1995. *Quelques aspects de l'écoulement autour d'une bulle déformable : une approche par simulation directe*. Ph.D. thesis, INP Toulouse, France.
- BORCHERS, O, & EIGENBERGER, G. 2000. Particle tracking velocimetry for simultaneous investigation of liquid and gas phase in bubbly flow. *In : 9th International Symposium on Flow Visualization*.
- BORCHERS, OLIVER. 2002. *Zweiphasen-Particle-Tracking Velocimetry (PTV) zur detaillierten Analyse der Hydrodynamik von Blasensäulenreaktoren*. Ph.D. thesis, ICVT Stuttgart, Germany.

- BOUCHE, E, ROIG, V, RISSO, F, & BILLET, AM. 2012. Homogeneous swarm of high-Reynolds-number bubbles rising within a thin gap. Part 1 : Bubble dynamics. *Under consideration for publication in J. Fluid Mech.*
- BOULESTEIX, S. 2010. *Cisaillement d'une interface gaz-liquide en conduite et entrainement de gouttelettes*. Ph.D. thesis, INP Toulouse, France.
- BOUSSINESQ, J. 1905. Calcul du pouvoir refroidissant des courants fluides. *Journal des Mathématiques Pures et Appliquées*, **6**, 285–332.
- BRENNER, H. 1963. Forced convection heat and mass transfer at small pecelet numbers from a particle of arbitrary shape. *Chemical Engineering Science*, **18**(109-122).
- BRIDGE, A, LAPIDUS, L, & ELGIN, J. 1964. The mechanics of vertical gas-liquid fluidized system I : countercurrent flow. *AIChE Journal*, **10**(6), 819–826.
- BROUNSHTEIN, BI, ZHELEZNYAK, AS, & FISHBEIN, GA. 1970. Heat and mass transfer in interaction of spherical drops and gas bubbles with a liquid flow. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **13**, 963–973.
- BUNNER, B, & TRYGGVASON, G. 2002. Dynamics of homogeneous bubbly flows, Part 1. Rise velocity and microstructure of the bubbles. *Journal of Fluid Mechanics*, **466**, 17–52.
- CALDERBANK, PH, & KORCHINSKI, IJO. 1956. Circulation in liquid drops : (A heat-transfer study). *Chem. Eng. Sci.*, **6**, 65–78.
- CALMET, I, & MAGNAUDET, J. 1998. High-Schmidt number mass transfer through turbulent gas-liquid interfaces. *Intl J. Heat Fluid Flow*, **19**, 522–532.
- CAMACHO RUBIO, F, LUIS GARCIA, J, MOLINA, Y, & CHISTI, Y. 1999. Steady-state axial profiles of dissolved oxygen in tall bubble column bioreactors. *Chemical Engineering Science*, **11**, 1711–1723.
- CAMARASA, E, VIAL, C, PONCIN, S, WILD, G, MIDOUX, N, & BOUILLARD, J. 1999. Influence of coalescence behaviour of the liquid and of gas sparging on hydrodynamics and bubble characteristics in a bubble column. *Chemical Engineering and Processing*, **38**, 329–344.
- CARSLAW, HS, & JAEGER, JC. 1946. *Conduction of heat in solids*. 2 edn. Clarendon press.
- CARTELLIER, A. 1992. Simultaneous void fraction measurement, bubble velocity, and size estimate using a single optical probe in gas-liquid two-phase Flows. *Rev. Sci. Instrum.*, **63**(11), 5442–5453.
- CARTELLIER, A, & RIVIÈRE, N. 2001. Bubble-induced agitation and microstructure in uniform bubbly flows at small to moderate particle Reynolds number. *Physics of fluids*, **13**, 2165.
- CARTELLIER, A, ANDREOTTI, M, & SECHET, P. 2009. Induced agitation in homogeneous bubbly flows at moderate particle Reynolds number. *Physical review E*, **80**, 065301.

- CHAHED, J. 1999. *Force interfaciales et turbulence dans les écoulements à bulles : Modélisation et étude de cas de référence*. Ph.D. thesis, ENI Tunis, Tunisia.
- CHAUMAT, H. 2004. *Hydrodynamique locale et globale d'une colonne à bulles en conditions industrielles*. Ph.D. thesis, INP de Toulouse, France.
- CHAUMAT, H, BILLET-DUQUENNE, AM, AUGIER, F, MATHIEU, C, & DELMAS, H. 2005a. Application of the double optic probe technique to distorted tumbling bubbles in aqueous or organic liquid. *Chemical Engineering Science*, **60**, 6134–6145.
- CHAUMAT, H, BILLET-DUQUENNE, AM, AUGIER, F, MATHIEU, C, & DELMAS, H. 2005b. Mass transfer in bubble column for industrial conditions - effects of organic medium, gas and liquid flowrates and column design. *Chemical Engineering Science*, **60**, 5930.
- CHAUMAT, H, BILLET, AM, & DELMAS, H. 2007a. Hydrodynamics and mass transfer in bubble column : Influence of liquid phase surface tension. *Chemical Engineering Science*, **62**(24), 7378–7390.
- CHAUMAT, H, BILLET-DUQUENNE, AM, AUGIER, F, MATHIEU, C, & DELMAS, H. 2007b. On the reliability of an optical fibre probe in bubble column under industrial relevant operating conditions. *Experimental Thermal and Fluid Science*, **31**, 495–504.
- CHESTER, AK. 1991. *Trans. IChemE, Part. A*, **69**, 259–270.
- CLARK, N, & TURTON, R. 1988. Chord length distributions related to bubble size distributions in multiphase flows. *International journal of multiphase flow*, **14**(4), 413–424.
- CLIFT, R, GRACE, JR, & WEBER, ME. 1978. *Bubbles, drops and particules*. San Diego, Academic Press.
- COCKX, A. 1998. *Modélisation de contacteurs gaz-liquide : application de la Mécanique des Fluides Numérique aux Airlifts*. Ph.D. thesis, INSA Toulouse, France.
- COCKX, A, DO-QUANG, Z, LINE, A, & ROUSTAN, M. 1999. Use of computational fluid dynamics for simulating hydrodynamics and mass transfer in industrial ozonation towers. *Chemical Engineering Science*, **54**, 5085–5090.
- COLOMBET, D, LEGENDRE, D, COCKX, A, GUIRAUD, P, RISSO, F, DANIEL, C, & GALINAT, S. 2011. Experimental study of mass transfer in a dense bubble swarm. *Chemical Engineering Science*, **66**, 3432–3440.
- COLOMBET, D, COCKX, A, LEGENDRE, D, GUIRAUD, P, COTTON, E, PETITQUEUX, D, & DANIEL, C. 2012. *Etude expérimentale et modélisation 1D d'un airlift à tube de dérivation*. Rapport interne.
- COMOLET, R. 1979. Sur le mouvement d'une bulle de gaz dans un liquide. *La Houille Blanche*, **1**, 31–42.
- CUENOT, B, MAGNAUDET, J, & SPENNATO, B. 1997. The effects of slightly soluble surfactants on the flow around a spherical bubble. *Journal of Fluids Mechanics*, **339**, 25–53.

- DANCKWERTS, PV. 1970. *Gaz-Liquid Reaction*. McGraw-Hill New York.
- DANI, A. 2007. *Transfert de masse entre une bulle et un liquide : simulations numeriques directes et fluorescence induite par nappe laser*. Ph.D. thesis, INSA Toulouse, France.
- DANI, A, COCKX, A, & GUIRAUD, P. 2006. Direct Numerical Simulation of Mass Transfer from Spherical Bubbles : the Effect of Interface Contamination at Low Reynolds Numbers. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **4**(A2).
- DANIEL, CLAUDE. 2002. *Dynamique des écoulements liquide-liquide oscillants en géométrie chicanée*. Ph.D. thesis, INP Toulouse, France.
- DARMANA, D, DEEN, NG, & KUIPERS, JAM. 2005a. Detailed modeling of hydrodynamics, mass transfer and chemical reactions in a bubble column using a discrete bubble model. *Chemical Engineering Science*, **60**(3383-3404).
- DARMANA, D, DEEN, N G, & KUIPERS, J A M. 2005b. Detailed modeling of hydrodynamics, mass transfer and chemical reactions in a bubble column using a discrete bubble model. *Chemical Engineering Science*, **60**, 3383 – 3404.
- DAVIDSON, JF, & HARRISON, H. 1963. Fluidized particles. *Cambridge university press*.
- DAVIDSON, JF, & SCHÜLER, BOG. 1960. Bubble formation at an orifice in a viscous liquid. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, **38**, 335.
- DAVIES, RM, & TAYLOR, GI. 1950. The mechanics of large bubbles rising through extended liquid in tubes. *Proc. R. Soc. Ser, A* **200**, 375–390.
- DECHOZ, J. 2002. *Influence de la pression sur la tension superficielle des alcanes et des carburants. Mesures et modélisation*. Ph.D. thesis, Université de Rouen, France.
- DECHOZ, J, & ROZÉ, C. 2004. Surface tension measurement of fuels and alkanes at high pressure under different atmospheres. *Applied Surface Science*, **229**, 175–182.
- DELHAYE, JM. 1983. *Thermal-Hydraulics of Nuclear Reactors*. Ans edn. Vol. 2. Chap. Optical probe for interface detection at high pressure (180 bar) high temperature (360 C), pages 1427–1430.
- DENNIS, SCR, & WALKER, JDA. 1973. Heat transfer from a sphere at low Reynolds numbers. *J. Fluid Mech.*, **60**, 273–283.
- DESHPANDE, NS, DINKAR, M, & JOSHI, JB. 1995. Disengagement of the gas phase in bubble columns. *International Journal of Multiphase Flow*, **6**, 1191–1201.
- DIJKHUIZEN, W, ROGHAIR, I, VAN SINT ANNALAND, M, & KUIPERS, JAM. 2010. DNS of gas bubbles behaviour using an improved 3d front tracking model-drag force on isolated bubbles and comparison with experiments. *Chemical Engineering Science*, **65**(4), 1415–1426.
- DIPPR. 2010. *DIPPR Project 801*. Design Institute for Physical Properties, Sponsored by AIChE.

- DUHAR, G, & COLIN, C. 2006. Dynamics of bubble growth and detachment in a viscous shear flow. *Physics of Fluids*, **18**(077101).
- DUINEVELD, PC. 1994. *Bouncing and coalescence of two bubbles in water*. Ph.D. thesis, Twente University, The Netherlands.
- ELGHOBASHI, & ABOU-ARAB. 1983. A two-equation turbulence model for two- phase flows. *Phys. Fluids*, **26**.
- ELLINGSEN, K. 1998. *Hydrodynamique des écoulements pilotés par l'ascension de bulles d'air virvoltantes*. Ph.D. thesis, INP Toulouse, France.
- ELLINGSEN, K, & RISSO, F. 2001. On the rise of an ellipsoidal bubble in water : oscillatory paths and liquid-induced velocity. *Journal of Fluid Mechanics*, **440**, 235–268.
- ESMAEELI, A, & TRYGGVASON, G. 2005. A direct numerical simulation study of the buoyant rise of bubbles at $O(100)$ Reynolds number. *Physics of fluids*, **17**, 093303.
- FABRE, J, & LEGENDRE, D. 2000. Ecoulements diphasiques. *cours ENSEEIHT*.
- FAN, LS, & TSUCHIYA, K. 1990. *Bubble wake dynamics in liquids and liquid-solid suspensions*. ButterworthHeinemann.
- FAN, LS, YANG, GQ, LEE, DJ, TSUCHIYA, K, & LUO, K. 1999. Some aspects of high-pressure phenomena of bubbles in liquids and liquid-solid suspensions. *Chemical Engineering Science*, **54**, 4681–4709.
- FAYOLLE, Y, COCKX, A, GILLOT, S, ROUSTAN, M, & HEDUIT, A. 2007. Oxygen transfer prediction in aeration tanks using CFD. *Chemical Engineering Science*, **62**, 7163–7171.
- FIGUEROA, B, & LEGENDRE, D. 2010. Mass or heat transfer from spheroidal gas bubbles rising through a stationary liquid. *Chemical Engineering Science*, **65**, 6296 – 6309.
- FIGUEROA-ESPINOZA, B, & ZENIT, R. 2005. Clustering in high Re monodispersed bubbly flows. *Phys. Fluids*, **17**, 0917001.
- FISCHER, J, LANGE, T, BOEHLING, R, REHFINGER, A, & E, KLEMM. 2010. Uncatalyzed selective oxidation of liquid cyclohexane with air in a microcapillary reactor. *Chemical Engineering Science*, **65**, 4866–4872.
- FLEISCHER, C, BECKER, S, & EIGENBERGER, G. 1996. Detailed modeling of the chemisorption of CO₂ into NaOH in a bubble column. *Chemical Engineering Science*, **51**(10), 1715–1724.
- FOX, RO. 2003. *Computational models for turbulent reacting flows*. Cambridge University Press.
- FRANCOIS, F, GARNIER, J, & CUBIZOLLES, G. 2003. A new data acquisition system for binary random signal application in multiphase flow measurements. *Measurement science and technology*, **14**(7), 929–942.

