



# Rôle des diagnostics optiques en temps réel dans le contrôle d'une colonne d'extraction liquide-liquide type pulsée - comparaison expérience / modèle

Ousmane Syll

## ► To cite this version:

Ousmane Syll. Rôle des diagnostics optiques en temps réel dans le contrôle d'une colonne d'extraction liquide-liquide type pulsée - comparaison expérience / modèle. Chemical Sciences. Chimie ParisTech, 2008. English. NNT : . pastel-00004981

**HAL Id: pastel-00004981**

**<https://pastel.hal.science/pastel-00004981>**

Submitted on 2 Apr 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Génie des Procédés  
(Génie des Procédés et Technologies Avancées)

Présentée par

M. Ousmane SYLL

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de la thèse :

**RÔLE DES DIAGNOSTICS OPTIQUES EN TEMPS RÉEL DANS LE CONTRÔLE D'UNE COLONNE  
D'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE TYPE PULSÉE - COMPARAISON EXPÉRIENCE / MODÈLE –**

soutenue le 11 décembre 2008

devant le jury composé de :

|      |                                                 |                    |
|------|-------------------------------------------------|--------------------|
| M.   | J. AMOUROUX, Professeur – ENSCP                 | Directeur de thèse |
| M.   | A. DELACROIX, Professeur – CNAM-Chaire          | Président du jury  |
| M.   | C. GOURDON, Professeur – ENSTACET               | Rapporteur         |
| M.   | A. ISAMBERT, Professeur - École Centrale Paris  | Rapporteur         |
| M.   | C. BOUALLOU, Professeur – École des Mines Paris | Examineur          |
| Mme. | I. MABILLE, MdC – UPMC                          | Examineur          |
| M.   | W. MORSCHEIDT, MdC – ENSCP                      | Membre invité      |



École nationale supérieure  
de chimie de Paris

## REMERCIEMENTS

Je remercie profondément Monsieur Jacques AMOUROUX, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP) de m'avoir accueilli au sein de son unité, de m'avoir permis d'accomplir ce travail de recherche et de l'avoir dirigé. Merci Monsieur AMOUROUX pour tout ce que vous m'avez appris, pour votre enthousiasme et pour votre soutien.

J'exprime ma plus profonde reconnaissance à Madame Isabelle MABILLE, Maître de Conférences à l'Université Pierre et Marie Curie, pour avoir encadré ce travail, pour son soutien, pour sa disponibilité et la confiance qu'elle m'a accordée durant cette thèse.

Je remercie profondément Monsieur Christophe GOURDON, Professeur à l'Institut Polytechnique de Toulouse, Monsieur Arsène ISAMBERT, Professeur à l'école Centrale de Paris de m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail en tant que rapporteur et de faire partie du Jury

J'associe à ces remerciements les membres du jury : Monsieur Alain DELACROIX, Professeur au CNAM et Titulaire de la Chaire Chimie Industrielle., Monsieur Chakib BOUALLOU, Maître de conférences à l'Ecole des Mines de Paris d'avoir consacré leur temps pour juger mon travail de recherche et d'avoir accepté de participer à ce jury.

Que Monsieur Willy MORSCHEIDT, Maître de conférences à l'ENSCP, soit également remercié en tant que tel et pour l'aide qu'il m'a apportée au cours de la simulation numérique.

Je remercie également Monsieur le Professeur Daniel MORVAN, Directeur du Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitement de Surface (LGPPTS) ainsi que Mme le Professeur Madame Farzaneth AREFI-KHONSARI, Directeur de l'Ecole Doctorale « Génie des Procédés et Hautes Technologies » de m'avoir permis de réaliser ce travail de recherche.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Mario MOSCOSA, Professeur à l'université de Génie Chimique de Manuel Nava à San Luis Potosi (Mexique), pour sa collaboration ainsi que pour sa participation à ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur Mamadou TRAORE (ATER à l'université Pierre et Marie Curie) pour sa contribution dans ce travail et pour ses conseils.

Je remercie également Mademoiselle Stéphanie OGNIER Maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie pour son aide lors des mesures de GC/MS ainsi que Monsieur Frédéric ROUSSEAU, Maître de conférences à l'ENSCP pour les mesures par Anémométrie Doppler laser.

Je remercie également toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide et leurs compétences durant les années de ma thèse : Je pense particulièrement à Li XIAOXU, Cécilia WORLEN, Thomas ESPINERA et Cynthia CORROTO pour avoir contribué à ce travail, ainsi que Lamia Bercy (doctorante) pour son aide en GC-MS.

Je tiens à remercier les autres membres permanents du LGPPTS : Messieurs Siméon CAVADIAS, Michaël TATOULIAN, Cédric GUYON, Malek BENMANSOUR et Jérôme PULPYTEL, pour leur accueil chaleureux et leurs encouragements.

