



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Dynamique des fluides

Présentée et soutenue par :

Mme FERDAOUS DORAI

le jeudi 15 janvier 2015

Titre :

ETUDE NUMERIQUE DES CHARGEMENTS, DE L'HYDRODYNAMIQUE
DANS DES REACTEURS PILOTES A LITS FIXES

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (I.M.F.T.)

Directeur(s) de Thèse :

M. ERIC CLIMENT

M. MANUEL MARCOUX

Rapporteurs :

M. ABDERRAZAK LATIFI, UNIVERSITE DE LORRAINE

M. JEAN-YVES DELENNE, UNIVERSITE MONTPELLIER 2

Membre(s) du jury :

M. HENRI BERTIN, UNIVERSITE BORDEAUX 1, Président

M. ANTHONY WACHS, INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE - SOLAIZE, Membre

M. ERIC CLIMENT, INP TOULOUSE, Membre

M. MANUEL MARCOUX, INP TOULOUSE, Membre

M. MATTHIEU ROLLAND, INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE (IFP), Membre

M. REGIS PHILIPPE, LGPC CNRS-CPE, Membre

*Ce n'est pas parce que les choses sont difficiles que nous n'osons pas,
c'est parce que nous n'osons pas qu'elles sont difficiles.*
Sénèque

Remerciements

Je tiens tout d'abord, à remercier les Professeurs Jean-Yves DELENNE et Abderrazak LATIFI, rapporteurs de ma thèse, pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture de mon manuscrit. Je remercie également le Professeur Henri BERTIN d'avoir accepté de présider mon jury ainsi que le Professeur Faïçal LARACHI et le Docteur Régis PHILIPPE d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie Dominique HUMEAU et Herve CAUFFRIEZ de m'avoir accueillie au sein de la direction Expérimentation Procédés et du département Intensification de l'Expérimentation. Un grand merci pour leur amabilité, la confiance qu'il m'ont donnée pour effectuer ce travail qui m'a permis de vivre cette expérience très enrichissante au sein d'IFP Energies Nouvelles.

J'adresse ma gratitude à mes directeurs de thèse Eric CLIMENT et Manuel MARCOUX qui, malgré la distance, ont été toujours disponibles pour discuter, échanger sur les différentes parties de ce travail ou pour répondre à mes questions. J'ai beaucoup apprécié nos échanges, et profité de vos remarques pertinentes et connaissances en mécanique des fluides et en milieux poreux.

Je tiens à manifester mes sincères remerciements à mes encadrants à IFP Energies Nouvelles : Matthieu ROLLAND et Anthony WACHS pour leur implication, leur suivi et pour avoir veillé sur la qualité scientifique de ce travail. J'ai beaucoup appris de leurs conseils constructifs et de leur rigueur scientifique. J'espère que ce travail est à la hauteur de leurs attentes.

Je voudrais remercier toute l'équipe PELIGRIFF et tout spécialement Abdelkader HAMMOUTI pour son aide à la fin de ma thèse dans la partie réactive. Je remercie aussi Carlos de Moura Teixeira pour sa contribution à quelques simulations de validation dans la partie hydrodynamique. J'adresse mes remerciements à tous les collègues de R15 ou d'autres directions pour leur amitié et leurs encouragements, surtout : Vania, Isabelle, Mélanie, Alberto, Sylvie, Catherine, Ronald et Jean-Luc. Je ne pourrai oublier de remercier les assistantes R15 mais tout particulièrement Annie.

Je remercie tous les thésards (les anciens et les plus récents) et les stagiaires dont la présence a donné un autre goût à ces trois années de thèse ; leur soutien et leur bonne humeur m'étaient d'une grande aide. Merci pour tous les bons moments (...) partagés ensemble. Je pense surtout à : Rim, Maité, Mahdi, Yoldes, Sofia, Bruno, Claudio, Maria, Haifa, Alban, Mathieu, Rami, Lionel, Max, Adrien, Charles, Camille G., Camille M., Lilia, Caroline, Nadia, Florine ... Un

remerciement spécial pour mes chers amis : Dhouha, Datis et Dhiraj ; vous êtes dans trois continents différents mais vous étiez toujours là pour moi et m'avez toujours encouragée.

Enfin, j'adresse mes plus affectueux remerciements à toute ma famille, mais spécialement à mes très chers parents. Je sais que les mots sont incapables d'exprimer ma reconnaissance et mon amour pour eux , mais je les remercie pour leur précieux soutien et leurs encouragements permanents pendant ces longues années d'étude. Vous avez eu toujours confiance en moi et m'avez toujours épaulée, j'ai beaucoup de chance de vous avoir à mes côtés.

Résumé

Une étape clé du développement de nouveaux catalyseurs est l'évaluation de leurs performances. Les tests de catalyseurs sont généralement opérés dans des unités pilotes de "petite" taille dont les avantages sont une consommation moindre de réactif et un coût d'opération plus réduit. Les réacteurs d'unité pilote ont des diamètres de l'ordre de 3 à 10 fois la taille des catalyseurs qui sont généralement des sphères ou des cylindres dont la dimension typique est 2 à 3 mm. Des données expérimentales ont mis en évidence des difficultés de répétabilité des résultats sur certains réacteurs très courts. L'objectif de ce travail est de comprendre le lien entre la micro-structure de l'empilement, qui est aléatoire et localement hétérogène, l'hydrodynamique locale et la réactivité dans des réacteurs à lit fixe de petite taille, en vue de définir des critères de conception et des méthodologies de chargement permettant d'obtenir des performances chimiques répétables. La démarche retenue est purement numérique basée sur deux codes développés à IFPEN : Grains3D pour générer numériquement l'empilement et PeliGRIFF pour simuler l'écoulement réactif dans le lit fixe. Une analyse de l'état de l'art sur le sujet donne des informations abondantes sur les lits de particules sphériques, et très peu sur les cylindres, en particulier sur les couplages écoulements et transfert/réaction. En effet, ces travaux ne permettent pas de lier les performances réactives à la structure locale hétérogène de ces empilements.

Dans ce travail, la caractérisation globale et locale d'empilements de sphères et de cylindres a permis de confirmer et compléter la littérature sur certains points : porosité au centre décrite de façon approximative par les corrélations, porosité axiale, orientations des cylindres... Des variations sont présentes à l'intérieur des lits de petite taille, variations qui ne s'atténuent pas avec l'augmentation du volume d'étude et qui sont équivalentes d'un chargement à l'autre. L'étude de l'hydrodynamique dans des lits de sphères et de cylindres mono- et polydisperses a également permis de quantifier l'effet de la répétition du chargement sur la perte de pression et les champs de vitesse. Les premiers résultats d'écoulement réactif ont montré que, qualitativement, le champ de concentration dans la particule réactive est sensible à l'écoulement en présence d'une limitation interne au transfert de matière. Ces résultats préliminaires ont permis de définir une méthodologie de travail qui pourra servir pour continuer l'étude.

Mots clés Réacteur à lit fixe, structure locale, chargement, répétabilité, écoulement, performances réactives.

Title

Numerical Study of Packing and Hydrodynamics in Fixed Bed Pilot Reactors

Abstract

The evaluation of catalyst performances is needed for their development. Catalytic tests are generally operated in pilot units of "small" size. Their advantages are : the reduction of reactant consumption and the reduction of operating costs. The pilot plant reactors have diameters of about 3 to 10 times the size of the catalyst (mainly spheres and cylinders) and the results obtained should be representative of the same performance of the catalysts in industrial units whose characteristic scale is around 5 meters. Experimental data have shown unacceptable repeatability in some small size reactors. The objective of this work is to understand the link between the local micro-structure of the packed bed, which is random and locally heterogeneous, local hydrodynamics and chemical responses in fixed bed reactors of small size. This study aims to define design criteria, and packing methodologies in order to obtain repeatable results. The approach adopted for this work is essentially based on numerical simulations. Two IFPEN codes are used for this study: Grains3D which is used to generate numerically the packed bed, and PeliGRIFF to simulate the reactive flow within the reactor. Previous works give information on packing, hydrodynamics and reactive flow characterization, mostly on spheres, much less is available on cylinders. However, they do not link local structure to reactive performance of the bed.

In our work, geometrical characterization of the randomly packed beds of spheres and cylinders confirm and complete literature on several points: porosity at the centre of the reactor for which the correlations are inaccurate, the effect of bed height on the axial bed porosity, cylinder orientations... Some variations are present within small size beds, variations that are not dampened with an increase of averaging volume, and are similar from one packing to another.

Hydrodynamics study carried out in packed beds of spheres and cylinders of different sizes allowed to link the packing local structure to pressure drop and velocity field. Only preliminary simulations have been performed on reactive flow. First qualitative results show an evolution of the concentration field inside pellets with flow in case of internal mass

Résumé - Abstract

transfer limitations. Continuing these preliminary results will yield to the definition of a methodology that can be used to link local structure to reactive performance in randomly fixed packed bed reactors of small size.

Keywords Fixed bed reactor, local structure, packing, repeatability, fluid flow, reactive performance.

Résumé - Abstract

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	3
Résumé	5
Nomenclature.....	13
1 Introduction générale	19
Contexte : test de catalyseur hétérogène	19
Réacteurs à lit fixe.....	20
Réduction d'échelle des unités pilotes	21
Quelques résultats sur le lien entre répétabilité d'empilement et performance apparente ...	22
Objectif et structure de la thèse	23
2 État de l'art	27
2.1 Caractérisation des empilements	27
2.1.1 Porosité globale moyenne	28
2.1.2 Porosité radiale.....	36
2.2 Empilements numériques	40
2.2.1 Méthodes de constructions des empilements numériques.....	40
2.2.2 Représentativité des empilements numériques	42
2.2.3 Conclusion sur la caractérisation des empilements.....	43
2.3 Caractérisation de l'écoulement	44
2.3.1 Méthodes de mesure des champs de vitesse.....	44
2.3.2 Calcul numérique	45
2.3.3 Les limites du calcul numérique.....	47
2.3.4 Perte de pression.....	48
2.3.5 Champs de vitesse	54
2.3.6 Conclusions	56
2.4 Calcul de transfert / réaction.....	56
2.5 Conclusions et aspects manquants.....	59

3	Méthodologie.....	63
3.1	Intérêt d'une démarche numérique	63
3.2	Les outils numériques retenus	64
3.2.1	Grains3D : Génération de l'empilement	65
3.2.2	PeliGRIFF : Calcul hydrodynamique et de transfert / réaction.....	67
3.3	Caractérisation de l'empilement.....	70
3.3.1	Porosité axiale en réacteur cylindrique	70
3.3.2	Porosité radiale.....	70
3.3.3	Tortuosité	71
3.3.4	Orientation des cylindres.....	75
3.4	Etude hydrodynamique.....	76
3.5	Calcul réactif	76
3.6	Conclusion du chapitre	77
4	Empilements de particules.....	79
4.1	Introduction	79
4.2	Analyse des empilements de billes.....	79
4.2.1	Liste des empilements étudiés.....	79
4.2.2	Empilement semi-infini.....	84
4.2.3	Porosité axiale d'empilements avec paroi.....	85
4.2.4	Porosité moyenne	95
4.2.5	Porosité radiale.....	96
4.2.6	Synthèse sur les empilements de sphères avec et sans parois.....	107
4.3	Caractérisation géométrique des empilements de cylindres.....	108
4.3.1	Liste des empilements simulés.....	108
4.3.2	Etude de la porosité axiale	113
4.3.3	Porosité moyenne	115
4.3.4	Orientations des cylindres	117
4.3.5	Porosité radiale.....	120
4.3.6	Synthèse sur les empilements de cylindres	121
4.4	Conclusions sur la caractérisation des empilements	122
5	Étude de l'hydrodynamique	125
5.1	Introduction	125
5.2	Validation de PeliGRIFF et sensibilité au maillage	125
5.2.1	Empilement infini de sphères.....	126
5.2.2	Empilement structuré semi infini de sphères	132

5.2.3	Sensibilité au maillage pour un empilement structuré infini de cylindres	133
5.2.4	Conclusions concernant la sensibilité au maillage	135
5.3	Description des géométries utilisées pour les calculs hydrodynamiques	135
5.4	Analyse qualitative des champs de vitesse	139
5.4.1	Vitesses élevées	139
5.4.2	Faibles vitesses ascensionnelles	141
5.4.3	Vitesses ascensionnelles négatives	142
5.5	Analyse de la perte de pression	144
5.5.1	Effet des zones d'entrée/sortie sur la perte de pression	144
5.5.2	Perte de pression dans des lits monodisperses	145
5.5.3	Prédiction de la perte de charge en empilements polydisperses	151
5.5.4	Synthèse sur l'étude de la perte de pression	155
5.6	Analyse quantitative des champs de vitesse	156
5.6.1	Notion de distribution de vitesse et méthodologie d'analyse	156
5.6.2	Résultats généraux	158
5.6.3	Distribution de vitesse dans les empilements réguliers	160
5.6.4	Distribution de vitesse dans les empilements aléatoires	163
5.6.5	FDP des vitesses transversales	181
5.6.6	Comparaison entre empilement aléatoire et structuré	183
5.6.7	Synthèse sur les empilements aléatoires bipériodiques de billes	184
5.6.8	Distribution de vitesses dans les empilements bipériodiques de cylindres	185
5.6.9	Analyse des distributions de vitesse pour des empilements de billes avec parois 188	
5.6.10	Synthèse sur l'analyse des distributions des vitesses	195
5.7	Résultats préliminaires de l'écoulement réactif	196
5.7.1	Physique et équations	196
5.7.2	Mise en œuvre dans PeliGRIFF	197
5.7.3	Premiers résultats avec écoulement réactif autour d'une particule	198
5.7.4	Conclusion pour l'étude qualitative de l'écoulement réactif en mono-particule 203	
5.8	Conclusion du chapitre	203
6	Conclusion et Perspectives	209
	Références bibliographiques	215
7	Annexe A. Calcul de contact dans Grains3D	225

8	Annexe B. Relations entre les paramètres de contact.....	229
9	Annexe C. Effet de la variation des coefficients de rigidité normal k_n et de restitution e_n sur la porosité moyenne et radiale.....	233
10	Annexe D. Fully-resolved simulations of the flow through a packed bed of cylinders : effect of size distribution (Paper accepted in '<i>Chemical Engineering Science</i>').....	236

Nomenclature

Acronymes

<i>CS</i>	Cubique simple
<i>CC</i>	Cubique centré
<i>CFC</i>	Cubique à faces centrées
<i>FDP</i>	Fonction densité de probabilité
<i>VVH</i>	Vitesse volumique horaire
<i>VER</i>	Volume élémentaire représentatif

Lettres latines

<i>a</i>	Arête du cube	[m]
<i>a_S</i>	Aire spécifique liquide/solide	[m ² /m ³ liquide]
<i>C</i>	Concentration	[mol/m ³]
<i>C_L</i>	Concentration au cœur du liquide	[mol/m ³]
<i>C_S</i>	Concentration à l'interface du solide	[mol/m ³]
<i>c</i>	Compacité	[-]
<i>D</i>	Diamètre du réacteur	[m]
<i>D_{app}</i>	Diffusion apparente	[m ² /s]
<i>D_{eq}</i>	Diamètre équivalent	[m]
<i>D_{fluide}</i>	Diffusion dans le fluide	[m ² /s]
<i>D_m</i>	Diffusion moléculaire	[m ² /s]
<i>D_{solide}</i>	Diffusion dans le solide	[m ² /s]

d	Diamètre de la particule	[m]
$d_{\text{équivalent}}$, d_{es}	Diamètre équivalent à une sphère de même volume	[m]
e	Épaisseur de couche/du sous-domaine dans le lit	[m]
F	Force de trainée	[N]
F^*	Force de trainée adimensionnée	[-]
H	Hauteur du lit	[m]
H_1	Hauteur fixe dans le lit (hauteur de départ)	[m]
H_2	Hauteur variable dans le lit	[m]
K	Coefficient de trainée	[-]
K_p	Perméabilité	[m ²]
k	Constante cinétique de réaction	[s ⁻¹]
$k_{L/S}$	Coefficient de transfert de matière liquide/solide	[m/s]
L	Longueur	[m]
l_p	Longueur de la particule cylindrique	[m]
N	Nombre de particules	[-]
n	Nombre de sous-domaines du lit	[-]
P	Pression	[Pa]
p_i	Proportion de vitesses de la classe i	[-]
r	Rayon de la particule	[m]
r_a	Rapport d'aspect du cylindre	[-]
S_p	Surface de la particule	[m ²]
U	Vitesse de translation de la particule	[m/s]

\bar{U}	Vitesse moyenne	[m/s]
U_{ls}	Vitesse superficielle de liquide	[m/s]
U_x	Vitesse horizontale	[m/s]
U_z	Vitesse verticale	[m/s]
U'_z	Fluctuation de vitesse verticale	[m/s]
U_{z-moy}	Moyenne des vitesses verticales	[m/s]
$U_z(r)$	Position radiale de la vitesse verticale	[m/s]
u	Vitesse sur la particule	[m/s]
V_i	Volume des particules de la classe i	[m ³]
V_p	Volume de la particule	[m ³]
x_i	Compacité adimensionnelle des particules de la classe i	[-]
y_i	Diamètre adimensionnel des particules de la classe i	[-]

Lettres grecques

α	Coefficient d'Ergun	[-]
β	Coefficient d'Ergun	[-]
Γ	Perte de pression adimensionnée à faible vitesse	[-]
ΔH	Différence de hauteurs dans le lit	[m]
Δh	Différence entre deux tailles de mailles	[m]
ΔP	Perte de pression	[Pa]
ΔU	Largeur de classe de vitesse	[m/s]
ε	Porosité globale	[-]

$\varepsilon_{\text{grain}}$	Porosité dans le grain	[-]
θ	Position angulaire	[rad]
μ	Viscosité dynamique du fluide	[Pa.s]
ρ	Densité du fluide	[kg/m ³]
σ	Ecart-type	[-]
τ	Tortuosité	[-]
ϕ_p	Sphéricité de la particule	[-]
$\varphi_{L/S}$	Flux de matière liquide/solide	[mol/m ² s]
χ_i	Fraction volumique de la classe i	[-]
ψ	Perte de pression adimensionnée à forte vitesse	[-]
ω	Vitesse angulaire de la particule	[rad/s]

Indices

c/cyl	Cylindre
i	Classe de particule
l	Liquide
sd	Solide
s/sph	Sphère
p	Particule
w	Relatif aux parois
x	Position horizontale
z	Position axiale

Nombres adimensionnels

<i>Re</i>	Nombre de Reynolds
<i>Sh</i>	Nombre de Sherwood
<i>Sc</i>	Nombre de Schmidt
<i>Nu</i>	Nombre de Nusselt
<i>Pr</i>	Nombre de Prandtl
<i>Pe</i>	Nombre de Péclet

1 Introduction générale

Contexte : test de catalyseur hétérogène

Une grande partie des procédés de raffinage et de pétrochimie mettent en œuvre des réactions chimiques entre des phases fluides et des catalyseurs solides en réacteur à lit fixe. Ces grains de catalyseurs ont une taille de quelques millimètres et peuvent avoir différentes formes (sphères, cylindres, trilobes...). Le réacteur doit permettre au fluide d'arriver jusqu'à la surface du grain puis de pénétrer dans la porosité du grain où la réaction a lieu.

Le processus de développement de nouveaux catalyseurs nécessite des évaluations de performance des catalyseurs prototypes (en termes de sélectivité, conversion, durabilité, résistance aux polluants, ...). Au début du développement, les catalyseurs passent par une étape de sélection basée sur leur performance. Ces tests sont rapides (durée d'environ un jour) et utilisent une faible quantité de catalyseurs (< 10 ml). La sélection est basée sur une ou deux mesures de performance (ex : désulfuration). L'objectif est d'être très sélectif. La seconde étape est la validation des catalyseurs sélectionnés. Ces tests peuvent durer plusieurs jours voire des semaines. Les résultats obtenus sur la performance de catalyseurs sont alors plus détaillés (composition chimique, propriétés d'usage) et doivent être répétables. Les quantités de catalyseur et de charge à mettre en œuvre sont plus importantes (10 à 50 ml). La troisième étape est l'extrapolation. Les tests sont plus longs (des semaines, voire des mois) et permettent de tester les performances avec des charges variées sur toute la plage éventuelle d'utilisation (température, pression, ...). Les tests ont pour objectifs de réunir les éléments suffisants pour pouvoir dimensionner les unités industrielles et être capable de prédire les performances. Les tests de validation sont fréquemment opérés de manière à pouvoir alimenter la base de données des tests d'extrapolation. Les quantités de catalyseur peuvent atteindre le litre dans certains cas. Tous ces tests sont réalisés dans des conditions proches des unités industrielles : débit (ratio débit / quantité de catalyseur), pression (40-150 bars), température, charge...

L'enjeu est de réaliser ces essais dans des réacteurs permettant l'extrapolation au fonctionnement industriel le plus simplement possible et avec les coûts les plus réduits. Il existe deux mises en œuvre qui sont classiques :

- Le réacteur agité avec panier en mode semi-fermé qui permet de réaliser des tests à la journée et donne une information sur la conversion (sélectivité) en fonction du temps.

- Le réacteur à lit fixe qui permet de réaliser des tests en mode ouvert sur des temps plus longs. Dans ce travail, nous nous sommes focalisés sur le réacteur à lit fixe.

Réacteurs à lit fixe

Un réacteur à lit fixe est formé par un conteneur généralement cylindrique qui contient des particules de catalyseurs immobiles (en général des billes ou des extrudés), ce qui forme le lit catalytique (Figure 1.1). L'espace poral du lit est traversé par une charge fluide (gaz / liquide), qui est le siège de transferts de matière et de chaleur.



Figure 1.1 : Exemples d'empilements de billes et d'extrudés dans un réacteur cylindrique

Les réacteurs de laboratoire en lit fixe ont l'avantage de donner des résultats généralement extrapolables directement aux unités industrielles en réalisant des tests avec un même temps de séjour chimique (ou son inverse, qui est la vitesse volumique horaire, dite VVH) que dans les réacteurs industriels. Strictement parlant, l'extrapolation directe est valable si l'hydrodynamique et les phénomènes de transfert impactent la réactivité du catalyseur de la même manière quelles que soient les dimensions du réacteur.

En pratique, en raffinage/pétrochimie, les réactions sont généralement lentes et les phénomènes de transport non limitants (sauf dans le cas des hydrogénations sélectives). Un réacteur à lit fixe industriel peut avoir une hauteur de 1.5 à 15 m et un diamètre de 2 à 5 m. Les unités pilotes ont un diamètre qui varie entre 3 et 20 mm et une hauteur entre 40 mm et 200 mm (Tableau 1.1).

Tableau 1.1: Conditions opératoires des réacteurs industriels et des unités pilotes en lit fixe

	Réacteur industriel	Unité pilote en lit fixe
Diamètre du réacteur	2 m - 5 m	3 mm - 20 mm
Hauteur du lit (mm)	1.5 m -15 m	40 mm - 200 mm
VVH (h ⁻¹)	1 - 30	1 - 30
Vitesse superficielle liquide (mm/s)	1 - 100	0.03 - 3

Réduction d'échelle des unités pilotes

Pour des raisons économiques, la taille des unités pilotes en lit fixe a diminué au fil des années, le volume catalytique étant passé d'un litre de catalyseurs (dans les années 1970) à moins de 10 cm³ de nos jours (tests de validation), voire 0.5 cm³ en screening (Figure 1.2).



Volume = 1 à 10 l
(années 70)



16 réacteurs de volume = 0.5 cc
(à partir des années de 2010)

Figure 1.2 : Exemple de réduction de taille des unités pilotes

La réduction des dimensions du réacteur permet de diminuer la quantité de catalyseur prototype à fabriquer et à tester (puis à détruire). L'opération à iso temps de séjour conduit à avoir des débits proportionnels aux volumes catalytiques : la réduction de taille permet une réduction de la quantité de charge consommée. Les charges ex-raffinerie sont assez compliquées à obtenir (problématique de collecte, d'autorisation administrative), aussi sont-elles à économiser. Lorsqu'une charge de référence est épuisée, il faut réaliser les essais de référence sur des catalyseurs connus. Un autre avantage de la réduction d'échelle est de

diminuer l'emprise au sol des unités, ce qui permet d'opérer plus de réacteurs par hall d'essai, voire de mutualiser certains équipements en parallélisant les réacteurs.

La réduction d'échelle conduit à une modification des dimensions des réacteurs alors que la taille des grains de catalyseur reste constante. Trois conséquences de cette réduction d'échelle des unités pilotes sont à noter :

- La première est qu'elle conduit à opérer les unités avec des chargements différents : les taux de vide sont plus importants, le ratio surface de réacteur sur le volume catalytique est plus élevé de sorte que les phénomènes liés à la présence des parois sont plus marqués.
- La deuxième conséquence est que l'opération à iso-temps de séjour mène à des vitesses plus faibles par rapport au cas industriel, et le transfert de matière du fluide à la surface du grain diminue considérablement.
- Enfin comme les débits sont faibles dans les unités pilotes en lits fixes de laboratoire, le problème de la non-uniformité de la répartition du fluide peut créer des passages préférentiels et affecter, ainsi, le transfert de matière liquide/solide. Ce transfert de matière est aussi limité dans le cas des réactions rapides.

Quelques résultats sur le lien entre répétabilité d'empilement et performance apparente

Expérimentalement, IFPEN a observé des variations de performance apparente en répétant les mêmes essais de désulfuration poussée de gazole dans un lit catalytique de 1 cm de diamètre et 4 cm de haut. Les écarts de répétabilité étaient de l'ordre de grandeur des écarts de performance entre catalyseurs de sorte que le classement des catalyseurs n'était pas fiable. Les variations ont pu être réduites d'un facteur 4 en allongeant le réacteur. Ces essais ont mis en évidence que la manière dont les grains s'arrangent dans le réacteur a une influence sur l'activité apparente du réacteur. L'effet du chargement est plus ou moins visible selon le plan de chargement. L'état de l'art actuel ne permet pas de définir des critères de dimensionnement.

Des travaux de simulation numérique (à l'aide du logiciel Comsol®) ont été réalisés à IFPEN pour étudier le lien entre la structure (position/orientation/espacement) du lit et le transfert de matière. Le transfert de matière liquide/solide dans un "petit" lit constitué de 8 cylindres a été simulé pour différentes configurations de cylindres soumis à un écoulement liquide laminaire [1]. Le calcul consiste à réaliser une expérience de "dissolution" numériquement en imposant

une concentration de traceur constante ($C = 1$) sur la surface des cylindres, le fluide entrant avec une concentration en traceur nulle. Les cylindres ont été disposés verticalement, horizontalement de façon alternée (horizontale et verticale) et complètement aléatoire. Les résultats des simulations ont montré qu'il y a une forte dépendance entre l'arrangement des cylindres et la concentration de sortie : un facteur 5 est observé entre les cas à faible et à forte concentration (Figure 1.3). Un effet de porosité est également mis en évidence.

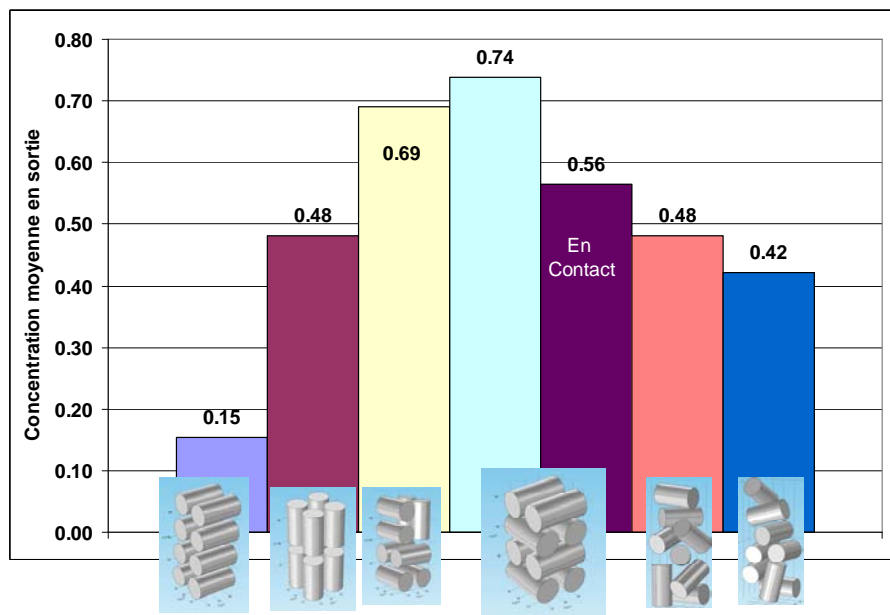


Figure 1.3 : Concentration moyenne à la sortie du lit pour des arrangements différents de cylindres

Objectif et structure de la thèse

L'objectif de ce travail est de comprendre le lien entre la structure de l'empilement, qui est aléatoire et localement hétérogène, l'hydrodynamique et la réactivité dans des réacteurs à lit fixe de petite taille, afin d'obtenir des résultats répétables et optimaux extrapolables à l'échelle industrielle.

Le présent manuscrit est composé de six chapitres. Après le chapitre introductif, le deuxième est dédié à une étude bibliographique focalisée sur quatre points importants pour cette étude. Le premier point concerne la caractérisation géométrique de la structure des empilements dans les travaux antérieurs. Le deuxième point concerne les empilements numériques, une revue des méthodes pour les générer et l'évaluation de leur représentativité, puisque ces empilements vont représenter le siège de tous les phénomènes d'écoulement réactif par la

suite. Le troisième point concerne la caractérisation de l'écoulement à travers ces empilements en termes de champs de vitesse et de perte de pression. Les techniques de mesure expérimentales ainsi que les principales méthodes de calcul numérique des champs de vitesse seront exposées. Une présentation et une discussion sur la corrélation de type Ergun pour le calcul de la perte de pression seront présentées. Le quatrième et dernier point de l'état de l'art sera dédié à la présentation des corrélations de transfert de matière et à une revue des principaux travaux sur le transfert de matière/réaction.

Le troisième chapitre présentera l'intérêt de la démarche numérique adoptée pour ce travail avec une présentation des codes de calculs numériques qui seront utilisés dans cette thèse : Grains3D pour le calcul de l'empilement et PeliGRIFF pour le calcul de l'écoulement et de transfert/réaction. Les grandeurs qui sont choisies à l'issue de l'étude bibliographique pour caractériser géométriquement l'empilement seront données ainsi que la méthodologie d'étude de la partie hydrodynamique et réactive.

Le quatrième chapitre traitera la caractérisation géométrique des lits de billes et de cylindres. Certaines grandeurs choisies pour la caractérisation géométrique sont celles de la littérature mais d'autres seront inédites et compléteront la littérature existante. Une étude locale de la structure des empilements ainsi qu'une étude de l'effet de la répétition du chargement seront effectuées et la variabilité locale de la structure sera quantifiée.

Le cinquième chapitre concernera la caractérisation de l'hydrodynamique. La validation du code PeliGRIFF sera effectuée à travers une comparaison à des solutions analytique ou numérique et en utilisant des systèmes simples avec une seule particule en condition tripériodique. Ensuite une étude à l'échelle de la particule de lits aléatoires de billes et de cylindres sera effectuée en termes de perte de pression et de champs de vitesse. Des calculs de répétition du chargement seront effectués pour quantifier l'effet de la variabilité locale du chargement aléatoire sur l'hydrodynamique. A la fin de ce chapitre une exploration préliminaire qualitative des capacités de PeliGRIFF à traiter les problèmes d'écoulement réactif sera présentée. Des systèmes avec une particule unique sphérique et cylindrique seront étudiés, avec une variation des coefficients de diffusion, des vitesses d'écoulement et de réaction, et une visualisation des champs de concentration autour de la particule. Cette étude préliminaire permettra de déterminer une méthodologie de travail pour effectuer le lien entre structure aléatoire et performances réactives dans les lits fixes de petite taille.

Enfin le dernier chapitre présentera la conclusion de ce travail avec les principaux résultats trouvés et les perspectives envisageables.

2 État de l'art

Dans la première partie de l'état de l'art, nous nous intéresserons aux grandeurs qui caractérisent les empilements de particules solides dans la littérature à savoir essentiellement la porosité moyenne et la porosité radiale moyennée sur toute la hauteur du lit . La deuxième partie de l'état de l'art résumera les connaissances sur les "empilements numériques" : les méthodes pour les générer, ainsi que leur représentativité. La troisième partie concerne la caractérisation de l'écoulement dans un réacteur catalytique monophasique du point de vue des pertes de pression et des champs de vitesse. Enfin, la dernière partie passera en revue les principaux travaux existants sur la simulation d'écoulement réactif à travers des empilements de particules.

2.1 Caractérisation des empilements

Il y a deux types d'approche pour caractériser géométriquement un empilement (sans écoulement) : soit le considérer comme une sorte de "boite noire" caractérisée par des grandeurs effectives (porosité, perméabilité, dispersion, coefficients de transfert...), soit considérer les non-homogénéités locales du milieu poreux et le traiter avec toutes ses 'complexités' et ses détails structuraux. Un empilement de particules peut être réalisé soit expérimentalement, soit numériquement.

Les études les plus courantes dans la littérature portent sur des empilements de sphères monodisperses [2–5], polydisperses [6,7] et sur des cylindres monodisperses [8]. Les empilements sont réalisés dans des tubes cylindriques ou des tubes annulaires [9] pour représenter par exemple la présence d'un thermocouple au centre du réacteur.

2.1.1 Porosité globale moyenne

2.1.1.1 Définition et mesure

La porosité ε (moyenne ou globale) d'un milieu poreux, consolidé ou non, est définie comme étant le rapport du volume du vide présent au sein de l'empilement par rapport au volume total du réacteur. Le taux de solide est son complémentaire, généralement appelé compacité c , soit le volume de solide divisé par le volume total du réacteur.