- FRANCOIS, J, DIETRICH, N, GUIRAUD, P, & COCKX, A. 2011. Direct measurement of mass transfer around a single bubble by micro-PLIFI. *Chemical Engineering Science*, **66**(14), 65–78.
- FRANSOLET, A, CRINE, M, MARCHOT, P, & TOYE, D. 2005. Analysis of gas holdup in bubble columns with non-Newtonian fluid using electrical resistance tomography and dynamic gas disengagement technique. *Chemical Engineering Science*, **60**, 6118–6123.
- FROSSLING, N. 1938. *Beitr. Geophys.*, **32**(170).
- GADDIS, ES, & VOGELPOHL, A. 1986. Bubble formation in quiescent liquids under constant flow conditions. *Chemical Engineering Science*, **41**, 97–105.
- GALAUD, JP. 1975. *Contribution à l'étude des méthodes de mesure en écoulement diphasique*. Ph.D. thesis, INP Grenoble, France.
- GALINAT, S. 2005. *Etude expérimentale de la rupture de gouttes dans un écoulement turbulent*. Ph.D. thesis, INP Toulouse, France.
- GARNIER, C, LANCE, M, & MARIÉ, JL. 2002. Measurement of local flow characteristics in buoyancy-driven bubbly flow at high void fraction. *Experimental Thermal and Fluid Science*, **26**, 811–815.
- GAUDIN, AM. 1957. *Flotation*. 2nd edn. McGraw Hill Book Co. Inc.
- GERHARTZ, W, YAMAMOTO, YS, KAUDY, L, PFEFFERKORN, R, & ROUNSAVILLE, JF. 1987. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5 edn. Vol. A8.
- GOURICH, B, EL AZHER, N, SOULAMI BELLHAJ, M, DELMAS, H, BOUZIDI, A, & ZIYAD, M. 2005. Contribution to the study of hydrodynamics and gas-liquid mass transfer in a two- and three-phase split-rectangular airlift reactor. *Chemical Engineering and Processing*, **168**, 1325–1333.
- GOURICH, B, VIAL, C, EL AZHER, N, BELHEJ SOULAMI, M, & ZIYAD, M. 2006. Improvement of oxygen mass transfer estimation from oxygen concentration measurements in bubble column reactors. *Chemical Engineering Science*, 6218–6222.
- GUGGENHEIM, EA. 1965. *Thermodynamique*. Dunod, Paris.
- GUNN, DJ. 1978. Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidized beds. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **21**, 467.
- GUNN, DJ AN SOUZA, JFC. 1974. Heat transfer and axial dispersion in packed beds. *Chemical Engineering Science*, **29**, 1363.
- HABRDOVA, K, HOVORKA, S, & BARTOVSKA, L. 2004. Concentration dependence of surface tension for very dilute aqueous solutions of organic nonelectrolytes. *J. Chem. Eng. Data*, 1003–1007.
- HADAMARD, JS. 1911. Mouvement permanent lent d'une sphere liquide et visqueuse dans un liquide visqueux. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences*, **152**, 1735–1738.

- HALLEZ, Y, & LEGENDRE, D. 2011. Interaction between two spherical bubbles rising in a viscous liquid. *J. Fluid Mec.*, **673**, 406–431.
- HAPPEL, J. 1958. Viscous flow in multiparticle systems : slow motion of fluids relative to beds of spherical particles. *AIChE Journal*, **4**, 197–201.
- HATIM, BMH. 1975. Ph.D. thesis, Imperial College London, United Kingdom.
- HAYNES, PA. 2004. *Contribution à la modélisation de la turbulence pour les écoulements à bulles : proposition d'un modèle (k-epsilon) multi-échelles diphasique*. Ph.D. thesis, INP Toulouse, France.
- HEBRARD, G. 1995. *Etude de l'influence du distributeur de gaz sur l'hydrodynamique et le transfert de matière gaz-liquide des colonnes à bulles*. Ph.D. thesis, INSA Toulouse, France.
- HEERTJES, PM, HOLVE, WA, & TALSMA, H. 1954. Mass transfer between isobutanol and water in a spray-column. *Chemical Engineering Science*, **3**(3), 122–142.
- HEIJNEN, JJ, & VAN'T RIET, K. 1984. Mass transfer, mixing and heat transfer phenomena in low viscosity bubble column reactors. *The Chemical Engineering Journal*, **28**(2), B21–B42.
- HIGBIE, R. 1935. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Transactions AIChE*, **31**, 365–389.
- HIKITA, H, & ASAI, S. 1964. Gas absorption with (m,n)-th order irreversible chemical reaction. *Int. Chem. Eng.*, **4**, 332–340.
- HIKITA, H, ASAI, S, TANIGAWA, K., SEGAWA, K, & KITAO, M. 1981. The volumetric liquid-phase mass transfer coefficient in bubble columns. *The Chemical Engineering Journal*, **22**, 61–69.
- HUANG, Q., YANG, C., YU, G., & MAO, ZS. 2010. CFD simulation of hydrodynamics and mass transfer in an internal air lift loop reactor using a steady two-fluid model. *Chemical Engineering Science*, **65**, 5527 – 5536.
- HUANG, Z. 2009. *Efficacité de Capture dans les Procédés de Flottation*. Ph.D. thesis, INSA Toulouse, France.
- HUANG, Z, LEGENDRE, D, & GUIRAUD, P. 2011. A new experimental method for determining particle capture efficiency in flotation. *Chemical Engineering Science*, **66**, 982–997.
- HUGHMARK, GA. 1967. Holdup and mass transfer in bubble columns. *Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development*, **6**, 218–220.
- IDOGAWA, K, IKEDA, K, FUKUDA, T, & MOROOKA, S. 1986. Behavior of bubbles of the air-water system in a column under high pressure. *International Chemical Engineering*, 468–474.
- IDOGAWA, K, IKEDA, K, & FUKUDA, T AND MOROOKA, S. 1987. Effect of gas and liquid properties on the behaviour of bubbles in a column under high pressure. *International Chemical Engineering*, **27**, 93–99.

- IGUCHI, M, TAKEUCHI, H, & MORITA, Z. 1990. The Flow Field in Air–Water Vertical Bubbling Jets in a Cylindrical Vessel. *Tetsu-to-Hagane (J. Iron Steel Inst. Jpn.)*, **76**(5), 699–706.
- IGUCHI, M, UEDA, H, & UEMURA, T. 1995. Bubble and liquid flow characteristics in a vertical bubbling jet. *International Journal of Multiphase Flow*, **21**(5), 861–873.
- IHME, F, SCHMIDT-TRAUB, H, & BRAUER, H. 1972. Theoretische Untersuchung fiber die Umströmung und den Stoffübergang an Kugeln. *Chem. Ing. Tech.*, **44**(5), 306–313.
- JAMNONGWONG, M, & HEBRARD, G. 2009. Experimental study of oxygen diffusion coefficient in multi-compound liquid solution : effect on gas-liquid mass transfer coefficient. Symposium on Gas-Liquid-Solid Reactor Engineering (GLS) No9, Montréal, CANADA.
- JASPER, JJ. 1972. The surface tension of pure liquid compounds. *Journal of physical and chemical reference data*, 841–1009.
- JOHNSON, AI, & HAMIELEC, AE. 1960. *AIChE Journal*, **6**, 145–149.
- JOSEPH, DD. 1973. Domain perturbations : The higher order theory of infinitesimal water waves. *Arch. Rational Mech. Anal.*, **51**, 295–303.
- JUNCU, GHEORGHE. 2010. A numerical study of the unsteady heat/mass transfer inside a circulating sphere. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **53**, 3006–3012.
- KAMP, A. 1996. *Écoulement turbulent à bulles dans une conduite en micropesanteur*. Ph.D. thesis, INP Toulouse, France.
- KANNENGIESER, O. 2009. *Étude de l'ébullition sur plaque plane en microgravité, application aux réservoirs cryogéniques des fusées Ariane V*. Ph.D. thesis, INP Toulouse, France.
- KANTAK, MV, HESKETH, RP, & KELKAR, BG. 1995. Effect of gas and liquid properties on gas phase dispersion in bubble columns. *The Chemical Engineering Journal*, **59**, 91–100.
- KARIYASAKI. 1987. Behavior of a single gas bubble in a liquid flow with a linear velocity profile. *Pages 261–267 of : Proc. ASME-JSME Thermal Engng. Joint Conf.*
- KATAOKA, I, ISHII, M, & SERIZAWA, A. 1986. Local formulation and measurements of interfacial area concentration in two-phase flow. *International Journal of Multiphase Flow*, **12**, 505–529.
- KAWASE, Y, HALARD, B, & MOO-YOUNG, M. 1987. Theoretical prediction of volumetric mass transfert coefficients in bubble columns for Newtonian and non-Newtonian fluids. *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 1609–1617.
- KEMOUN, A, ONG, BC, GUPTA, P, AL-DAHAN, MH, & DUDUKOVIC, MP. 2001. Gas holdup in bubble columns at elevated pressure via computed tomography. *International Journal of Multiphase Flow*, **27**, 929–946.

- KHARKOVA, TV, AREST-YAKUBOVICH, IL, & LIPES, V V. 1989. Kinetic model of the liquid-phase oxidation of cyclohexane. I. Homogeneous proceedings of the process. *Kinetics and Catalysis*, **30**, 954–958.
- KHINAST, JG, KOYNOV, AA, & LEIB, TM. 2003. Reactive mass transfer at gas-liquid interfaces : impact of micro-scale fluid dynamics on yield and selectivity of liquid-phase cyclohexane oxidation. *Chemical Engineering Science*, 3961–3971.
- KIAMBI, S, DUQUENNE, AM, DUPONT, JB, COLIN, C, RISSO, F, & DELMAS, H. 2003. Measurements of bubble characteristics : Comparison between double optical probe and imaging. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **81**.
- KIAMBI, SL, DUQUENNE, AM, BASCOUL, A, & DELMAS, H. 2001. Measurements of local interfacial area : application of bi-optical fibre technique. *Chemical Engineering Science*, **56**, 6447–6453.
- KISHORE, N, CHHABRA, RP, & ESWARAN, V. 2008. Bubble swarms in power-law liquids at moderate Reynolds numbers : Drag and mass transfer. *Chemical Engineering Research and Design*, **86**(1), 39–53.
- KOCH, DL. 1993. Hydrodynamic diffusion in dilute sedimenting suspensions at moderate Reynolds numbers. *Phys. Fluids A*, **5**, 1141.
- KOK, JBW. 1993. Dynamics of a pair of gas bubbles moving through liquid. Part I. Theory. *Eur. J. Mech. B/Fluids*, **12**, 515–540.
- KORÖSI, G, & KOVATS, ES. 1981. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **26**(3), 323–332.
- KOYNOV, A, & KHINAST, JG. 2005. Mass transfer and chemical reactions in bubble swarms with dynamic interfaces. *AIChE Journal*, **51**(10), 2786–2800.
- KOYNOV, A, & KHINAST, JG. 2006. Micromixing in reactive, deformable bubble, and droplet swarms. *Chemical engineering and technology*, **29**, 13–23.
- KRIEGER, IM, MULHOLLAND, GW, & DICKEY, CS. 1967. Diffusion coefficients for gases in liquids. *J. Phys. Chem.*, **71**, 1123–1129.
- KRISHNA, R. 2000. A Scale-up Strategy for a Commercial Scale Bubble Column Slurry Reactor for Fischer-Tropsch. *Oil and Gas Science and Technology - Rev. IFP*, **55**(4), 359–393.
- KRONIG, R, & BRINK, JC. 1950. On the theory of extraction from falling droplets. *Applied Science Research A* 2, 142–154.
- KRZYSZTOFORSKI, A, WOJCIK, Z, POHORECKI, R, & BALDYGA, J. 1986. Industrial contribution to the reaction engineering of cyclohexane oxidation. *Industrial and engineering chemistry. Process design and development*, **25**(4), 894–898.
- KUBAWARA, S. 1959. The forces experienced by randomly distributed parallel circular cylinders or spheres in a viscous flow at small Reynolds numbers. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 527–532.