Je remercie tous les doctorants du laboratoire : Ghazal, Marie, Marjorie, Nathalie Cyrille, Djakaou, Nir, Papken, Remy et Sylvain et en particulier mes collègues de bureau Enrico et Guillaume, pour leur sympathie et leur disponibilité.

J'exprime également mes remerciements à l'ensemble du personnel technique du laboratoire, en particulier Monsieur Brunot PELAT et Monsieur Jean Pierre GACHE et ainsi qu'à l'ensemble du personnel administratif : Mesdames Fatiha ABDENNEBI, Laurence BONNET-LERICQUE, Gaëlle BOUTIN sans oublier Mademoiselle Florence CAVANNA pour leur soutien et leur disponibilité. Mes remerciements vont également à tous les membres de l'ENSCP ainsi qu'aux anciens membres du LGPPTS qui m'ont accueilli très amicalement.

Enfin je remercie plus particulièrement ma famille pour le soutien qu'elle m'a apporté durant ces années. Je dédie ce travail à mon père qui nous a quittés en 2003. Je voudrais remercier en particulier mon frère Serigne et sa femme Fatimata pour leur soutien, Je remercie également tonton Youssou ainsi que son frère Moustapha pour leur soutien leur aide et leurs conseils. Je remercie finalement tous mes amis Safiétou, Amy, Marième, Oumy, Mady, Djibril ... pour tous les moments de bonheur que nous avons partagés.

## RÉSUMÉ

La conception d'une colonne d'extraction liquide-liquide repose sur le mécanisme de transfert d'énergie conduisant à une fragmentation de la phase légère en gouttelettes permettant le transfert de matière avec la phase lourde. Toutefois ce mécanisme présente de façon récurrente à chaque plateau une coalescence des gouttes suivie d'une fragmentation. Le processus étudié dans ce mémoire repose sur l'emploi d'une colonne pulsée instrumentée par des techniques optiques (analyse d'images et Anémométrie Doppler Laser) afin de disposer d'outils non intrusifs pour qualifier les processus de transfert et l'hydrodynamique de la colonne. Le modèle expérimental choisi consiste à étudier le transfert de matière de l'acide acétique de la phase dispersée (acétate d'éthyle – acide acétique) à la phase continue (eau). Le système d'analyse d'image a permis de mesurer in situ la distribution des gouttes de la phase légère selon leur taille (DSD) en fonction des paramètres physicochimiques et thermodynamiques. La tension de surface de chaque liquide vis-à-vis des plateaux perforés (PTFE) a été déterminée à partir des mesures d'angle de contact. Les transferts d'énergie et de matière caractérisés par le rapport surface/volume des gouttes sont corrélés avec les paramètres d'action afin d'interpréter le phénomène restrictif tels que le Hold-up et l'efficacité de séparation. Cependant, l'étude du travail d'adhésion entre la goutte et la surface des plateaux indique que les variations des propriétés interfaciales sont fonction de la concentration du soluté et doit être prises en compte dans la corrélation du diamètre moyen de Sauter. Nous avons utilisé des codes industriels Hysys/Aspen afin d'établir le rôle déterminant de la tension de surface sur les codes de calcul et la convergence des modèles. A partir de ces modèles nous avons déterminé l'efficacité de chaque plateau et de mettre en évidence le rôle du transfert d'énergie responsable du phénomène d'engorgement. Nous avons estimé la vitesse moyenne et le temps de séjour moyen sur chaque plateau par ADL en fonction de l'énergie transmise au plateau par pulsation mécanique et à partir de ces résultats nous avons simulé sous Comsol 3.4 l'écoulement hydrodynamique de la colonne type pulsée.

**Mots clés:** Colonne pulsée d'extraction – Distribution de la taille des gouttes – Diamètre moyen de Sauter( $d_{32}$ ) – Travail d'adhésion – Vitesse des gouttes – Hold-up - Coefficients de transfert de matière.