Il existe de nombreuses méthodes de mesure du taux de vide. Une manière de le mesurer est l'immersion dans un liquide. Si les solides ne sont pas poreux le volume de vide correspond au volume de liquide qui a occupé les pores. La mesure de la porosité moyenne pour un empilement peut aussi être effectuée par la mesure de la hauteur de l'empilement et le nombre de particules introduites. Connaissant le volume des particules et les dimensions du réacteur, le volume du vide peut alors être déduit. Une autre méthode est la tomographie 3D suivie d'un traitement d'images. Cette technique [10,11] consiste à exposer l'échantillon à une source de rayonnement (X ou gamma). Ces rayonnements sont atténués différemment selon les matériaux traversés. Pour chaque angle de rotation, une projection de l'objet est obtenue. Des algorithmes mathématiques permettent le traitement de ces images projetées puis la reconstruction de l'objet 3D. La tomographie (par rayons X) permet une résolution de l'ordre de quelques micromètres [10] (Figure 2.1).

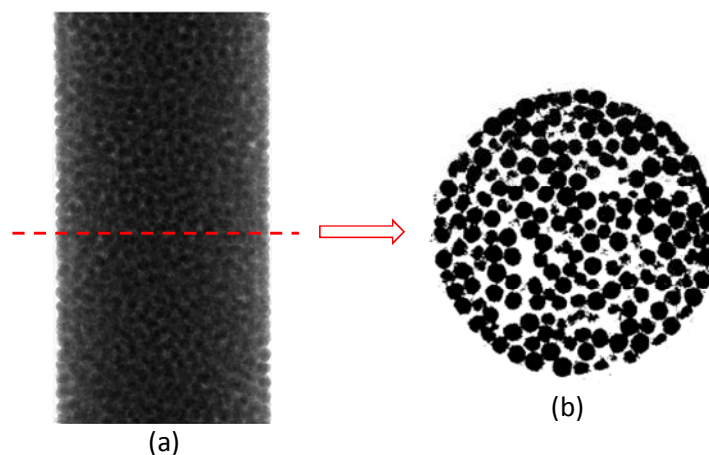


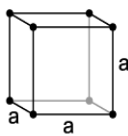
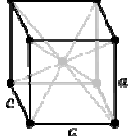
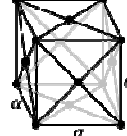
Figure 2.1 : (a) Image de microtomographie aux rayons X d'un empilement de sphères monodisperses ($d=0.326$ mm) dans un tube de diamètre = 5mm et (b) coupe transversale de l'empilement après reconstruction et binarisation (en noir : particules, blanc : vide)[10]

Lorsque l'empilement est numérique, la porosité peut être obtenue de manière analogue à la méthode de la hauteur ou à celle utilisée en tomographie 3D.

Toutes les méthodes de mesure de la porosité moyenne présentées ci-dessus sont des 'méthodes statiques' qui sont applicables sans aucun écoulement de fluide dans le réacteur.

Toutes les caractéristiques des lits, dont la porosité, dépendent de l'agencement des billes qui peuvent être empilées de façon structurée ou aléatoire. L'empilement structuré est composé d'une juxtaposition de plusieurs mailles élémentaires qui se reproduisent. Pour les structures cubiques régulières de sphères, on peut citer le cubique simple (CS), le cubique centré (CC) et cubique face centré (CFC), les agencement et les porosités sont donnés dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Structures cubiques régulières

Empilement	CS	CC	CFC
Structure de la maille			
Porosité	0.48	0.32	0.26

Leva et Grummer [2] ont mesuré les hauteurs des lits pour calculer leurs porosités moyennes. Ils ont empilé des particules de formes variées (bille, cylindre ...), avec différents tailles et matériaux dans des cylindres de différents diamètres, avec ou sans tassement. Ils ont conclu que la porosité moyenne dépend essentiellement :

- du mode de chargement: dense ("*dense*") ou peu dense ("*loose*") ;
- du rapport d'aspect D/d : rapport du diamètre du réacteur cylindrique D sur celui des particules empilées d ;
- de la forme des particules ;
- de l'état de surface des particules (rugosité du matériau).

2.1.1.2 Effet tassement : modes de chargement 'loose' et 'dense'

La porosité moyenne dépend grandement du mode de chargement. Par exemple, Klerk [5] a proposé une classification pour des sphères monodisperses dans des réacteurs ayant de grands ratios de diamètres (D/d), les méthodes pour obtenir ces chargements ainsi que les gammes de porosité moyenne correspondantes (Tableau 2.2). Selon le protocole de chargement, la porosité varie entre 0.369 et 0.44.

Tableau 2.2 : Différents modes de chargement et porosités correspondantes

Densité de chargement	Obtention du chargement	Porosité ε
très peu dense - 'very loose'	défluidisation progressive du lit fluidisé ou sédimentation	$\varepsilon \approx 0.44$
peu dense - 'loose'	chute des particules l'une après l'autre	$0.4 \leq \varepsilon \leq 0.41$
moyennement dense - 'poured'	versement d'une quantité de particules	$0.375 \leq \varepsilon \leq 0.391$
dense - 'dense'	remplissage et vibration du lit	$0.369 \leq \varepsilon \leq 0.375$

Le seul chargement assurément répétable étant le 'dense', il est recommandé dans la littérature.

2.1.1.3 Effet du ratio D/d

La Figure 2.2 présente la porosité moyenne d'empilements de sphères monodisperses pour différents rapports de diamètres D/d avec un mode de chargement peu dense ("loose") mesurée par [2,5]. Les ratios D/d utilisés par Klerk varient entre 1.7 et 19.3 et ceux de Leva entre 2 et 17 environ. Le rapport d'aspect D/d est généralement pris comme critère de dimensionnement dans la littérature (revue de Mederos [12]).

Quand le ratio diamètre du réacteur sur diamètre de particules diminue, la porosité augmente. A partir d'un ratio D/d entre 8 et 12, la porosité n'évolue plus, ce qui permet de définir un réacteur de "grand diamètre" et un chargement compact. La présence de paroi (pour les faibles rapports de diamètre) empêche d'atteindre l'empilement compact. La comparaison des données des deux auteurs indique des écarts parfois marqués à faible ratio D/d . Ceci peut être expliqué par les hauteurs de lits qui ne sont pas renseignées, par une définition différente du chargement 'loose', ce qui peut engendrer une structure locale différente.

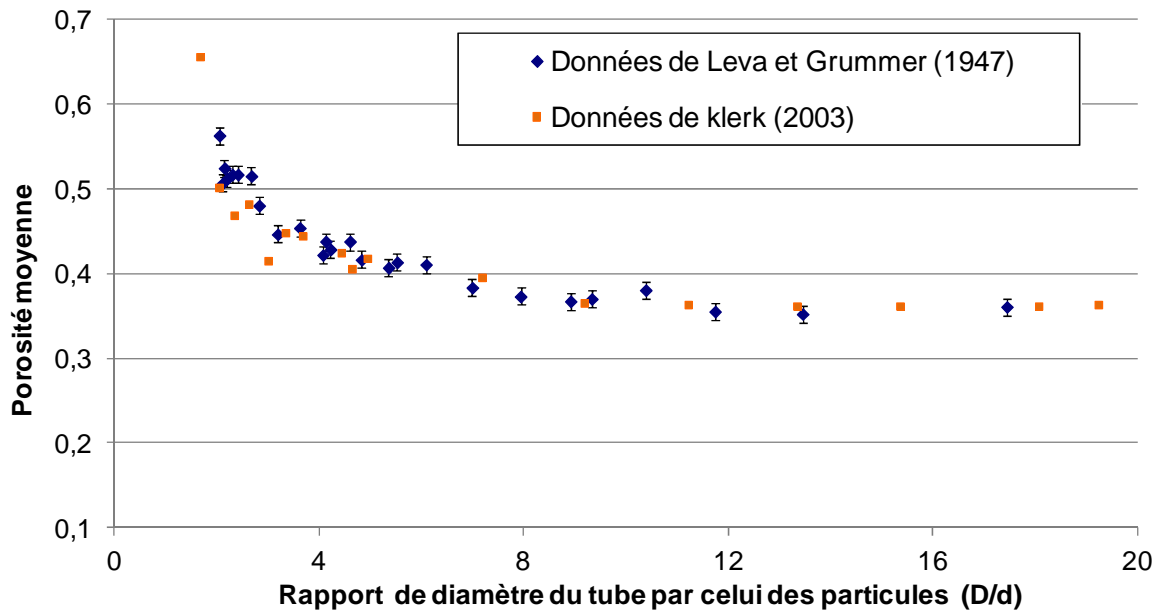


Figure 2.2 : Résultats expérimentaux de la variation de la porosité moyenne dans un lit de sphères monodisperses avec un chargement "loose" [2,5]

Zou et Yu [13,14] ont expérimentalement quantifié l'effet de parois sur la porosité moyenne pour des empilements de sphères et de cylindres, et ont développé un modèle pour des empilements de cylindres.

Ils ont considéré des ratios de diamètre D/d supérieurs à 3 et des rapports d'aspect élevés (longueur/diamètre du cylindre = l_p/d allant jusqu'à 16). Ils ont trouvé que l'effet de parois sur la porosité est lié au rapport d'aspect et ce pour les modes de chargement 'loose' (Figure 2.3) et 'dense' (non présenté ici). Ce rapport d'aspect traduit le degré d'anisotropie de la particule, donc sa 'facilité' à s'empiler dans le lit. Quand il augmente, l'écart entre les courbes de la porosité en fonction de D/d devient plus important (comparer les courbes ayant $l_p/d = 2$ et 4 avec $l_p/d = 2$ et 16 dans la Figure 2.3)

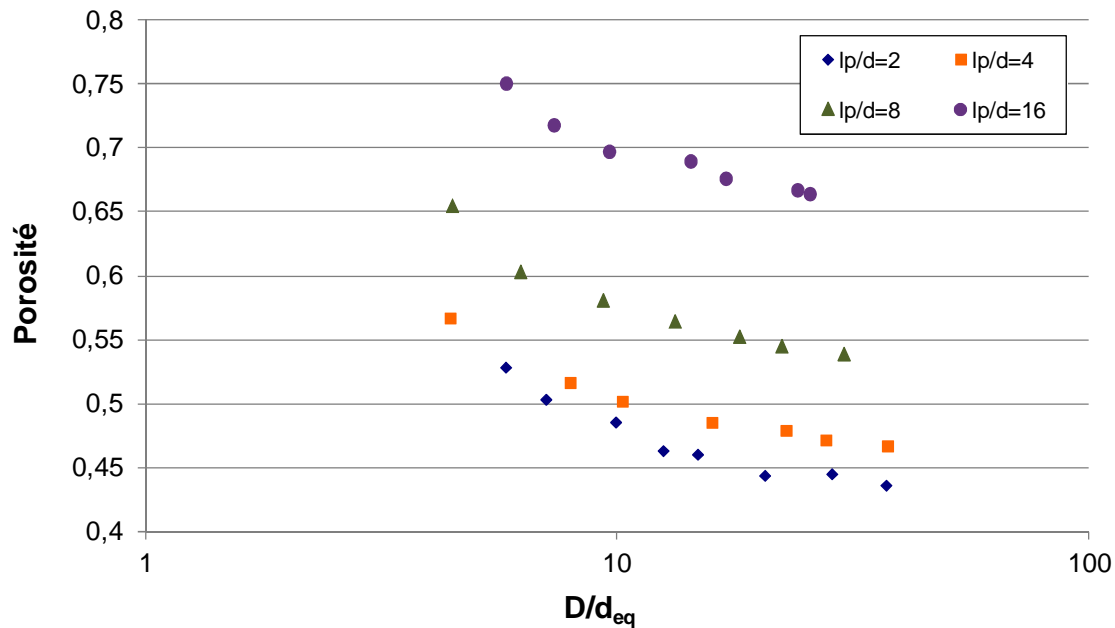


Figure 2.3 : Effet des parois sur la porosité moyenne pour un chargement 'loose' de cylindres [14]

Des prédictions de la porosité globale dans des lits aléatoires de billes monodisperses en fonction du rapport D/d ont aussi été proposées.

Dixon 1988 [15] propose une corrélation empirique de forme polynomiale de l'expression de la porosité globale en fonction du ratio D/d . La porosité globale dans le cas limite (D/d grand) est égale à 0.4.

$$\varepsilon = 0.4 + 0.05 \frac{d}{D} + 0.412 \left(\frac{d}{D} \right)^2 \quad \text{Équation 2.1}$$

Klerk [5] propose une relation de forme exponentielle décroissante (Équation 2.2) avec des coefficients issus de l'ajustement des données expérimentales de Carman [16] (écart maximal relatif par rapport aux données de Carman = 2%).

$$\varepsilon = \varepsilon_b + 0.35 \exp(-0.39 D/d) \quad \text{Équation 2.2}$$

ε_b est la porosité moyenne du lit en absence de parois.

Klerk, mentionne que son modèle (Équation 2.2) n'est valable que pour les particules monodisperses, avec des ratios $D/d > 2$, et qu'il est très sensible à la valeur de ε_b , qui dépend du mode de chargement et l'état de surface des particules (rugueuse / lisse), sans pour autant exprimer cette dépendance par une relation.

Zou et Yu [13] proposent des relations en fonction du mode de chargement : dense (Équation 2.3) et peu dense (Équation 2.4) dans le cas d'empilements de sphères. Les corrélations découpent le domaine d/D en 3 parties :

- réacteur large, $d/D < 0.25$, forme exponentielle décroissante
- réacteur intermédiaire, forme polynomiale d'ordre 2 avec un terme négatif
- réacteur étroit, $d/D > 0.53$, formule complexe.

$$\varepsilon = \begin{cases} 0.372 + 0.002 \left(\exp \left(15.306 \frac{d}{D} \right) - 1 \right), & d/D \leq 0.253 \\ 0.681 - 1.363 \frac{d}{D} + 2.241 \left(\frac{d}{D} \right)^2, & 0.253 < d/D \leq 0.530 \\ 1 - \frac{2}{3} \times \frac{(d/D)^3}{\sqrt{2(d/D) - 1}}, & 0.530 < d/D \end{cases} \quad \text{Équation 2.3}$$

$$\varepsilon = \begin{cases} 0.4 + 0.01 \left(\exp \left(10.686 \frac{d}{D} - 1 \right) - 1 \right), & d/D \leq 0.256 \\ 0.846 - 1.898 \frac{d}{D} + 2.725 \left(\frac{d}{D} \right)^2, & 0.256 < d/D \leq 0.538 \\ 1 - \frac{2}{3} \times \frac{(d/D)^3}{\sqrt{2(d/D) - 1}}, & 0.538 < d/D \end{cases} \quad \text{Équation 2.4}$$

La disparité des résultats expérimentaux et la variété des formes de corrélation indiquent que l'effet du ratio D/d n'est pas bien compris.

2.1.1.4 Effet de la hauteur

Zou et Yu [13], en plus des effets des parois latérales sur la porosité moyenne, ont étudié expérimentalement l'effet de la hauteur du lit (qu'ils ont appelée "*thickness effect*") sur la porosité moyenne. Zou et Yu ont constaté que pour un ratio D/d relativement grand ($74/3 = 24.6$), la porosité dépend fortement du rapport H/d (Figure 2.4). A faible ratio H/d (< 100), la porosité décroît très rapidement avec H/d , puis se stabilise. Pour ce ratio de D/d de $74/3$, une mesure de porosité avec une précision de 0.01 sur la porosité nécessite une hauteur minimale de l'ordre de 200 diamètres de particule.

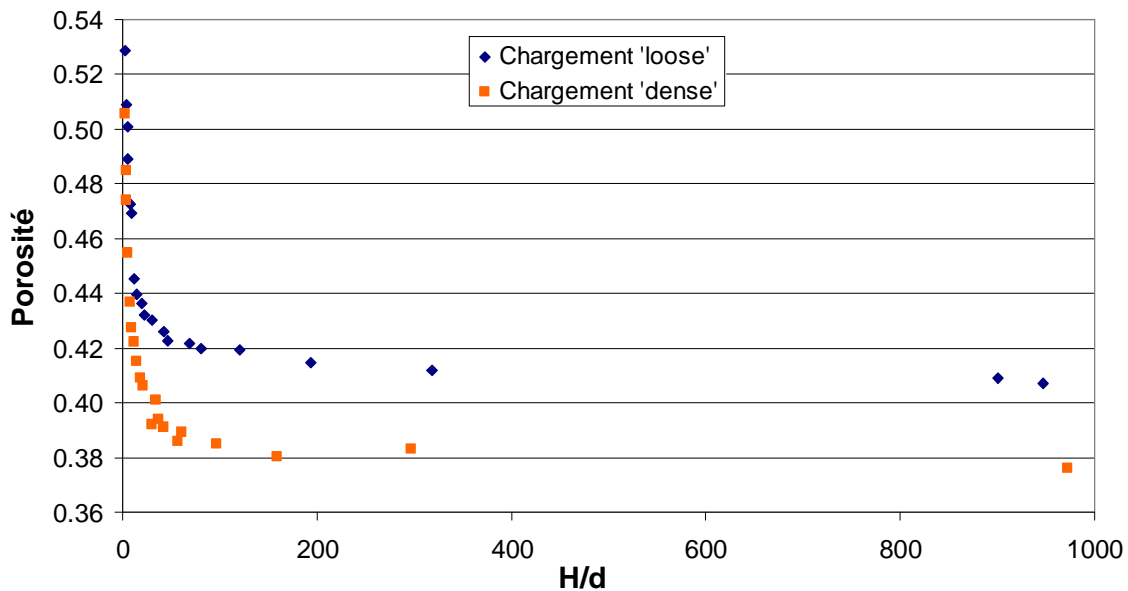


Figure 2.4 : Effet de la hauteur du lit pour un rapport d'aspect $D/d=74/3$ [13]

L'effet du ratio H/d sur la porosité dépend peu du ratio D/d (Figure 2.5) pour $D/d > 10$: l'écart de porosité entre une hauteur « infinie » et un ratio H/d de 5 est de l'ordre 0.03, ce qui correspond à l'écart entre un chargement dense et peu dense (voir Tableau 2.2). Pour des valeurs de D/d plus faibles, l'écart peut être plus important (jusqu'à 0.07).

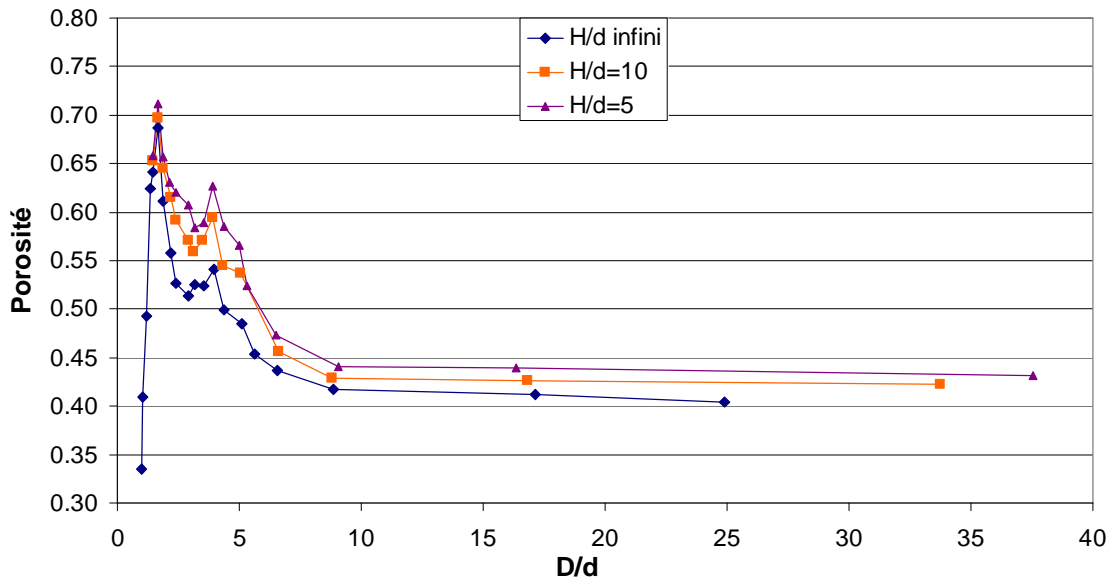


Figure 2.5 : Variation de la porosité moyenne pour un mode de chargement "loose" à différents rapports d'aspects D/d et hauteurs du lit [13]

L'effet de l'épaisseur du lit sur la porosité est donc important mais a été souvent négligé dans la littérature où les hauteurs de lit ne sont pas toujours renseignées.

2.1.1.5 Effet de répétabilité

Leva [2] et Klerk [5] ont réalisé des chargements tassés et non tassés qu'ils ont répétés. L'écart moyen entre répétitions pour les données de Leva est de l'ordre de ± 0.01 et celui relatif aux données de Klerk est de l'ordre de 0.002. Les hauteurs de lits ne sont pas renseignées dans le cas de Klerk et Leva. En outre, les ratios des diamètres D/d utilisés sont proches : entre 1.7 et 19.3 pour Klerk et entre 2 et 17 environ pour Leva. Donc, ces deux paramètres (hauteurs de lits et ratio D/d) ne permettent pas de donner une explication sûre sur le fait que les effets de répétabilité soient plus importants pour le cas de Leva.

Nous proposons que cette différence entre répétabilités soit liée aux méthodes de mesure de la porosité adoptées par les deux auteurs. La méthode de mesure de Klerk est basée sur une détermination du volume des billes, à partir de mesures précises de leurs masses et densités. La densité des particules a été mesurée expérimentalement, et leur masse par pesée à l'aide d'une balance électronique. Le volume des particules peut donc être déduit. Le volume de l'espace poral est la différence entre le volume du réacteur rempli de billes et celui des particules déjà déterminé. En revanche, Leva s'est contenté de mesurer la hauteur de chaque

lit après chargement pour déterminer le volume du solide, et il n'a pas mesuré le vrai volume des particules. Connaissant la quantité des particules insérées, la porosité peut être évaluée.

2.1.1.6 Conclusion sur la porosité moyenne

La porosité moyenne dans un lit fixe a été amplement étudiée dans la littérature. C'est la grandeur la plus 'évidente' à déterminer pour caractériser un lit. Néanmoins, les travaux de la littérature portent sur les empilements de sphères, rarement sur les cylindres, et uniquement dans le cas monodisperse. Les hauteurs de lit sont souvent non renseignées alors que c'est une donnée qui influence la porosité si $H/d < 200$.

L'étude des répétitions des chargements n'indique pas une grande variabilité de la porosité moyenne, celle-ci reste assez faible (0.01 environ).

2.1.2 Porosité radiale

2.1.2.1 Définition et Mesure

La porosité radiale mesure les variations de porosité en fonction du rayon du réacteur. C'est une porosité locale calculée dans un volume élémentaire compris entre deux cylindres de rayon r et $r + dr$ sur une hauteur donnée (Figure 2.6).

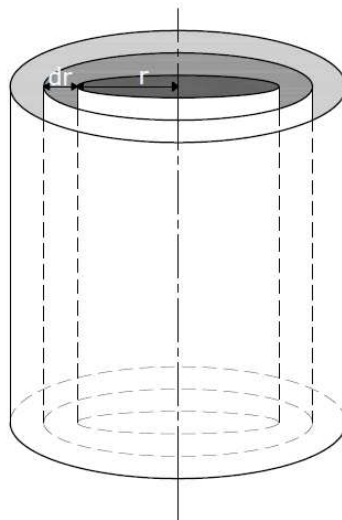


Figure 2.6 : Calcul de la porosité radiale dans des cylindres concentriques

La méthode de mesure expérimentale consiste à mettre en rotation rapide un lit fixe contenu dans un cylindre et à injecter un volume de liquide connu. L'axe de rotation est celui du cylindre de sorte que le liquide est centrifugé en paroi de réacteur. Une mesure de la quantité de liquide sortant en fonction du volume injecté, par exemple par tomographie, permet de déduire le profil de porosité en fonction du rayon. Kűfner et Hofmann [17] ont utilisé la polymérisation de résine dans l'empilement pour effectuer des images de coupe transversale de la colonne de particules qu'ils ont ensuite analysées. La mesure de la porosité radiale est donc une mesure moyenne sur une hauteur, souvent non renseignée dans les publications.

Plus récemment, des techniques de tomographie et de reconstruction ont permis d'obtenir une image tridimensionnelle du lit fixe. Un calcul mathématique exact de la porosité radiale peut également être fait en se basant sur les positions des particules obtenues lors des simulations numériques d'empilements.

2.1.2.2 Principales tendances et effet de parois

Les études ont été réalisées avec des empilements de matériaux, formes et tailles différents [3,5,8,17–22] : sphères, cylindres, cylindres creux, anneaux. Mais il apparaît très clairement que les travaux les plus nombreux se sont concentrés sur les sphères monodisperses.

Les résultats sont généralement présentés en fonction de la distance à la paroi normalisée par le diamètre (ou diamètre équivalent) de la particule (Figure 2.7). Cette présentation permet d'avoir la paroi du tube à l'origine de l'axe des x . Les caractéristiques principales des courbes de porosité radiale sont :

- La porosité radiale est maximale près des parois ;
- En s'éloignant des parois, la forme de la courbe de porosité radiale est oscillatoire amortie, de période un diamètre de particule ;
- Le premier minimum correspond à un rayon de particule ;
- Pour des grands lits, la porosité radiale tend vers la porosité moyenne du lit après 5 à 10 diamètres de particules.

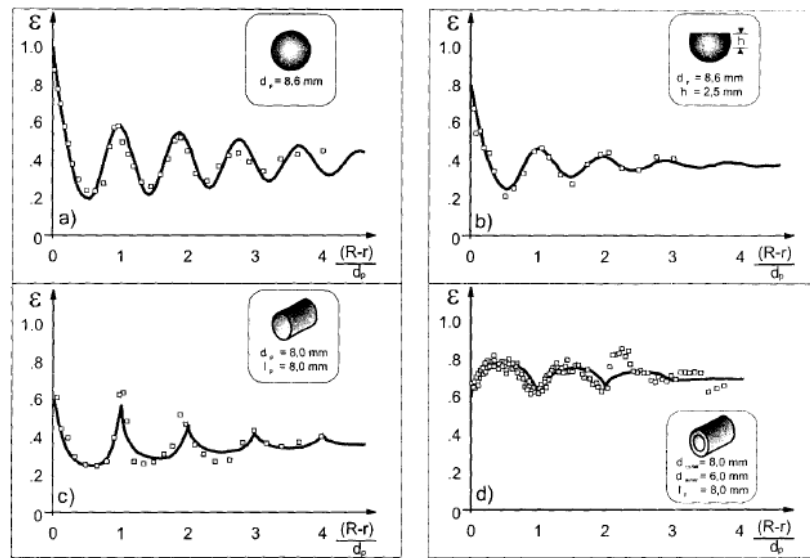


Figure 2.7 : Profils de porosité radiale mesurés (points) et calculés (ligne) [8]

Pour les faibles rapports d'aspect D/d ($4 < D/d < 8$), le profil de la porosité radiale est plus variable notamment à une distance $< 2d$ de la paroi. Ces variations sont souvent appelées « effet de paroi ». Ces oscillations de porosité ont une conséquence sur les écoulements : la vitesse près des parois est fortement liée à cette variation de la porosité [23]. Tous les phénomènes de transferts (masse/chaleur) seront aussi influencés par cette variation.

2.1.2.3 Corrélations de porosité radiale

Sur la base de ces mesures, plusieurs corrélations semi-empiriques ont été proposées pour décrire la variation de la porosité radiale. Elles sont en général des fonctions exponentielles / sinusoïdales donnant une variation décroissante de la courbe. Selon l'expression mathématique de la corrélation, Wang [24] classe ces modèles de porosité radiale en deux catégories : corrélations de type oscillatoire qui est une combinaison d'une fonction exponentielle et sinusoïdale [3,5,21,25] et corrélations de type exponentiel décroissantes uniquement [26,27]).

Un exemple de ces corrélations est celle proposée par Klerk [5] (Équation 2.5 et Équation 2.6) avec des coefficients issus d'ajustement de plusieurs données expérimentales :

$$\varepsilon(r) = 2.14z^2 - 2.53z + 1 \text{ pour } z \leq 0.637 \quad \text{Équation 2.5}$$

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_b + 0.29 \exp(0.6z)(\cos(2.3\pi(z - 0.16))) + 0.15 \exp(0.9z) \quad \text{pour } z > 0.637 \quad \text{Équation 2.6}$$

Avec : $z = (R-r)/d$

Bien que ces corrélations permettent de bien décrire le comportement de la porosité en proche paroi (porosité maximale près des parois et qui décroît progressivement en allant vers le centre), certaines ne sont pas en mesure de bien représenter le comportement de l'empilement au centre notamment pour les rapports $D/d < 10$, comme par exemple Suzuki [10] qui, pour $D/d = 9.1$, a trouvé que sa corrélation prévoit une porosité au centre moins élevée que celle mesurée. Eppinger [28] signale aussi des différences au centre du lit, en comparant avec la corrélation de Klerk (Équation 2.6), pour des ratios D/d compris entre 4 et 10. Ce point reste à préciser.

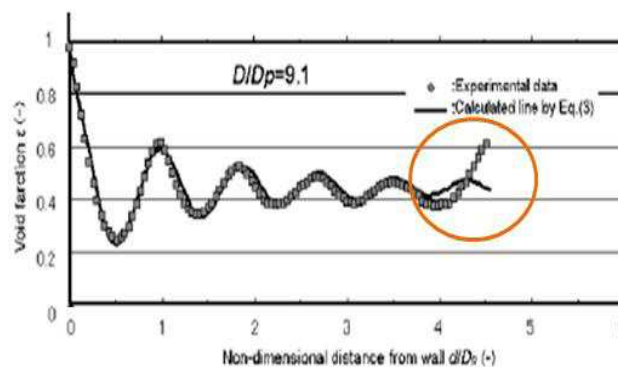


Figure 2.8 : Comparaison des profils de porosité radiale mesurés par tomographie et calculés par la corrélation de Suzuki [10]

2.1.2.4 Conclusion sur la porosité radiale

La porosité radiale est une grandeur qui prend en compte les hétérogénéités de la structure locale induite par les parois. Elle a été amplement utilisée dans la littérature pour caractériser un lit ou valider des calculs. Les travaux examinés pour étudier la porosité radiale concernent surtout les sphères monodisperses, quelques-uns s'intéressent aux empilements de cylindres sans pour autant traiter la polydispersité. L'étude de l'effet de la structure aléatoire, via la répétition du chargement, n'a pas été évoquée. Et, à notre connaissance, aucune publication ne s'est intéressée à la détermination du volume minimal de réacteur qui stabilise le profil radial

de porosité. Ces aspects manquants seront traités par la suite dans le chapitre 'étude des empilements'.

2.2 Empilements numériques

2.2.1 Méthodes de constructions des empilements numériques

Les empilements numériques constituent une alternative séduisante aux expérimentations. Les résultats du calcul sont la position de toutes les particules, ce qui permet par calcul d'accéder à toute information souhaitée, locale ou moyennée.

Deux familles de méthodes de réalisation d'empilements ont été identifiées dans les travaux existants :

- Une famille de méthodes qui produit un empilement par des considérations géométriques sans prendre en compte la dynamique du solide et les hétérogénéités générées lors du remplissage à cause des chocs et des rebonds,
- Les méthodes mécaniques, dont la plus populaire est la méthode des éléments discrets (DEM), qui vise à modéliser le processus d'empilement en résolvant les équations instationnaires de la dynamique du solide.

Les méthodes géométriques consistent à partir d'une configuration initiale aléatoire ou régulière, puis à déplacer les particules de manière à obtenir une solution satisfaisant des critères à priori.

Une première famille de méthode consiste à minimiser le recouvrement et la distance entre objets, généralement des sphères [29] [30] [31]. Une autre approche géométrique est proposée par l'équipe de Freund et al. [32–35] ; elle est basée sur l'algorithme de Soppe [36], et comprend deux étapes: la première consiste à faire chuter des billes initialement à des positions aléatoires verticalement jusqu'au contact avec une autre. La deuxième étape consiste à compacter l'empilement en déplaçant les particules de manière aléatoire, la direction de la gravité étant la plus probable. Les critères de convergence sont d'une part la minimisation de l'énergie potentielle et d'autre part un critère de plausibilité basé sur la stabilité mécanique. Cet algorithme nécessitant un grand nombre de tirages aléatoires, il est qualifié de méthode Monte-Carlo par les auteurs (Figure 2.9).

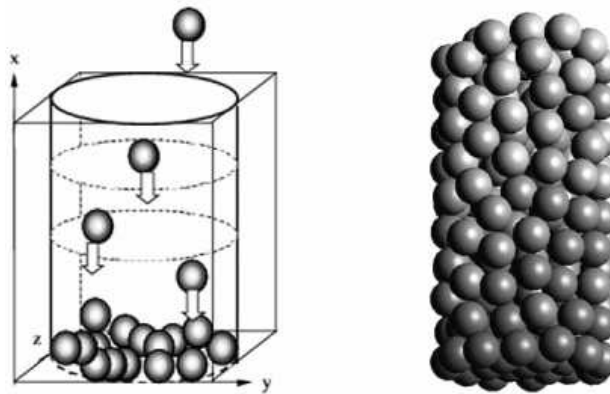


Figure 2.9 Génération d'un empilement aléatoire par la méthode de Freund & al : remplissage du tube (à droite) et état final de l'empilement (à gauche) [33]

La méthode des éléments discrets (DEM) consiste à "charger" numériquement le réacteur en calculant les trajectoires (translation et rotation) de toutes les particules jusqu'à leur immobilisation suite à un grand nombre de chocs inélastiques [28,37–40]. Pour chacune des particules un système de bilan des forces appliquées (entre les particules d'une part et entre la particule et les parois d'autre part) est résolu. Le système de particules atteint l'état final stable quand la vitesse de la particule est nulle. La méthode est basée sur les équations du mouvement de Newton, et traite les collisions entre les particules en autorisant un recouvrement minime dans leur contact qui permet de calculer la force de contact. Wachs et al. [39] ont utilisé le code Grains3D basé sur la méthode des éléments discrets pour générer des empilements numériques mono et polydisperses de particules convexes. Le calcul des forces de contact ainsi que les caractéristiques de ce contact sont présentés dans l'annexe A (cf. § 7), d'après [39].

Quelques exemples d'empilements numériques sont présentés dans la Figure 2.10 ci-dessous.