- KUMAR, R, & KULLOOR, NR. 1970. The formation of bubbles and drops. *Adv. Chem. Eng., Academic Press, N.Y.*, **8**.
- KUMARA, A, & HARTLAND, S. 1999. Correlations for Prediction of Mass Transfer Coefficients in Single Drop Systems and Liquid-Liquid Extraction Columns. *Chemical Engineering Research and Design*, **77**(5), 372–384.
- LAM, VT, & BENSON, GC. 1970. *Canadian Journal of Chemistry*, **48**, 3773–3781.
- LAMB, H. 1932. Hydrodynamics, 6th edition. *Cambridge University Press*.
- LAMONT, JC, & SCOTT, DS. 1970. An eddy cell model of mass transfer into the surface of a turbulent liquid. *AIChE J*, **16**, 513–519.
- LANCE, M, & BATAILLE, J. 1991. Turbulence in the liquid phase of a uniform bubbly air-water flow. *Journal of Fluid Mechanics*, **222**, 95–118.
- LARUE DE TOURNEMINE, A. 2001. *Etude expérimentale de l'effet du taux de vide en écoulements diphasiques à bulles*. Ph.D. thesis, INP Toulouse, France.
- LAUNDER, BE, & SPALDING, DB. 1974. The Numerical Computation of Turbulent Flows. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, **3**, 269–289.
- LEGENDRE, D. 1996. Quelques aspects des forces hydrodynamiques et des transferts de chaleur sur une bulle sphérique. *Thèse doctorale, INP, Toulouse*.
- LEGENDRE, D. 2007. On the relation between the drag and the vorticity produced on a clean bubble. *Physics of Fluids*, **19**, 018102.
- LEGENDRE, D, & MAGNAUDET, J. 1998. The lift force on a spherical bubble in a viscous linear shear flow. *J. Fluid Mech.*, **368**, 81–126.
- LEGENDRE, D, BORÉE, J, & MAGNAUDET, J. 1998. Thermal and dynamic evolution of a spherical bubble moving steadily in a superheated or subcooled liquid. *Physics of Fluids*, **10**(6), 1256.
- LEGENDRE, D, MAGNAUDET, J, & MOUGIN, G. 2003. Hydrodynamic interactions between two spherical bubbles rising side by side in a viscous liquid. *J. Fluid Mech.*, **497**, 133–166.
- LEGENDRE, D, ZENIT, R, & VELEZ-CORDERO, JR. 2012. A note on the deformation of gas bubbles in liquids. *Physics of Fluids*.
- LÉON-BECERRIL, E, COCKX, A, & LINÉ, A. 2002. Effect of bubble deformation on stability and mixing in bubble columns. *Chemical Engineering Science*, 3283–3297.
- LETZEL, HM, SCHOUTEN, JC, KRISHNA, R, & VAN DEN BLEEK CM. 1999. Gas holdup and mass transfer in bubble column reactors operated at elevated pressure. *Chemical Engineering Science*, **54**, 2237–2246.
- LEVICH, VG. 1962. Physicochemical hydrodynamics. *Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ*.

- LEWIS, WK, & WHITMAN, G. 1924. Principles of gas absorption. *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 1215–1220.
- LIN, CC. 1955. *Hydrodynamic Stability*. Cambridge University Press.
- LINEK, V, KORDAC, M, FUJASOVA, M, & MOUCHA, T. 2004. Gas liquid mass transfer coefficient in stirred tanks interpreted through models of idealized eddy structure of turbulence in the bubble vicinity. *Chemical Engineering and Processing*, **43**, 1511–1517.
- LITTMAN, H, & SILVA, DE. 1970. Gas-particle heat-transfer coefficients in packed beds at low Reynolds numbers. Fourth International Heat Transfer Conference.
- LIU, W, & CLARK, NN AND. 1995. Relationships between distributions of chord lengths and distributions of bubble sizes including their statistical parameters. *International journal of multiphase flow*, **21**(6), 1073–1089.
- LOCHIEL, AC, & CALDERBANK, PH. 1964. Mass transfer in the continuous phase around axisymmetric bodies of revolution. *Chemical Engineering Science*, **19**, 471–484.
- LOTH, E. 2008. Quasi-steady shape and drag of deformable bubbles and drops. *International Journal of Multiphase Flow*, **34**, 523–546.
- LOUBIÈRE, K, & HÉBRARD, G. 2004. Influence of liquid surface tension (surfactants) on bubble formation at rigid and flexible orifices. *Chemical Engineering and Processing*, **43**, 1361–1369.
- MAGNAUDET, J, & CALMET, I. 2006. Turbulent mass transfer through a flat shear-free surface. *J. Fluid Mech.*, **553**, 115–185.
- MAGNAUDET, J, & EAMES, I. 2000. The motion of high-Reynolds-number bubbles in homogeneous flows. *Annu. Rev. Fluid. Mech.*, **32**, 659–708.
- MAGNAUDET, J, & LEGENDRE, D. 1998. The viscous drag force on a spherical bubble with a time-dependent radius. *Physics of fluids*, **10**(3), 550.
- MAGNAUDET, J, & MOUGIN, G. 2007. Wake instability of a fixed spheroidal bubble. *J. Fluid Mech.*, **572**, 311–337.
- MAGNAUDET, J, RIVIERO, M, & FABRE, J. 1995. Accelerated flows past a rigid sphere or a spherical bubble. Part 1. Steady straining flow. *Journal of Fluid Mechanics*, **284**, 97–135.
- MANASSEH, R., RIBOUX, G., & RISSO, F. 2008. Sound generation on bubble coalescence following detachment. *Intl J. Multiph. Flow*, **34**, 938 – 949.
- MARMOTTANT, P. 2001. *Atomisation d'un liquide par un courant gazeux*. Ph.D. thesis, INP Grenoble, France.
- MARTIN, M, MONTES, FJ, & GALAN, MA. 2007. Bubble coalescence at sieve plates : II. Effect of coalescence on mass transfer. Superficial area versus bubble oscillations. *Chemical Engineering Science*, **62**, 1741–1752.

- MARTÍNEZ-MERCADO, J, PALACIOS-MORALES, CA, & ZENIT, R. 2007. Measurement of pseudoturbulence intensity in monodispersed bubbly liquids for $10 < \text{Re} < 500$. *Physics of Fluids*, **19**, 103302.1–103302.13.
- MARTÍNEZ MERCADO, J, CHEHATA GÓMEZ, D, VAN GILS, D, SUN, C, & LOHSE, D. 2010. On bubble clustering and energy spectra in pseudo-turbulence. *J. Fluid Mech.*, **650**, 287–306.
- MASLIYAH, JH, & EPSTEIN, N. 1972. *Prog. Heat Mass Transfer*, **6**, 613–632.
- MASSOL, A. 2004. *Simulations numériques d'écoulements au travers des réseaux fixes de sphères monodisperses et bidisperses, pour des nombres de Reynolds modérés*. Ph.D. thesis, INP Toulouse, France.
- MAXWORTHY, T, GNANN, C, KURTEN, M, & DURST, F. 1996. Experiment on the rise of air bubbles in clean viscous liquids. *J. Fluid. Mech.*, **321**, 421–441.
- MEI, R, KLAUSNER, JF, & LAWRENCE, CJ. 1994. A note on the history force on a spherical bubble at finite Reynolds number. *Physics of Fluids*, 418–420.
- MENDELSON, HD. 1967. The prediction of bubble terminal velocities from wave theory. *AIChE Journal*, **13**, 250–253.
- MERLE, A. 2004. *Interaction d'une bulle sphérique avec un écoulement turbulent ou tourbillonnaire*. Ph.D. thesis, INP Toulouse, France.
- MERLE, A, LEGENDRE, D, & MAGNAUDET, J. 2005. Forces on a high-Reynolds-number spherical bubble in a turbulent flow. *J. Fluid. Mech.*, 53–62.
- MERSMANN, A. 1977. Auselegung und massstrabsvergrosserung von Blasen und Tropfensäulen. *Chem. Ing. Tech.*, **49**, 679–691.
- MICHAELIDES, EE. 2006. *Particles, bubbles and drops : their motion, heat and mass transfer*.
- MILNE-THOMSON, LM. 1968. Theoretical hydrodynamics. *5th edition Macmillan, New-York*.
- MIYAUCHI, T, KATAOKA, H, & KIKUCHI, T. 1976. Gas film coefficient of mass transfer in low Peclet number region for sphere packed beds. *Chemical Engineering Science*, **31**, 9.
- MOLERUS, O, & KURTIN, M. 1986. Hydrodynamics of bubble columns in the liquid circulation regime. *Chemical engineering science*, **41**(10), 2685–2692.
- MONIUK, W, POHORECKI, R, & ZDROJKOWSKI, A. 1997. Measurements of mass transfer coefficients in liquid phase in stirred reactor, Reports of the Faculty of Chemical and Process Engineering.
- MONTES, FJ, GALÁN, MA, & CERRO, RL. 1999. Mass transfer from oscillating bubbles in bioreactors. *Chemical Engineering Science*, **54**, 3127–3136.
- MOORE, DW. 1963. The boundary layer on a spherical gas bubble. *Journal of the Fluid Mechanics*, **16**, 161–176.