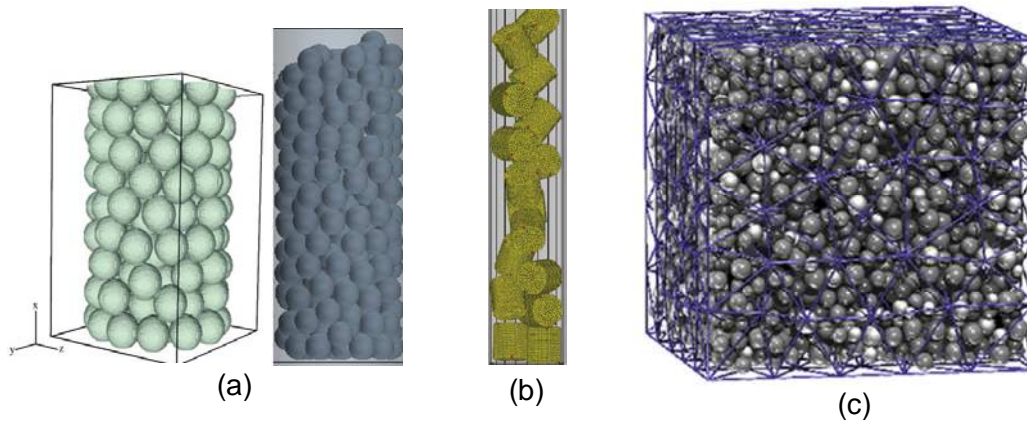


Figure 2.10 : Empilements numériques pour des particules (a) sphériques [41] + [38] (b) cylindriques [38] (c) sphériques polydisperses [40]

2.2.2 Représentativité des empilements numériques

La représentativité des empilements numériques reste une question importante, notamment pour les méthodes géométriques. La méthode de validation des empilements numériques se base sur l'état final de l'empilement, avec une comparaison avec des données expérimentales ou parfois les corrélations, en termes de porosité moyenne et profil de porosité radiale. Par exemple Zeiser et al. ont validé leurs calculs d'empilement par la méthode de Monte-Carlo par la comparaison avec les données expérimentales de porosité radiale de Benenati et Brosilow [18]. Ils ont retrouvé une bonne concordance aussi bien qualitativement que quantitativement. Eppinger et al. [28] ont validé leurs calculs d'empilement en termes de porosité moyenne et radiale. La porosité moyenne a été comparée par rapport à la corrélation de Dixon (Équation 2.1) avec un écart maximal entre les données des simulations et celles issues de la corrélation égal à 0.0025 (Figure 2.11). Les profils de porosité radiale ont été comparés avec la corrélation définie par Klerk [5] (Équation 2.6) (Figure 2.12). Une bonne adéquation entre les résultats numériques et la corrélation a été retrouvée pour différents ratios D/d , sauf au centre, comme mentionné ci-dessus (Figure 2.12).

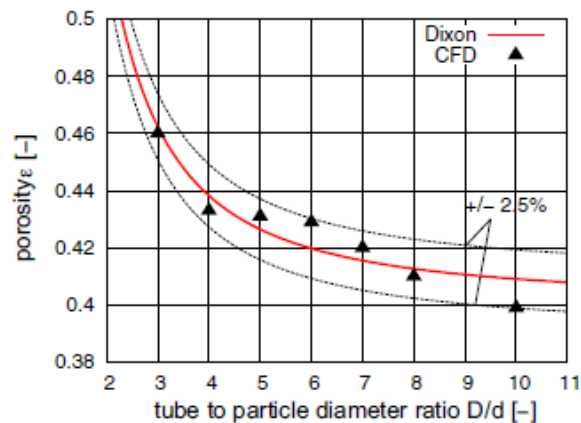


Figure 2.11 : Porosité globale du lit pour différents ratios D/d

Dans tous ces calculs, la « validation » est basée sur une comparaison avec des valeurs moyennées (porosité axiale, radiale), au risque de masquer des écarts.

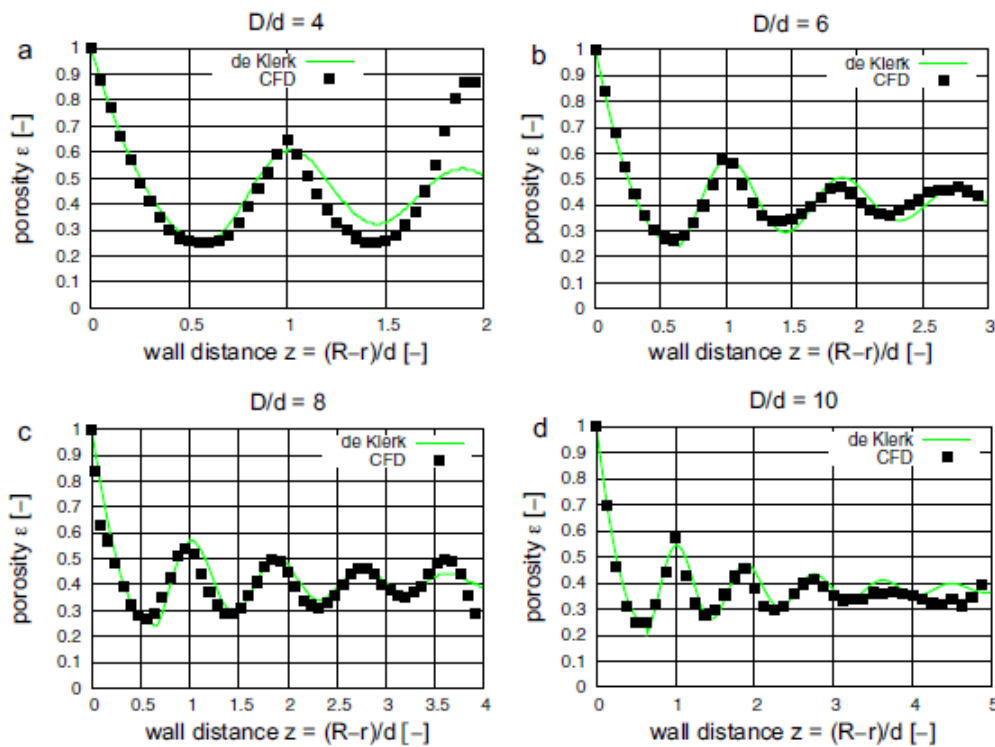


Figure 2.12 Comparaison des données des profils radiaux de porosité calculés à partir des simulations de DEM appelé CFD sur la figure [28] et des corrélations de Klerk 2003[5]

Des méthodes d'analyse sophistiquées ont été aussi proposées. Lochamnn et al. [7] ont publié une étude du nombre de coordination (nombre de contact) et de la fonction 'densité de probabilité de paires'. Jerier et al. [40] ont également calculé des courbes de densité moyennée en fonction du diamètre de la sphère. Dans les deux cas, les analyses portent sur des empilements numériques sans comparaison avec des résultats expérimentaux et ne peuvent donc être considérées comme des données de validation.

Le consensus semble être qu'actuellement, en matière de structure géométrique, les empilements de particules calculés numériquement quelles que soient les méthodes sont suffisamment représentatifs de la réalité.

2.2.3 Conclusion sur la caractérisation des empilements

Il existe deux façons de construire un lit de particules : expérimentale ou numérique. Pour la littérature examinée, la représentativité de ces empilements n'est pas liée à la méthode de leur construction.

Dans les travaux publiés, l'analyse géométrique d'un empilement se fait par caractérisation globale, en calculant la porosité moyenne (grandeur macroscopique ou globale) ou la porosité radiale (grandeur semi-globale qui considère partiellement les hétérogénéités structurales du lit). Il y a de nombreux travaux concernant les empilements de sphères monodisperses et très peu concernant des sphères polydisperses. Peu de travaux pour des empilements de cylindres ont été trouvés, avec absence totale d'études sur l'effet de la polydispersité et de l'orientation. L'effet de la répétition du chargement n'a été étudié que dans le cadre de la porosité moyenne. Il n'existe pas de travaux sur l'évolution de la porosité selon l'axe vertical (porosité axiale), ni de recherche de volume élémentaire qui soit inférieur à celui du lit complet, et qui stabilise les profils de porosité. Ces aspects seront traités dans le chapitre 'étude des empilements'.

2.3 Caractérisation de l'écoulement

Dans cette partie nous nous intéressons à la caractérisation de l'écoulement avec deux objectifs : caractériser le lit fixe par une mesure (mesure de perméabilité / perte de pression par exemple) et caractériser les aspects locaux des écoulements pour le relier ultérieurement au transport de matière et aux réactions chimiques.

2.3.1 Méthodes de mesure des champs de vitesse

Il existe plusieurs techniques non intrusives qui sont utilisées pour la visualisation et la mesure de l'écoulement à travers un milieu poreux. Une première série de techniques est basée sur un accès optique au fluide, dont une adaptation d'indices de réfraction (du fluide et du solide) ou une observation en proche paroi de réacteur transparent. Il s'agit de la technique LDA [42] (Laser Doppler Anemometry) et de PIV (Particle Image Velocimetry). La PIV [43,44] permet le suivi des particules lors de leur déplacement dans un volume d'une faible épaisseur qui est éclairé par une nappe laser. Le champ de vitesse est déduit du déplacement des particules entre deux impulsions laser à l'aide d'algorithmes de corrélation de textures.

Une autre technique est l'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM) [45–47][33,48–51] avec des contraintes sur la taille du lit fixe et les matériaux. L'IRM est basée sur l'excitation (résonance) d'atomes d'hydrogène contenus dans le milieu. L'objet est placé dans un champ magnétique uniforme, et un autre champ magnétique variable est appliqué, pendant des intervalles de temps courts. Les atomes reviennent à leur état d'origine progressivement. En fonction de leurs propriétés et de leur voisinage, la réponse des atomes au signal

d'excitation ne sera pas identique. Le signal qui traduit l'évolution du système dans le temps pour revenir à son état d'équilibre est recueilli et utilisé pour en déduire la vitesse du fluide.

Ces deux familles de méthode ont été utilisées au sein d'empilements structurés ou aléatoires de particules.

Toutes ces techniques citées permettent une grande précision dans les mesures pour accéder à une information très détaillée (échelle de mesure varie entre 1 et 300 micromètres pour les mesures de Lebon et al. [45]). Elles mettent en évidence les variations locales de l'écoulement liées à la structure du milieu poreux. En revanche, la majorité des travaux ne dépassent pas le stade du constat ou de la validation des calculs numériques et n'ont pas étudié l'aspect aléatoire dans l'explication des phénomènes, à travers des répétitions de chargement.

2.3.2 Calcul numérique

La simulation numérique permet de calculer les écoulements dans des milieux poreux. Historiquement, la simulation numérique des écoulements s'est surtout développée avec une approche macroscopique sur des milieux continus équivalents qui représentent les milieux hétérogènes à l'échelle inférieure. Les modèles qui décrivent ce milieu continu équivalent sont obtenus par prise de moyenne volumique [52]. Mais après quelque temps, et grâce à l'accessibilité à des moyens de calcul plus conséquents, des modélisations locales (à l'échelle du pore) sont devenues réalisables.

2.3.2.1 Méthodes utilisées pour le calcul numérique à l'échelle du pore (ou du grain)

Les méthodes qui utilisent la mécanique des fluides numérique pour représenter le mouvement du fluide à travers une structure poreuse plus ou moins compliquée peuvent être divisée en trois catégories : les méthodes basées sur la résolution des équations dans une géométrie simplifiée du système étudié obtenue à partir d'un scan 3D de la géométrie (réseau de pores), celles qui utilisent la méthode de Lattice-Boltzmann (LB) et celles basées sur une approche de type volumes finis/éléments finis.

Des auteurs ont opté pour une méthode des réseaux de pores. Le vrai système granulaire est scanné par une technique d'imagerie (comme la microtomographie par exemple [53]). Cette représentation 3D du système étudié est ensuite simplifiée pour extraire un réseau de pores. La partie poreuse est assimilée à un réseau formé par de micro-canaux qui connectent les pores à travers les particules. Les écoulements mono ou polyphasiques avec ou sans réaction

sont alors simulés dans un réseau de tubes monodimensionnels avec diverses hypothèses sur les types d'écoulement : comme par exemple une perte de pression selon une loi de Poiseuille, une perte de pression lors des constriction, ... et sur la géométrie : forme des canaux, avec ou sans pore. L'inconvénient est que les calculs sont réalisés sur une approximation de la géométrie, ce qui limite la précision sur la description des transferts de matière.

La méthode LB, à partir d'une approche probabiliste, décrit le mouvement d'une densité de particules fluide dans un domaine discrétisé. L'équation continue de Boltzmann pour une densité de particules fluide $f(x, c, t)$ ayant une certaine vitesse c à un endroit x et un temps t donnés est donnée par :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + \frac{F_i}{m} \frac{\partial f}{\partial c_i} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{collisions}} \quad \text{Équation 2.7}$$

Ces particules peuvent se déplacer ou rentrer en collision (terme de droite dans l'équation qui représente les collisions) dans une maille du réseau appelée 'lattice' (Figure 2.13). Les quantités : densité, quantité de mouvement et énergie cinétique du fluide peuvent être retrouvées en intégrant la fonction f et par un calcul de moments d'ordre 0, 1 et 2 en prenant en compte toutes les vitesses possibles c des particules.

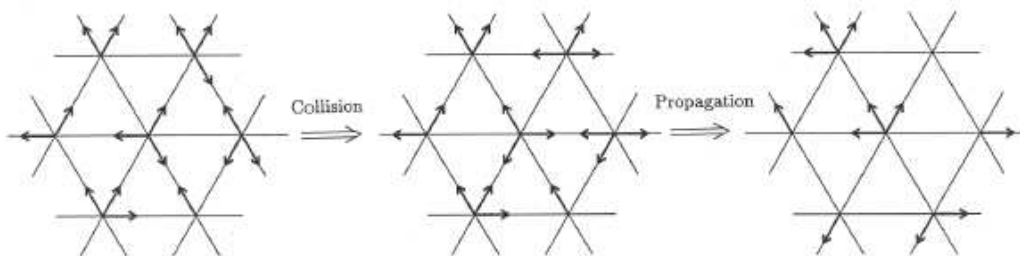


Figure 2.13 : Déplacement/collision de particules dans un Lattice [54]

La troisième famille de méthodes utilise les méthodes de volumes finis/éléments finis. La plupart des codes CFD disponibles rentrent dans le cadre de cette classe de méthodes.

Les équations de conservation sont discrétisées et résolues dans chacun des éléments du maillage du domaine. Le maillage peut être structuré (régulier) ou non, par exemple avec un maillage qui suit la forme des surfaces solides ou une densité d'éléments (nombre d'éléments/unité de volume) variable à cause de leur taille variable. Lorsque le maillage n'épouse pas la forme de l'objet, ces méthodes sont appelées 'méthodes à interfaces immergées' (Immersed Boundary Method), car les particules sont 'immergées' dans un

domaine fluide décrit par une grille cartésienne fixe. Le fluide est décrit selon une approche eulérienne et les particules selon une approche lagrangienne.

Cette approche est utilisée pour étudier les interactions fluide-solide et est avantageuse dans le cas où les particules solides sont en mouvement, pouvant présenter des configurations tridimensionnelles compliquées. Cependant, comme l'interface fluide-solide ne coïncide pas forcément avec les points du maillage cartésien, l'identifier revient à imposer une condition pour forcer le fluide à ces endroits précis. Le plus important et compliqué à la fois, pour les méthodes de type 'interfaces immergées', est d'imposer la bonne condition à la surface des particules pour bien les repérer dans la grille et/ou éviter les problèmes de 'fuite' du fluide à l'intérieur de la particule. Cette méthode sera utilisée dans la suite de notre travail.

2.3.3 Les limites du calcul numérique

La représentativité du résultat est liée à la possibilité de fournir une géométrie représentative suffisamment étendue, de résoudre le problème avec une précision suffisante ce qui nécessite des ressources informatiques importantes (parallélisation) même pour des problèmes d'une dizaine de particules. Par exemple, la simulation d'écoulement dans un lit de particules de diamètre 3 mm correspond à une taille des passages entre particules de l'ordre de 0.3 à 1 mm. Afin de capturer les couches limites, les mailles du domaine doivent être au moins 10 à 20 fois plus petites que la taille du passage, donc de l'ordre de 30 à 50 micromètres. Représenter un lit de 10 cm³ de volume avec une résolution de 50µm nécessite environ 80 millions de mailles.

Il est actuellement impossible de simuler des écoulements 3D en détail à l'intérieur d'un lit à l'échelle industrielle (de grande taille) avec une résolution adéquate. Les lits fixes de taille laboratoire commencent à être envisageables.

De par la contrainte de la taille du système, le temps de calcul peut aussi être important à cause du temps caractéristique très faible pour certains problèmes, ce qui peut induire des temps physiques de calcul qui sont importants (de quelques semaines à quelques mois) et qui restent assujettis à la puissance actuelle des machines disponibles. Le temps de calcul ne constitue pas un problème critique pour les écoulements stationnaires (ce qui est la majorité des cas de cette étude), mais devient potentiellement critique pour les problèmes instationnaires car ceux-ci nécessitent un temps long pour obtenir des statistiques fiables.

Les pas de temps sont liés aux problématiques de stabilité numérique des schémas. Des critères de stabilité numérique peuvent limiter la taille du pas de temps, et par conséquent le temps de calcul.

Les méthodes utilisant un maillage qui suit la forme des surfaces solides présentent une autre difficulté : le traitement de points de contact entre les particules. Au point de contact, l'espace entre les particules est très étroit et les surfaces des particules sont localement parallèles. Les maillages non structurés conduisent à devoir mailler très finement près des points de contact, voire à devoir déformer les particules soit pour éliminer le contact (réduire le diamètre des particules), soit pour agrandir la zone de contact (agrandir les particules ou ajouter un cylindre près du point de contact). Une telle façon de faire pour s'affranchir de ces problèmes de contact peut ne pas (ou très peu) influencer la précision des calculs [28]. Mais, à notre point de vue, cette méthode nécessite une vérification du degré de sensibilité du calcul à la déformation des particules pour chaque problème étudié. Ceci doit être fait surtout pour les lits aléatoires dont la structure locale est aléatoire car c'est une méthode qui reste non fidèle à la géométrie originelle.

2.3.4 Perte de pression

La perte de pression correspond à l'énergie par unité de volume de fluide requise pour faire circuler le ou les fluides à travers le lit de particules. Cette grandeur est liée à la perméabilité qui caractérise la facilité du milieu poreux à laisser passer le fluide.. Les pertes d'énergie ont plusieurs origines : frottement visqueux, déviation de flux, élargissement et rétrécissement [53], turbulence, forces capillaires en écoulement gaz/liquide, rugosité du solide, ...

Dans notre étude, uniquement l'écoulement monophasique est étudié. Les paramètres qui influencent la perte de pression dans des lits de particules tels que énumérés par Eisfield [23] sont : le nombre de Reynolds particulaire (local), la porosité moyenne, la forme de la particule, la distribution de taille des particules.

2.3.4.1 Dérivation de l'équation de type 'Ergun'

Ici, l'approche expliquée par McCabe et al. [55] pour exprimer la perte de pression dans le lit de particules est présentée. Dans un vrai lit de particules, l'écoulement se fait à travers l'espace poral dans des 'canaux' tortueux de longueur inégale. Exprimer la perte de pression dans ces canaux n'est pas aisé car ils sont difficiles à caractériser. Pour ce faire, il faut 'idéaler' l'écoulement dans ces canaux tortueux et l'exprimer en fonction de quantités mesurables qui sont la porosité du lit, la vitesse superficielle et le diamètre de la particule.

L'idée consiste donc, à considérer que l'espace poral dans le lit est un ensemble de lignes de courant qui ont la forme de tubes réguliers dont la porosité totale est celle du lit. Un diamètre équivalent de tous ces canaux est donné par :

$$D_{eq} = \frac{2\phi_p d \varepsilon}{3(1-\varepsilon)} \quad \text{Équation 2.8}$$

ε est la porosité du lit, d est le diamètre de la particule et ϕ_p est sa sphéricité exprimée par :

$$\phi_p = \frac{6V_p}{dS_p} \quad \text{Équation 2.9}$$

V_p et S_p sont le volume et l'aire de la particule.

La vitesse superficielle U_{ls} est liée à la vitesse moyenne \bar{U} dans un tube par :

$$\bar{U} = \frac{U_{ls}}{\varepsilon} \quad \text{Équation 2.10}$$

Le régime d'écoulement peut être laminaire ou turbulent dans ces micro-canaux qui forment le lit. Pour le régime laminaire, dans les tubes uniformes, la relation de Hagen-Poiseuille est utilisée :

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{32\bar{U}\mu}{D_{eq}^2} \quad \text{Équation 2.11}$$

En introduisant la vitesse superficielle, la porosité, et le diamètre de particule dans l'Équation 2.11, on obtient :

$$\frac{\Delta P}{L} = \alpha \frac{\mu(1-\varepsilon)^2 U_{ls}}{\varepsilon^3 \phi_p^2 d^2} \quad \text{Équation 2.12}$$

L'Équation 2.12 a la même forme que les équations de Kozeny-Carman, et de Darcy en milieu poreux qui relie la perte de pression à la vitesse au moyen de la perméabilité intrinsèque du matériau (Équation 2.13). L'Équation 2.12 indique que la perte de pression est proportionnelle à la vitesse et à la viscosité. Elle est applicable pour les faibles nombres de

Reynolds (< 1) et traduit la perte d'énergie volumique par frottement visqueux à l'interface liquide/solide dans les canaux tortueux. La constante α est un coefficient empirique, il est en réalité fonction d'un terme correctif qui prend en compte cette tortuosité [55].

$$U = \frac{K_p \Delta P}{\mu L} \quad \text{Équation 2.13}$$

U est la vitesse macroscopique (ou celle de Darcy) à l'échelle du VER, K_p est la perméabilité, μ est la viscosité.

L'équation dite de Kozeny-Carman est un cas particulier de l'Équation 2.12 avec une constante α qui vaut 180. Carman [16] a obtenu cette valeur en ajustant de nombreuses données expérimentales pour des particules de différentes formes. Il est à noter que dans la littérature, le nom de 'l'équation de Kozeny-Carman' est utilisé pour désigner la variation linéaire de la perte de pression en fonction de la vitesse indépendamment de la valeur de la constante.

En présence d'effets inertiels, la perte de pression varie en fonction du carré de la vitesse, en remplaçant l'Équation 2.8 dans celle d'un écoulement turbulent dans un canal, l'Équation 2.14, dite de Bruke-Plummer, est donnée par :

$$\frac{\Delta P}{L} = \beta \frac{\rho(1-\varepsilon)U_{ls}^2}{\varepsilon^3 \phi_s d} \quad \text{Équation 2.14}$$

Cette équation traduit l'énergie nécessaire pour changer la direction de l'écoulement, ainsi que l'a montré aussi Larachi [53] récemment, lors de la succession du rétrécissement et de l'élargissement des 'canaux' que le fluide traverse en contournant les particules qui constituent le lit. Le coefficient β est un coefficient empirique lié à un facteur de friction [55].

Pour couvrir les deux régimes d'écoulement, Ergun [56] a exprimé la perte de pression en fonction du terme visqueux qui dépend de la vitesse (Équation 2.12) et du terme inertiel dépendant du carré de la vitesse (Équation 2.14), ce qui constitue l'équation dite d'Ergun (Équation 2.15).

$$\frac{\Delta P}{L} = \alpha \frac{\mu(1-\varepsilon)^2 U_{ls}}{\varepsilon^3 \phi_p^2 d^2} + \beta \frac{\rho(1-\varepsilon)U_{ls}^2}{\varepsilon^3 \phi_p d} \quad \text{Équation 2.15}$$

Les coefficients α et β sont respectivement égaux à 150 et 1.75. Ce sont des coefficients empiriques issus d'ajustement de données expérimentales pour des particules sphériques.

Selon le régime d'écoulement, deux formes adimensionnées de la perte de pression existent dans la littérature.

La première correspond aux écoulements à basse vitesse :

$$\Gamma = \frac{\Delta P d^2}{\mu U_{ls} L^2} \quad \text{Équation 2.16}$$

La deuxième expression [23] calculée par rapport à l'énergie cinétique, est intéressante pour les fortes vitesses :

$$\psi = \frac{\Delta P d}{\rho U_{ls}^2 L} \quad \text{Équation 2.17}$$

2.3.4.2 Discussion sur la loi d'Ergun

La relation d'Ergun [56] exprime la perte de charge pour un lit de particules monodisperses en fonction de paramètres liés à la nature du fluide (densité, viscosité) et aux propriétés géométriques du lit (taille de la particule, porosité).

En outre, il y a une forte dépendance entre la porosité et la perte de pression dans les lits de particules : une petite variation de porosité peut causer une grande variabilité en termes de perte de pression.

L'utilisation de la loi d'Ergun est valable généralement pour la gamme de Reynolds $1 < Re < 300$, où les effets visqueux et inertiels sont comparables [57]. En régime turbulent ($Re > 300$), la loi d'Ergun surestime la perte de pression [57]. En régime visqueux ($Re < 1$), elle sous-estime la perte de pression, d'environ 17% [57,58]. Il est plus adéquat d'utiliser l'équation de Carman dans ce cas.

L'Équation 2.15 est valable pour des lits de particules sphériques. Des travaux ont proposé des modifications des constantes d'Ergun pour obtenir une meilleure précision de la perte de pression dans les cas des particules non sphériques et les systèmes avec parois, comme nous le présenterons dans les paragraphes qui suivent.

2.3.4.3 Prise en compte de l'effet de la forme des particules dans les constantes d'Ergun

La corrélation d'Ergun étant a priori la plus représentative en conditions industrielles, elle a été utilisée comme base pour toute une famille de corrélation de prédiction de perte de

pression dans des lits de particule non sphériques. MacDonald et al. [59] proposent des coefficients empiriques α et β pour des particules de formes non sphériques : $\alpha = 180$ et $\beta = 1.8$ pour les particules lisses, et $\alpha = 180$ et $\beta = 4$ pour celles qui sont rugueuses.

Nemec et Niven [57,60] ont utilisé le diamètre de la sphère équivalent d_{es} et introduit l'expression de la sphéricité ϕ_p de la particule dans l'expression des coefficients empiriques 150 et 1.75 de l'Équation 2.15.

L'Équation 2.15 devient :

$$\frac{\Delta P}{L} = \alpha(\phi_p) \frac{\mu(1-\varepsilon)^2 U_{ls}}{\varepsilon^3 d_{es}^2} + \beta(\phi_p) \frac{\rho(1-\varepsilon) U_{ls}^2}{\varepsilon^3 d_{es}} \quad \text{Équation 2.18}$$

Après un ajustement avec plusieurs données expérimentales, les expressions de α et β en fonction de ϕ_p deviennent :

$$\alpha(\phi_p) = \frac{150}{\phi_p^{3/2}} \quad \text{Équation 2.19}$$

$$\beta(\phi_p) = \frac{1.75}{\phi_p^{3/2}} \quad \text{Équation 2.20}$$

La sphéricité est définie comme dans l'Équation 2.9.

2.3.4.4 Prise en compte de l'effet de parois dans l'équation d'Ergun

Les corrélations précédentes supposent un milieu poreux infiniment grand. En présence de paroi, par exemple dans les petits réacteurs, la perte de pression est différente et des adaptations ont été proposées. Foumeny et al. [61] ont mentionné que la relation d'Ergun n'est pas valable pour les rapports de diamètres $D/d < 10$ car les expériences d'Ergun ont été effectuées dans des tubes larges où l'effet de parois est très réduit. Eisfield et Schnitzlein [23] ont réalisé une revue sur le sujet et trouvent que la formulation proposé par Reichelt (1972) est celle qui décrit mieux les expérimentations.

$$\psi = \frac{K_1 \alpha_w^2 (1-\varepsilon)^2}{\text{Re} \varepsilon^3} + \frac{\alpha_w (1-\varepsilon)}{\beta_w \varepsilon^3} \quad \text{Équation 2.21}$$

ψ est la perte de charge adimensionnée.

Avec les termes correcteurs de l'effet de parois:

$$\alpha_w = 1 + \frac{2}{3(D/d)(1-\varepsilon)} \quad \text{Équation 2.22}$$

$$\beta_w = \left[k_1 \left(\frac{d}{D} \right)^2 + k_2 \right]^2 \quad \text{Équation 2.23}$$

K_1 , k_1 et k_2 sont des constantes qui dépendent de la forme des particules (Tableau 2.3). Elles ont été ajustées par Eisfield et Schnitzlein [23] pour différentes formes de particules (sphériques ou non) sur la base de plusieurs données expérimentales.

Tableau 2.3 : Valeurs des coefficients ajustés de l'Équation 2.21

Forme de la particule	K_1	k_1	k_2
sphère	154	1.15	0.87
cylindre	190	2	0.77
quelconque	155	1.42	0.83

2.3.4.5 Calculs numériques de perte de pression

Les champs de pression sont un des résultats des calculs CFD. Les données expérimentales ou des corrélations sont utilisées pour valider les résultats [28,35,41,42,62–66], même si parfois, les corrélations utilisées pour valider les calculs ne sont pas les meilleures pour décrire les expérimentations.

Les études de la perte de pression sont surtout des études pour des empilements de particules sphériques, avec très peu d'études en empilements de cylindres ou sur l'effet de la répétition du chargement sur la perte de pression.

Une des rares études sur les cylindres a été réalisé par Baker et al. [66] qui se sont basés sur les images d'IRM d'un empilement de cylindres, pour construire la géométrie utilisées dans les calculs de CFD. Ils ont trouvé un bon accord avec les mesures expérimentales de perte de pression et celles issues de leur code en volumes finis, et ce en régimes laminaire et turbulent. La seule étude que nous avons trouvée concernant la répétabilité est celle de Freund et al. [41] qui ont comparé la perte de pression pour un empilement avec un rapport d'aspect $D/d = 3$, avec la corrélation de Zahvornokov qui tient en compte l'effet de parois. Ils ont constaté que pour deux lits de sphères en écoulement rampant et ayant la même porosité moyenne, l'écart

entre pertes de pression peut monter jusqu'à 4 %, ce qui confirme l'intérêt de répéter les mesures expérimentales, ce qui n'est pas fait souvent. Ceci sera traité dans le chapitre de l'hydrodynamique présenté dans la suite.

2.3.4.6 Remarques liées à la mesure de la perte de pression

Pour les lits fixes de petite taille, la mesure de perte de pression n'est pas aisée. Dans les conditions d'écoulement, elle est très faible, de l'ordre de quelques mbar, pour la zone catalytique et autant pour les zones de particules chargées avant et après le lit (zones de pré-chauffe). Une mesure dans des conditions de débit plus important, probablement hors unité, est envisageable mais couteuse en temps d'opération. En pratique elle n'est pas réalisée car la précision sur la mesure ne permet pas de détecter un problème alors qu'une mesure de hauteur de chargement le permet simplement.

2.3.5 Champs de vitesse

Des simulations des écoulements locaux monophasiques ont été effectuées dans des géométries constituées d'empilements de particules structurés [64,67] et aléatoires [42,68] [28,33,41,69–73]. La majorité des travaux portent sur des empilements de sphères monodisperses et très peu de sphères polydisperses [74] ou de cylindres [75].

Les calculs CFD ont été amplement validés par les mesures expérimentales de champs de vitesse effectuées par les différentes techniques de mesure, comme l'exemple les travaux de Freund et al [33] qui ont démontré une bonne concordance de leurs résultats avec les mesures expérimentales à travers une technique d'imagerie par résonance magnétique (Figure 2.14).

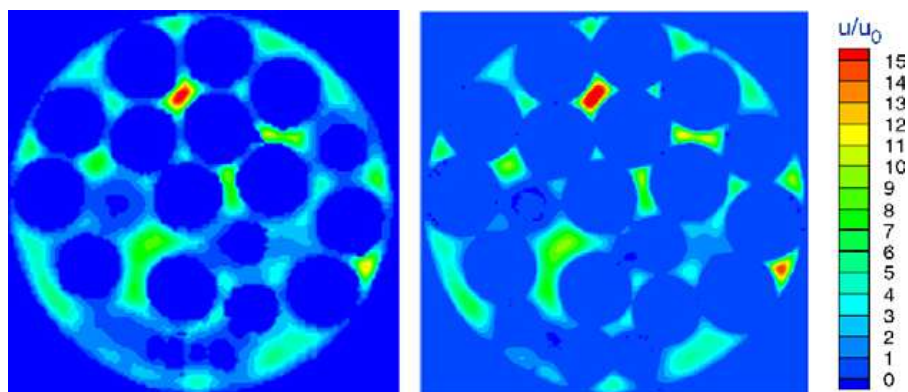


Figure 2.14 Comparaison entre de mesures du champ de vitesse avec la technique IRM (à gauche) et des simulations de Lattice-Boltzmann (à droite) [33]

Les calculs ont également montré leur fiabilité pour une large gamme de nombre de Reynolds [51,76,77]. Ils ont permis d'accéder à une information locale très détaillée, avec une analyse qualitative des champs vitesse. Comme par exemple les travaux d'Eppinger et al. [28] qui ont effectué des calculs d'écoulement dans des lits de sphères monodisperses avec un ratio de diamètres entre 3 et 10 et pour les régimes laminaire, transitoire et turbulent ($Re = 1, 100$ et 1000). La vitesse locale peut être très élevée avec parfois un facteur 12 par rapport à la vitesse d'entrée. Les zones stagnantes et celles de vitesses négatives, sont plus visibles pour $Re > 100$, et représentent environ 12% du volume total. Le pourcentage de zones stagnantes et négatives est beaucoup plus faible pour le régime laminaire (autour de 1%).

Plusieurs travaux [8,17,25,78,79] ont partiellement pris en compte l'effet de la structure du lit et les hétérogénéités macroscopiques qui sont représentées par un profil radial de porosité. En utilisant une loi de perte de pression de type Ergun (ou Darcy) avec une porosité locale, il est alors possible de prédire le profil de vitesse d'écoulement moyen avec la position radiale r (Figure 2.15). Il est observé que le profil radial de la vitesse verticale ($U_z(r)$) et celui de la porosité sont corrélés et les pics des courbes coïncident (minimum et maximum de vitesse qui coïncident avec les maximum et minimum de porosité) [28,33,65,79–81]. La zone de proche parois présente des vitesses élevées en raison des chemins préférentiels qui se forment à cause de la forte porosité dans ces zones ce qui peut créer des 'canaux fluides' [35]. Les mesures expérimentales confirment assez généralement que ce type de modèle prédit correctement les profils de vitesse. Les modèles semi-locaux tiennent compte de la structure moyenne locale de l'empilement sans pouvoir appréhender les effets aléatoires et sont majoritairement faits pour des empilements de sphères.

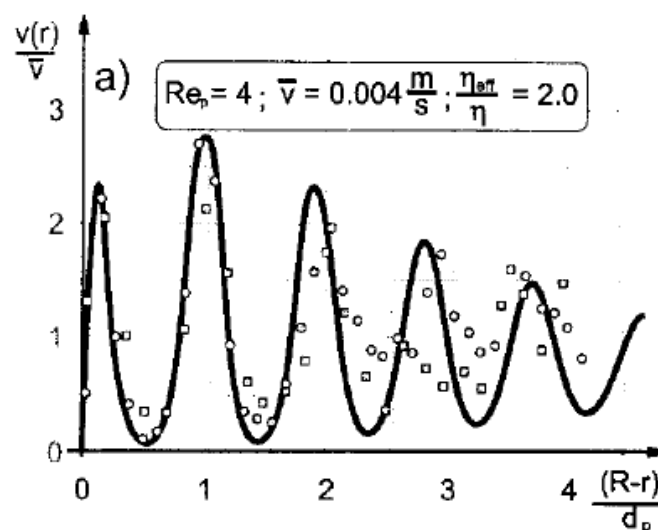


Figure 2.15 : Profil de vitesse radiale pour un lit de sphères-Résultats du modèle (ligne) et résultats expérimentaux (points) [8]

D'autres auteurs ont quantifié l'écoulement du fluide dans un lit de particules en étudiant les fonctions densité de probabilité de la vitesse verticale. Le champ de vitesse est considéré comme une fluctuation d'une variable aléatoire. Les lits étudiés pour en quantifier statistiquement les champs de vitesse sont des lits de sphères monodisperses qui sont structurés (empilements cubique et romboédrique [64,72]) ou aléatoires ([72]).

2.3.6 Conclusions

Dans cette partie, nous avons mis en évidence les méthodes de caractérisation de lits de particules en termes de champs de vitesses et de perte de pression. Les simulations numériques d'écoulement à travers un lit catalytique montrent un bon niveau de précision par rapport aux données expérimentales. Il apparaît également que les calculs sont parfois plus précis que les corrélations de référence.

La plupart des travaux effectués concernent les lits de sphères avec très peu d'études sur les cylindres. Les lits polydisperses de cylindres n'ont pas été étudiés jusqu'ici. Les études numériques concluent fréquemment une conformité avec l'expérimentation en allant rarement plus loin, par exemple en explorant en détail l'importante quantité d'information locale disponible. Une étude souligne des écarts de perte de pression suite à la répétition du chargement. Ces points méritent d'être explorés, ce qui sera traité dans le chapitre hydrodynamique.

2.4 Calcul de transfert / réaction

En génie chimique, le transfert de matière liquide/solide est caractérisé par le coefficient k_{LS} qui met en relation le flux de matière liquide/solide ($\varphi_{L/S}$), d'une part, avec le gradient de concentration et l'aire interfaciale liquide/solide a_s , d'autre part.

$$\varphi_{L/S} = k_{LS} a_s (C_L - C_S) \quad \text{Équation 2.24}$$

C_L et C_S sont les concentrations dans le cœur du liquide et près de la surface du solide respectivement.

Note : le formalisme est le même pour le transfert gaz – solide.

La corrélation la plus utilisée pour prédire le transfert liquide/solide est celle de Ranz-Marshall développée à la base pour une sphère dans un milieu infini puis étendue à un milieu « infini » de plusieurs billes :

$$Sh = 2 + a Re^b Sc^c \quad \text{Équation 2.25}$$

avec :

$$Sh = \frac{k_s d}{D_m} \quad \text{Équation 2.26}$$

$$Re = \frac{\rho_L U_{ls} d}{\mu_L} \quad \text{Équation 2.27}$$

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D_m} \quad \text{Équation 2.28}$$

Sh et Re sont les nombres de Sherwood et Reynolds relatifs à la particule et Sc le nombre de Schmidt, a , b et c sont des constantes, U_{ls} la vitesse superficielle liquide, d le diamètre de la particule, D_m la diffusion moléculaire, μ_L et ρ_L sont la viscosité dynamique et la densité du liquide.

Pour la relation de Ranz Marshall, la valeur de a vaut 1.8, celle de $b = 1/2$ et $c = 1/3$.

Les mêmes corrélations peuvent être utilisées pour le transfert de chaleur, sous le nom de relation de Kunii et Levenspiel, en remplaçant le nombre de Sherwood (Sh) par Nusselt (Nu), et le nombre de Schmidt (Sc) par Prandtl (Pr).

Les calculs numériques de transfert de chaleur et de matière montrent une bonne adéquation avec les mesures [69,71,79,82–86]. Nijemeisland et Dixon [69] ont simulé à l'aide du logiciel commercial Fluent l'écoulement et le transfert de chaleur pour un empilement de 44 sphères avec un petit rapport d'aspect $D/d = 2$ (donc structuré) dans le cas d'un écoulement laminaire et turbulent. Ils ont pu obtenir un très bon accord avec les résultats expérimentaux.

La même équipe [82,85] a ensuite couplé le transfert thermique (chauffage de l'extérieur) et une réaction endothermique de reformage à l'intérieur des grains dans une géométrie de lit régulière avec une symétrie d'ordre 3 (Figure 2.16). Ils ont pu cartographier les champs de température et de concentration, et ils ont noté de forts gradients près des parois et non au

centre. Ils proposent que ces effets de non-uniformité dans la distribution des champs seront plus accentués dans le cas des lits aléatoires.

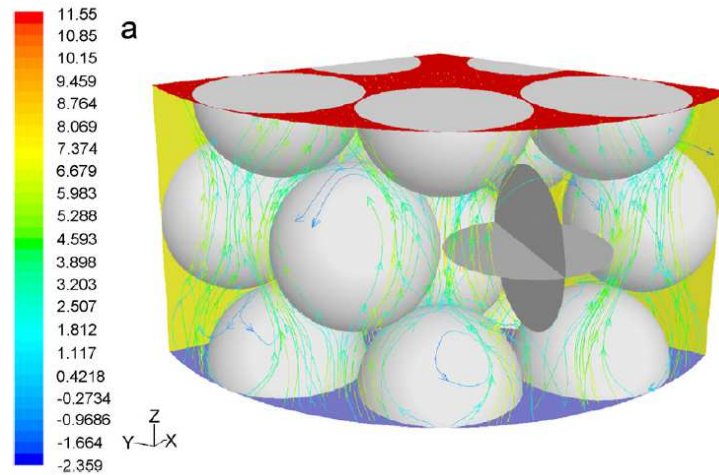


Figure 2.16 : Profils de vitesse simulés par Dixon [85]

Zeiser et al. [87] ont simulé une réaction de surface (type $A+B \rightarrow C$) pour une mono-particule irriguée par un flux instationnaire avec un $Re = 166$. L'effet de la diffusion moléculaire et de la dispersion ont été étudiés. Les non uniformités locales de la distribution du fluide autour de la particule influence le transfert de matière donc les champs de concentration dans tout le domaine.

Freund et al. [34] ont aussi simulé une réaction en surface des particules (du type $A \rightarrow B$) dans un empilement de sphères monodisperses de ratio $D/d = 5$ à bas Reynolds ($Re = 6.5$). Des pics de concentration (quasiment égaux à la valeur d'entrée) de l'espèce A sont observés près des parois en corrélation avec les passages préférentiels en proche paroi (Figure 2.17).

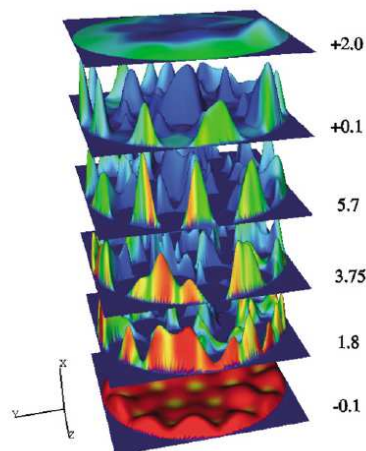


Figure 2.17 : Champs de concentration dans des plans de coupes d'un lit de billes monodisperses ($D/d = 5$, $Re = 6.5$) [34]

Les calculs CFD retrouvent bien les corrélations usuelles de transfert de matière [79,88,89], et sont capables de bien mettre en évidence des phénomènes délicats à l'intérieur du réacteur. Néanmoins, il y a peu de travaux sur des empilements de cylindres [90–92], sur l'effet de la polydispersité de l'empilement ainsi que sur celui de la répétition du chargement sur le transfert/la réaction.

2.5 Conclusions et aspects manquants

L'état de l'art a permis d'identifier les principales méthodes de caractérisation des empilements : mesure de porosité moyenne (avec un effet de la hauteur), de la perte de pression et de la porosité radiale et des champs de vitesse. L'effet de répétabilité a été étudié expérimentalement sur la porosité moyenne et observé sur la perte de pression (par CFD). Il n'existe pas de travaux liant ces caractéristiques avec la performance apparente du réacteur.

Cette partie bibliographique a permis de choisir les propriétés géométriques qu'il faut considérer pour caractériser géométriquement l'empilement d'un point de vue global (porosité moyenne, pression) et semi-global (porosité radiale), mais aussi d'identifier d'autres grandeurs qui n'ont pas encore été mesurées (telles que la porosité axiale et l'orientation des cylindres) se basant sur des tendances observées lors d'études expérimentales.

Elle a également permis de mettre l'accent sur les aspects manquants dans la littérature dans l'étude des réacteurs à lit fixe de petite taille résumés dans le Tableau 2.4 ci-dessous.

Notre étude complètera la littérature sur les points suivants : l'étude la porosité axiale, l'orientation des cylindres et éventuellement la tortuosité, l'étude de l'effet de la répétition du chargement en empilements de billes et de cylindres et l'étude de l'effet de la polydispersité en empilements de billes et de cylindres.

Pour tous les points cités, l'étude se fera en couplant empilement, écoulement et transfert de matière.

Pour ce faire, dans cette étude, le code Grains3D sera utilisé et permettra de traiter les contacts entre des objets convexes pour générer les empilements de particules. PeliGRIFF simulera l'écoulement et le transfert avec une méthode à maillage fixe et des performances parallèles adaptées.

Tableau 2.4 : Résumé des aspects manquants dans la littérature pour des empilements de billes et de cylindres

Etude Empilement	Caractéristique	structure de l'empilement	hydrodynamique	Ecoulement réactif / thermique
sphères	Monodisperse	3	3	2
	Polydisperse	1	2	0
	Répétabilité	0	1 [41]	0
	Autre	pas de caractérisation en termes de porosité axiale		
cylindres	Monodisperse	2	2	2
	Polydisperse	0	0	0
	Répétabilité	0	0	0
	Autre	<ul style="list-style-type: none"> ▪ pas de caractérisation en termes de porosité axiale ▪ pas d'études sur l'orientation des cylindres 		

La légende numérique dans le Tableau 2.4 correspond au degré de connaissance évalué d'après la littérature examinée :

3 : abondance de travaux

2 : quelques études

1 : une étude

0 : absence de travaux

3 Méthodologie

L'objectif du travail est d'étudier les interactions entre la structure d'empilement, qui est aléatoire, et la réactivité apparente du réacteur à lit fixe. Afin de permettre la mise en évidence de liens entre empilement et réactivité, il est nécessaire de pouvoir caractériser à minima les empilements et leur réactivité et ceci pour de nombreux empilements.

Dans ce qui suit, le choix et l'intérêt de la démarche adoptée, ainsi que les paramètres mesurés dans chaque partie seront présentés.

3.1 Intérêt d'une démarche numérique

Une approche expérimentale du problème nécessiterait de caractériser à la fois l'empilement de particules et la performance réactionnelle de lits fixes. Les performances réactionnelles sont mesurables dans des réacteurs contrôlés en pression et température. Le sujet du travail nécessite de s'intéresser à la structure localement hétérogène des lits fixes qui peut affecter l'écoulement et les performances réactives sans pour autant avoir un effet visible sur les grandeurs macroscopiques. Une solution est alors d'utiliser des techniques d'imagerie par tomographie et reconstruction 3D. Seule la tomographie aux rayons X permet d'atteindre une résolution spatiale suffisante qui est de l'ordre de 10 à 50 μm . Par contre, elle ne permet pas d'étudier le contenu de réacteurs métalliques de densité très élevée pour être traversés par les rayons X. Il est possible d'opérer sur des réacteurs en matériau transparent aux rayons X mais cela implique d'opérer à pression réduite (quelques bars) et réduit considérablement le champ de réactions utiles.

Notre étude s'intéresse aux effets de répétabilité de chargement. Pour l'explorer expérimentalement, il faudrait réaliser plusieurs répétitions de chargement avec des grains identiques, mesurer la performance réactionnelle et recommencer. En pratique, cela est impossible du fait de la désactivation progressive des catalyseurs et des modifications potentielles de performance lors des opérations de détente, refroidissement, déchargement, rechargement, remise en température et pression. Il ne peut être assuré que les catalyseurs aient exactement la même activité catalytique d'une répétition à une autre. Cette variabilité pourrait être du même ordre de grandeur voire supérieure aux effets d'empilement.

Un dernier point en défaveur d'une approche expérimentale est que les paramètres « clés » régissant le lien entre empilement et réactivité ne sont pas connus. Leur identification doit être basée sur des études statistiques, donc avec de très nombreuses réalisations, générant ainsi un coût important. Il est également possible d'avoir à recommencer des tests si les caractérisations pertinentes n'ont pas été mesurées la première fois.

Une approche numérique permet de lever certains de ces verrous. La position des objets est connue, ce qui permet d'envisager toutes sortes d'analyses et de caractérisations avant et après les calculs de réactivité. Par construction, les calculs répétés seront réalisés avec des objets strictement identiques d'un calcul à l'autre. L'approche numérique permet également de « régler » les paramètres des empilements à volonté et donc de tester ces paramètres un par un (ou de réduire les corrélations). La condition de succès de l'approche numérique est qu'il faut disposer d'empilements représentatifs d'une part, et d'autre part de codes de simulation et de puissance de calcul suffisants pour analyser les écoulements et les profils de concentration. Comme on peut le voir dans la littérature des outils de calculs d'empilement permettent actuellement de simuler des lits fixes de quelques milliers de particules. Il existe donc aujourd'hui des solutions pour calculer les écoulements monophasiques en lit fixe.

Pour ces raisons, une approche numérique a été préférée pour ce travail. Ce choix conduit à structurer la thèse en plusieurs parties :

- Réalisation et caractérisation des empilements,
- Simulation hydrodynamique et analyse des résultats,
- Simulation de l'écoulement réactif.

Les réactions ont lieu dans la phase liquide (au contact de la phase active qui est dans le solide), la phase gaz apportant un des réactifs. Pour une étude de sensibilité sur l'effet d'empilement, il est raisonnable de simplifier la physique à un écoulement monophasique liquide.

En unité pilote, les vitesses de circulation de liquide sont faibles, typiquement de l'ordre de 10 cm par heure, soit $\sim 30\mu\text{m/s}$. Les écoulements sont donc laminaires.

3.2 Les outils numériques retenus

Deux codes développés à l'IFPEN, Grains3D [39] et PeliGRIFF [93,94], ont été retenus pour cette étude.

3.2.1 Grains3D : Génération de l'empilement

Les empilements de particules ont été simulés en utilisant la méthode des éléments discrets (Discrete Element Method) implémentée dans le code Grains3D [39]. La méthode consiste à calculer les trajectoires et rotations de toutes les particules du système en tenant compte de forces volumiques et des collisions inélastiques avec les autres particules et les parois. La force de contact est proportionnelle au recouvrement calculé. Les équations utilisées dans cette méthode pour calculer le contact sont présentées dans l'annexe A (cf. §7). Le résultat du calcul est un fichier contenant la position et l'orientation des particules à chaque pas de temps. Le lit fixe est "empilé" lorsque le déplacement des particules est inférieur à quelques micromètres.

Grains3D permet de générer des empilements d'objets convexes. Dans notre étude, les objets sont des particules sphériques ou cylindriques. Les calculs sont faits en présence de gravité. Les objets peuvent être identiques ou différents tant en forme qu'en dimension, ce qui permet de simuler des distributions granulométriques polydisperses.

Grains3D permet d'utiliser deux types de condition aux limites en limite du domaine de calcul : « obstacle » ou « périodicité ». Les obstacles sont des surfaces planes indéformables sur lesquelles les particules rebondissent : ils sont utilisés pour délimiter le fond, le haut et si besoin les parois de réacteur. Un réacteur cylindrique est modélisé par un ensemble de surfaces planes dont la coupe forme un polygone approximant un cercle (Figure 3.1 et Figure 3.2 - (a), (b)).



Figure 3.1 : Réacteur cylindrique simulé par Grains3D

La périodicité permet de simuler des milieux semi-infinis : lorsqu'une particule coupe la face de périodicité, une particule « clone » identique avec la même vitesse (translation et rotation) est créée sur la face opposée du domaine. La périodicité peut être utilisée sur deux cotés du domaine, cas « bi périodique », pour réaliser des empilements semi-infinis dans deux directions avec tassement gravitaire (Figure 3.2 - (c)).

Les particules sont insérées dans le réacteur dans une « fenêtre » d'insertion. La procédure consiste à choisir une particule au hasard parmi celles encore à insérer, à tirer son orientation au hasard et à la positionner dans la fenêtre d'insertion sans contact avec une autre particule. La particule tombe alors sous l'action de son poids. Une nouvelle particule est insérée à fréquence imposée et tant qu'il reste de la place dans la fenêtre d'insertion. Cette méthode permet d'imiter une procédure de chargement réalisée par un opérateur qui verse les grains de catalyseurs dans le réacteur.

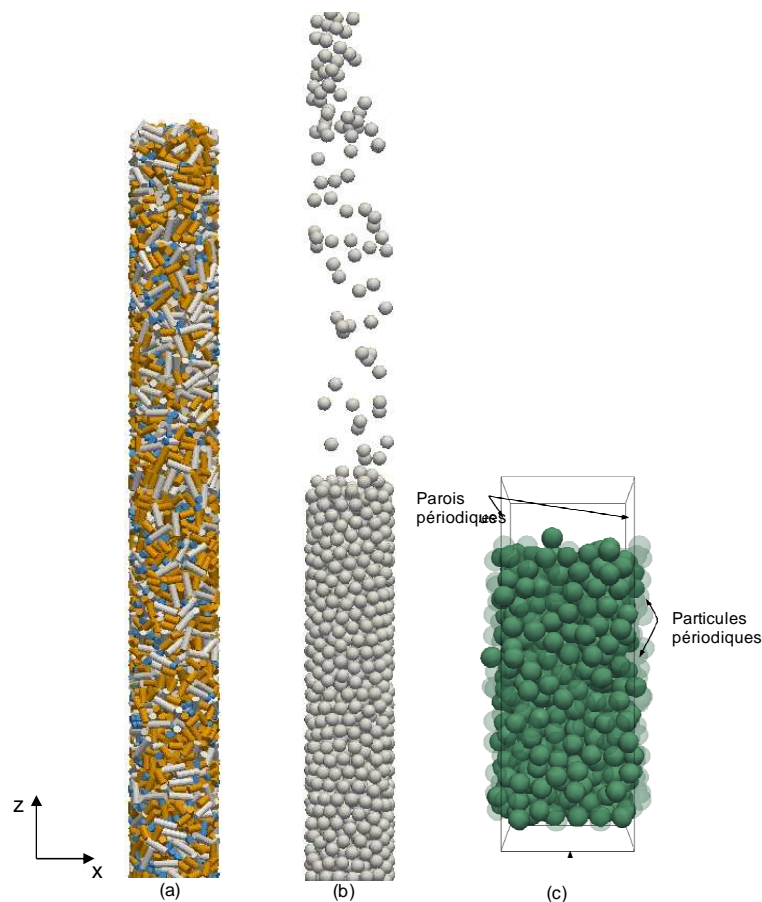


Figure 3.2 : Exemples d'empilements simulés : a) cylindres polydisperses (de longueurs = 1, 3 et 5 mm) dans un réacteur cylindrique, b) sphères monodisperses dans un réacteur cylindrique ($d = 3\text{mm}$) c) sphères monodisperses ($d = 3\text{mm}$) dans un domaine bipériodique (semi-infini)

3.2.2 PeliGRIFF : Calcul hydrodynamique et de transfert / réaction

PeliGRIFF est un solveur de mécanique des fluides incompressible développé à partir de la bibliothèque Pelican et très efficace en calcul parallèle. PeliGRIFF utilise un schéma numérique en volumes finis, du second ordre, explicite en espace. La spécificité de PeliGRIFF est son couplage fort avec le code de DEM Grains3D qui permet de résoudre l'hydrodynamique en interaction avec des particules solides mobiles (ou fixes). PeliGRIFF est basé sur une approche de domaines fictifs avec multiplicateurs de Lagrange (Distributed Lagrange Multiplier/Fictitious Domain : DLM/FD) pour assurer un couplage fort aux interfaces entre le fluide et les particules [93,94].

La grille de discrétisation spatiale est une grille fixe avec des nœuds équidistants dans toutes les directions, y compris à l'intérieur des objets solides. Contrairement à d'autres méthodes numériques alternatives, le maillage n'épouse pas la forme de l'objet, sans raffinement près des objets et des points de contact. Les équations sont résolues à tous les points du maillage y compris dans les particules qui sont remplies d'un fluide fictif.

Pour le cas où les particules sont en mouvement, à chaque pas de temps leurs propriétés données par le code granulaire sont mises à jour (vitesse de translation et de rotation). Chaque particule est reconnue par son centre de gravité et son diamètre (et éventuellement longueur), un terme de forçage est imposé au niveau de la surface et à l'intérieur de la particule pour assurer le mouvement de corps rigide:

$$\mathbf{u} - (\mathbf{U} + \boldsymbol{\omega} \wedge \mathbf{r}) = 0 \quad \text{Équation 3.1}$$

\mathbf{u} : la vitesse du fluide sur la particule, \mathbf{U} : la vitesse de translation de la particule, $\boldsymbol{\omega}$ sa vitesse angulaire, \mathbf{r} le vecteur position. Cette contrainte est relaxée par l'introduction d'un multiplicateur de Lagrange.

Dans notre cas, dans des lits fixes où les particules sont immobiles, la contrainte (Équation 3.1) se réduit simplement à une vitesse nulle ($u = 0$) car les particules sont immobiles.

Au niveau de la surface des particules, une interpolation d'ordre deux est utilisée sur la base des points où la vitesse dans le maillage cartésien est calculée (Figure 3.3).

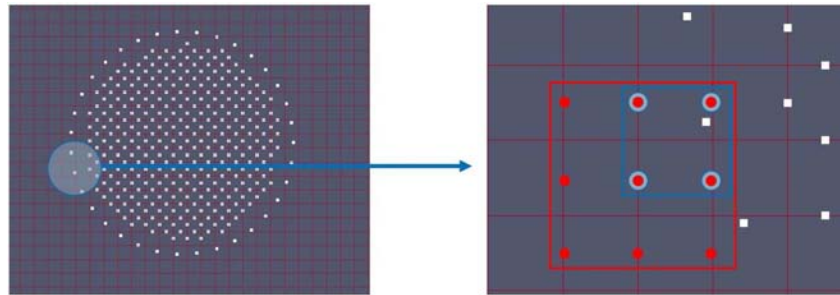


Figure 3.3 : Distribution des points DLM/FD à la surface d'une particule (à gauche), interpolation linéaire vs quadratique (à droite)

Ce type de maillage structuré conduit à devoir mailler tout l'espace y compris dans les particules (environ 60% du domaine) et peut conduire à des temps de calcul importants dans le cas du lit fixe. Pour un empilement de sphères de 3 mm dans un réacteur de 100 mm de haut et de 19 mm de diamètre, il faut utiliser environ 20 points/diamètre de particule (~ 14 millions de mailles pour tout le domaine) d'où le besoin d'une bonne efficacité en calcul parallélisé.

PeliGRIFF permet des conditions aux limites de vitesse (vitesse constante sur une face du domaine¹), de pression (pression constante sur une face), et de périodicité. Cette dernière condition consiste en une périodicité spatiale selon 1, 2 ou 3 directions de la vitesse. Les conditions tripériodiques permettent par exemple de calculer les écoulements autour d'une sphère dans une boîte cubique, ce qui correspond à un empilement structuré (cubique simple) infini. Les conditions bipériodiques sont utilisées pour simuler l'écoulement dans un lit fixe de dimensions « infinies » perpendiculairement à l'écoulement.

¹ PeliGRIFF ne permet pas à ce jour d'imposer une vitesse nulle sur des surfaces du domaine qui ne sont pas planes. Cela explique le fait de ne pas réaliser des calculs hydrodynamiques en tube cylindrique.

La Figure 3.4 présente des exemples de simulations réalisées lors de cette thèse.

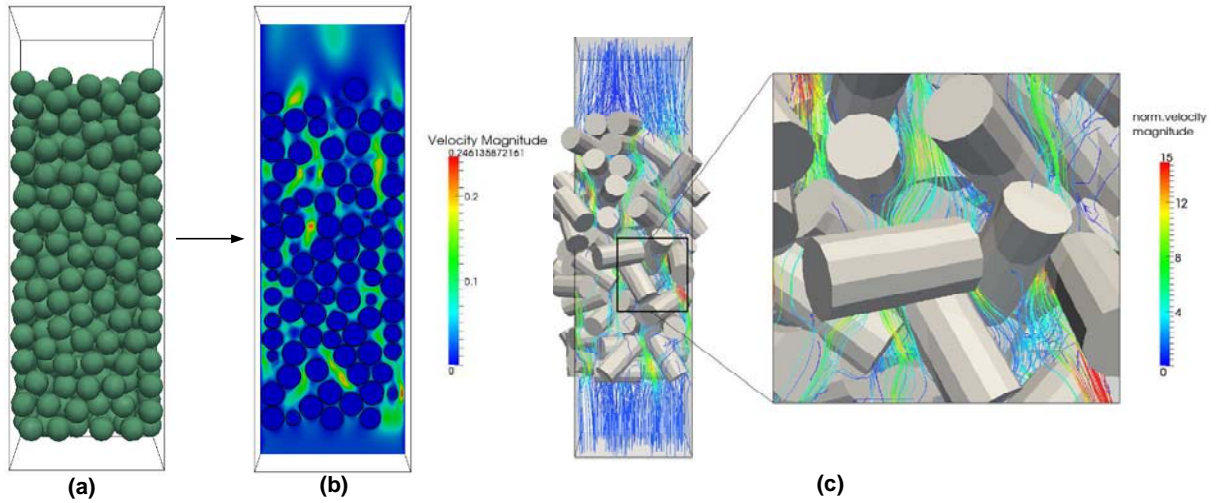


Figure 3.4 : (a) *Empilement de sphères avec parois*, (b) *Coupe verticale au centre du lit (a)*, (c) *Vitesse et structure locales d'un lit de cylindres bipériodiques*

Un module réactif a été implémenté dans PeliGRIFF basé sur l'équation de convection-diffusion (Équation 3.2) avec terme source. Celle-ci représente le transport d'un scalaire par convection et diffusion. La diffusion du réactif se fait aussi bien dans le fluide qu'à l'intérieur du grain : le coefficient de diffusion apparente D_{app} dépend du contenu de chaque maille (Équation 3.3). Un terme qui représente une réaction d'ordre 1 à l'intérieur du grain de catalyseur a été pris en compte (Équation 3.4).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_{app} \nabla C) + \mathbf{u} \cdot \nabla C = R \quad \text{Équation 3.2}$$

$$D_{app} = \varepsilon D_{fluide} + (1 - \varepsilon) D_{solide} \quad \text{Équation 3.3}$$

$$R = -k.C \quad \text{Équation 3.4}$$

où D_{app} , D_{fluide} , D_{solide} sont les coefficients de diffusion moléculaire apparent (ou global), dans le fluide et dans le solide respectivement, k est la constante cinétique de réaction et ε correspond à la porosité locale (à l'échelle de la maille).

Le module réactif ne permet pas de prendre en compte une éventuelle variation des propriétés physiques (densité, viscosité) pendant la réaction : physiquement, cela correspond au cas d'un réactif « très » dilué.

3.3 Caractérisation de l'empilement

L'étude bibliographique nous a permis d'identifier comme grandeurs caractéristiques principales de l'empilement : les porosités moyenne et radiale. Afin d'aller plus loin dans cette caractérisation, nous avons aussi développé des outils de mesure de porosité axiale, de tortuosité et d'orientation des cylindres.

Ces outils ont été développés sous Visual Basic pour évaluer ces grandeurs à partir des coordonnées de chaque particule. Ce paragraphe présente ces différentes mesures. Leur utilisation et les résultats sont présentés au chapitre 4 relatif aux empilements.

3.3.1 Porosité axiale en réacteur cylindrique

Le calcul de la porosité axiale vise à étudier l'évolution axiale de la porosité sur des tranches de réacteur. Pour calculer la porosité axiale, le lit est divisé en plusieurs couches d'épaisseur e , dans chacune d'elles la porosité moyenne est calculée selon l'Équation 3.5. Pour des sphères, le calcul est réalisé de manière analytique en évaluant pour chaque particule la portion exacte de volume comprise entre les plans z et $z+e$. Pour les cylindres, le calcul n'est pas analytique mais numérique avec une discrétisation des cylindres et du réacteur.

$$\varepsilon_e(z) = 1 - \frac{1}{\pi R^2 e} \int_z^{z+e} \int_0^R \int_0^{2\pi} \delta(r, \theta, z) r dr d\theta dz \quad \text{Équation 3.5}$$

δ : fonction indicatrice de présence du solide. $\delta = 1$ dans le solide, 0 ailleurs.

3.3.2 Porosité radiale

L'expression de la porosité en fonction de r est calculée en moyennant selon z et θ la fonction de présence des particules $\delta(r, \theta, z)$ qui vaut 1 dans les solides et 0 dans l'espace poral (Figure

3.5). Le lit catalytique fixe est divisé en plusieurs couches annulaires d'épaisseur dr et de hauteur H égales (Équation 3.5).

$$\varepsilon_{\Delta r}(r) = 1 - \frac{1}{\pi H [(r + \Delta r)^2 - r^2]} \int_r^{r+\Delta r} \int_0^H \int_0^{2\pi} \delta(r, \theta, z) r \cdot dr \cdot d\theta \cdot dz \quad \text{Équation 3.6}$$

L'intégration est réalisée en discrétisant le cylindre en éléments de volume $r \, dr \, d\theta \, dz$ dans le repère cylindrique (r, θ, z) . Un test d'appartenance de ce volume élémentaire $(r \, dr \, d\theta \, dz)$ à une particule est ensuite effectué. L'intégration se fait sur toute la hauteur H du réacteur.

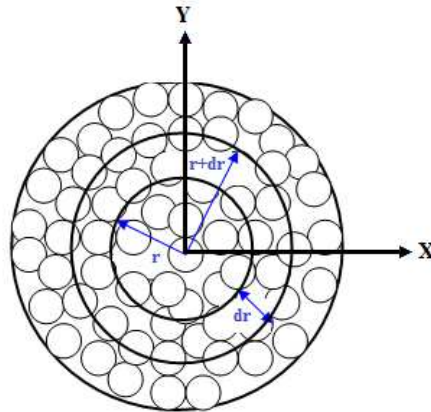


Figure 3.5 : Coupe transversale dans le plan (X, Y) du réacteur cylindrique

3.3.3 Tortuosité

Ici, la tortuosité est définie comme étant l'allongement du chemin possible parcouru par le fluide en présence du solide comparé à l'écoulement sans solide. Il s'agit donc d'une tortuosité géométrique. Il n'existe pas de méthode de calcul standard pour déterminer cette grandeur et nous proposons d'utiliser le rapport entre la longueur du chemin parcouru par le fluide en contournant les particules par la longueur de son chemin en absence de celles-ci (Figure 3.6). Par construction, la tortuosité sera supérieure ou égale à 1.

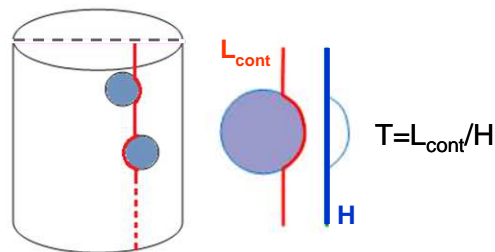


Figure 3.6 : Principe de calcul de la tortuosité (ici le diamètre est en pointillé sur la figure de gauche et son angle d'orientation = 0°)

La tortuosité a été évaluée dans un lit de sphères de diamètre $d = 3$ mm dans un réacteur de diamètre $D = 12$ mm (cas appelé $D/d = 12/3$, comme il sera présenté dans le chapitre empilements) en une cinquantaine de points de départ différents équidistants sur un diamètre et sur des diamètres orientés à 0° , 45° , 90° , et 135° par rapport à l'axe des x, et jusqu'à parcourir toute la longueur du réacteur (Figure 3.7). La tortuosité présente un profil symétrique par rapport à l'axe du réacteur et dépend très peu de la position du plan de coupe choisi (ou de son orientation).

Comme attendu, la tortuosité est minimale (égale à 1) au niveau des parois du réacteur : les chemins situés le long des parois ne rencontrent aucune bille. Dans ce calcul, il n'y a pas de billes au centre : ratio D/d est un entier pair (Figure 3.9) et la tortuosité y est également minimale. La tortuosité est très liée au nombre de billes sur le chemin sans être tout à fait corrélée (Figure 3.10).