- MOORE, DW. 1965. The velocity rise of distorted gas bubbles in a liquid of small viscosity. *Journal of Fluid Mechanics*, **23**, 749–766.
- MOUGIN, G, & MAGNAUDET, J. 2002. Path instability of a rising bubble. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 14502.
- MOUJAES, S, & DOUGALL, R. 1987. Experimental investigation of cocurrent two phase flow in a vertical rectangular channel. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **65**(5), 705–715.
- MOUSTIRI, S, & HÉBRARD, G. 2001. *Etude des populations de bulles générées par un distributeur de gaz pour différents liquides*, Post-doc, INSA Toulouse. Tech. rept.
- MOUZA, AA, DALAKOGLU, GK, & PARAS, SV. 2005. Effect of liquid properties on the performance of bubble reactors with fine pore spargers. *Chemical Engineering Science*, **60**, 1465–1475.
- NACIRI, MA. 1992. *Contribution à l'étude des forces exercées par un liquide sur une bulle de gaz : portance, masse ajoutée*. Ph.D. thesis, Ecole Centrale de Lyon, France.
- NAJAFI, AS, XU, Z, & MASLIYAH, J. 2008. Single micro-bubble generation by pressure pulse technique. *Chemical Engineering Science*, **63**, 1779–1787.
- NEDELTCHEV, S, JORDAN, U, & SCHUMPE, A. 2007. Correction of the penetration theory based on mass-transfer data from bubble columns operated in the homogeneous regime under high pressure. *Chemical Engineering Science*, **62**, 6263–6273.
- NEUBAUER, G. 1977. *Beitrag zur Auslegung von lochböden für die Flüssigkeitsbegasung in Blasensäulen unter Hochdruck*. Ph.D. thesis, Munchen University, Germany.
- NEWMAN, AB. 1931. The drying of porous solid, diffusion and surface emission effects. *Trans. AIChE*, 203–220.
- NICOLELLA, C, VAN LOOSDRECHT, MCM, & HEIJNEN, JJ. 1998. Mass transfer and reaction in a biofilm airlift suspension reactor. *Chem. Eng. Sci.*, **53**(15), 2743–2753.
- OELLIRICH, L, SCHMIDT-TRAUB, H, & BRAUER, H. 1973. Theoretische berechnung des stofftransports in der umgebung einer einzelblase. *Chemical Engineering Science*, **2**, 711–721.
- OGUZ, HN, & PROSPERETTI, A. 1993. Dynamics of bubble growth and detachment from a needle. *J. Fluid Mech.*, **257**, 111.
- OSEEN, CW. 1910. Ueber die Stokessche Formel und uber eine verwandte A abe in der Hydrodynamikb. *Ark. Math. Astronom. Fys.*, **6** (29), 154–160.
- PASCHEDAG, AR, PIARAH, WH, & KRAUME, M. 2005. Sensitivity study for the mass transfer at a single droplet. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **48**(16), 3402–3410.
- PEEBLES, FN, & GARBER, HJ. 1953. *Chem. Eng. Progr.*, **49**, 88–97.

- POHORECKI, R, BALDYGA, J, MONIUK, W, KRZYSZTOFORSKI, A, & WOJCIK, Z. 1992. Liquid-phase oxidation of cyclohexane - modeling and industrial scale process simulation. *Chemical Engineering Science*, **47**, 2559–2564.
- POHORECKI, R, MONIUK, W, ZDROJKOWSKI, A, & BIELSKI, P. 2001a. Hydrodynamics of a pilot plant bubble column under elevated temperature and pressure. *Chemical Engineering Science*, **56**, 1167–1174.
- POHORECKI, R, BALDYGA, J, MONIUK, W, PODGORSKA, W, ZDROJKOWSKI, A, & WIERZCHOWSKI, PT. 2001b. Kinetic model of cyclohexane oxidation. *Chemical Engineering Science*, **56**, 1285–1291.
- POHORECKI, R, MONIUK, W, BIELSKI, P, & ZDROJKOWSKI, A. 2001c. Modelling of the coalescence redispersion processes in bubble columns. *Chemical Engineering Science*, **56**, 6157–6164.
- POHORECKI, R, BALDYGA, J, MONIUK, W, & WIERZCHOWSKI, PT. 2005, 3 june. Optimization of a Complex Industrial Process - Role of Process Modelling. *In : 6 th World Congresses of Structural and Multidisciplinary Optimization*.
- POHORECKI, R, MONIUKA, W, & WIERZCHOWSKIB, PT. 2009. Kinetic model of uncatalyzed oxidation of cyclohexane. *Chemical Engineering Research and Design*, **87**, 349–356.
- PONOTH, S, & MCLAUGHLIN, JB. 2000. Numerical simulation of mass transfer for bubbles in water. *Chemical Engineering Science*, **55**, 1237–1255.
- POTTIER, N. 2007. *Physique statistique hors d'équilibre : Processus irréversibles linéaires*. EDP science - Physique.
- RAHMANI, MA, CHAHED, J, BELLAKAL, G, & LINÉ, A. 2010. Gas dispersion in air-lift reactors : contribution of the turbulent part of the added mass force. *AIChE Journal*, **10**, 1–49.
- RAMSEY, AS. 1935. *A Treatise on Hydromechanics, Part II Hydrodynamics*. London : G. Bell and Sons.
- RANZ, WE, & MARSHALL, WR. 1952. Evaporation from drops. *Chem. Eng. Prog.*, **48**(4), 173.
- REID, RC, PRAUSNITZ, JM, & POLING, BE. 1988. *The properties of gases and liquids*. 4 edn. New York : McGraw-Hill Book company.
- REILLY, IG, SCOTT, DS, DE BRUIJN, TJW, & MACINTYRE, D. 1994. The role of gas phase momentum in determining gas hold-up and hydrodynamic flow regimes in bubble column operations. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **72**, 3–12.
- RENO, GJ, & KATZ, DL. 1943. Surface tension of n-heptane and nbutane containing dissolved nitrogen. *Industrial and Engineering Chemistry*, **35**(10), 1091–1093.
- REVSBECH, NP. 1989. An oxygen microsensor with a guard cathode. *Limnology and Oceanography*, **34**, 474–478.

- RIBOUX, G. 2007. *Hydrodynamique d'un essaim de bulles en ascension*. Ph.D. thesis, INP Toulouse, France.
- RIBOUX, G, RISSO, F, & LEGENDRE, D. 2010a. Experimental characterization of the agitation generated by bubbles rising at high Reynolds number. *Journal of Fluid Mechanics*, **643**, 509–539.
- RIBOUX, G, RISSO, F, & LEGENDRE, D. 2010b. Scaling laws for bubble-induced agitation at high Reynolds number. 7th International Conference on Multiphase Flow, Tampa, Floride, USA.
- RICHARDSON, JF, & ZAKI, WN. 1954. Sedimentation and fluidisation Part 1. *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **32**, 35–53.
- RIVERO, M. 1991. Etude par simulation numérique des forces exercées sur une inclusion sphérique par un écoulement accéléré. *Thèse de Doctorat, INP de Toulouse, France*.
- ROGHAIR, I, MARTÍNEZ MERCADO, J, VAN SINT ANNALAND, M, KUIPERS, JAM, SUN, C, & LOHSE, D. 2011a. Energy spectra and bubble velocity distributions in pseudo-turbulence : numerical simulations vs. experiments. *International Journal of Multiphase Flow*, **37**(9), 1093–1098.
- ROGHAIR, I, LAU, YM, DEEN, NG, SLAGTER, HM, BALTUSSEN, MW, VAN SINT ANNA-LAND, M, & KUIPERS, JAM. 2011b. On the drag force of bubbles in bubble swarms at intermediate and high Reynolds numbers. *Chemical Engineering Science*, **66**(14), 3204–3211.
- ROIG, V, & LARUE DE TOUNEMINE, A. 2007. Measurement of interstitial velocity of homogeneous bubbly flows at low to moderate void fraction. *Journal of Fluid Mechanics*, **572**, 87–110.
- ROIZARD, C, WILD, G, & CHARPENTIER, JC. 1997. Absorption avec réaction chimique, Doc. J 1 079. *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés*.
- ROUSTAN, M. 2003. *Transfert Gaz-Liquide dans les procedes de traitement des eaux et des effluents gazeux*. Tec Et Doc.
- ROWE, PN, & CLAXTON, KT. 1965. Heat and mass transfer from a single sphere to fluid flowing through an array. *Trans. Instn. Chem. Engrs*, **43**, 321–331.
- RUSCHE, H, & ISSA, RI. 2000. *The effect of voidage on the drag force on particules, droplets and bubbles in dispersed two-phase Flow*. Tech. rept. BRITE-EURAM III program.
- RYBCZYNSKI, W. 1911. Uber die fortschreitende Bewegung einer flussigen Kugel in einem zahren Medium. *Bull. Acad. Sci. Cracovie*, **A**(40).
- SADHAL, S, & JOHNSON, RE. 1983. Stokes flow past bubbles and drops partially coated with thin films. Part 1 : Stagnant cap of surfactant film-exact solution. *Journal of Fluids Mechanics*, **126**, 237–250.
- SANGANI, AS, & DIDWANIA, AK. 1993. Dynamic simulations of flows of bubbly liquids at large Reynolds numbers. *J. Fluid Mech.*, **250**, 307–337.

- SANGANI, AS, ZHANG, DZ, & PROSPERETTI, A. 1991. The added mass, Basset, and viscous drag coefficients in nondilute bubbly liquids undergoing small-amplitude oscillatory motion. *Phys. Fluids A*, **3**(2955-2970).
- SARROT, V, GUIRAUD, P, & LEGENDRE, D. 2005. Determination of the collision frequency between bubbles and particles in flotation. *Chemical Engineering Science*, **60**, 6107–6117.
- SATO, Y, & SEKOGUCHI, K. 1975. Liquid velocity distribution in two-phase bubble flow. *International Journal of Multiphase Flow*, **2**, 79–95.
- SATO, Y, SADATOMI, M, & SEKOGUCHI, K. 1981. Momentum and heat transfer in two-phase bubble flow -I. Theory. *International Journal of Multiphase Flow*, **7**(2), 167–177.
- SAVIC, P. 1953. *Circulation and distortion of liquid drops falling through a viscous medium*. Tech. rept. Tech. Rep. MT-22. Natl Res. Coun. Can., Div. Mech. Eng.
- SCHÄFER, R. 2005. *Bubble interactions, bubble size distributions and reaction kinetics for auto-catalytic oxidation of cyclohexane in bubble column reactor*. Ph.D. thesis, ICVT Stuttgart, Germany, Fortschritt-Berichte 3 (824) VDI, Duesseldorf.
- SCHAFER, R, MERTEN, C, & EIGENBERGER, G. 2002. Bubble size distributions in a bubble column reactor under industrial conditions. *Experimental Thermal and Fluid Science*, **26**, 595–604.
- SCHILLER, L, & NAUMAN, A. 1933. *VDI Zeits*, **77**, 318.
- SCHUMPE, A, & LUEHRING, P. 1990. Oxygen diffusivities in organic liquids at 293.2 K. *J. Chem. Eng. Data*, **35**(1), 24–25.
- SEYYED NAJAFI, A, XU, Z, & MASLIYAH, J. 2008. Single micro-bubble generation by pressure pulse technique. *Chemical Engineering Science*, **63**, 1779–1787.
- SHIMADA, N, TOMIYAMA, A, & OZAKI, T (eds). 2007. *Numerical Prediction of Bubbly Flow in a Bubble Column with Chemisorption*. ICMF, Leipzig, Germany.
- SIMONIN, O, & VIOLLET, PL. 1990. Modelling of turbulent two-phase jets loaded with discrete particles. *Phase Interface Phenomena in Multiphase Flow*, Hemisphere Publ. Corp., Washington, DC, 259–270.
- SOKOLICHIN, A, EIGENBERGER, G, LAPIN, A, & LÜBBERT, A. 1997. Dynamic numerical simulation of gas-liquid two-phase flows Euler/Euler versus Euler/Lagrange. *Chemical Engineering Science*, **52**(4), 611–626.
- SRIDHAR, T, & POTTER, OE. 1977. Predicting diffusion coefficients. *AIChE Journal*, **23**, 590.
- STOKES, GG. 1851. For creeping flow around an object of arbitrary shape. *Trans. Cambridge Philos. Soc.*, **9 (part2)**, 8.
- SURESH, AK, SRIDHAR, T, & POTTER, OE. 1988a. Autocatalytic oxidation of cyclohexane mass transfer and chemical reaction. *AIChE Journal*, **34**(1), 81–93.