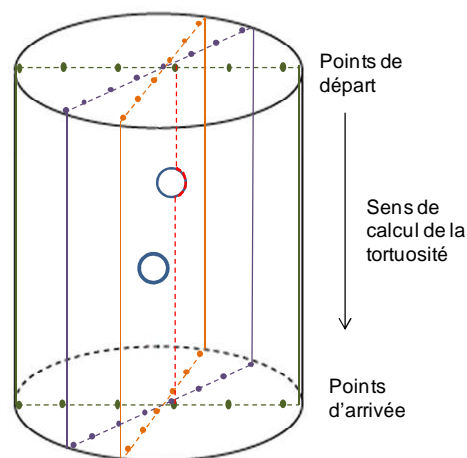


Figure 3.7 : Calcul de tortuosité dans trois différents plans orientés

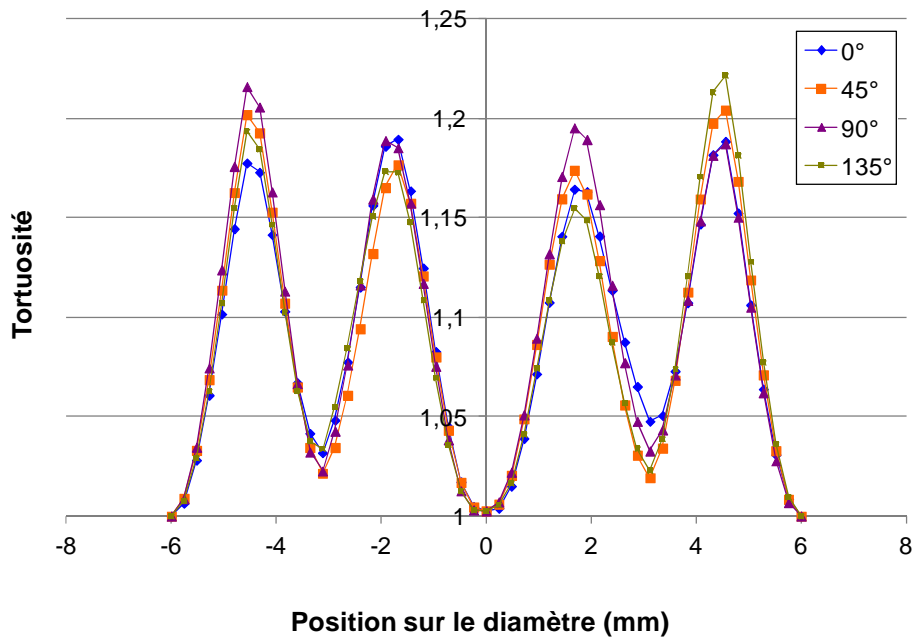


Figure 3.8 : Variation de la tortuosité en fonction de la position sur le diamètre, Cas $D/d = 12/3$, Calcul 1

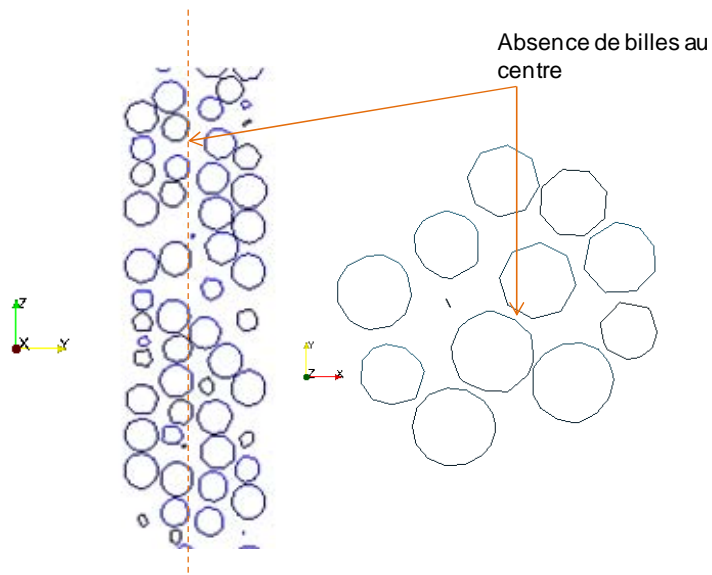


Figure 3.9 : Coupes longitudinale et transversale dans l'empilement $D/d = 12/3$

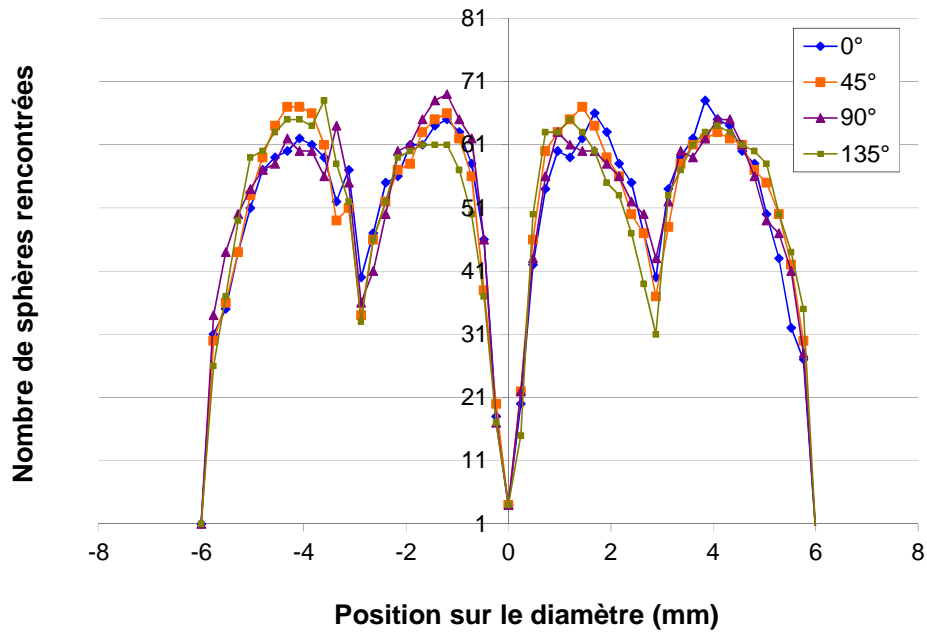


Figure 3.10 : Variation du nombre de sphères rencontrées en fonction de l'emplacement sur le diamètre Cas $D/d=12/3$, Calcul 1

Nous concluons que le calcul de tortuosité n'apporte pas d'élément supplémentaire par rapport à un calcul de porosité radiale (Figure 3.11 par exemple). Les mêmes remarques ont également été notées pour les autres ratios de diamètres (D/d). Cette approche n'a donc pas été étendue dans la suite de la thèse pour d'autres géométries ou formes de particules.

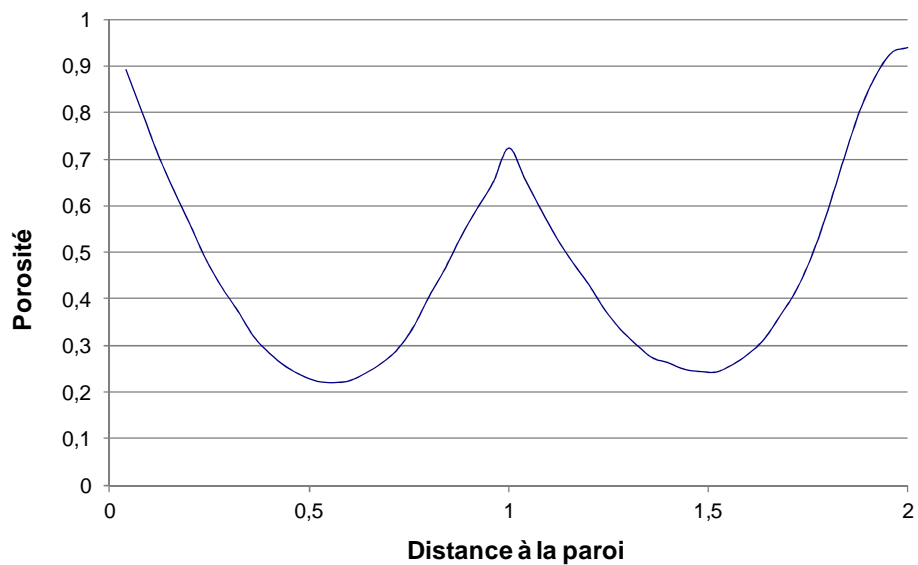


Figure 3.11 : Variation de la porosité radiale, Cas $D/d=12/3$, Calcul 1

3.3.4 Orientation des cylindres

Deux types d'orientations des cylindres ont été calculés par rapport à la direction horizontale et par rapport à la direction radiale.

L'orientation verticale consiste à calculer l'angle entre l'axe du cylindre et le plan horizontal (Figure 3.12).

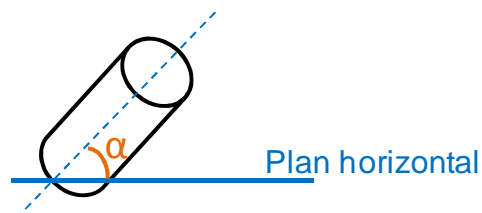


Figure 3.12 : Orientation verticale des cylindres

L'orientation radiale est l'angle entre la projection de l'axe du cylindre sur le plan transversal du tube et la direction radiale (Figure 3.13). Un angle de 0° correspond à une orientation radiale du cylindre (parallèle à un rayon), un angle de 90° correspond à une orientation tangentielle (perpendiculaire à un rayon).

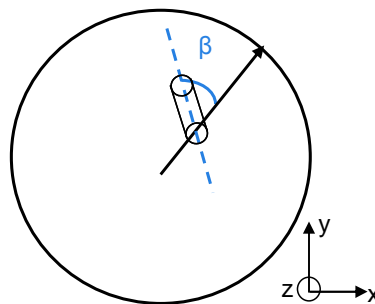


Figure 3.13 : Orientation radiale des cylindres-Vue de dessus du réacteur

Ces angles sont aisément calculés à partir des données de sortie de Grains3D et sont présentés sous forme d'histogrammes.

3.4 Etude hydrodynamique

Les calculs hydrodynamiques ont été réalisés dans des systèmes structurés simples qui sont bi ou tripériodiques de billes et de cylindres, utilisés pour la prise en main et la validation du code, puis dans des empilements aléatoires.

Les calculs sont ensuite analysés en termes de pression et de vitesse. Les champs de vitesse sont analysés en utilisant une approche statistique : la vitesse est considérée comme une occurrence d'une variable aléatoire, et nous reconstruisons sa fonction de densité de probabilité.

Le traitement des résultats obtenus par PeliGRIFF se fait au moyen d'un module de post-traitement qui utilise les sorties du dernier pas de temps calculé. Ce post-traitement permet de :

- calculer la porosité moyenne dans un sous-domaine défini ayant la largeur du système et une épaisseur définie
- calculer la pression moyenne dans les plans du domaine passant par les centres des mailles (où est calculée la pression)
- donner l'histogramme de la vitesse (norme ou l'une de ses composantes) dans des sous-domaines spécifiés du système étudié.

3.5 Calcul réactif

Dans cette partie, une exploration qualitative des résultats d'écoulement réactif avec visualisation des champs de concentration est effectuée. Des calculs de transfert de matière avec réaction à l'intérieur du grain sont effectués dans des systèmes avec une seule particule (bille ou cylindre) dans un domaine bipériodique.

Des études paramétriques sur les vitesses d'entrée, les coefficients de diffusion moléculaire, ainsi que l'orientation du cylindre ont été menées.

3.6 Conclusion du chapitre

L'objectif de ce travail est de comprendre le lien entre structure aléatoire locale de l'empilement dans un réacteur à lit fixe, l'hydrodynamique et la réactivité, en vue de définir des critères de conception de réacteur permettant de garantir des résultats répétables et optimaux. Une approche numérique est choisie pour répondre à cet objectif en utilisant les codes Grains3D, pour le calcul granulaire, et PeliGRIFF, pour le calcul de l'écoulement réactif. Dans ce chapitre, les principaux paramètres et méthodes de mesure ont été spécifiés. Nos calculs seront validés, au fur et à mesure, à travers une comparaison avec des solutions analytiques, numériques ou des résultats expérimentaux de la littérature.

Le travail s'organise en trois parties :

1. Etude de l'empilement : elle comprend la génération numérique d'empilements aléatoires de billes et de cylindres, à l'aide de Grains3D et leur caractérisation géométrique en termes de porosité moyenne, radiale, axiale et orientation des cylindres. Certaines grandeurs choisies pour la caractérisation géométrique sont classiques dans la littérature (porosités moyenne et radiale) mais d'autres sont originales (porosités axiale et orientation des cylindres) et compléteront la littérature existante. Une étude locale de la structure des empilements ainsi qu'une étude de l'effet de la répétition du chargement seront effectuées et la variabilité locale de la structure sera quantifiée.
2. Etude de l'écoulement : monophasique, à nombre de Reynolds modéré, dans des empilements aléatoires de billes et de cylindres mono ou polydisperses. La validation du code PeliGRIFF sera effectuée à travers une comparaison à des solutions analytique ou numérique sur des systèmes simples de particule unique en conditions tripériodiques. Ensuite une étude à l'échelle de la particule de lits aléatoires de billes et de cylindres sera effectuée en termes de perte de pression et de champs de vitesse. Des calculs de répétitions du chargement seront effectués pour quantifier l'effet de la variabilité locale du chargement aléatoire sur l'hydrodynamique, aussi bien dans un même lit qu'entre lits répétés.
3. Des résultats préliminaires de l'écoulement réactif sur des systèmes simples avec une seule particule (bille et cylindre) : une exploration qualitative de quelques cas test sera présentée avec une variation des coefficients de diffusion, des vitesses d'écoulement et des constantes de réaction, et une visualisation des champs de concentration autour de la particule.

4 Empilements de particules

4.1 Introduction

L'objectif de cette partie est d'étudier la structure géométrique d'un lit de particules sphériques ou cylindriques représentatif des réacteurs d'unités pilotes. Les empilements sont aléatoires et nous nous intéresserons aux non-uniformités ainsi qu'à la répétabilité.

De manière similaire à la littérature, les empilements seront analysés au moyen de la porosité moyenne, radiale, axiale et de l'orientation des cylindres. Les caractérisations sont effectuées sur des empilements numériques obtenus par DEM. La représentativité de ces empilements numériques sera confirmée au fur et à mesure via des comparaisons avec les résultats expérimentaux.

4.2 Analyse des empilements de billes

Le paragraphe est organisé comme suit : Présentation des empilements générés, Caractérisation des empilements en réacteur.

4.2.1 Liste des empilements étudiés

Le diamètre des particules sphériques d est fixé à 3 mm (cas monodisperses) et 2, 3 et 4 mm (cas polydisperse) avec des pourcentages pour chaque classe de particule de 20, 60 et 20% respectivement. Ces dimensions correspondent à la granulométrie de certains catalyseurs d'hydrogénations sélectives.

Le diamètre des réacteurs cylindriques D est fixé à 12 et 19 mm, ce qui correspond à des dimensions standards de réacteur de test de catalyseur. Les empilements sont caractérisés par le rapport d'aspect, ratio D/d qui peut varier entre 2 et 12. Le nombre de particules a été ajusté pour que les hauteurs finales soient représentatives des chargements de catalyseurs en petite unité pilote (50 à 250 mm).

A des fins de comparaison, un empilement semi-infini selon les directions horizontales a été également simulé et analysé. Dans cette géométrie, également appelée bipériodique, les objets coupés par un plan latéral sont dupliqués à une distance de une période.

Les caractéristiques de construction des empilements sont détaillées dans le Tableau 4.1.

Ces empilements sont générés en insérant un nombre prédéterminé de particules de manière aléatoire dans une fenêtre rectangulaire de hauteur variant entre 1 et 30 diamètres et de longueur = largeur comprises entre 1 et 3 diamètres de billes (selon les cas). Les billes sont insérées en vrac, de façon continue à partir de la fenêtre d'insertion et chutent sous l'effet de leur poids puis rebondissent de manière inélastique entre elles et avec les parois. L'empilement est considéré comme terminé lorsque les déplacements maximums des billes sont inférieurs à $d/60$ (environ $50 \mu\text{m}$). La hauteur de l'empilement est une conséquence de la simulation. Lorsque les calculs sont répétés, l'initialisation du générateur de position aléatoire est également aléatoire, de sorte que les particules et leurs positions initiales sont différentes pour chaque répétition de calcul.


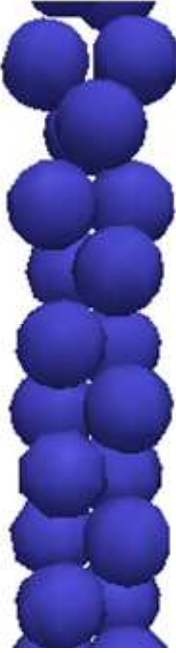
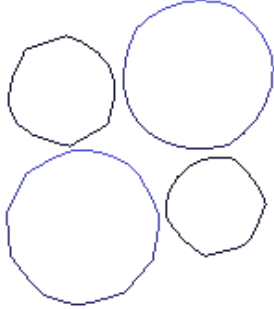

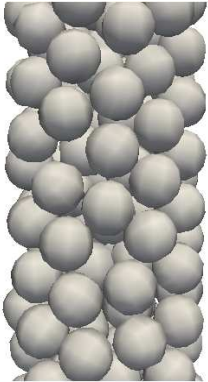
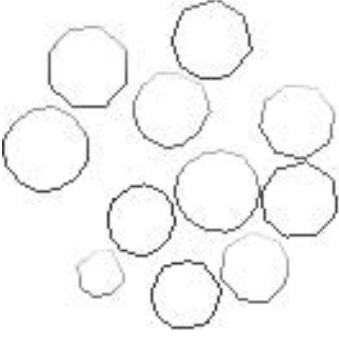
Tableau 4.1 : Tableau récapitulatif des empilements de sphères réalisés

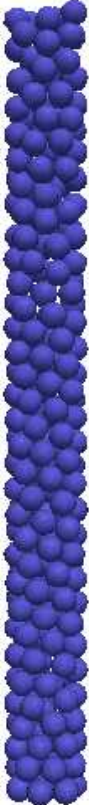
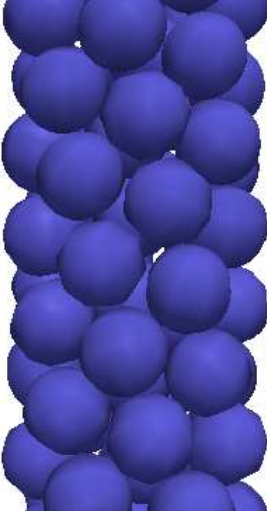
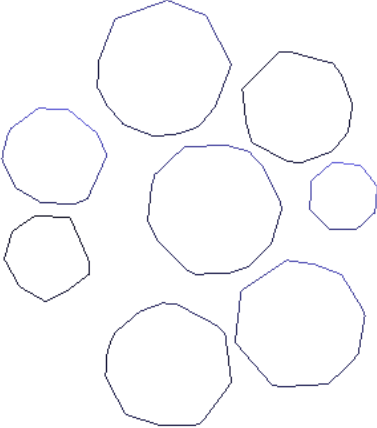

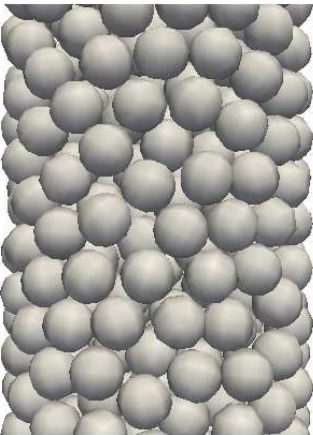
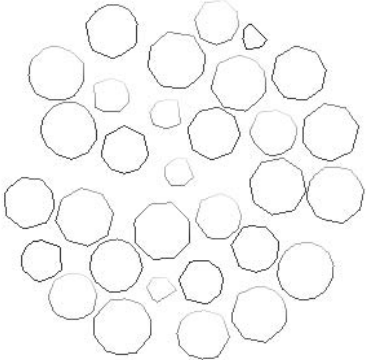
Diamètre 'D' du réacteur cylindrique/ longueur 'L' de la boîte bipériodique	Nom du cas	Diamètre des sphères (mm)	Nb de billes insérées	Hauteurs* (mm)	Nombre de répétitions des calculs
$D = 12 \text{ mm}$	$D/d = 12/6$ ($D/d=2$)	6	90	120.3	10
	$D/d = 12/3$ ($D/d=4$)	3	840	197.7	10
$D = 19 \text{ mm}$	$D/d = 19/6$ ($D/d=3.16$)	6	240	184.75	8
	$D/d = 19/3$ ($D/d=6.33$)	3	2000	175.64	8
	$D/d = 19/3$ -poly	2-3-4	420, 1260, 420	184.8	1
$D = 36 \text{ mm}$	$D/d = 36/3$ ($D/d=12$)	3	6085	153.7	1
$L = 18 \text{ mm}$ (bipériodique)	S1	3	540	40	1


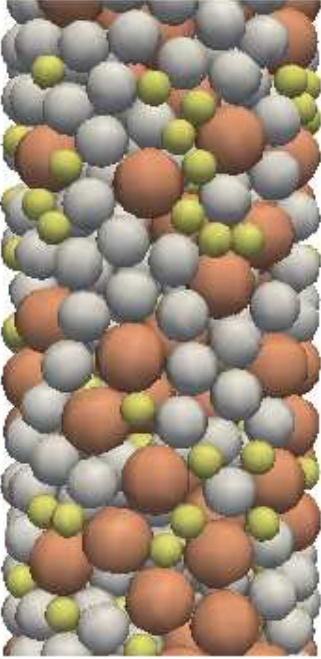
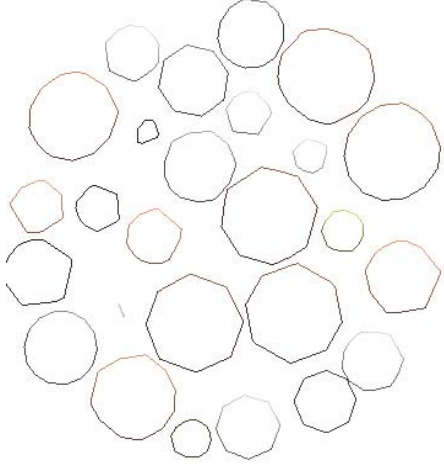

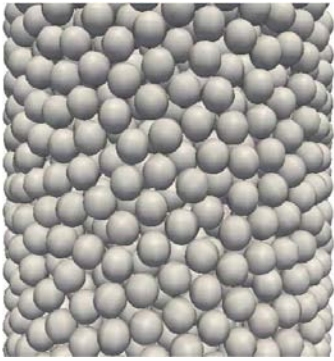
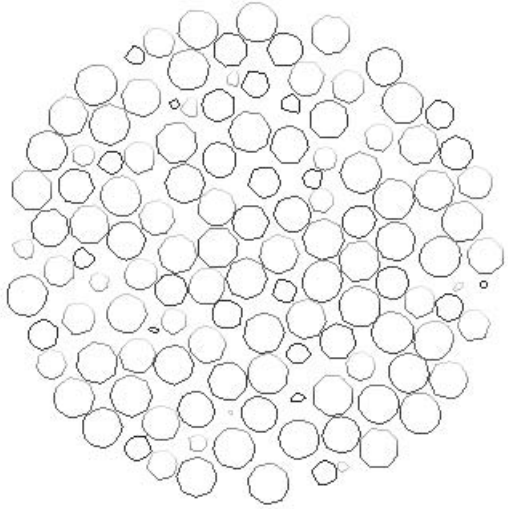
(*) moyenne si les calculs ont été répétés

Le Tableau 4.2 montre des exemples de granulométries des lits simulés.

Tableau 4.2 : Tableau récapitulatif des granulométries d'empilements de sphères en réacteur cylindrique

Nom du cas	Vue 3D du lit	Vue 3D, Zoom	Coupe dans le plan (X, Y) au milieu du lit
$D/d = 12/6$ $(D/d = 2)$			
$D/d = 12/3$ $(D/d = 4)$			

<p>$D/d = 19/6$ ($D/d = 3.16$)</p>			
<p>$D/d = 19/3$ ($D/d = 6.33$)</p>			

<p>$D/d = 19/3$- poly ($d = 2, 3, 4$ mm)</p>			
<p>$D/d = 36/3$ ($D/d=12$)</p>			

N.B : pour les codes couleurs dans les photos : particule bleue: $d = 6$ mm, grise : $d = 3$ mm, jaune : $d=2$ mm, orange : $d=4$ mm

4.2.2 Empilement semi-infini

Avant de présenter les résultats en présence de parois, nous commençons les analyses par la recherche du volume minimal nécessaire pour obtenir une porosité indépendante de la position dans un empilement semi-infini, volume appelé Volume Élémentaire Représentatif (VER).

L'étude est réalisée sur l'empilement S1 (Tableau 4.1), un empilement aléatoire de billes de 3 mm de diamètre dans une boîte de 18 mm de côté avec des conditions aux limites latérales de bipériodicité. La hauteur H d'empilement est de 40 mm (Figure 4.1). La porosité moyenne de l'empilement est de 0.4, indiquant que l'empilement est bien de type non tassé 'loose'.

Parois bipériodiques



Figure 4.1 : Empilement bipériodique de billes, cas S1, avec une représentation du volume de contrôle sphérique

La porosité moyenne est calculée en fonction du rayon du volume de contrôle (sphérique) et de la position du centre de la sphère. Les résultats pour 4 positions du centre de la sphère de contrôle sont présentés en Figure 4.2.

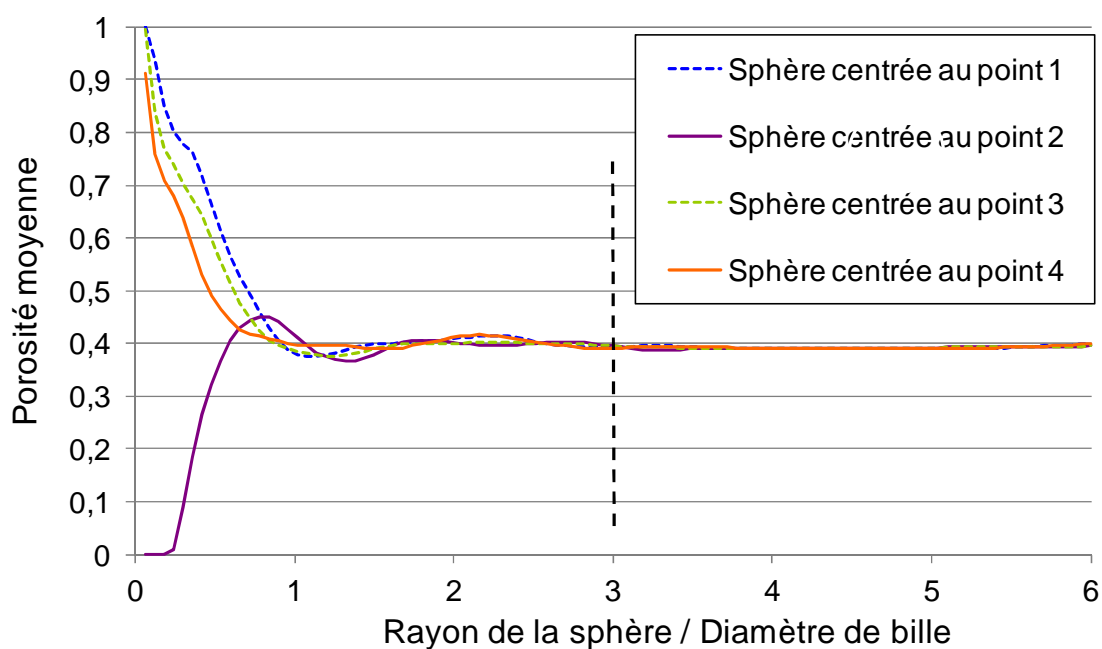


Figure 4.2 : Porosité moyenne dans une sphère de rayon variable et centrée en 4 positions différentes et aléatoires

Il existe une différence entre les courbes dans la région qui correspond à un rayon de la sphère de contrôle < 3 diamètres de billes. Ceci peut être dû à la structure aléatoire locale du lit examiné d'autant plus que la sphère de contrôle change de position. Les courbes de porosité moyenne se stabilisent pour un rayon de sphère de contrôle de l'ordre de 3 diamètres de particule pour toutes les positions de la sphère de contrôle. La dimension du VER (rayon) est estimée à 3 diamètres de particule.

Ce résultat est très inférieur à celui estimé mathématiquement par Dagan qui a estimé le volume élémentaire à 26 diamètres de particule pour des sphères monodisperses [95].

4.2.3 Porosité axiale d'empilements avec paroi

4.2.3.1 Porosité axiale

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'évolution de la porosité moyenne en fonction de la position axiale dans le lit. La porosité moyenne est calculée sur un volume de contrôle cylindrique dont la section est celle du réacteur et dont la hauteur est un paramètre d'étude. Il existe des formules analytiques pour déterminer le volume d'une sphère coupée par un ou

deux plans parallèles, de sorte que les calculs sont réalisés de manière analytique (exacte). Les profils de porosité axiale sont calculés en choisissant a priori une hauteur pour le volume de contrôle, en divisant le lit en plusieurs sous-domaines disjoints de hauteur égale à celle du volume de contrôle et en calculant pour chaque sous-domaine la porosité moyenne. Quand la hauteur du volume de contrôle est égale à la hauteur du lit fixe, alors le profil se résume à la porosité moyenne du lit. Un exemple de profil de porosité axiale est présenté en Figure 4.3 pour le calcul 1 du cas $D/d = 19/3$. Les calculs ont été réalisés avec des hauteurs de sous-domaine d'épaisseurs comprises entre 0.2 et 175 mm, ce qui correspond à un nombre de couches de 1024 à 1 respectivement. Cette approche permet d'examiner à la fois les variations de la porosité le long de l'axe du réacteur et l'effet du « volume de mesure ».

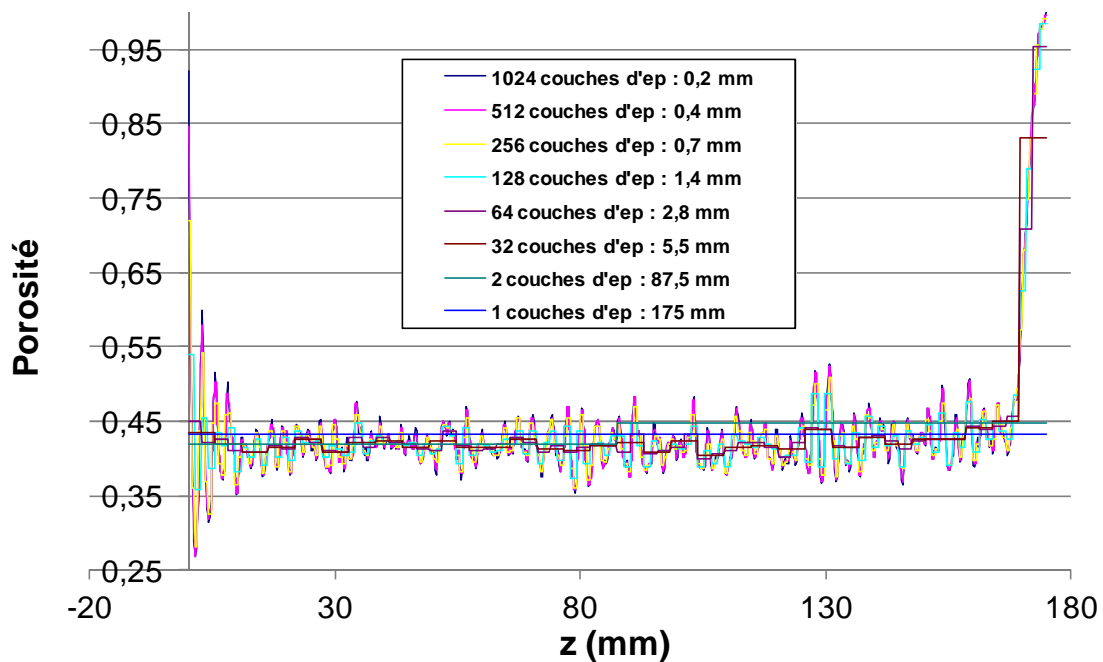


Figure 4.3 : Variation de la porosité axiale, Cas $D/d=19/3$, Calcul 1

Tous les empilements étudiés ont des profils de porosité axiale qui présentent la même évolution. Une première caractéristique est la présence d'oscillations à faible z (sur quelques couches), avec une porosité tendant vers 1 quand z tend vers 0 c'est-à-dire près du fond du réacteur. Ces oscillations s'amortissent en 4 diamètres de bille et correspondent à la distance requise pour passer d'un empilement contraint par la paroi du fond à un empilement aléatoire. Une deuxième caractéristique commune est qu'en tête de lit (z élevé), la porosité moyenne augmente fortement pour tendre vers 1 : les couches supérieures du lit ne sont pas « pleines ». L'épaisseur de la zone de tête de lit à porosité réduite est également de l'ordre de 4 diamètres de particule.

Les deux zones présentent les plus fortes variations de porosité. La porosité moyenne, si on exclut ces zones, est sensiblement plus faible (Tableau 4.3). En dehors des zones du fond et de la tête du lit, la porosité moyenne est d'environ 0.41. En comparant avec des empilements cubiques réguliers, cette porosité se trouve entre l'empilement cubique centré ($\varepsilon = 0.32$) et cubique simple ($\varepsilon = 0.48$).

Tableau 4.3 : Variation de la porosité moyenne en fonction de la partie de lit considérée (Cas $D/d=6.33$, Calcul 1)

Porosité moyenne sur toute la hauteur du lit	Porosité moyenne (en éliminant 25 % à la tête et au fond du lit)	Porosité moyenne (en éliminant 33 % à la tête et au fond du lit)
0.4318	0.4173	0.4154

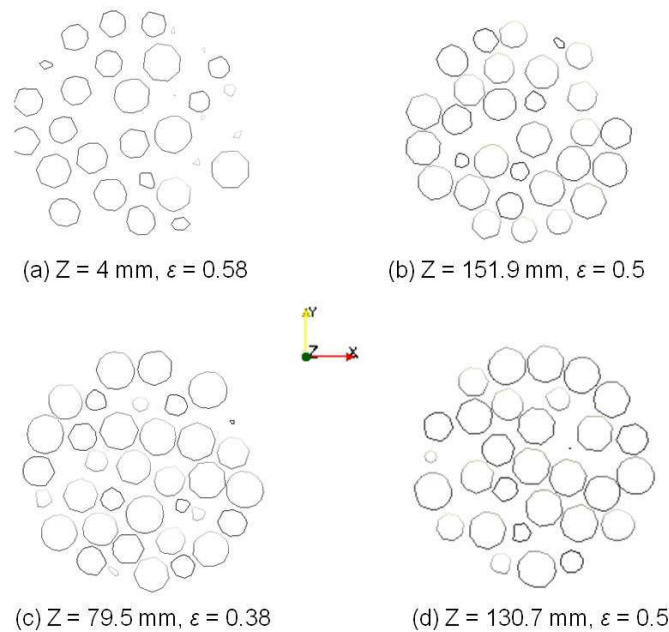


Figure 4.4 : Différentes coupes transversales dans l'empilement $D/d = 19/3$, Calcul 1, les coupes sont choisies ainsi : (a) zone du fond du lit (b) zone de la tête du lit, (c) minimum local de porosité en zone centrale (d) maximum local de porosité en zone centrale

Une représentation de la structure locale de l'empilement dans des plans qui correspondent à des minima/maxima de porosité est donnée dans la Figure 4.4 ci-dessus. Les plans de coupe sont choisis pour correspondre aux zones de fond et de tête de lit (coupes (a) et (b)) ainsi qu'au centre du lit (coupes (c) et (d)). Dans les plans où la porosité est forte (cas (a), (b) et (d)), des trous assez marqués sont observés entre les particules. Si la structure 3D est

considérée, ceci peut être engendré par un arrangement local de quelques particules avec un vide au milieu empêchant l'insertion de particules supplémentaires.