- SURESH, AK, SRIDHAR, T, & POTTER, OE. 1988b. Autocatalytic oxidation of cyclohexane modeling reaction kinetics. *AIChE Journal*, **34**(1), 69–80.
- SURESH, AK, SRIDHAR, T, & POTTER, OE. 1988c. Mass transfer and solubility in autocatalytic oxidation of cyclohexane. *AIChE Journal*, **34**(1), 55–68.
- TAKEMURA, F, & YABE, A. 1998. Gas dissolution process of spherical rising bubbles. *Chemical Engineering Science*, **53**, 2691–2699.
- TAKEMURA, F, & YABE, A. 1999. Rising speed and dissolution rate of a carbon dioxide bubble in slightly contaminated water. *Journal of Fluid Mechanics*, **378**, 319–33.
- TALVY, S. 2003. *Airlift et colonne à bulles en écoulement gaz-liquide et gaz-liquide-solide*. Ph.D. thesis, INSA Toulouse, France.
- TALVY, S, COCKX, A, & LINÉ, A. 2005. Global modelling of gas-liquid-solid airlift reactor. *Chemical Engineering Science*, **60**, 5991–6003.
- TALVY, S, COCKX, A, & LINE, A. 2007a. Modeling hydrodynamics of gas-liquid airlift reactor. *AIChE J*, **53**, 335–353.
- TALVY, S, COCKX, A, & LINÉ, A. 2007b. Modeling of oxygen mass transfer in a gas-liquid airlift reactor. *AIChE Journal*, **53**, 316–326.
- TANGUY, S, & MÉNARD, T AND BERLEMONT, A. 2007. A Level Set Method for vaporizing two-phase flows. *Journal of Computational Physics*, **221**(2), 837–853.
- TAYLOR, TD, & ACRIVOS, A. 1964. On the deformation and drag of a falling viscous drop at low reynolds number. *Journal of Fluid Mechanics*, **18** (3), 466–476.
- TEKIE, Z. 1997. *Mass transfer and modeling of liquid-phase cyclohexane oxidation in agitated reactors*. Ph.D. thesis, Pittsburgh University, United State of America.
- THANG, NT, & DAVIS, MR. 1979. The structure of bubbly flow trough venturies. *International Journal of Multiphase Flow*, **5**, 17–37.
- TOLMAN, CA. 1997. *The Chemistry of Cyclohexane Oxidation and Peroxide Decomposition*.
- TOMIYAMA, A, KATAOKA, I, ZUN, I, & SAKAGUCHI, T. 1998. Drag coefficients of single bubbles under normal and mico gravity conditions. *JSME International Journal*, **41**(2).
- TOMIYAMA, A, CELATA, GP, HOSOKAWA, S, & YOSHIDA, S. 2002a. Terminal velocity of single bubbles in surface tension force dominant regime. *International Journal of Multiphase Flow*, 1497–1519.
- TOMIYAMA, A, TAMAI, H, & ZUN, I. 2002b. Tranverse migration of single bubbles in simple shear flows. *Chemical Engineering Science*, **57**, 1849–1858.
- TSAMOPOULOS, JA, & BROWN, RA. 1983. Nonlinear oscillation of inviscid drops and bubbles. *J. Fluid Mech.*, **27**, 519–537.

- TURNER, GA, & OTTEN, L. 1973. Values of thermal (and other) parameters in packed beds. *I/EC Process Des. Dev.*, **12**, 417.
- UBAL, S, HARRISON, CH, GRASSIA, P, & KORCHINSKY, WJ. 2010. Numerical simulation of mass transfer in circulating drops. *Chemical Engineering Science*, **65**, 2934–2956.
- VAN DIERENDONCK, LL. 1970. *Vergrotingsregels voor Gasbelwassers*. Ph.D. thesis, Twente University, The Netherlands.
- VAN KREVELEN, DW, & HOFTIJZER, PJ. 1948. *Chem. Eng. Engrs. J. USA*, **44**, 529–36.
- VAN KREVELEN, DW, & HOFTIJZER, PJ. 1950. *Chem. Eng. Prog.*, **46**, 29.
- VAN WIJNGAARDEN. 1976. Hydrodynamic interaction between gas bubbles in liquid. *J. Fluid. Mech.*, **77**, 27–44.
- VAN WIJNGAARDEN, L. 1993. The mean rise velocity of pairwise-interacting bubbles in liquid. *J. Fluid Mech.*, **251**, 55–78.
- VAN WIJNGAARDEN, L, & KAPTEYN, C. 1990. Concentration waves in dilute bubble/liquid mixtures. *Journal of Fluid Mechanics*, **212**, 111–137.
- VANDU, CO, & KRISHNA, R. 2004. Influence of scale on the volumetric mass transfer coefficients in bubble columns. *Chemical Engineering and Processing*, **43**, 575–579.
- VAZQUEZ, G, ALVAREZ, E, & NAVAZA, JM. 1995. Surface Tension of Alcohol+Water from 20 to 50 C. *J. Chem. Data*, **40**, 611–614.
- VEERA, UP, KATARIA, KL, & JOSHI, JB. 2001. Gas hold-up profiles in foaming liquids in bubble columns. *Chemical Engineering Journal*, **84**(247-256).
- VEJRAZKA, J, VECER, M, ORVALHO, S, SECHET, P, & CARTELLIER, A (eds). 2010. *Measurement accuracy of a mono-fiber optical probe in bubbly flow*. ICMF 7, Tampa, Floride, USA.
- VELDHUIS, C. 2007. *Leonardo's Paradox : Path and Shape Instabilities of Particles and Bubbles*. Ph.D. thesis, Twente University, The Netherlands.
- VERVISCH, L. 2002. Combustion turbulente. *cours INSA Rouen*.
- VOGEL, AI. 1938. *Journal of Chem.Soc.*, 1323.
- WALLIS, GB. 1969. *One dimensional two-phase flow*. McGraw Hill.
- WALLIS, GB. 1974. The terminal speed of single drops or bubbles in an infinite medium. *Int. J. Multiphase Flow*, **1**, 491–511.
- WANG, SK, LAHEY, RT, & JONES, OC. 1987. Three dimensional turbulence structure and phase distribution measurements in bubbly two phase flows. *Int. J. Multiphase Flow.*, **13**, 327–343.
- WATADA, H, HAMIELEC, AE, & JOHNSON, AI. 1970. A theoretical study of mass transfer with chemical reaction in drops. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **48**(3), 255–261.

- WELLEK, RM, ANDOE, WV, & BRUNSON, RJ. 1970. Mass transfer with chemical reaction inside single droplets and gas bubbles : Mathematical mechanisms. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **48**, 645–655.
- WEN, CY, & YU, YH. 1966. Mechanics of fluidization. *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **62**, 100–111.
- WEN, Y, POTTER, OE, & SRIDHAR, T. 1997. Uncatalysed oxidation of cyclohexane in a continuous reactor. *Chemical Engineering Science*, **52**(24), 4593–4605.
- WILKE, CR, & CHANG, P. 1955. Correlation of diffusion coefficient in dilute solutions. *AIChE J*, **1**(264-270).
- WILKINSON, PM. 1991. *Physical aspects and scale-up of high pressure bubble columns*. Ph.D. thesis, Groningen University, The Netherlands.
- WINNIKOW, S. 1967. Letters to the editor. *Chemical Engineering Science*, **22**, 22–477.
- WOO, SW. 1971. Ph.D. thesis, McMaster University, Ontario, United States of America.
- YAWS, CL. 1977. *Physical properties*. New York : McGraw Hill.
- YAWS, CL. 2008. *Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons*. William Andrew.
- ZENIT, R, & MAGNAUDET, J. 2008. *Phys. Fluids*, **20**, 061702.
- ZENIT, R, KOCH, DL, & SANGANI, AS. 2001. Measurements of the average properties of a suspension of bubbles rising in a vertical channel. *Journal of Fluid Mechanics*, **429**, 307–342.
- ZUBER, N. 1964. On the dispersed two-phase flow in the laminar flow regime. *Chemical Engineering Science*, **19**(897-917).
- ZUBER, N, & FINDLAY, JA. 1965. Average volumetric concentration in twophase flow systems. *International Journal of Heat Mass Transfer*, **87**, 453–468.

Annexe A

Complément : Equations locales instantanées

Dans un écoulement diphasique, en un point M , les grandeurs physiques peuvent être discontinues au passage des interfaces. Pour écrire les équations locales instantanées on définit la fonction de présence de la phase k $\chi_k(M, t)$ comme suit :

$$\chi_k(M, t) = 1 \quad \text{si la phase } k \text{ est présente à l'instant } t, \text{ au point } M \quad (\text{A.1})$$

$$= 0 \quad \text{sinon} \quad (\text{A.2})$$

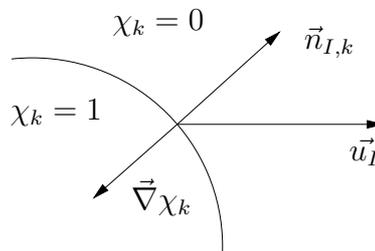


FIGURE A.1: Définition de la fonction de présence de phase

Si on suit l'interface, la fonction χ_k vérifie la règle de dérivation suivante (dérivée matérielle) :

$$\frac{D\chi_k}{Dt} = 0 \quad (\text{A.3})$$

Si on considère la vitesse de l'interface \vec{u}_I , il vient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \chi_k + \vec{u}_I \cdot \vec{\nabla} \chi_k = 0 \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \chi_k = -\vec{u}_I \cdot \vec{\nabla} \chi_k \quad (\text{A.5})$$

La dérivée spatiale de la fonction échelon (χ_k) est opposée à la normale unitaire de la surface $\vec{n}_{I,k}$ et vaut :

$$\vec{\nabla} \chi_k = -\vec{n}_{I,k} \delta_I \quad (\text{A.6})$$

où δ_I représente la distribution de Dirac associée à l'interface et $\vec{n}_{I,k}$. Avec l'Eq. A.5, il vient :

$$\frac{\partial \chi_k}{\partial t} = \vec{u}_I \cdot \vec{n}_{I,k} \delta_I \quad (\text{A.7})$$

En multipliant les équations Eulériennes de conservations de masse et de quantité de mouvement par la fonction de présence de phase χ_k , on établit les équations locales instantanées suivantes :

- Pour la conservation de la masse de la phase k

$$\chi_k \cdot \left(\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k \vec{u}_k) \right) = 0 \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{\partial \rho_k \chi_k}{\partial t} - \rho_k \frac{\partial \chi_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k \chi_k \vec{u}_k) - \rho_k \vec{u}_k \vec{\nabla} \chi_k = 0 \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{\partial \rho_k \chi_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k \chi_k \vec{u}_k) = \left(\rho_k \frac{\partial \chi_k}{\partial t} + \rho_k \vec{u}_k \vec{\nabla} \chi_k \right) \quad (\text{A.10})$$

En utilisant les équations A.6 et A.7, on peut écrire :

$$\frac{\partial \rho_k \chi_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k \chi_k \vec{u}_k) = m_k \quad (\text{A.11})$$

On montre alors que le terme de droite représente le transfert de masse local à l'interface que l'on peut noter $m_k = \rho_k (\vec{u}_I - \vec{u}_k) \vec{n}_{I,k} \delta_I$.

- Pour la conservation de la quantité de mouvement (QDM) de la phase k

$$\chi_k \cdot \left(\frac{\partial \rho_k \vec{u}_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k \vec{u}_k \otimes \vec{u}_k) \right) = \chi_k \cdot \left(-\vec{\nabla} P_k + \vec{\nabla} \cdot \bar{\bar{\tau}}_k + \rho_k \vec{g} \right) \quad (\text{A.12})$$

Avec $\bar{\bar{\tau}}_k$ le tenseur des contraintes visqueuses dans la phase k .

Le terme de gauche s'écrit :

$$\frac{\partial \chi_k \rho_k \vec{u}_k}{\partial t} - \rho_k \vec{u}_k \frac{\partial \chi_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\chi_k \rho_k \vec{u}_k \otimes \vec{u}_k) - \rho_k \vec{u}_k \vec{u}_k \vec{\nabla} \chi_k \quad (\text{A.13})$$

$$= \frac{\partial \chi_k \rho_k \vec{u}_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\chi_k \rho_k \vec{u}_k \otimes \vec{u}_k) - \vec{u}_k \left(\rho_k \frac{\partial \chi_k}{\partial t} + \rho_k \vec{u}_k \vec{\nabla} \chi_k \right) \quad (\text{A.14})$$

$$= \frac{\partial \chi_k \rho_k \vec{u}_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\chi_k \rho_k \vec{u}_k \otimes \vec{u}_k) - \vec{u}_k m_k \quad (\text{A.15})$$

Où $\vec{u}_k m_k$ représente le transfert de quantité de mouvement généré par le transfert de masse m_k .

Le terme de droite s'écrit :

$$\chi_k \cdot \left(-\vec{\nabla} P_k + \vec{\nabla} \cdot \bar{\bar{\tau}}_k + \rho_k \vec{g} \right) = -\vec{\nabla} (\chi_k P_k) + \vec{\nabla} \cdot (\chi_k \bar{\bar{\tau}}_k) + P_k \vec{\nabla} \chi_k - \bar{\bar{\tau}}_k \vec{\nabla} \chi_k + \chi_k \rho_k \vec{g} \quad (\text{A.16})$$

On obtient finalement pour la conservation locale de la QDM

$$\frac{\partial \chi_k \rho_k \vec{u}_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\chi_k \rho_k \vec{u}_k \otimes \vec{u}_k) = -\vec{\nabla} (\chi_k P_k) + \vec{\nabla} \cdot (\chi_k \bar{\bar{\tau}}_k) + P_k \vec{\nabla} \chi_k - \bar{\bar{\tau}}_k \vec{\nabla} \chi_k + \vec{u}_k m_k + \chi_k \rho_k \vec{g} \quad (\text{A.17})$$

- Pour la conservation d'un scalaire passif ϕ_k transportée par la phase k

$$\chi_k \cdot \left(\frac{\partial \rho_k \phi_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_k \vec{u}_k \phi_k) \right) = \chi_k \cdot \left(s_k - \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_k \right) \quad (\text{A.18})$$

Avec $\vec{J}_k = -D_k \vec{\nabla}(\rho_k \phi_k)$ où D_k correspond au coefficient de diffusion massique ou thermique. s_k correspond au terme sources (réaction chimique...). En développant les termes de droite et de gauche on peut écrire

$$\frac{\partial \chi_k \rho_k \phi_k}{\partial t} - \rho_k \phi_k \frac{\partial \chi_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\chi_k \rho_k \vec{u}_k \phi_k) - \rho_k \vec{u}_k \phi_k \vec{\nabla} \chi_k = \chi_k s_k - \vec{\nabla} \cdot (\chi_k \vec{J}_k) + \vec{J}_k \vec{\nabla} \chi_k \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{\partial \chi_k \rho_k \phi_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\chi_k \rho_k \vec{u}_k \phi_k) - \phi_k \left(\rho_k \frac{\partial \chi_k}{\partial t} + \rho_k \vec{u}_k \vec{\nabla} \chi_k \right) = \chi_k s_k - \vec{\nabla} \cdot (\chi_k \vec{J}_k) + \vec{J}_k \vec{\nabla} \chi_k \quad (\text{A.20})$$

On obtient finalement pour ϕ_k

$$\frac{\partial \chi_k \rho_k \phi_k}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\chi_k \rho_k \vec{u}_k \phi_k) = \chi_k s_k - \vec{\nabla} \cdot (\chi_k \vec{J}_k) + \phi_k m_k + \vec{J}_k \vec{\nabla} \chi_k \quad (\text{A.21})$$

Les équations [A.11](#), [A.17](#), [A.21](#) correspondent à la représentation Eulérienne instantanée d'un écoulement diphasique.

Annexe B

Fermetures complémentaires à faible fraction volumique de gaz

Les fermetures des termes de transfert de quantité de mouvement $\langle \widetilde{\vec{M}_k} \rangle$ ainsi que la description du termes de transfert de masse ou de chaleur $\langle \widetilde{L_k} \rangle$ sont abordé plus en détail dans le corps de la thèse. L'objet de cette Annexe est donc de présenter les fermetures complémentaires existantes pour le cas de la simulation Euler-Euler des colonnes à bulles à faibles fractions volumique de gaz.

B.1 Expression de la pression

Localement, la pression dans la phase gaz P_G dépend de la pression dans la phase liquide P_L et de la pression de Laplace telle que

$$p_G = p_L + \frac{4\sigma}{d_b} \quad (\text{B.1})$$

avec σ la tension interfaciale. Pour des bulles de taille millimétrique ($d_b \approx 1 \text{ mm}$) et de surcroît pour des tensions de surface faibles ($\sigma \approx 5 - 25 \text{ mN m}^{-1}$) la pression de Laplace est négligeable ($4\sigma/d_b \approx 20 - 100 \text{ Pa}$).

Par la suite, nous pouvons considérer l'égalité entre la pression moyenne dans chaque phase :

$$P = P_L = P_G \quad (\text{B.2})$$

Cela revient à écrire que la pression en un point de l'écoulement gaz-liquide ne dépend pas de la phase présente en ce point ([Chahed, 1999](#)) .

B.2 Fermeture du terme de transfert de QDM à partir de la force de traînée uniquement

Pour un écoulement diphasique, la vitesse des bulles est principalement contrôlée par la force de flottabilité, la force de traînée et la force de masse ajoutée et la force de Tchen. Au premier ordre, la fermeture du terme de transfert de QDM à partir de la force de traînée uniquement est une

approche envisageable. Les forces de Tchen et de flottabilité étant incluse dans l'écriture de modèle Euler-Euler. Pour cela, le terme de transfert de QDM peut s'écrire comme

$$\langle \widetilde{\vec{M}_G} \rangle = \langle \widetilde{\chi_G \vec{F}^p} \rangle = \frac{1}{V_b} \langle \widetilde{\chi_G \vec{f}_D} \rangle \quad (\text{B.3})$$

$$= \frac{-A_p C_D}{V_b} \frac{1}{2} \rho_L \|\vec{v}_r\| \langle \widetilde{\chi_G \vec{v}_r} \rangle \quad (\text{B.4})$$

Avec la vitesse relative $\vec{v}_r = \vec{u}_G - \vec{u}_L$, le terme $\langle \widetilde{\chi_G \vec{v}_r} \rangle$ s'écrit en moyenne phasique

$$\langle \widetilde{\chi_G \vec{v}_r} \rangle = \langle \widetilde{\chi_G \vec{u}_G} \rangle - \langle \widetilde{\chi_G \vec{u}_L} \rangle = \alpha_G (\overline{\vec{u}_G}^G - \alpha_G \overline{\vec{u}_L}^G) \quad (\text{B.5})$$

Si l'on applique maintenant la décomposition de Reynolds à $\overline{\vec{u}_G}^G$ et $\overline{\vec{u}_L}^G$ on a

$$\overline{\vec{u}_G}^G = \widetilde{\overline{\vec{u}_G}^G} + \overline{\vec{u}_G}^{G'} \quad (\text{B.6})$$

$$\overline{\vec{u}_L}^G = \widetilde{\overline{\vec{u}_L}^G} + \overline{\vec{u}_L}^{G'} \quad (\text{B.7})$$

L'équation B.5 qui correspond à la moyenne phasique seul s'écrit alors

$$\langle \widetilde{\chi_G \vec{v}_r} \rangle = \alpha_G (\widetilde{\overline{\vec{u}_G}^G} + \overline{\vec{u}_G}^{G'} - \widetilde{\overline{\vec{u}_L}^G} - \overline{\vec{u}_L}^{G'}) \quad (\text{B.8})$$

En appliquant la moyenne statistique on obtient finalement

$$\langle \widetilde{\chi_G \vec{v}_r} \rangle = \alpha_G (\widetilde{\overline{\vec{u}_G}^G} - \widetilde{\overline{\vec{u}_L}^G} - \overline{\vec{u}_L}^{G'}) = \alpha_G (\widetilde{\overline{\vec{u}_G}^G} - \widetilde{\overline{\vec{u}_L}^G} - \vec{u}_{dr}) \quad (\text{B.9})$$

avec la moyenne des fluctuations de la vitesse gaz vue par la phase gaz : $\widetilde{\overline{\vec{u}_G}^G} = 0$. Cependant la moyenne des fluctuations de vitesse liquide vue par la phase gaz est différente de zéro : $\widetilde{\overline{\vec{u}_L}^G} = \vec{u}_{dr} \neq 0$. Un troisième terme intervient alors dans la définition de la vitesse relative des phases (Eq. B.9) : la vitesse de dérive \vec{u}_{dr} .

La vitesse de dérive ou de dispersion turbulente des bulles peut être modélisée par l'expression semi-empirique suivante (Simonin & Viollet, 1990)

$$\vec{u}_{dr} = -\mathbf{D}_{GL}^t \left(\frac{\vec{\nabla} \alpha_G}{\alpha_G} - \frac{\vec{\nabla} \alpha_L}{\alpha_L} \right) = -\mathbf{D}_{GL}^t \frac{\vec{\nabla} \alpha_G}{\alpha_G (1 - \alpha_G)} \propto -\vec{\nabla} \alpha_G \quad (\text{B.10})$$

où \mathbf{D}_{GL}^t est le coefficient de dispersion des bulles sous l'effet de la turbulence du liquide. Il s'écrit en fonction d'un temps caractéristique de la turbulence τ_{GL}^t de la phase continue et de covariance des fluctuations de vitesse gaz et liquide $\widetilde{\overline{u_G}^{L'} \overline{u_L}^{L'}}$.

$$\mathbf{D}_{GL}^t = \frac{1}{3} \tau_{GL}^t \widetilde{\overline{u_G}^{L'} \overline{u_L}^{L'}} \quad (\text{B.11})$$

On observe donc, dans l'équation B.10, que la vitesse de dérive est proportionnelle au gradient de la fraction volumique de gaz. Sa direction est donnée par celle du vecteur $-\vec{\nabla} \alpha_G$. Comme cela

B.2. Fermeture du terme de transfert de QDM à partir de la force de traînée uniquement

est illustré dans la Fig. B.1a, dans une colonne à bulles le gradient de α_G est principalement radial, la vitesse de dérive \vec{u}_{dr} aura donc principalement un effet sur la composante radiale de la vitesse de la phase gaz en favorisant la dispersion radiale des panaches de bulles. Dans le cas de la présence d'un gradient vertical de α_G , la vitesse de dérive est colinéaire au vecteur $(\vec{u}_G - \vec{u}_L)$. Dans ce cas, comme le montre la figure B.1b, la vitesse de dérive favorise ou défavorise l'ascension des bulles selon le gradient de α_G .

Une autre conséquence, lors de l'utilisation de la vitesse de dérive, est que la simulation de la surface libre (gaz-liquide) d'un réacteur peut être rendue difficile car au niveau d'une surface libre le gradient de fraction volumique de gaz est infiniment élevé.