Dans un lit fixe d'unité pilote, le catalyseur est chargé entre deux couches de lit de particules chimiquement inertes, de sorte que la zone contrainte par le fond et la zone plus poreuse en tête de lit ne sont pas représentatives d'un chargement réel. En conséquence, dans la suite, toutes les analyses seront réalisées en ne prenant pas en compte une épaisseur de 4 diamètres de particule en fond et tête de lit.

En dehors de ces zones de tête et de fond, le profil de porosité présente des zones avec des variations locales importantes par exemple vers $z = 80$, $z = 130$ (Figure 4.3) et qui apparaissent dans le lit de manière aléatoire. Inversement sur certaines zones, la porosité moyenne est très stable, par exemple vers $z = 45$ (Figure 4.3). Ces fluctuations sont visibles à toutes les échelles d'analyse, les variations étant bien sûr plus réduites pour des couches d'épaisseurs plus importantes. Un seuil semble tout de même existé entre les échelles plus courtes que le diamètre du grain /2 (soit 0.2, 0.4, 0.7 et 1.4 mm), qui permettent d'observer des fluctuations locales, et les échelles de diamètre supérieur ou égale au diamètre du grain qui ne conservent que des fluctuations à moyenne échelle.

Les fluctuations à moyenne échelle ne semblent pas indiquer une stabilisation de la porosité. Nous allons examiner ce point plus en détail dans le paragraphe suivant : existe-t-il une épaisseur de couche qui permette d'avoir une porosité moyenne indépendante de sa position axiale ?

4.2.3.2 Recherche d'un VER sur la porosité axiale

Dans cette partie, nous allons chercher s'il existe une épaisseur de couche minimale qui permette d'avoir une porosité moyenne indépendante de sa position axiale, ce que nous appellerons VER sur la porosité axiale.

La méthode consiste à calculer pour différentes épaisseurs de couche e , la porosité moyenne dans le volume de section égale à celle du réacteur et compris entre z et $z + e$ pour tous les z entre l'entrée et la sortie du réacteur. Un exemple est présenté en Figure 4.5 pour des hauteurs de couche comprises entre 1 et 50 mm. Si une des épaisseurs de couche retenues conduit à un profil axial stable sur toute la longueur (hors extrémités, voir discussion du paragraphe précédent), alors cette épaisseur de couche est la dimension du VER. Les résultats sont identiques pour tous les empilements. Un exemple est présenté en Figure 4.5. Comme attendu, nous retrouvons des fluctuations importantes en début de lit (effet du fond) et en fin de lit (couches plus poreuses aux extrémités du lit).

Que ce soit avec une épaisseur = 50 mm (Figure 4.5) ou 120 mm (Figure 4.6), les courbes de porosité axiale ne sont pas stables. Nous concluons que s’il existe un VER en empilement avec paroi, sa dimension est supérieure à 40 diamètres de particules. La présence des parois du réacteur change profondément la manière dont l’empilement est structuré.

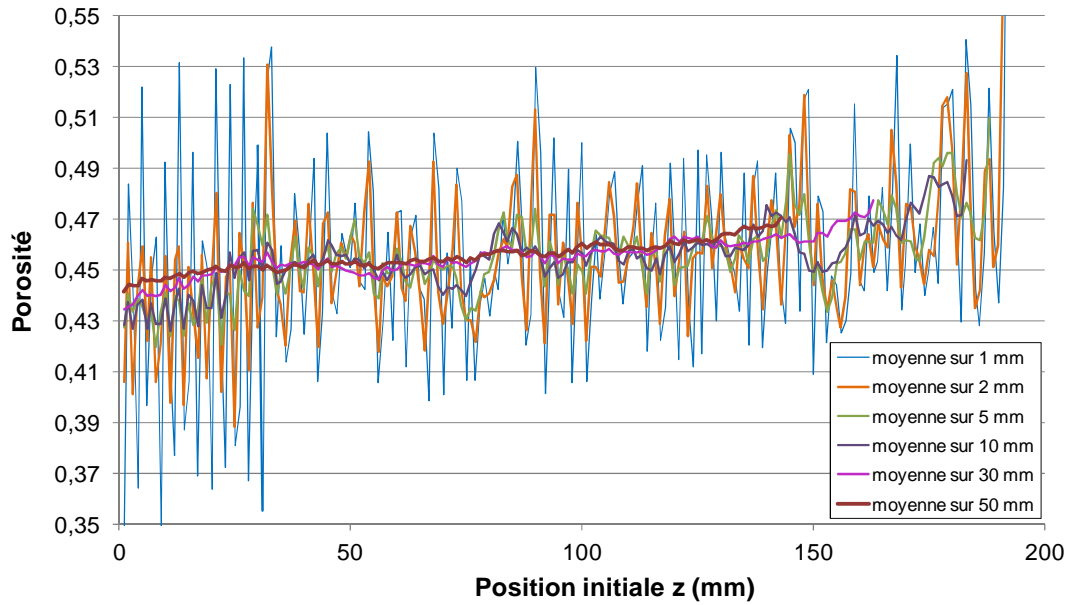


Figure 4.5: Profil de porosité moyenne selon la cote de départ et la longueur d'intégration (Cas $D/d=4$, Calcul 1)

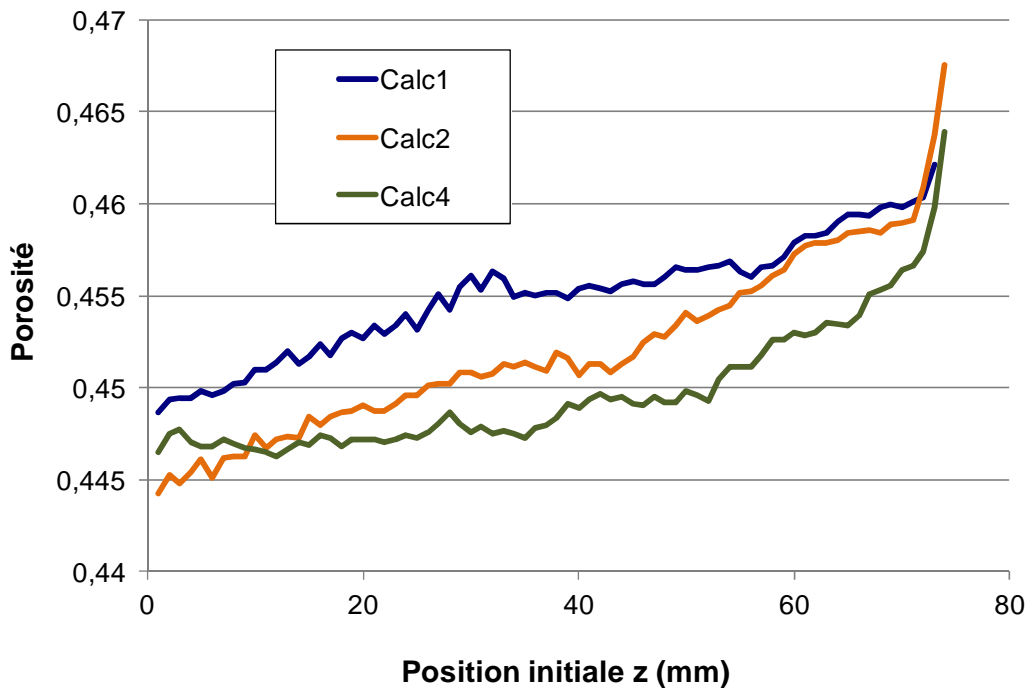


Figure 4.6: Profil de porosité moyenne selon la cote de départ pour une longueur d'intégration égale à 120mm, $D/d= 12/3$

Dans l'exemple de la Figure 4.5 et Figure 4.6, la porosité axiale moyenne augmente le long du lit. Ceci n'est pas un résultat général ; des courbes de porosités axiales croissantes, décroissantes ou stables peuvent être observées sur au moins une partie des lits selon les géométries et répétitions (Figure 4.7, Figure 4.8 et Figure 4.9). La croissance de porosité est tout de même la plus fréquente et peut être expliquée par le moindre poids exercé au-dessus de la tête du lit qu'au-dessous qui contribue à moins tasser les couches supérieures.

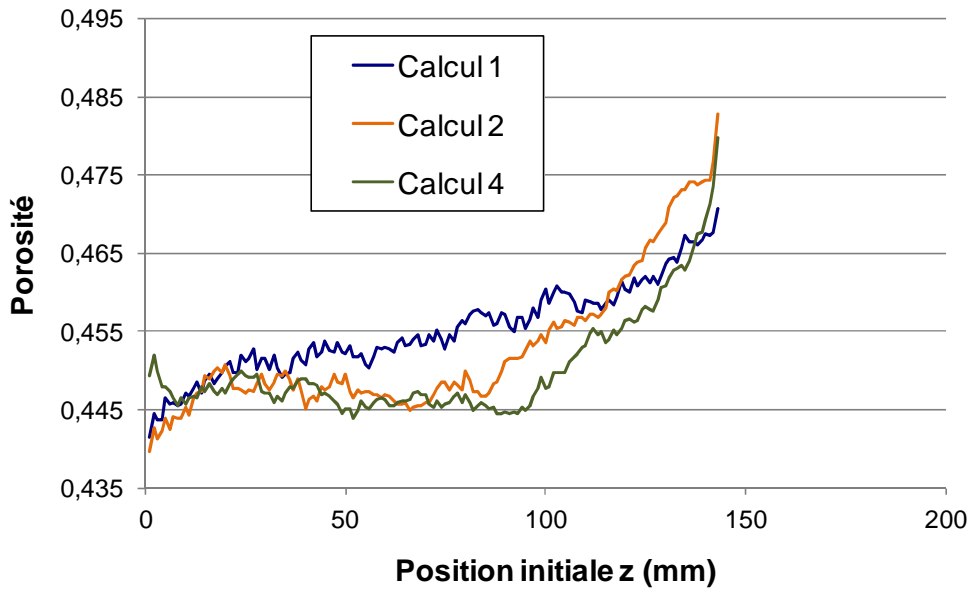


Figure 4.7: Profil de porosité moyenne selon la cote de départ pour une longueur d'intégration égale à 50mm, $D/d= 12/3$

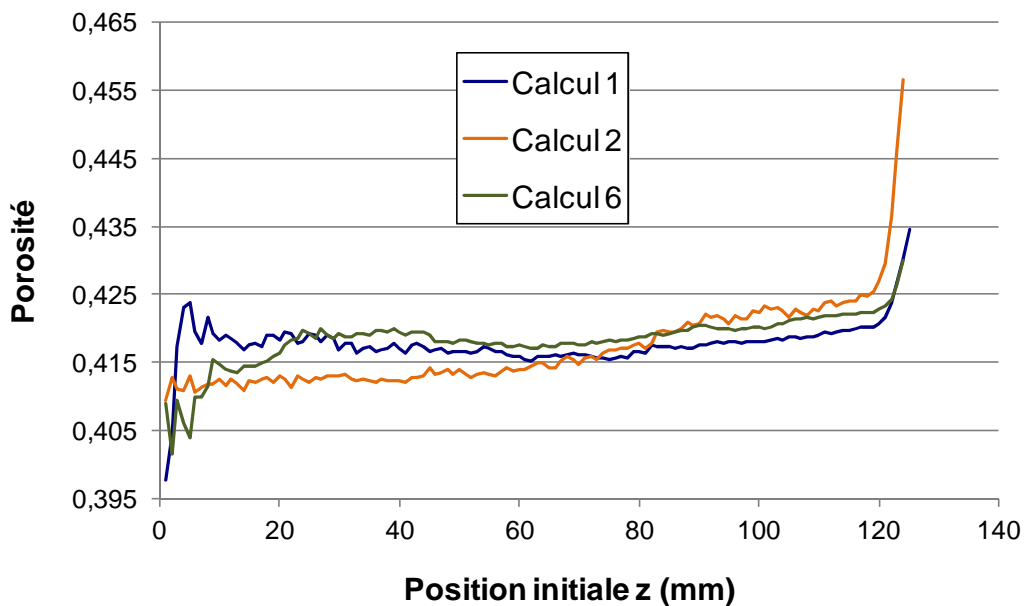


Figure 4.8: Profil de porosité moyenne selon la cote de départ pour une longueur d'intégration égale à 50mm, $D/d = 19/3$

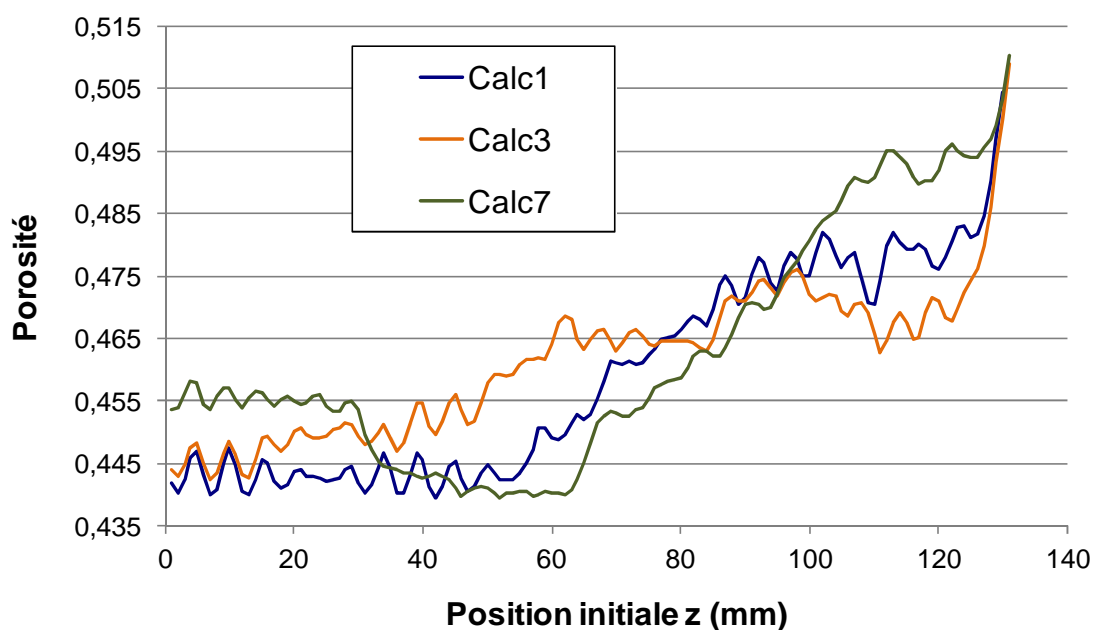


Figure 4.9: Profil de porosité moyenne selon la cote de départ pour une longueur d'intégration égale à 50mm, $D/d= 19/6$

L'étude du VER sur la porosité axiale n'a pas permis de déterminer une épaisseur minimale permettant de stabiliser la porosité moyenne sur une tranche de réacteur. Si cette épaisseur minimale existe, elle est supérieure à 120 mm. L'examen détaillé des porosités axiales indique une probabilité élevée mais non égale à 1 d'avoir une évolution à la hausse de la porosité dans le réacteur avec potentiellement un lit mieux tassé dans la partie inférieure (en excluant la zone proche du fond).

4.2.3.3 Variabilité de la porosité axiale

Les calculs d'empilement ont été répétés entre 8 et 10 fois pour les cas $9.5/3^2$, $12/3$ et $19/3$. Les porosités moyennes de tous les lits et chacune de leur répétition sont présentées en Figure 4.10. Nous avons déjà discuté que la porosité moyenne diminue quand le ratio D/d augmente. Il semble que les écarts entre répétitions suivent une tendance similaire (Figure 4.11) même si le cas $D/d = 12/3 = 4$ présente une variabilité plus importante.

² Le lit $19/6$ a été analysé après une homothétie géométrique d'un facteur 2 de sorte que l'empilement corresponde à un lit de $9.5/3$

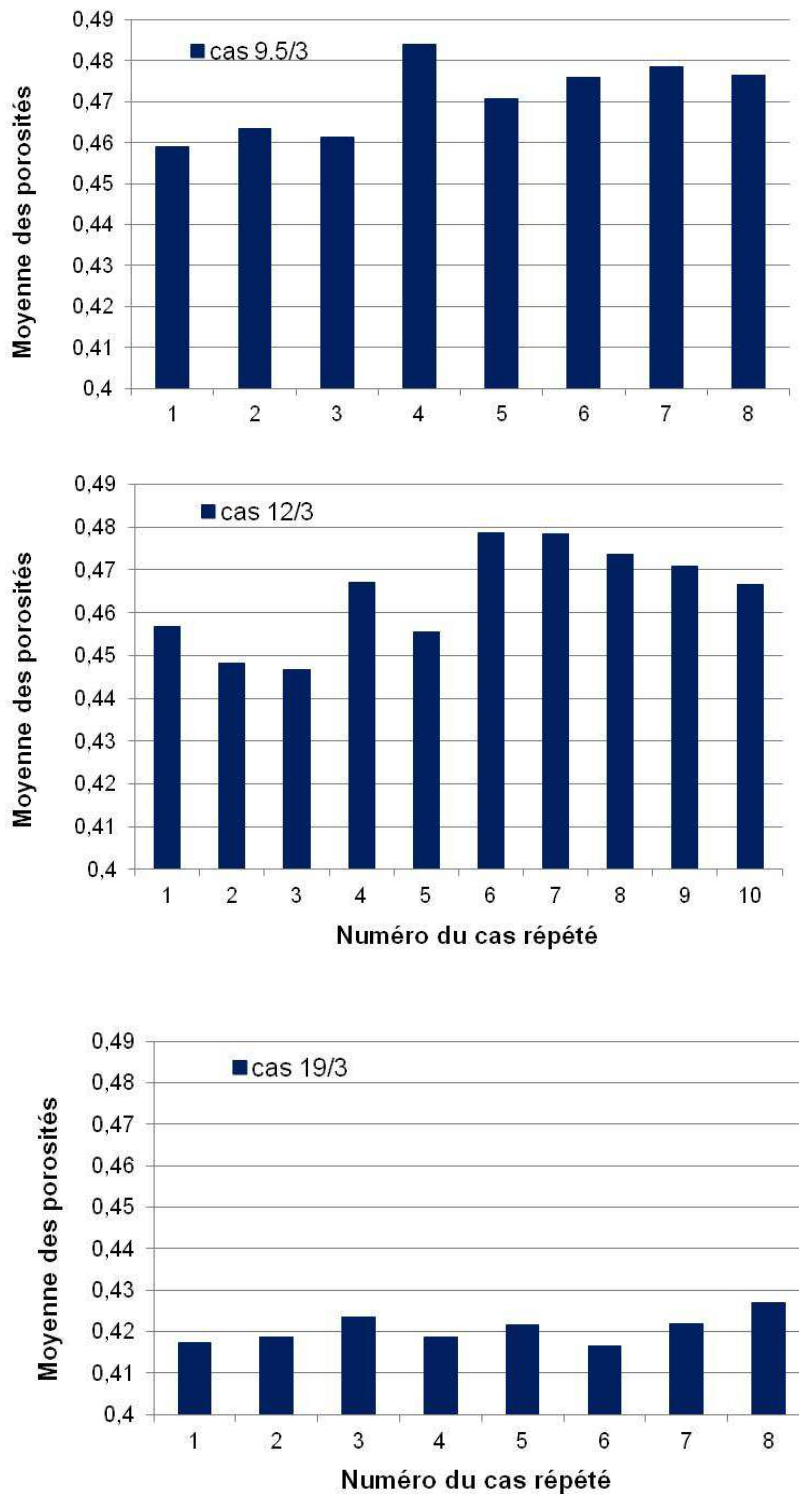


Figure 4.10 : Histogramme des porosités moyennes globales pour chaque répétition, $D/d=9.5/3$, $12/3$, et $19/3$

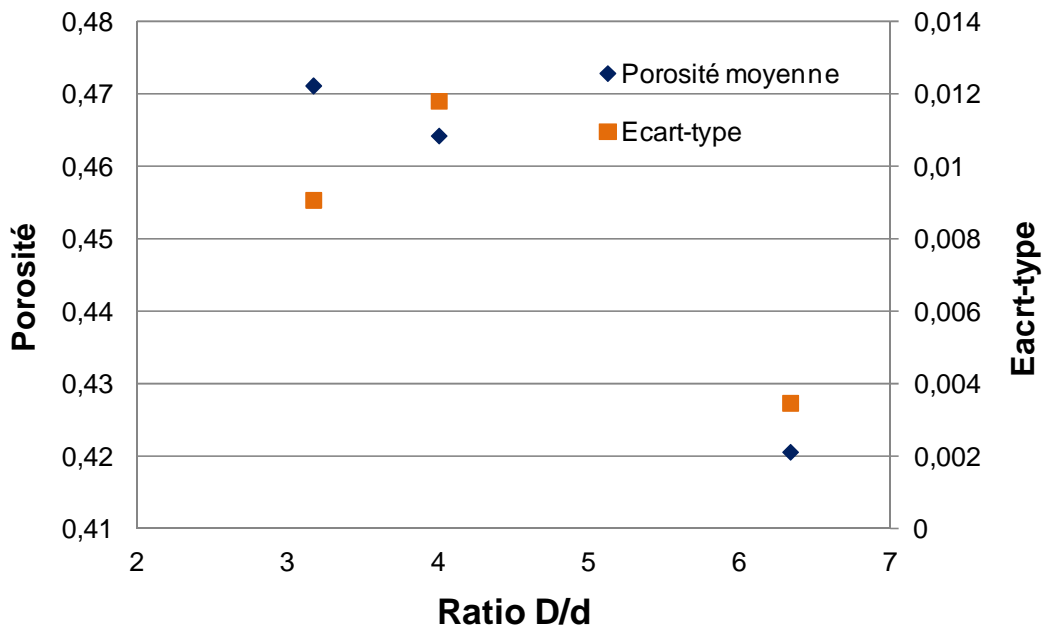


Figure 4.11 : Moyenne et écart-type des porosités sur les calculs répétés en fonction du ratio D/d

Pour toutes les répétitions des 3 lits, la porosité moyenne a été calculée dans des sous-domaines d'épaisseur 3 mm et de hauteur égale à 54 mm (à l'intérieur du lit pour éviter les effets des extrémités), soit 18 domaines. Pour chaque répétition de chaque cas, les écart-types ont été calculés sur les 18 valeurs. Ces écart-types représentent la variabilité de la porosité à l'intérieur de chaque lit et nous les appellerons « écart-types internes » (Figure 4.12). Les écart-types internes varient beaucoup selon les calculs répétés mais présentent une tendance à la baisse en augmentant le diamètre du réacteur. Cette tendance peut avoir deux origines : un effet de diamètre (taille de la bille) ou un effet de nombre de billes dans le volume considéré. En effet, l'analyse est réalisée sur 627 billes dans le cas 19/3 et 143 dans le cas 9.5/3.

L'évaluation des écart-types sur 9 tranches dans le cas $D/d = 19/3$ (soit sur 315 billes) donne une distribution d'écart-types internes très peu différente d'une évaluation sur 18 tranches (soit sur 627 billes) (Figure 4.13). Donc les écart-types internes dépendent uniquement du ratio D/d et non du nombre de billes.

L'analyse de porosité moyenne axiale montre qu'avec des empilements de billes en réacteur étroit, la variabilité interne diminue quand le diamètre du tube augmente (mais ne dépend pas du nombre de billes).

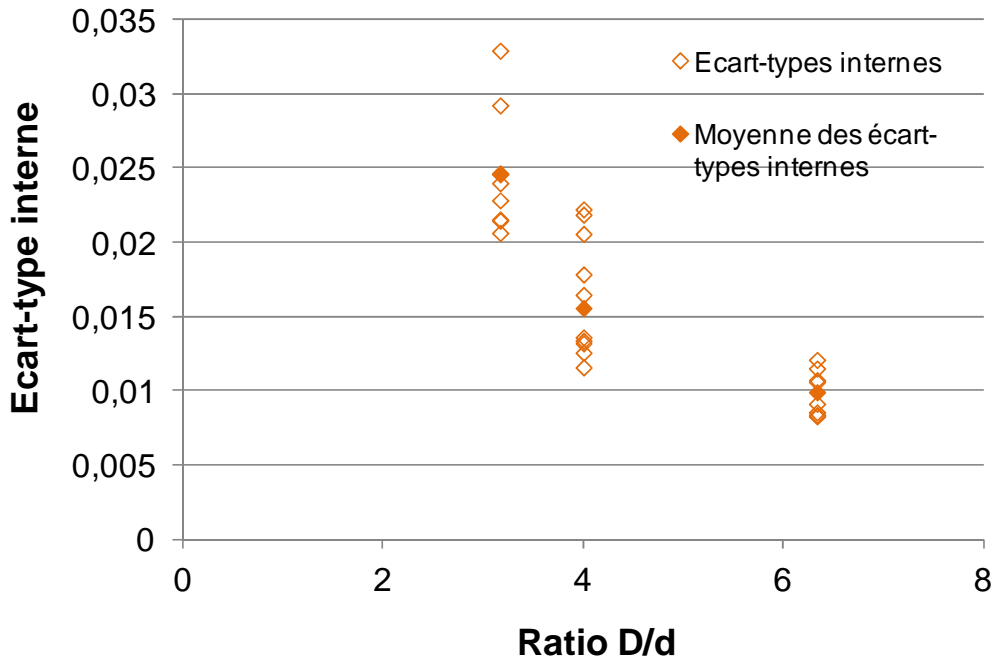


Figure 4.12 : Evaluation de la variabilité dans le lit au moyen des écart-types internes (sur 18 couches) pour toutes les répétitions des 3 cas de chargement.

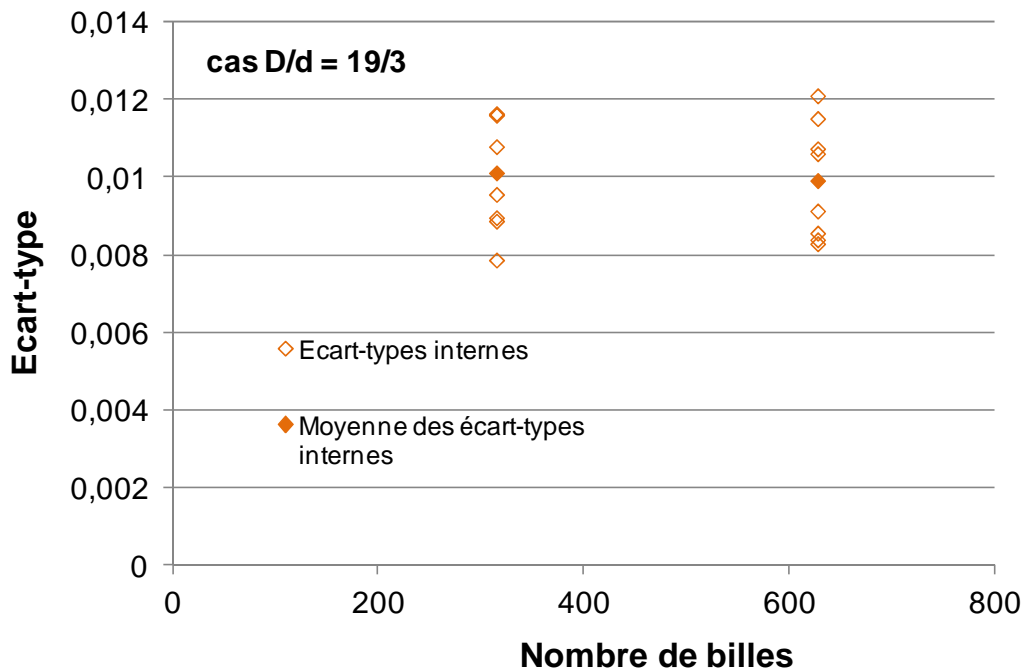


Figure 4.13 : Ecart-types internes pour toutes les répétitions du cas 19/3 en analysant sur 9 et 18 couches de même épaisseur, (correspondant à 315 et 627 billes, respectivement)

4.2.3.4 Synthèse sur la porosité axiale

L'étude de la porosité axiale a permis d'identifier :

- une zone d'épaisseur de 4 diamètres en fond de lit correspondant à la transition entre empilement contraint par le fond et empilement aléatoire
- une zone d'égalément 4 diamètres de particule en tête de lit correspondant aux couches non pleines et moins bien tassées.

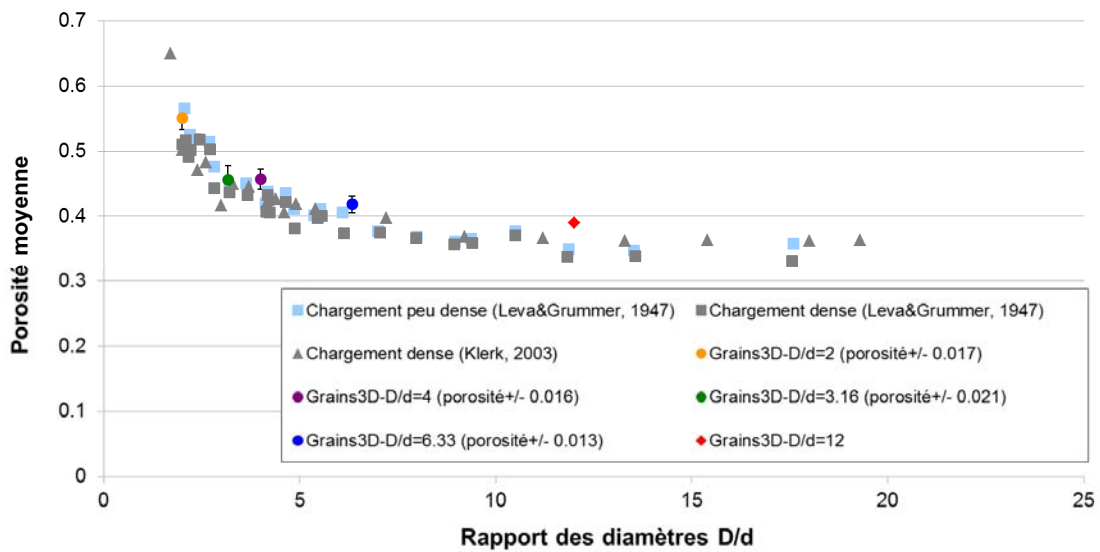
Dans la suite, ces deux zones seront exclues des analyses car non représentatives de la zone réactive des lits fixes d'unité pilote.

La porosité moyenne sur une tranche de lit présente des fluctuations quelle que soit l'épaisseur de la tranche : il n'a pas été possible de trouver une épaisseur minimale pour stabiliser la porosité axiale moyenne (à part bien sur la hauteur maximale). Dans les systèmes étudiés, une tendance à la hausse de la porosité est assez courante bien que non systématique. La variabilité interne en termes de porosité axiale ne dépend pas du nombre de billes dans le réacteur, mais plutôt du ratio D/d , elle diminue quand le diamètre du tube augmente.

4.2.4 Porosité moyenne

Les porosités moyennes des empilements simulés avec Grains3D ont été confrontés avec ceux des expériences effectuées par Leva et Grummer [2] et Klerk [5] avec des empilements de billes monodisperses (Figure 4.14). L'incertitude a été évaluée en se basant sur les répétitions des calculs selon la formule : $I=2*\text{écart type}^3$. Les empilements simulés avec Grains3D présentent des densités de type chargement « dense » au sens de Klerk et « loose » au sens de Leva et Gummer.

³ Cette définition est celle utilisée en métrologie : 95 % des points sont dans l'intervalle $[m-2\sigma, m+2\sigma]$, m est la moyenne, et σ est l'écart-type.



Les résultats obtenus par Grains 3D sont cohérents avec les résultats expérimentaux de la littérature en termes de porosité moyenne. La représentativité de nos calculs en ce qui concerne la porosité moyenne est vérifiée sur l'état final de l'empilement (c'est à dire en fin de calcul, après la stabilisation du lit), ce qui est la méthode toujours adoptée dans la littérature.

4.2.5 Porosité radiale

4.2.5.1 Porosité radiale dans les empilements monodisperses

Les profils radiaux de porosité ont été calculés par intégration numérique en géométrie cylindrique, en effectuant une moyenne sur la hauteur et l'angle de révolution, comme décrit dans le chapitre méthodologie. Les résultats sont présentés en fonction de la distance à la paroi adimensionnée par le diamètre de particule. Dans cette représentation, la paroi est à gauche et le centre du lit à droite.

La Figure 4.15 présente le profil de porosité radiale pour les ratios $D/d = 19/3$, $12/3$ et $36/3$.