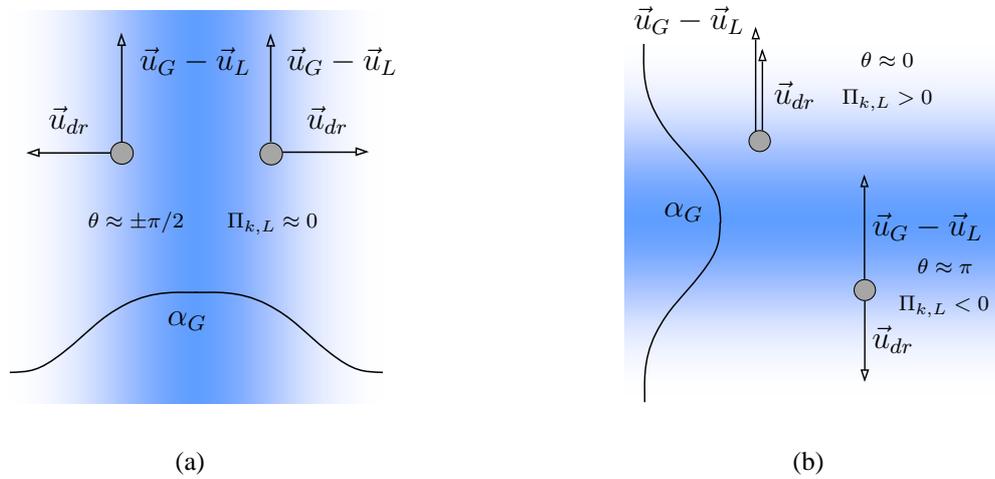


FIGURE B.1: Effet de la dispersion turbulente des bulles (a) pour un gradient latéral et (b) pour un gradient vertical de fraction volumique de gaz

Le terme de transfert de QDM (Eq. B.3) peut finalement s'écrire

$$\langle \widetilde{\vec{M}}_G \rangle = a_p^I \tau_G^I \quad (\text{B.12})$$

$$a_p^I = \frac{A_b \alpha_G}{V_b} \quad (\text{B.13})$$

$$\tau_G^I = -C_D \frac{1}{2} \rho_L \|\vec{v}_r\| \vec{v}_r \quad (\text{B.14})$$

où a_p^I représente l'aire interfaciale projetée par unité de volume et τ_G^I la contrainte surfacique générée par la force de traînée stationnaire. \vec{v}_r est la vitesse relative prenant en compte la vitesse de dérive définie comme

$$\vec{v}_r = \widetilde{\vec{u}}_G - \widetilde{\vec{u}}_L - \vec{u}_{dr} \quad (\text{B.15})$$

L'apparition d'une vitesse de dérive correspondant à la dispersion des bulles par les échelles turbulentes de la phase liquide est aussi présentée dans certains travaux comme une force de dispersion turbulente (Bertonado *et al.*, 1994).

Dans certain code de calcul (Fluent), on rencontre aussi la définition d'un coefficient d'échange de quantité de mouvement K_{GL} tel que

$$\overline{\vec{M}_G} = \alpha_G K_{GL} \vec{v}_r \quad (\text{B.16})$$

Dans ces conditions, le coefficient d'échange de quantité de mouvement K_{GL} entre les phases vaut par définition

$$K_{GL} = \frac{3}{4} \frac{\rho_L}{d_b} C_D \|\vec{v}_r\| \quad (\text{B.17})$$

Finalement, on observe que la fermeture du terme de transfert de QDM nous impose la connaissance du coefficient de traînée des bulles C_D . Pour le cas des faibles fractions volumique de gaz le coefficient de traînée d'une bulle isolée peut être utilisé. Pour le cas d'écoulement à forte fraction volumique de gaz, comme nous le développons dans le corps de ce document, ces fermetures basées sur la traînée d'une bulle isolée ne sont plus valables.

B.2.0.1 Fermeture du transport turbulent

Comme en monophasique, le produit des fluctuations de concentration massique et de vitesse peut être approché sous la forme d'un flux massique turbulent tel que

$$\overline{\rho_k \phi_k} \overline{u_k}^{k'} = \overline{\vec{J}_k^t}^k = -D_k^t \vec{\nabla} (\rho_k \overline{\phi_k}^k) \quad (\text{B.18})$$

où D_k^t représente la diffusion turbulente définie comme

$$D_k^t = \frac{\nu_k^t}{Sc_k^t} \approx \nu_k^t \quad (\text{B.19})$$

avec ν^t la viscosité cinématique turbulente et Sc^t le nombre de Schmidt turbulent proche de l'unité ($Sc^t \approx 0.7$). Le flux total de diffusion d'un scalaire dans la phase k peut s'écrire finalement sous la forme suivante

$$\overline{\vec{J}_k}^k + \overline{\vec{J}_k^t}^k = -(D_k^t + D_k) \vec{\nabla} (\rho_k \overline{\phi_k}^k) \quad (\text{B.20})$$

Dans la phase liquide, pour les écoulements à bulles, on observe souvent que la diffusion turbulente est largement supérieure à la diffusion massique ou thermique telle que $\overline{\vec{J}_k}^k + \overline{\vec{J}_k^t}^k \approx \overline{\vec{J}_k^t}^k$. A travers l'équation B.19, on observe que la définition de la diffusion turbulente impose l'accès à la viscosité turbulente ν_k^t .

B.2.0.2 Fermeture du tenseur de Reynolds

Dans l'approche présentée ici, les équations ont été moyennées en considérant la décomposition de Reynolds. Ceci nous impose théoriquement de définir l'évolution de la moyenne des produits de fluctuation de vitesse principalement pour le liquide. Les produits de fluctuation en phase gaz sont généralement négligés.

Pour la phase continue, par analogie avec la modélisation monophasique, la fermeture du terme $\widetilde{u_L^{L'} u_L^{L'}}$ est réalisée en introduisant le concept de viscosité turbulente ν_L^t proposé par Boussinesq

$$-\widetilde{u_{L,i}^{L'} u_{L,j}^{L'}} = \nu_L^t \left(\frac{\partial \widetilde{u_{L,i}^{L'}}}{\partial x_j} + \frac{\partial \widetilde{u_{L,j}^{L'}}}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mathbf{k}_L \delta_{i,j} \quad (\text{B.21})$$

avec ici \mathbf{k}_L l'énergie cinétique turbulente de la phase liquide qui s'écrit de la manière suivante

$$\mathbf{k}_L = \frac{1}{2} (\widetilde{u_{L,x}^{L'} u_{L,x}^{L'}} + \widetilde{u_{L,y}^{L'} u_{L,y}^{L'}} + \widetilde{u_{L,z}^{L'} u_{L,z}^{L'}}) \quad (\text{B.22})$$

On observe donc que la modélisation de la covariance des vitesses du liquide nous impose la définition de l'énergie turbulente en phase liquide. Dans la pratique, l'accès à \mathbf{k}_L se fait par l'emploi d'un modèle de turbulence. Pour cela, à l'échelle industrielle, on considère souvent une approche à deux équations de type $k - \epsilon$ en présence d'une phase dispersée (Fayolle *et al.*, 2007; Talvy, 2003).

Modélisation de la turbulence Pour modéliser la turbulence, nous pouvons donc résoudre l'équation de transport

- de l'énergie cinétique turbulente, en phase liquide : \mathbf{k}_L
- du taux de dissipation visqueuse de l'énergie cinétique turbulente noté : ϵ_L

Dans cette approche (Lauder & Spalding, 1974) la viscosité turbulente est estimée comme

$$\nu_L^t = \frac{\mu_L^t}{\rho_L} = C_\mu \frac{\mathbf{k}_L^2}{\epsilon_L} \quad (\text{B.23})$$

On accède aux longueurs et temps caractéristiques de l'échelle de Kolmogorov en considérant les relations suivantes

$$\eta_K = \left(\frac{\nu_L^3}{\epsilon_L} \right)^{1/4} \quad \tau_K \propto \frac{\eta_K}{\nu_L} \propto \sqrt{\frac{\nu_L}{\epsilon_L}} \quad (\text{B.24})$$

où ν_L est la viscosité cinématique du liquide. Cette échelle qui correspond aux plus petites échelles de l'écoulement va contrôler la dissipation de l'énergie cinétique et le mélange à l'échelle microscopique. τ_K représente un temps de micromélange. De même, on accède aux longueurs et temps caractéristiques de l'échelle Intégrale correspondant aux grandes échelles de l'écoulement par les expressions suivantes

$$\Lambda \propto \frac{\mathbf{k}_L^{3/2}}{\epsilon_L} \quad \tau_\Lambda \propto \frac{\mathbf{k}_L}{\epsilon_L} \quad (\text{B.25})$$

Cette échelle de longueur dépend principalement de la géométrie du réacteur. Elle va contrôler la production d'énergie turbulente et le mélange à l'échelle macroscopique. τ_Λ représente un temps de macromélange.

Le modèle $\mathbf{k}_L - \epsilon_L$ monophasique peut être modifié afin de prendre en compte certains termes supplémentaires qui tiennent compte du travail des forces interfaciales. Les équations de transport de \mathbf{k}_L et ϵ_L pour des conditions isothermes en incompressible sont

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_L \mathbf{k}_L)}_{\text{Terme instationnaire}} + \underbrace{\nabla \cdot (\alpha_L \widetilde{u_L^{L'}} \mathbf{k}_L)}_{\text{Advection}} = \underbrace{\nabla \cdot (\alpha_L D_k^t \nabla \mathbf{k}_L)}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\frac{\alpha_L}{\rho_L} G_{k,L}}_{\text{Production}} - \underbrace{\frac{\alpha_L \epsilon_L}{\rho_L}}_{\text{Destruction}} + \underbrace{\alpha_L \Pi_{k,L}}_{\text{Phase dispersée}} \quad (\text{B.26})$$

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_L \epsilon_L)}_{\text{Terme instationnaire}} + \underbrace{\nabla \cdot (\alpha_L \widetilde{\vec{u}}_L \epsilon_L)}_{\text{Advection}} = \underbrace{\nabla \cdot (\alpha_L D_\epsilon^t \nabla \epsilon_L)}_{\text{Diffusion}} + \frac{\alpha_L \epsilon_L}{\rho_L \mathbf{k}_L} (\underbrace{C_{1\epsilon} G_{k,L}}_{\text{Production}} - \underbrace{C_{2\epsilon} \epsilon_L}_{\text{Destruction}}) + \underbrace{\alpha_L \Pi_{\epsilon,L}}_{\text{Phase dispersée}} \quad (\text{B.27})$$

Avec les coefficients de diffusions turbulentes définis comme

$$D_{(k/\epsilon)}^t = \frac{\nu_L^t}{P_{r(k/\epsilon)}^t} \approx \nu_L^t, \quad (\text{B.28})$$

où P_r^t sont des nombres de Prandtl turbulent de l'ordre de 1 (Tab. B.1). Comme en monophasique, le terme de production de l'énergie cinétique par les grandes échelles est lié à la vitesse moyenne de la phase liquide par l'équation suivante

$$G_{k,L} = -\rho_L \overline{u_{L,i}^{L'} u_{L,j}^{L'} \frac{\partial \widetilde{u}_{L,j}}{\partial x_j}} \quad (\text{B.29})$$

Les termes $\Pi_{k,L}$ et $\Pi_{\epsilon,L}$ représentent l'influence de la phase dispersée sur la turbulence dans la phase continue. Le premier terme peut s'écrire (Bel F'dhila & Simonin, 1992)

$$\Pi_{k,L} = \frac{K_{GL}}{\alpha_L \rho_L} (\overline{u_G^{L'} u_L^{L'}} - 2\mathbf{k}_L + \vec{v}_r \cdot \vec{u}_{dr}) \quad (\text{B.30})$$

$$= \frac{3}{4d_b \alpha_L} C_D \|\vec{v}_r\| (\overline{u_G^{L'} u_L^{L'}} - 2\mathbf{k}_L + \vec{v}_r \cdot \vec{u}_{dr}), \quad (\text{B.31})$$

où \vec{u}_{dr} est la vitesse de dérive (Eq. B.10) et \vec{v}_r la vitesse relative (Eq. B.15). Le second terme est modélisé par (Elghobashi & Abou-Arab, 1983)

$$\Pi_{\epsilon,L} = C_{3\epsilon} \frac{\epsilon_L}{\mathbf{k}_L} \Pi_{k,L} \quad (\text{B.32})$$

TABLE B.1: Valeurs des paramètres du modèle $\mathbf{k}_L - \epsilon_L$ standard

C_μ	$C_{1\epsilon}$	$C_{2\epsilon}$	$C_{3\epsilon}$	P_{rk}^t	$P_{r\epsilon}^t$
0.09	1.44	1.92	1.2	1	1.3

Nous pouvons noter que le développement de modèles plus détaillés génère l'apparition de nouveaux termes souvent difficiles à fermer. De nombreuses autres formulations (Chahed, 1999; Haynes, 2004) existent afin de décrire la turbulence de la phase liquide dans un écoulement à bulles.

Expression du coefficient de dispersion turbulente et conséquences Rappelons la définition du coefficient de dispersion des bulles

$$\mathbf{D}_{GL}^t = \frac{1}{3} \tau_{GL}^t \overline{u_G^{L'} u_L^{L'}} \quad (\text{B.33})$$

B.2. Fermeture du terme de transfert de QDM à partir de la force de traînée uniquement

Dans cette équation, le temps caractéristique de la turbulence vu par la phase gaz peut s'écrire en fonction de celui de la turbulence en phase liquide [Simonin & Viollet \(1990\)](#)

$$\tau_{GL}^t = \frac{\tau_L^t}{P_{rk}} \left(1 + C_\beta \left(\frac{\|\vec{v}_r\|}{\sqrt{2\mathbf{k}_L/3}} \right)^2 \right)^{-1/2} \quad (\text{B.34})$$

où $C_\beta \approx 0.45$, avec le temps caractéristique de la turbulence dans la phase liquide suivante

$$\tau_L^t = \frac{3}{2} C_\mu \frac{\mathbf{k}_L}{\epsilon_L} \propto \tau_\Lambda \quad (\text{B.35})$$

L'expression issue de l'équation [B.34](#) se base sur une extension de la théorie de Tchen qui s'intéresse à la description de la dispersion de petites particules sphériques dans un écoulement turbulent. L'extension consiste à prendre en compte la présence de la vitesse de glissement des particules considérées.

Ainsi, si la vitesse relative de la bulle est faible devant \mathbf{k}_L , l'équation [B.34](#) montre que la bulle suit le déplacement de la phase liquide et $\tau_{GL}^t = \tau_L^t / P_{rk}$ ([Talvy et al., 2007a](#)). Dans l'équation [B.33](#), la moyenne du produit des variances gaz et liquide peut s'écrire

$$\widetilde{\overline{u_G^{L'} u_L^{L'}}} = \left(\frac{b + \eta_r}{1 + \eta_r} \right) 2\mathbf{k}_L \quad \eta_r = \frac{\tau_{GL}^t}{\tau_{GL}^F} \quad (\text{B.36})$$

avec le paramètre $b = (1 + C_M) / (\rho_G / \rho_L + C_M) \approx 3$ pour une bulle isolée. τ_{GL}^F est le temps caractéristique d'entraînement de la bulle par le liquide

$$\tau_{GL}^F = \frac{d_b}{3C_D v_r} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} + C_M \right) \quad (\text{B.37})$$

Nous disposons ainsi de l'ensemble des relations pour définir le coefficient de dispersion turbulente des bulles [B.33](#) qui peut s'écrire

$$\mathbf{D}_{GL}^t = C_\mu \frac{\mathbf{k}_L^2}{\epsilon_L} \frac{b + \eta_r}{1 + \eta_r} \left(1 + C_\beta \left(\frac{\|\vec{v}_r\|}{\sqrt{2\mathbf{k}_L/3}} \right)^2 \right)^{-1/2} \quad (\text{B.38})$$

[Haynes \(2004\)](#) (p 88) remarque que la production ou destruction de la turbulence en écoulement à bulles (terme $\Pi_{k,L}$) apparaît principalement quand le gradient de fraction volumique de gaz est vertical. Il considère qu'en écoulement à bulles vertical (avec gravité) le terme $\Pi_{k,L}$ a peu d'influence.

Plus généralement, en présence de fortes variations de température ou de concentration, la turbulence est modulée par les gradients de masse volumique. Le signe du gradient de masse volumique entraîne alors une "création" ou une "destruction" de la turbulence. En écoulement à bulle, dans le modèle $\mathbf{k}_L - \epsilon_L$, cet effet est dans un sens aussi présent à travers la définition du terme $\Pi_{k,L}$.

Plus récemment [Talvy et al. \(2007a\)](#) démontrent que, si le temps caractéristique de la turbulence vu par les bulles τ_{GL}^t est très grand devant le temps caractéristique d'entraînement de la bulle

τ_{GL}^F par le liquide : $\tau_{GL}^t \gg \tau_{GL}^F$, on obtient des valeurs très élevées pour η_r . En appliquant cette hypothèse dans l'équation B.36 il vient $\widetilde{u_G^{L'} u_L^{L'}} = 2\mathbf{k}_L$ et le terme du à la phase dispersée dans l'équation de transport de l'énergie cinétique s'écrit simplement (Eq. B.30)

$$\Pi_{k,L} = \frac{3}{4d_b\alpha_L} C_D \|\vec{v}_r\| (\vec{v}_r \cdot \vec{u}_{dr}) = \frac{3}{4d_b\alpha_L} C_D \|\vec{v}_r\|^2 \|\vec{u}_{dr}\| \cos(\theta) \quad (\text{B.39})$$

avec θ l'angle entre le vecteur vitesse relative \vec{v}_r et vitesse de dérive \vec{u}_{dr} .

En présence d'un gradient latéral de fraction volumique de gaz comme présenté dans la figure B.1, la vitesse de dérive est principalement radiale alors que la vitesse relative ($\vec{u}_G - \vec{u}_L$) est principalement verticale. Ainsi, nous avons $\theta \approx \pm\pi/2$, $\cos(\pm\pi/2) \approx 0$ et $\Pi_{k,L} \approx 0$. Ce raisonnement proposé par Talvy *et al.* (2007a) induit que les termes $\Pi_{k,L}$ et $\Pi_{\epsilon,L}$ (Eq. B.26 et B.27) sont sans doute négligeables tant que ($\vec{u}_G - \vec{u}_L$) est pratiquement perpendiculaire à \vec{u}_{dr} , cas des colonnes à bulles verticales conventionnelles. Dans ces conditions, le modèle $\mathbf{k}_L - \epsilon_L$ diphasique (Eq. B.26 et B.27) correspond au modèle $\mathbf{k}_L - \epsilon_L$ monophasique pondéré par la fraction volumique de liquide sans terme de création de turbulence du à l'agitation des bulles.

En présence d'un gradient vertical de fraction volumique de gaz comme présenté dans la figure B.1b, la vitesse de dérive est colinéaire à la vitesse relative ($\vec{u}_G - \vec{u}_L$). Dans le cas d'un gradient α_G négatif selon l'axe vertical, nous avons $\theta \approx \pm 0$ et $\Pi_{k,L} > 0$: l'écoulement à bulles est générateur de turbulence. En revanche, si le gradient de α_G est positif selon l'axe vertical, nous avons $\theta \approx \pm\pi$ et $\Pi_{k,L} < 0$: l'écoulement à bulles atténue la turbulence. Cette configuration est présente, par exemple, dans la partie descendante d'un réacteur gazosiphon (airlift) aéré.

La viscosité turbulente quant à elle est affectée par la présence des bulles (Sato & Sekoguchi, 1975). Ceci pousse certains auteurs à considérer de nouvelles définitions de la viscosité turbulente, afin de prendre en compte l'effet de l'agitation des bulles. Sato *et al.* (1981) proposent par exemple une superposition linéaire entre les fluctuations provoquées par l'écoulement moyen et celles produites par les bulles en écrivant

$$\nu^t = \nu_0^t + \nu_S^t \quad (\text{B.40})$$

où la viscosité turbulente de l'écoulement moyen ν_0^t est calculée par le modèle $\mathbf{k}_L - \epsilon_L$ avec l'Eq. B.23 et la viscosité turbulente induite par les bulles est donnée par l'expression suivante

$$\nu_S^t = c_S d_b \alpha_G \nu_r \quad (\text{B.41})$$

avec $c_S = 0.6$ une constante empirique. Ce principe de superposition des effets est repris par Bertonado *et al.* (1994) qui proposent une superposition des contraintes turbulentes. Ces deux approches permettent de reproduire l'augmentation de ν_T avec α_G , observée expérimentalement par ces auteurs.

Par la suite, Chahed (1999) propose de considérer la superposition de l'énergie turbulente de l'écoulement moyen noté \mathbf{k}_0 et celle induite par les bulles notée \mathbf{k}_S tel que $\mathbf{k}_L = \mathbf{k}_0 + \mathbf{k}_S$.

Ce concept permet à Chahed (1999) de proposer une nouvelle expression pour la viscosité turbulente comme (Ayed *et al.*, 2007)

$$\nu^t = C_{\mu 0} \frac{\mathbf{k}_0}{\epsilon} \frac{1 + \frac{C_{\mu 0} \mathbf{k}_S}{C_{\mu b} \mathbf{k}_0}}{1 + \alpha_G \frac{\tau_L^t}{\tau_b}} = \nu_0^t \frac{1 + \frac{C_{\mu 0} \mathbf{k}_S}{C_{\mu b} \mathbf{k}_0}}{1 + \alpha_G \frac{\tau_L^t}{\tau_b}} \quad (\text{B.42})$$

B.2. Fermeture du terme de transfert de QDM à partir de la force de traînée uniquement

avec $\tau_b = C_r d_b / U_r$ l'échelle de temps associée au déplacement des bulles et $\tau_L^t = \mathbf{k}_0 / \epsilon$ l'échelle de temps associée à la turbulence due à l'écoulement moyen. Cette formulation permet de reproduire l'augmentation de ν^t lorsque l'agitation des bulles \mathbf{k}_s devient relativement importante. Elle permet aussi de reproduire la diminution de ν^t lorsque, par exemple, la vitesse ascensionnelle des bulles augmente, comme cela est observé dans certaines expériences d'écoulement à bulles (Wang *et al.*, 1987).

Bilan sur la modélisation de la turbulence Pour résumer, dans la pratique la présence des bulles peut

- modifier les gradients moyens de vitesse (grandes échelles) et influencer le terme de production d'énergie cinétique (Eq. B.29)
- augmenter ou diminuer le mélange dans la phase liquide (petites échelles) en modifiant la diffusivité turbulente
- générer une production ou destruction de la turbulence en fonction des gradients de masse volumique moyenne ($\vec{\nabla} \alpha_G$)

Pour un écoulement dilué, la modélisation de la turbulence est en réalité toujours un sujet d'actualité (Rahmani *et al.*, 2010). Dans le développement d'un modèle Euler-Euler, il est clair que la description de la turbulence a un impact capital. En effet, la résolution d'un modèle $\mathbf{k}_L - \epsilon_L$ donne accès à la viscosité turbulente ν^t et à l'énergie cinétique \mathbf{k}_L qui sont directement injectées dans l'équation de conservation de la QDM (Eq. 2.7) à travers le tenseur de Reynolds (Eq. B.21). Le modèle de turbulence joue donc un rôle clé, car il agit directement sur la description de l'hydrodynamique du réacteur (champ de vitesse, fraction volumique). En parallèle, la viscosité turbulente contrôle aussi le transport turbulent des espèces via les coefficients de diffusion turbulente (Eq. B.19).

La modélisation de la turbulence d'un écoulement gaz-liquide par un modèle à deux ($\mathbf{k}_L - \epsilon_L$) ou trois ($\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s - \epsilon_L$) équations, à forte fraction volumique de gaz ($\alpha_G \geq 15\%$), reste encore à améliorer.

B.2.0.3 Fermeture du taux moyen de réaction

Pour une réaction lente par rapport au mélange turbulent, on peut considérer que le liquide est localement parfaitement mélangé. Le réacteur peut alors être décrit en considérant chaque volume de liquide comme un réacteur parfaitement agité. En présence d'une réaction chimique, le taux moyen de réaction doit être défini selon le schéma réactionnel considéré. Pour un schéma composé d'un nombre d'espèces et de réactions raisonnables, les termes sources \widetilde{s}_k^k peuvent s'écrire directement comme le montrent par exemple le mécanisme simplifié de Suresh *et al.* (1988b). A chaque itération temporelle, on évalue la valeur des termes sources pour chaque espèce.

Pour un schéma réactionnel complexe, l'estimation explicite des termes sources \widetilde{s}_k^k va ralentir fortement les simulations. On peut alors envisager la tabulation des termes sources chimiques et la définition d'une variable d'avancement de la réaction (Fox, 2003). Les tables sont alors générées avant les simulations. Pendant la simulation, une simple lecture des tables et interpolation permet d'accéder très rapidement aux termes sources chimiques \widetilde{s}_k^k .