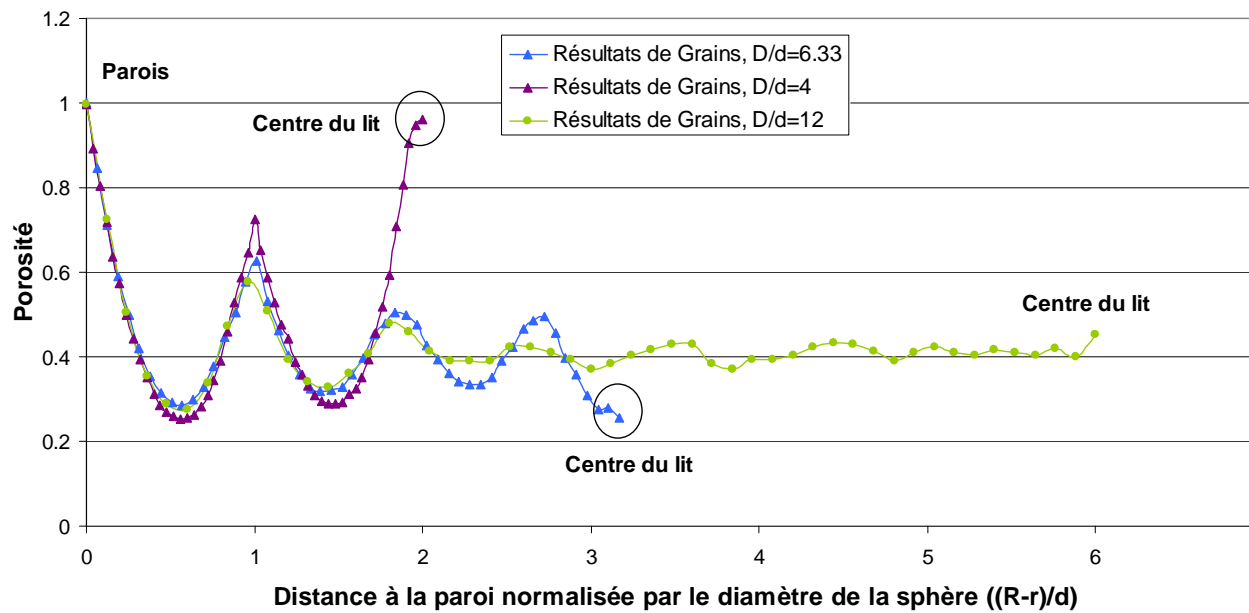


Figure 4.15 : Variation de la porosité radiale pour 3 empilements de sphères

Les courbes de porosité en fonction de la distance à la paroi présentent les caractéristiques suivantes :

- Une porosité égale à 1 en paroi (comme attendu),
- Une allure oscillatoire décroissante de la courbe (pour $D/d > 4$), similaire quelque soit le rapport de diamètre D/d ,
- Les premiers extrema (maximum et minimum) sont observés pour toutes les courbes à un demi-diamètre de particule (premier minimum) et un diamètre de particule (premier maximum),
- pour les grands ratios D/d , les courbes ont tendance à se stabiliser progressivement vers le centre du lit à la valeur de porosité moyenne.

Ces résultats sont conformes aux mesures trouvées dans la littérature, par exemple Mueller [3] (Figure 4.16), avec toutefois un comportement différent près du centre si les rapports d'aspect diffèrent légèrement (Figure 4.16 en bas). Nous retrouvons le fait que la corrélation de Mueller (Équation 4.1 à Équation 4.6) ne permet pas de prédire la porosité radiale près du centre, comportement également mentionné par Suzuki [10].

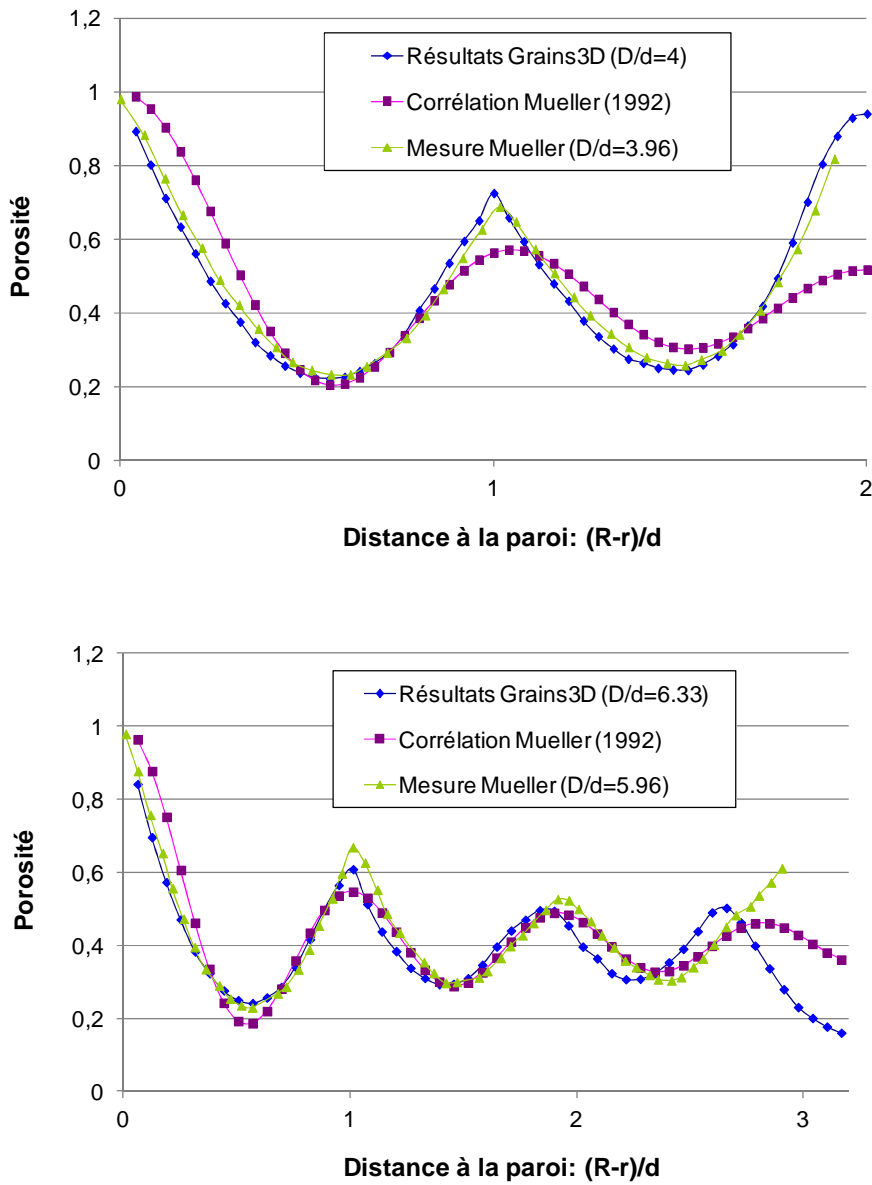


Figure 4.16 : Profils de porosité radiale-comparaison avec la littérature (Mueller)[3]

$$\varepsilon = \varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b) J_0(ar^*) e^{-br^*} \quad \text{Équation 4.1}$$

Avec :

$$a = 7.45 - \frac{3.15}{D/d}, \quad 2.02 \leq D/d \leq 13 \quad \text{Équation 4.2}$$

$$a = 7.45 - \frac{11.25}{D/d}, \quad 13 \geq D/d \quad \text{Équation 4.3}$$

$$b = 0.315 - \frac{0.725}{D/d} \quad \text{Équation 4.4}$$

$$r^* = r/d, \quad 0 \leq r/d \quad \text{Équation 4.5}$$

$$\varepsilon_b = 0.365 + \frac{0.220}{D/d} \quad \text{Équation 4.6}$$

La sensibilité de la porosité du centre du profil radial au ratio D/d est expliquée par des raisons d'encombrement géométrique permettant ou non la présence de particules au centre du lit. La Figure 4.17 représente la projection de la position des centres des billes sur un plan perpendiculaire à l'axe longitudinal du lit pour deux cas. Les billes s'arrangent sous forme de cercles concentriques, très marqués à la paroi et de plus en plus flous en se rapprochant du centre. Les particules se positionnent en priorité par rapport aux parois puis se positionnent de manière plus aléatoire en allant vers le centre. Selon le ratio D/d , il y aura présence ou non de billes au centre du réacteur (Figure 4.17). Dans le cas $D/d = 19/3$, la présence des billes est possible au centre, ce qui se traduit par une porosité moyenne basse. Dans le cas $D/d = 12/3$, l'encombrement au centre causé par le rapprochement des particules rend peu probable la présence de billes au centre : la porosité y est alors minimale.

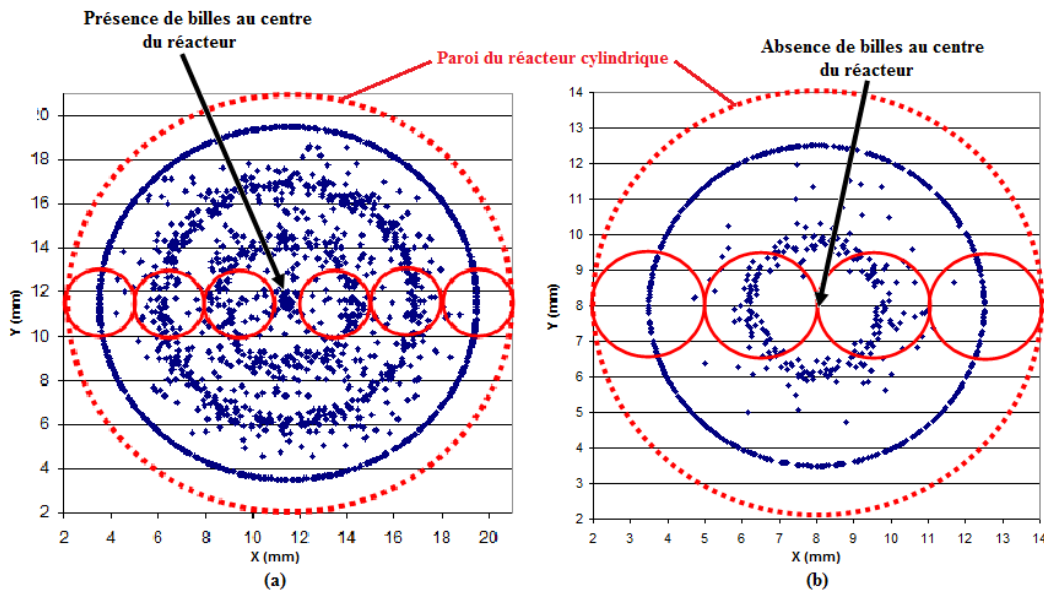


Figure 4.17 : Positions des centres des billes dans le plan (X,Y) pour des rapports d'aspects a) $D/d= 19/3$ et b) $D/d= 12/3$

La position des billes au centre du réacteur, permet d’expliquer la différence entre les résultats expérimentaux et simulations d’une part et les corrélations d’autre part. L’encombrement stérique peut changer radicalement suite à une faible variation du ratio D/d , ce que les corrélations auront du mal à décrire.

Un corollaire est que ces corrélations sont déconseillées pour les rapports D/d faibles ($D/d < 7$). Mieux vaut réaliser le calcul et intégrer la porosité.

4.2.5.2 Porosité radiale dans les empilements polydisperses

Les profils radiaux de porosité des cas monodisperse et polydisperse montrent des allures différentes (Figure 4.18). Le profil radial de porosité en empilement polydisperse s’aplatit plus rapidement (après deux diamètres⁴ de bille). Près des parois, les deux profils sont très semblables du fait des parois qui obligent les particules à se structurer. Ceci est bien visible dans la Figure 4.19 qui montre les positions des centres des billes dans le cas polydisperse : près des parois trois cercles concentriques bien nets sont formés qui sont classés par taille de particule (les plus petites sont les plus proches des parois), ensuite les cercles deviennent de plus en plus flous et les petites particules ont tendance à se placer de façon à boucher les espaces vides, ce qui contribue à lisser le profil radial de porosité.

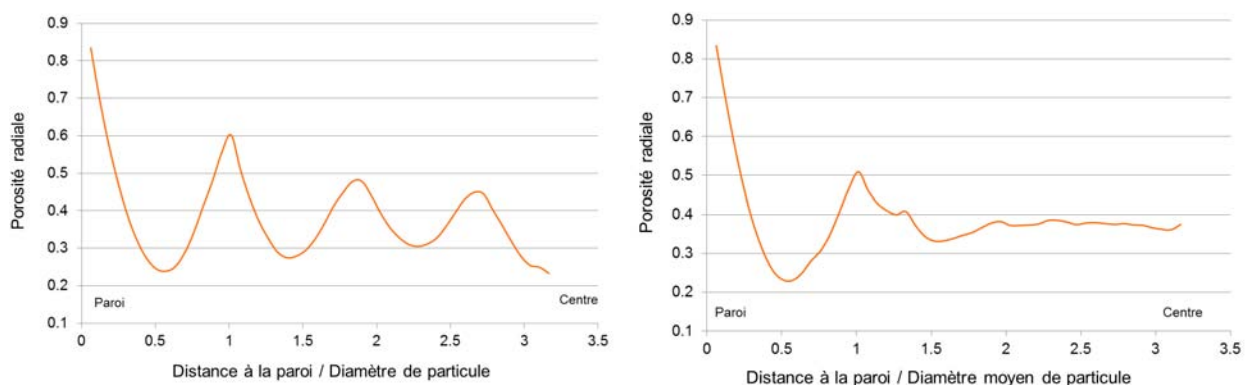


Figure 4.18 : Profil radial de porosité pour un empilement monodisperse (à gauche) et polydisperse (à droite), analyse entre une hauteur égale à 20 et 160 mm du lit, $D/d = 19/3$ et $19/3poly$

⁴ Le diamètre fait ici référence au diamètre moyen pondéré

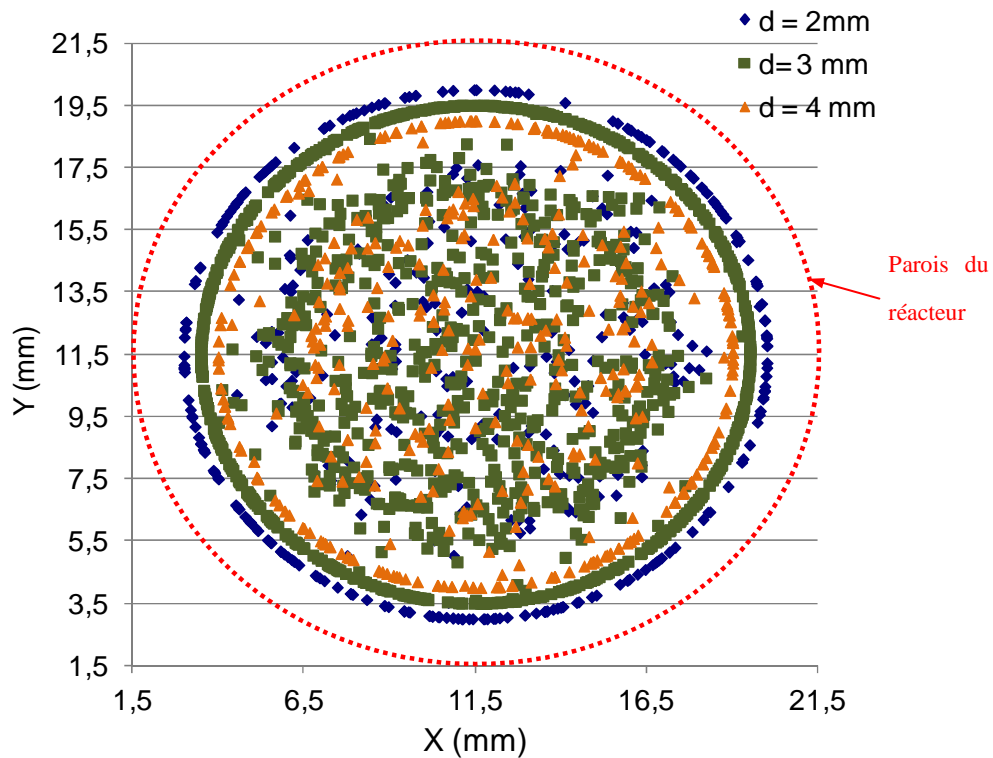


Figure 4.19 : Positions des centres des billes dans le plan (X,Y)
 $D/d = 19/3$ poly

4.2.5.3 VER sur les profils radiaux de porosité

De manière analogue à la porosité axiale, l'idée dans ce paragraphe est de déterminer une épaisseur minimale d'intégration qui permette d'obtenir des profils radiaux stabilisés.

Les calculs sont présentés pour les cas $D/d = 19/3$ monodisperse et $19/3$ polydisperse. Pour mémoire, des billes de 3 mm de diamètre et des billes de 2, 3 et 4 mm de diamètres avec comme proportions respectives 20 %, 60 % et 20 % (Tableau 4.1 et Figure 4.20) sont respectivement insérées dans des réacteurs de 19 mm de diamètre fermés à leur extrémité inférieure par un fond plat. Ils sont remplis avec des billes de 3 mm de diamètre et par des billes de 2, 3 et 4 mm de diamètre ayant comme proportions respectives 20 %, 60 % et 20 % (Tableau 4.1 et Figure 4.20).

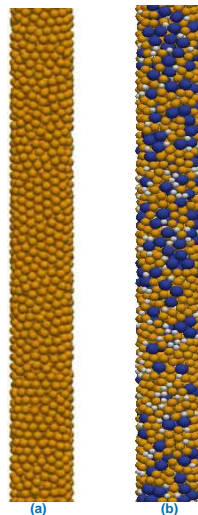


Figure 4.20 : Empilements de sphères :
 (a) monodisperse et (b) polydisperse de diamètres 2 mm (gris clair), 3 mm (orange) et 4 mm (bleu)

Le principe du calcul consiste à fixer une cote $z = H_1$ comme référence et à calculer le profil radial de porosité entre H_1 et une hauteur H_2 variable. Nous recherchons l'épaisseur de lit ΔH ($= H_2 - H_1$) minimale telle que le profil de porosité ne dépende plus ni de ΔH ni de H_1 . (Figure 4.21). Comme vu précédemment, la porosité nécessite une distance d'établissement de l'ordre de 12 mm en fond de lit (4 diamètres de particule). Le sommet du lit présente une porosité plus élevée sur une couche de l'ordre également de 4 diamètres de particule. Les profils de porosité radiaux présentés dans la suite ont été calculés entre les cotes $z = 20$ et $z = 160$ mm de manière à exclure les couches près du fond du lit et les couches moins tassées en tête de lit.

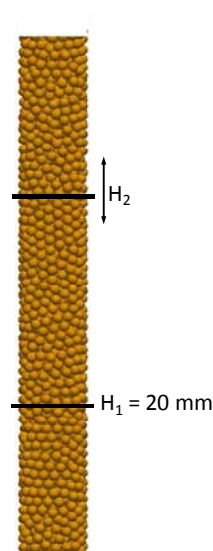


Figure 4.21 : Variation de la hauteur du réacteur pour chercher le VER

a) Empilement de billes monodisperses avec parois

Les courbes obtenues pour des billes de 3 mm dans un réacteur de 19 mm de diamètre (Figure 4.22 épaisseur entre 3 et 21 mm et Figure 4.23 épaisseur entre 20 et 140 mm) ont le même profil que celles obtenues en intégrant sur toute la hauteur de lit, mais avec des différences significatives au centre où la porosité peut varier fortement en fonction de la présence ou non de billes.

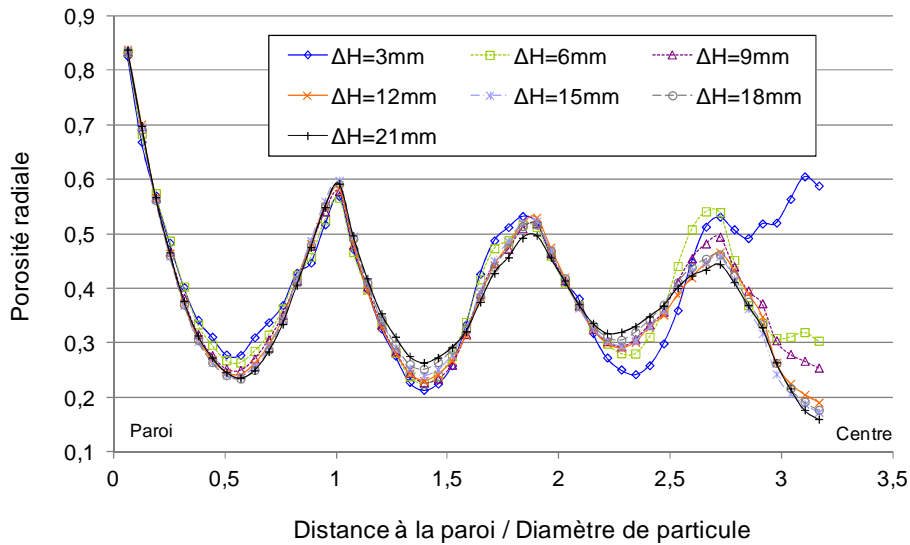


Figure 4.22 : Profil radial de porosité pour des hauteurs H de lit entre 3 et 21 mm empilement de billes de 3 mm dans un tube de 19 mm de diamètre (échelle de la bille)

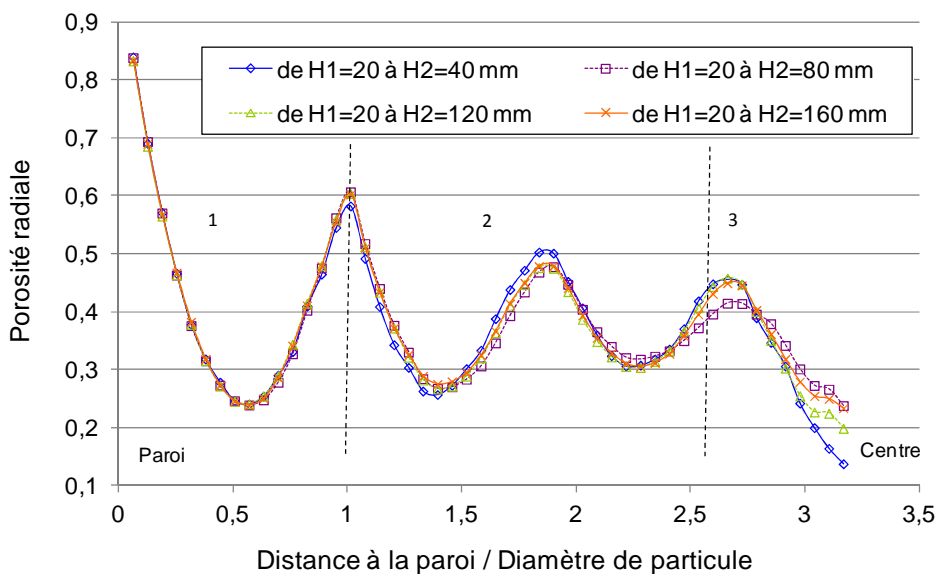


Figure 4.23 : Profil radial de porosité pour des hauteurs de lits entre 20 et 140 mm, empilement de billes de 3 mm dans un tube de 19 mm de diamètre

En proche paroi (zone 1, à 1 diamètre de particule de la paroi), les courbes convergent vers le profil asymptotique en 6 diamètres de billes (épaisseur = 18 mm, Figure 4.22). Près du centre (zone 3 à moins d'une particule de l'axe du réacteur cylindrique), une hauteur de 140 mm (46 diamètres de particule) n'a pas permis d'obtenir un profil radial de porosité indépendant de la hauteur (Figure 4.23). Dans la zone intermédiaire (zone 2), les écarts entre profils sont faibles mais non nuls (moyenne des valeurs absolues des écarts maximaux⁵ est d'environ 2%). Des résultats similaires ont été obtenus pour d'autres empilements monodisperses (non présentés).

La non convergence des courbes près du centre peut s'expliquer par la présence ou non de billes au centre, et l'effet aléatoire.

b) Empilement de billes polydisperses avec parois

Le profil radial de porosité d'empilement polydisperse de billes est fortement différent du cas monodisperse (Figure 4.24) et s'aplatit à une distance de 2 diamètres moyens de particule.

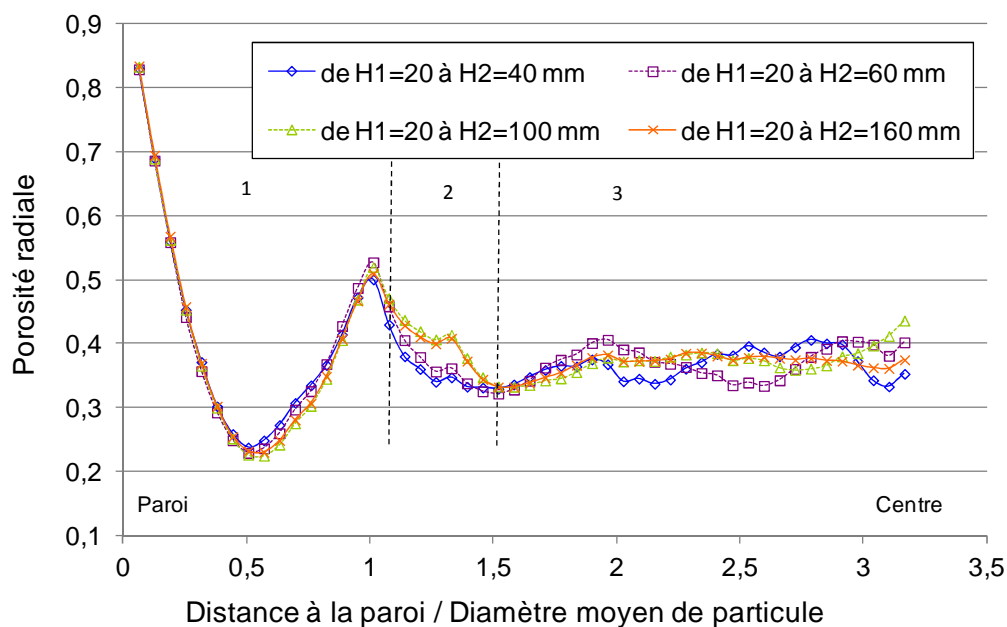


Figure 4.24 : Profil de porosité radiale pour des hauteurs de lits entre 20 et 140 mm, empilement de billes de 2, 3 et 4 mm dans un tube de 19 mm de diamètre

⁵ Écart calculé entre la porosité d'une épaisseur donnée et celle dans le plus grand sous domaine (d'épaisseur 140 mm)

Comme pour le cas monodisperse, trois zones sont distinguées :

- Zone 1 : pas d'effet de la hauteur du lit sur les profils radiaux de porosité car les parois empêchent une organisation aléatoire des billes.
- Zone 2 : zone intermédiaire à faible effet de la hauteur d'intégration est observé.
- Zone 3 : Les écarts entre courbes sont un peu plus élevés et la moyenne des écarts maximaux est d'environ 4%.

Pour le cas polydisperse, la convergence n'est également pas obtenue sur la hauteur examinée (140 mm). Les courbes de profil radial de porosité ne sont pas stabilisées sauf près de la paroi (moins de 1 diamètre moyen de particule).

c) Synthèse sur la recherche de VER sur la porosité radiale

Que ce soit en mono ou poly disperse, une hauteur d'intégration de 46 diamètres de particule (140 mm ~ 46 diamètre de particule) ne permet pas de stabiliser les profils radiaux. Ceci rejoint les conclusions de la recherche d'un VER sur la porosité axiale.

4.2.5.4 Variabilité sur la porosité radiale

Ici, nous nous intéressons aux variations entre des calculs répétés. Dans la Figure 4.25, la porosité radiale a été calculée sur toute la hauteur du lit hors extrémités pour le ratio $D/d = 19/3$ pour les 8 répétitions de chargements.

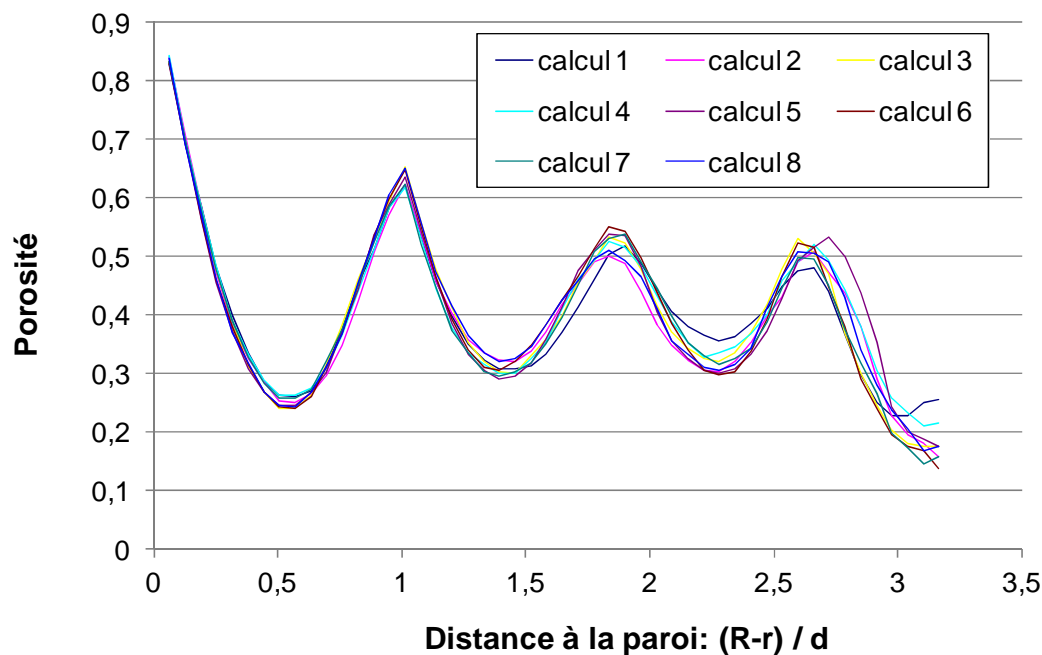


Figure 4.25 : Porosité radiale pour les calculs répétés du cas $D/d=19/3$ avec le mode d'injection aléatoire

Nous retrouvons les conclusions obtenues dans la recherche du VER : près des parois, les courbes se superposent du fait de la contrainte imposée par la présence des parois. Près du centre, les courbes se distinguent légèrement les unes des autres. Vers le centre, les billes peuvent se positionner de manière aléatoire et la variabilité entre calculs augmente.

Les écarts entre répétitions (Figure 4.25) et les écarts de profils dans un même lit pour des hauteurs différentes (Figure 4.23) sont du même ordre de grandeur. Cela est un indice que les écarts entre répétitions proviennent des effets aléatoires près du centre de chaque lit et pourraient être indépendants de la hauteur.

4.2.5.5 Synthèse sur la porosité radiale

En conclusion de l'étude de la porosité radiale dans les lits de sphère, en proche paroi, le positionnement des billes est contraint par les parois, ce qui conduit à une porosité répétable et indépendante de la hauteur jusqu'à 1 diamètre de particule de la paroi. Inversement, en s'éloignant des parois, les billes se positionnent de manière aléatoire. Près du centre, la présence ou l'absence de bille dépend fortement de la position et de manière non monotone du ratio D/d , ce qui conduit à des variations tant entre répétitions de calculs que dans la hauteur d'un même lit. Les corrélations ne peuvent pas décrire ce phénomène et sont déconseillées pour des lits à D/d faible (< 7). Une hauteur d'intégration de 140 mm n'est pas

suffisante pour stabiliser les profils radiaux, ce qui confirme le résultat obtenu sur la porosité axiale.

4.2.6 Synthèse sur les empilements de sphères avec et sans parois

Des empilements de sphères mono et polydisperses avec et sans parois ont été simulés et analysés en étudiant la porosité moyenne, les profils radiaux et axiaux de porosité, et en examinant les variations des résultats à l'issue de la répétition des calculs.

En bas du lit, l'empilement passe d'un mode contraint par la surface plane du fond à un mode aléatoire. En tête de lit, les couches supérieures ne sont pas pleines conduisant à une porosité plus faible et potentiellement un tassement plus faible du fait d'une moindre pression de la colonne de grains.

L'épaisseur de ces zones a été évaluée à 4 diamètres de billes chacune.

L'analyse de la porosité axiale a montré que les variations locales étaient visibles en moyennant sur des domaines de hauteur inférieure à un demi diamètre. Des variations à plus grandes échelles sont observées pour des domaines d'épaisseur plus importante et ces variations ne tendent pas vers 0 en augmentant la taille du domaine d'analyse. Bien que non systématique, une tendance à la hausse de la porosité en montant dans le lit est probable, probablement du fait d'un tassement moindre des couches supérieures.

La variabilité interne en termes de porosité axiale ne dépend pas du nombre de billes dans le sous-domaine analysé et diminue en fonction du ratio D/d .

Les profils radiaux de porosité sont conformes à ceux observés dans la littérature pour des ratios D/d identiques. Des modifications importantes sont constatées près du centre pour de légères variations du ratio D/d . Les corrélations ne permettent pas de décrire ces évolutions au centre et sont déconseillées notamment pour les faibles ratio D/d .

Le cas polydisperse quant à lui, est caractérisé par un profil radial de porosité qui est différent loin des parois, il s'aplatit beaucoup plus rapidement que le cas monodisperse et les oscillations disparaissent après 2 diamètres de billes de la paroi laissant la place à un profil plutôt constant. Ceci peut être expliqué par la présence de billes de petite taille qui s'insèrent dans les trous pour homogénéiser la porosité et masquer ainsi l'effet de la variabilité au centre.

L'analyse des profils axiaux et radiaux conduit aux mêmes conclusions concernant l'existence d'un VER (volume minimum qui soit indépendant de la position et pour lequel la porosité reste stable) : une hauteur de 140 mm (~ 46 diamètres de particule) n'est pas suffisante pour

stabiliser les profils axiaux et radiaux. Les sources de variation proviennent très certainement du positionnement des billes près du centre qui présente une absence de régularité.

Les études sur la répétabilité de la porosité radiale ont permis de mettre en évidence que près des parois, il n’y pas d’effet de l’empilement, par contre, proche du centre, les profils de porosité sont différents.

4.3 Caractérisation géométrique des empilements de cylindres

4.3.1 Liste des empilements simulés

Les empilements de cylindres ont été simulés pour des réacteurs de diamètres variés (6, 10 et 19 mm) et trois différentes distributions de cylindres : (3 mm), (1, 3 et 5 mm) et (2, 3 et 4 mm). Les pourcentages des classes de cylindres pour les deux cas polydisperses sont respectivement 25, 50 et 25 %. Le diamètre des cylindres est de 1.6 mm dans tous les cas (Tableau 4.4). Ces dimensions correspondent d’une part aux dimensions des réacteurs d’unité pilote et d’autre part au diamètre des grains extrudés les plus utilisés en raffinage pétrochimique.



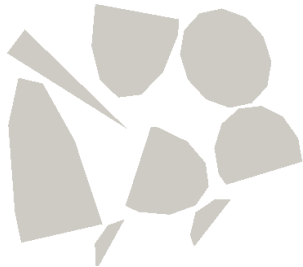



Tableau 4.4 : Tableau récapitulatif des calculs des empilements de cylindre dans un réacteur cylindrique






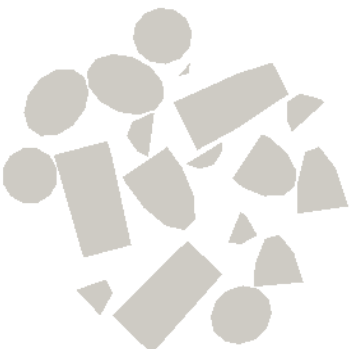
Diamètre du réacteur cylindrique	Nom du cas	Longueur des cylindres (mm)	Moyenne des hauteurs des lit répétés (mm)	Nombre de répétitions des calculs
D = 6 mm	D6 L3	3	182.6	6
	D6 L234	2-3-4	192.2	6
	D6 L135	1-3-5	194.2	6
D = 10 mm	D10 L3	3	172.5	6
	D10 L234	2-3-4	192.5	6
	D10 L135	1-3-5	167.1	6
D = 19 mm	D19 L3	3	189.44	6
	D19 L234	2-3-4	192.9	5
	D19 L135	1-3-5	184.5	5







Diamètre des cylindres : 1.6 mm dans tous les cas.







Des exemples de lits de cylindres simulés sont représentés dans le Tableau 4.5.

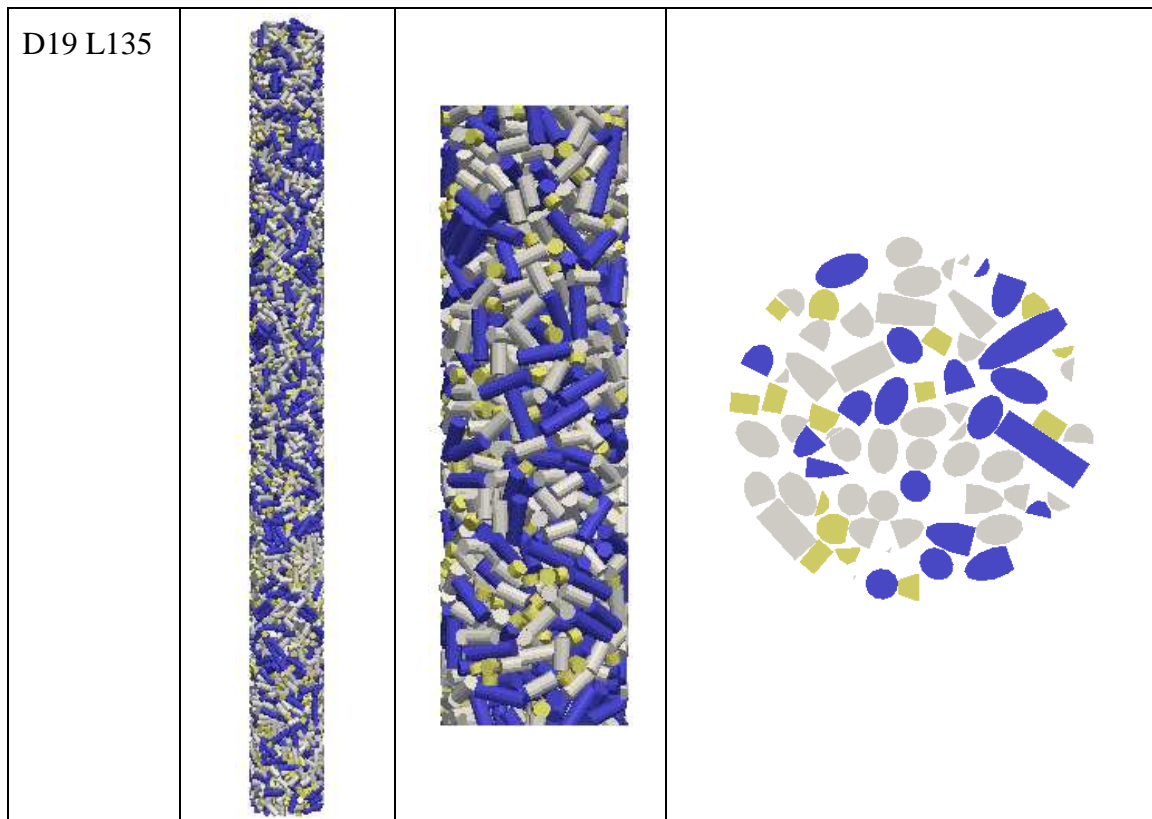
Tableau 4.5 : Tableau récapitulatif des empilements de cylindres en réacteur cylindrique

Nom du cas	Vue 3D du lit	Zoom	Coupe dans le plan (X, Y) au centre du lit
D6 L3			
D6 L234			

D6 L135			
D10 L3			

<p>D10 L234</p>			
<p>D10 L135</p>			

D19 L3			
D19 L234			



N.B : pour les codes couleurs dans les photos : longueur de la particule grise : $l_p = 3$ mm, rose : $l_p = 2$ mm, verte : $l_p = 4$ mm, bleue : $l_p = 5$ mm, jaune : $l_p = 1$ mm.

4.3.2 Etude de la porosité axiale

La méthodologie utilisée est identique à celle présentée pour les sphères à la différence que les calculs sont réalisés par discrétisation du volume et intégration numérique car il n'existe pas de solution analytique au calcul du volume d'un cylindre orienté de manière quelconque coupé par deux plans. Comme pour les sphères, une plus grande variabilité de la porosité est observée au niveau de la tête du lit et de son fond (Exemple du cas D10L30 de la Figure 4.26)

- l'effet de paroi (fond) : tous les cylindres de la première couche sont au même niveau, ce qui n'est pas le cas pour les couches suivantes.
- au niveau des couches supérieures, le lit n'est pas assez tassé, et les couches sont plus poreuses.

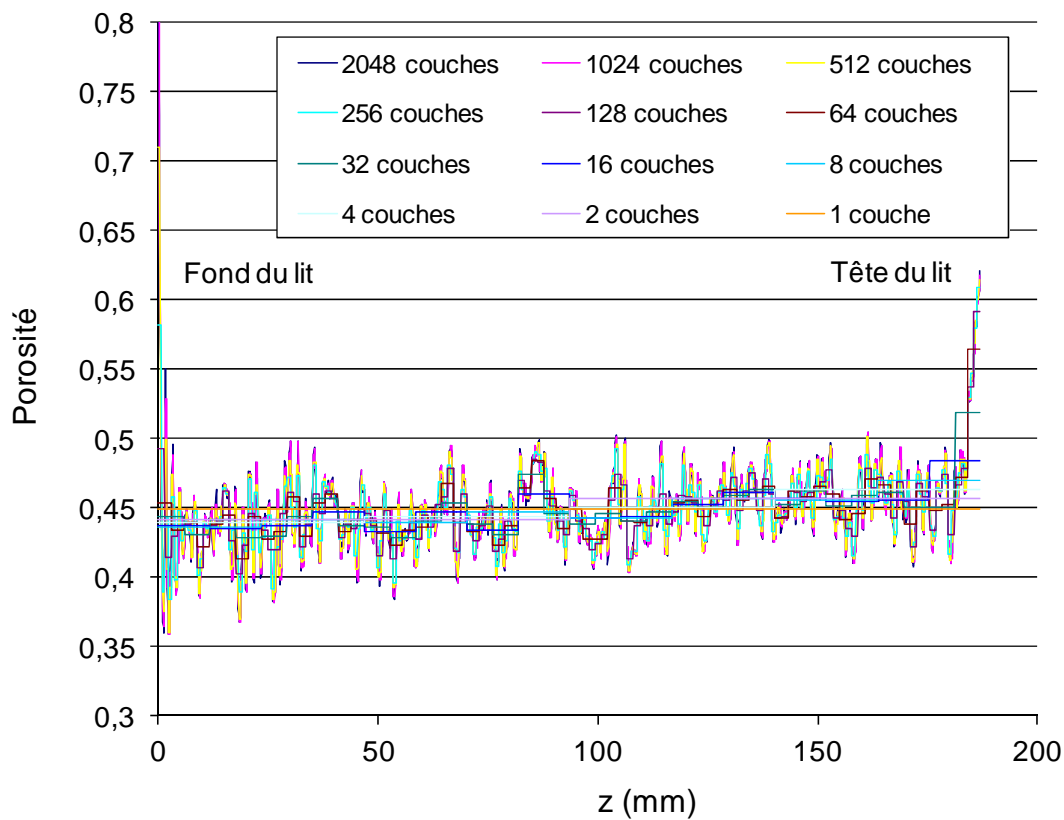


Figure 4.26 : Variation de la porosité axiale du cas D19L3, Calcul 1

Pour tous les cas analysés, l'épaisseur du fond et de la tête du lit est de l'ordre de 6 mm soit environ 4 diamètres (ou 2 longueurs de cylindre), ce qui est l'épaisseur également constatée pour les billes.

Des pics de porosité plus élevée que le cas des sphères sont observés dans le lit. Pour les sphères la majorité des pics dépassent à peine 0.45 (Figure 4.3), mais pour les cylindres il y a plus d'amplitude qui approchent 0.5. Ceci peut être dû à la forme anisotrope des cylindres qui les contraint à se positionner de façon à créer plus de 'trous' dans l'empilement.

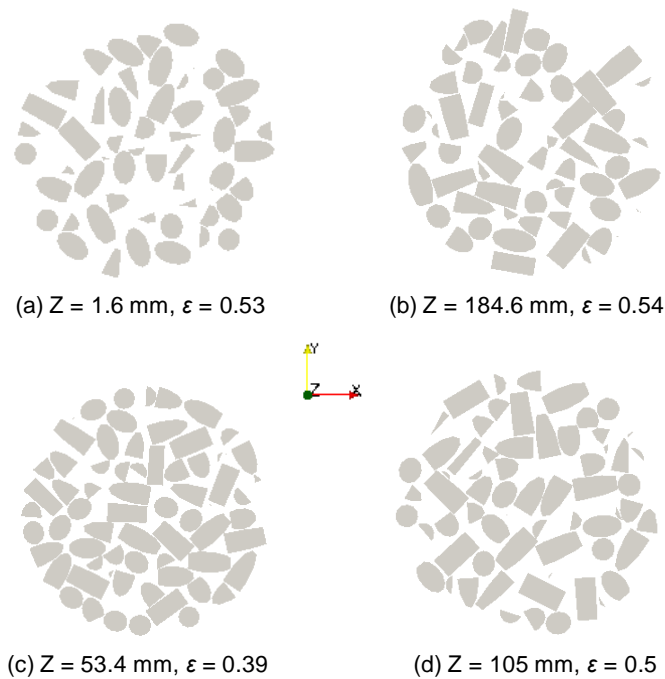


Figure 4.27 : Différentes coupes transversales dans l'empilement D19L3, Calcul 1, les coupes sont choisies ainsi : (a) zone du fond du lit (b) zone de la tête du lit, (c) minimum local de porosité en zone centrale (d) maximum local de porosité en zone centrale

Des coupes dans différents plans (x, y) ont été prises au sein de l'empilement D19L3 (Figure 4.27) afin de visualiser plus en détail la structure locale et les minimas/maximas de porosité observés dans la Figure 4.26 en zones d'entrée/sortie (coupes (a) et (b)) ainsi qu'en zone centrale du lit (coupes (c) et (d)). Il y a une forte hétérogénéité de structure qui peut être notée, ainsi que des vides entre les particules, sous forme de trous assez marqués, observés dans les coupes où la porosité est élevée (notamment les cas a et b).

4.3.3 Porosité moyenne

Les lits ont été analysés sans les extrémités (épaisseur de 4 diamètres de particule) et comparés aux travaux de Leva et al. [2], qui ont réalisé des empilements peu denses de cylindres monodisperses avec différents matériaux (Figure 4.28), différents diamètres et longueurs ce qui donne des rapports d'aspect (longueur/ diamètre équivalent) entre 1 et 1.13. Le $d_{\text{équivalent}}$ est le diamètre du cylindre équivalent à celui d'une sphère de même volume. Le diamètre équivalent pour nos particules vaut 2.258 mm. La porosité moyenne est plus importante dans les tubes de plus petit diamètre, comme attendu du fait de la contrainte d'encombrement stérique imposée par les parois.

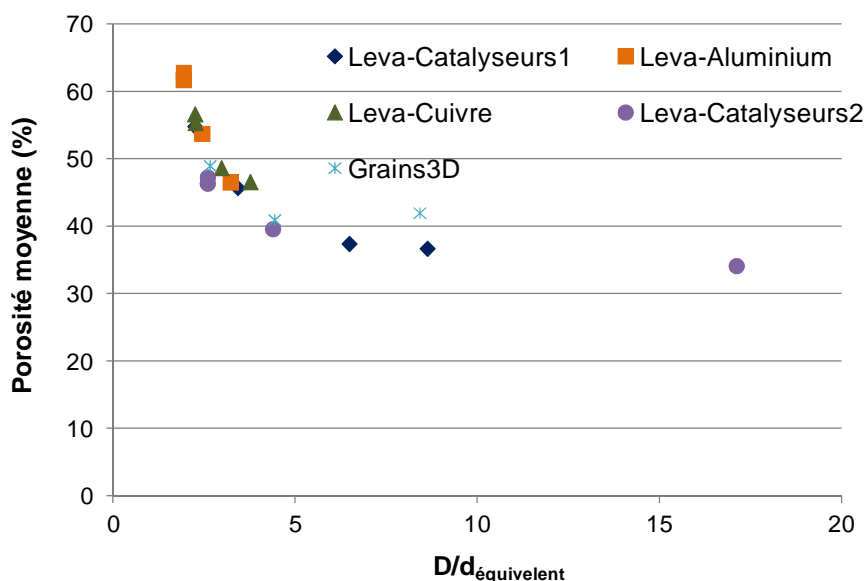


Figure 4.28 : Porosités moyennes dans des lits monodisperses de cylindres [2]

Les porosités moyennes de nos calculs (Tableau 4.6) sont comparables avec les résultats de Leva sauf pour le cas D19 L3 (cas avec un diamètre D du réacteur = 19 mm et une longueur de la particule cylindrique = 3 mm).

Une distribution plus étalée de longueur de cylindre (cas L135 dans tous les cas et L234 - D6) conduit à une porosité moyenne plus élevée qu'une population mono-longueur. Cette constatation est valable dans notre cas où la longueur moyenne pour les empilements polydisperses est celle utilisée dans les cas monodisperses. Un élargissement du réacteur conduit à une baisse de sensibilité à la distribution de longueur.

Tableau 4.6 : Porosité moyenne calculée pour les cas de base simulés

Cas	Porosité moyenne	Porosité moyenne (Leva et Grummer [2])
D6 L3	0.49	0.5 +/- 0.05
D6 L234	0.5	
D6 L135	0.53	
D10 L3	0.41	0.41 +/- 0.05
D10 L234	0.44	
D10 L135	0.47	
D19 L3	0.42	0.38 +/- 0.05
D19 L234	0.41	
D19 L135	0.45	

4.3.3.1 Position des centres

Les cylindres sont positionnés sous forme de cercles concentriques en proche paroi et très rapidement (entre 1 et 2 diamètres selon les cas), l'arrangement devient aléatoire. (Figure 4.29). Les particules les plus longues s'empilent près des parois, les particules courtes se mettent plutôt dans les trous pour remplir les vides.

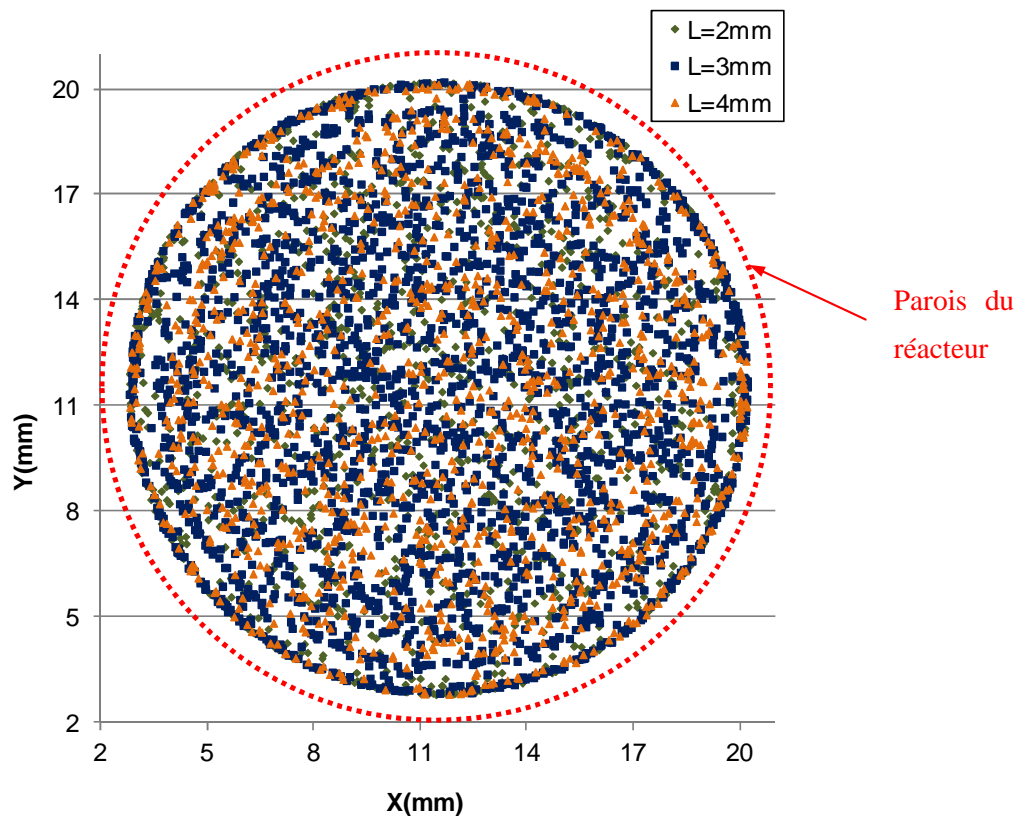


Figure 4.29 : Projection des positions des centres des extrudés dans le plan (X,Y) du cas D19 L234, Calcul 1

4.3.4 Orientations des cylindres

Les résultats numériques permettent d'envisager une étude du positionnement angulaire ce qui n'a pas été traité dans la littérature.

Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'angle entre l'axe des particules et le plan horizontal. Un angle égal à 0° correspond à un cylindre horizontal, un angle de 90° à un cylindre vertical. Un exemple est présenté en Figure 4.30. Nous constatons que pour tous les cas et toutes les classes de particule, les cylindres sont plutôt horizontaux avec un angle

moyen par rapport à la verticale inférieur à 30°, valeur proche de celle constatée lors d'essais expérimentaux effectués à l'IFPEN.

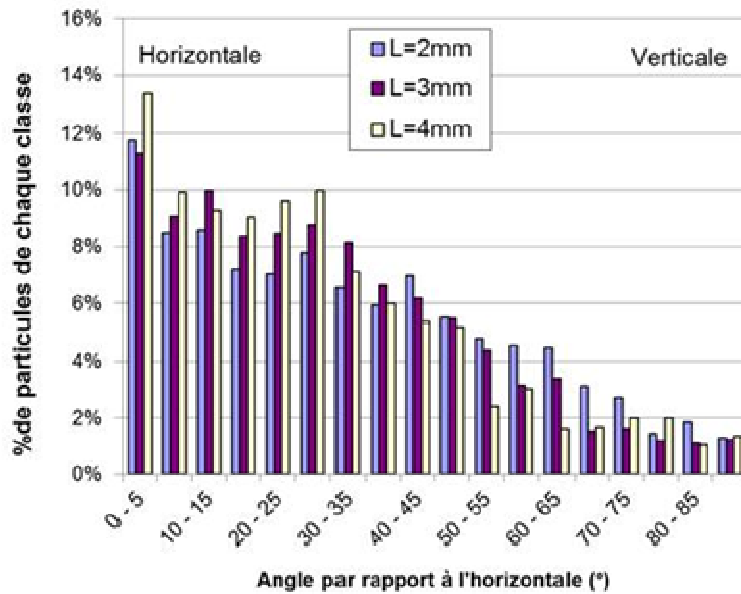


Figure 4.30 : Orientation verticale des cylindres du cas D19 L234, Calcul 1 pour les 3 classes de particules

Une autre direction intéressante est celle de l'axe des cylindres projeté sur le plan horizontal. Un angle de 0° correspond à un cylindre orienté selon un rayon, un angle de 90° correspond à un angle perpendiculaire au rayon, soit donc tangentiellement au réacteur. Un exemple de la répartition des angles « radiaux » est présenté en Figure 4.31.

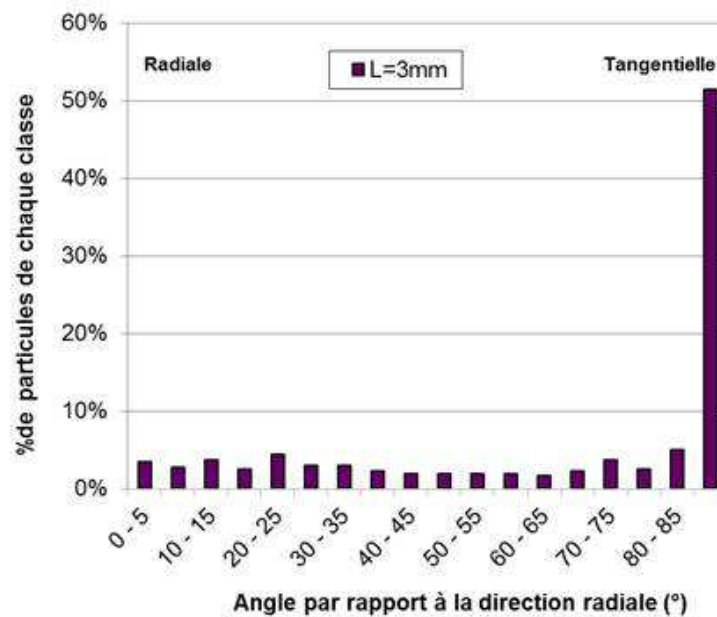


Figure 4.31 : Orientation radiale des cylindres du cas D6 L3, Calcul 4

Tous les cas calculés présentent un pic dominant dans la direction tangentielle ($\sim 90^\circ$). Dans les cas polydisperses L135 et certains de L234⁶, il y a également présence d'un pic "secondaire" dans la direction radiale (angle égal à 0°) pour les petites particules (Figure 4.32). Les cylindres de longueur 1 mm et 1.6 mm de diamètre sont des disques de sorte que la direction de plus grande longueur est perpendiculaire à l'axe du cylindre : les orientations 0 et 90° sont analogues.

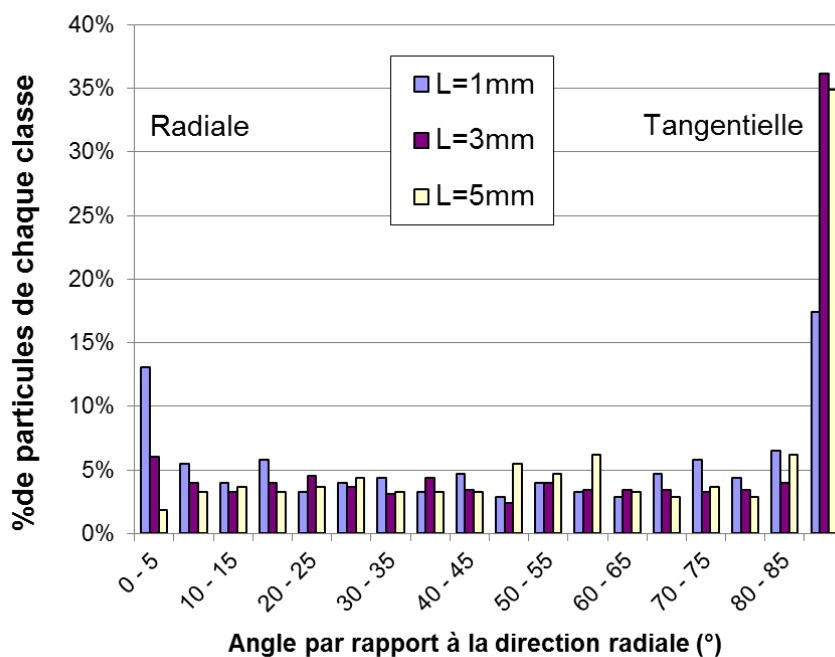


Figure 4.32 : Orientation radiale des cylindres du cas D10 L135, Calcul 1

Pour résumer, les cylindres se placent de manière essentiellement tangentielle et préférentiellement avec une orientation horizontale avec un angle moyen par rapport à la verticale de 30° . Cet angle rappelle celui utilisé dans les packings de colonne à garnissage structurés.

⁶ D6L234 calcul 1 et 3 à 5, D10L234 calculs 1 et 4, D19 L234 calcul 1

4.3.5 Porosité radiale

La Figure 4.33 présente le profil de porosité radiale du cas D10 L135 ainsi que les six répétitions correspondantes. Pour tous ces cas, le calcul est réalisé sur une hauteur du lit de 150 mm en enlevant les extrémités. Les résultats sont analogues pour tous les cas.

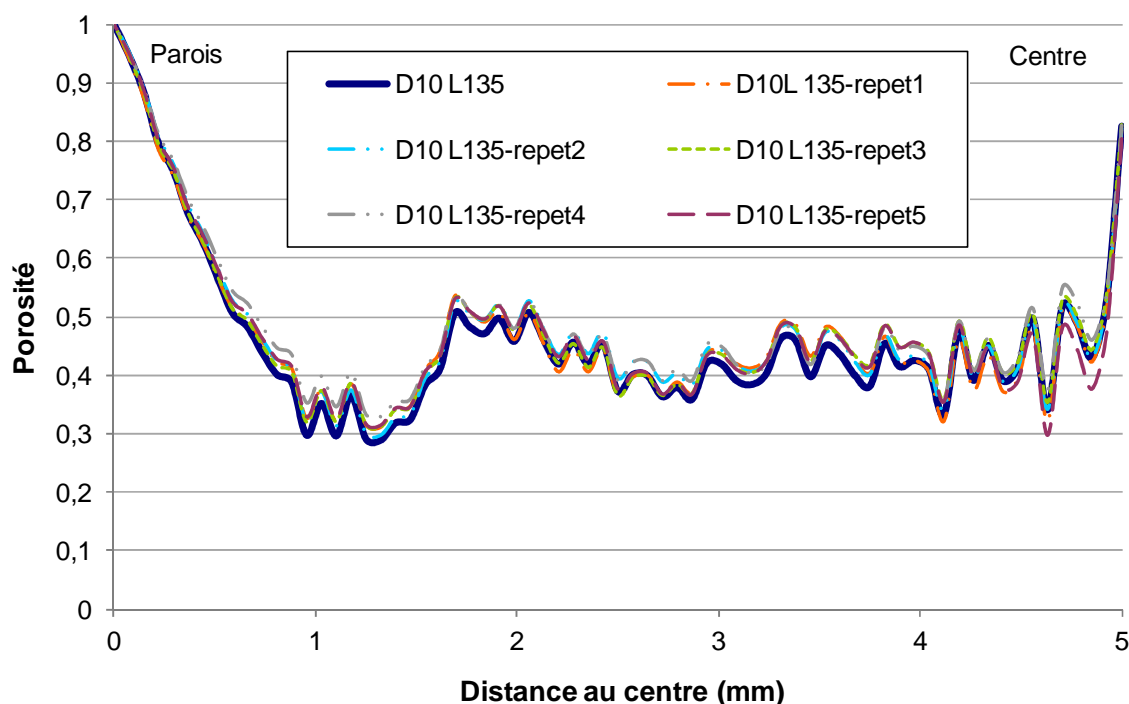


Figure 4.33 : Porosité radiale du cas D10 L135 et répétitions du calcul.

Pour les empilements de cylindres, la porosité radiale décroît de 1 aux parois en allant vers le centre. Elle atteint sa valeur minimale à 1-1.2 mm du bord, remonte à une valeur haute à 1.6-1.8 mm de la paroi (soit presque 1 diamètre de cylindre), puis reste stable pour finalement remonter nettement près du centre. Le profil de porosité radiale est plus régulier que pour les empilements de sphères.

Ce comportement du profil de la porosité radiale des cylindres est différent de celui retrouvé dans la littérature [8] avec des cylindres d'élongation 1 pour un réacteur plus grand ($D > 4 d$). Ceci indique que les courbes de porosités pour des cylindres sont très dépendantes du cas étudié.

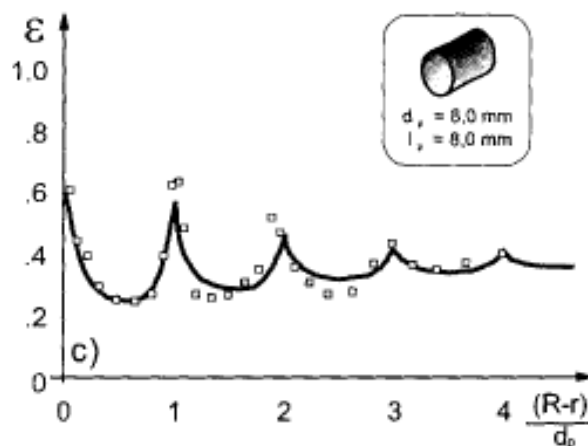


Figure 4.34 : Profil de porosité radiale pour des cylindres monodisperses d'après [8]

La répétition des calculs a un faible effet sur la porosité, en particulier au centre, ce qui est contraire aux calculs avec des billes.

4.3.6 Synthèse sur les empilements de cylindres

Dans cette partie, une analyse de la structure locale d'empilements non tassés mono et polydisperses de cylindres dans des réacteurs de petite taille a été réalisée, avec une étude, à notre avis unique, de l'effet de la distribution de taille des cylindres sur les propriétés géométriques de l'empilement et de l'effet des répétabilités des chargements.

Les cylindres sont positionnés sous forme de cercles concentriques en proche paroi et très rapidement (entre 1 et 2 diamètres selon les cas), l'arrangement devient aléatoire. Les particules les plus longues s'empilent près des parois, les particules courtes se mettent plutôt dans les trous pour remplir les porosités. Les cylindres se placent de manière tangentielle avec préférentiellement une orientation horizontale correspondant à un angle moyen par rapport à la verticale de 30°.

La distribution de longueur conduit à une augmentation de la porosité moyenne et ce d'autant plus que le cylindre est étroit. L'analyse de la porosité axiale a montré des pics de porosité plus importants que le cas des sphères. De la même façon que pour les sphères, les effets du fond et de la tête du lit ont été observés sur une épaisseur de 4 diamètres de particule. Au centre du réacteur, les particules cylindriques ont une position plus aléatoire que les billes, ce qui conduit d'une part à des profils radiaux très irréguliers notamment avec des distributions polydisperses et également des écarts entre répétitions d'empilement très faibles.

4.4 Conclusions sur la caractérisation des empilements

Dans ce chapitre, des empilements mono et polydispersés de billes et de cylindres dans des réacteurs de différents diamètres représentatifs des réacteurs utilisés en unité pilote ont été simulés et caractérisés. La caractérisation géométrique d'empilements de sphères et de cylindres a permis de retrouver des données expérimentales d'empilement non dense (valeur de porosité moyenne) ce qui a permis de confirmer la représentativité de nos empilements simulés.

Les points suivants ont été mis en évidence:

- L'existence de variations de porosité axiale significatives à l'échelle d'une $\frac{1}{2}$ particule.
- Effet du fond lors de l'empilement : la distance pour passer d'un empilement contraint par une paroi plane à un empilement aléatoire est de l'ordre de 4 diamètres de particules.
- En tête de lit, sur une épaisseur de 4 diamètres de particule, les empilements sont moins tassés.
- Les parois sont très structurantes : à la paroi, les particules s'empilent en cercles. Cette structuration se propage vers le centre d'autant mieux que les particules sont isotropes et mono disperses.
- La porosité au centre, est la plus variable du fait de la présence ou non de particules. Une faible variation du ratio D/d peut conduire à de fortes variations sur l'encombrement stérique au centre et interdire ou autoriser la présence de billes.
- Les corrélations ne permettent pas de rendre compte des profils de porosité radiaux
 - à faible ratios D/d pour des particules sphériques mono disperses, notamment au centre,
 - dans tous les cas pour des particules polydisperses ou non isotropes (cylindres).
- Bien que non systématique et non répétable, tout du moins pour des billes, une tendance à l'augmentation de la porosité moyenne en progressant vers le haut du lit est souvent observée. Nous pensons que cela est dû à la diminution de la pression de la colonne de grains vers la tête de lit.
- L'analyse de porosité moyenne axiale montre qu'avec des empilements de billes en réacteur étroit, la variabilité interne dépend du ratio D/d et diminue quand le diamètre du tube augmente.

- En présence de paroi, tant sur la porosité axiale que la porosité radiale, il n'a pas été possible de déterminer une hauteur minimale conduisant à une stabilisation de la porosité (hauteur d'analyse : 140-150 mm pour des objets de 3 mm), ce qui exclut l'approche macro pour étudier ces empilements. Les réacteurs catalytiques de petite taille sont donc opérés avec des empilements non stabilisés et faiblement répétables.
- Les empilements de cylindres sont plus répétables que ceux de billes, principalement du fait de la déstructuration rapide de l'empilement en s'éloignant des parois. En absence de parois (milieux semi-infinis), les conclusions ci-dessus ne sont plus valables : le VER sur la porosité a été évalué à 6 diamètres de particule.

Cette étude de la structure de l'empilement sert de base pour connaître et quantifier les paramètres géométriques ainsi que l'effet de la variabilité de la structure locale ce qui peut influencer la réactivité des réacteurs en lit fixe. Des simulations de l'hydrodynamique seront présentées dans le chapitre suivant pour quantifier l'impact de ces variations locales de la structure de l'empilement et de la répétabilité du chargement sur l'hydrodynamique dans le lit.

Lire la deuxième partie de la thèse