## ABSTRACT

The design of a liquid-liquid extraction column is based on energy transfer phenomenon leading to a fragmentation of the light phase in droplets allowing the mass transfer with the heavy phase. However, this mechanism suggests a recurring coalescence of the drops followed by a fragmentation to each plate. The process studied in this Thesis is based on the use of a pulsated column attached by optical techniques (analyzes images and Anemometry Doppler Laser) in order to investigate the processes of transfer and the hydrodynamic of the column. The selected experimental model consists of the study of the mass transfer from the dispersed phase (ethyl acetate) to the continuous phase (water) under the standard conditions. A better understanding of pulsed liquid-liquid extraction columns was obtained by using an online digital image analysis system to characterize emulsion drop. The system enabled drop size distribution (DSD) in the emulsion to be qualified with physical (flow rate, stirring pulse) and thermodynamic (surface tension) parameters. The surface tension was investigated by static contact angle measurement as a function of the mixture composition. Mass transfer and energy transfer, characterized by the surface/volume ratio of the droplets were compared with the working parameters such as surface tension of the liquid in order to interpret restrictive phenomena such as hold up, flooding; transfer mass velocity and column efficiency. However, the adhesion work between liquid and plate surface determined by contact angle measurements indicates that interface property variations, as a function of solute concentration, must be taken into account in the theoretical correlations. A simulation code was used in order to estimate each plate's efficiency and to determine the limit of the energy transfer which is responsible for the flooding phenomena. The droplet rates and their residence time between each plate were estimated by ADL measurements and we simulate under Comsol 3.4 current lines and the phenomena turbulence for a pulsed system.

**Key- Words:** Pulsed extraction column – Drop size distribution – Sauter diameter ( $d_{32}$ ) – Adhesion work – droplet rates - dispersed phase hold-up – Mass transfer coefficients.

# Table de matières

|                                                                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introduction générale.....</b>                                                                                      | <b>15</b> |
| <b>Chapitre 1 : Etude bibliographique.....</b>                                                                         | <b>19</b> |
| 1.1. Introduction .....                                                                                                | 21        |
| 1.2. Phénomène de transfert de matière entre une goutte et une phase liquide en écoulement. ....                       | 22        |
| 1.2.1. Cinétique de transfert de matière .....                                                                         | 22        |
| 1.2.2. Bilan des forces sur les gouttes de phase légère en mouvement dans la phase lourde.....                         | 24        |
| 1.3. Calcul du transfert de matière .....                                                                              | 25        |
| 1.3.1. Coefficient global de transfert de matière .....                                                                | 25        |
| 1.3.2. Modèles de prédiction du transfert de matière .....                                                             | 27        |
| 1.3.3. Effet du sens de transfert de matière sur l'efficacité d'une colonne pulsée d'extraction liquide-liquide.....   | 33        |
| 1.4. Phénomène de fragmentation de la phase organique : Transfert d'énergie .....                                      | 33        |
| 1.4.1. Le rôle de la variable opératoire S/V (surface/volume) .....                                                    | 36        |
| 1.4.2. Définition du calcul des diamètres .....                                                                        | 38        |
| 1.5. Conception des unités à contre-courant .....                                                                      | 39        |
| 1.5.1. Principe des colonnes pulsées .....                                                                             | 39        |
| 1.5.2. Principe des colonnes à mécanisme rotatif .....                                                                 | 41        |
| 1.6. Variables techniques du contrôle des colonnes d'extraction .....                                                  | 42        |
| 1.6.1. Mesure du diamètre des gouttes à l'issu du processus de fragmentation.....                                      | 42        |
| 1.6.2. Contrôle du temps de séjour des gouttes dans les inter-plateaux.....                                            | 43        |
| 1.6.3. Coalescence et Holdup .....                                                                                     | 43        |
| 1.6.4. Définition d'une efficacité de colonne .....                                                                    | 44        |
| 1.7. Variables opératoires choisies pour l'étude .....                                                                 | 45        |
| 1.7.1. Rôle de la tension superficielle et méthodes de mesures .....                                                   | 45        |
| 1.7.2. Le rôle du temps de séjour dans un processus oscillant.....                                                     | 49        |
| 1.7.2.1. Régime d'écoulement et distribution des temps de séjour .....                                                 | 49        |
| 1.7.2.2. Technique de mesures de la DTS .....                                                                          | 50        |
| 1.7.2.2.1. Méthodes classiques de mesure.....                                                                          | 50        |
| 1.7.2.2.2. Méthode ADL pour déterminer la vitesse des particules .....                                                 | 51        |
| 1.8. Approche modélisation / expérience par l'analyse sous HYSYS statique ou dynamique des colonnes d'extraction. .... | 52        |
| 1.8.1. Description des modèles utilisés .....                                                                          | 52        |
| 1.8.2. Détermination des paramètres des modèles employés.....                                                          | 53        |
| 1.8.2.1. Vitesse de glissement des gouttes .....                                                                       | 53        |
| 1.8.2.2. Corrélation du Hold-up .....                                                                                  | 54        |
| 1.8.2.3. Paramètre de fragmentation et coalescence des gouttes.....                                                    | 55        |
| 1.8.2.4. Modèle de bilan de population des gouttes : distribution de la taille des gouttes .....                       | 55        |
| 1.8.3. Corrélation du diamètre moyen de Sauter.....                                                                    | 56        |
| 1.9. Conclusion.....                                                                                                   | 57        |
| 1.10. Protocole d'approche du problème scientifique de l'extraction liquide-liquide .....                              | 58        |
| 1.11. Références bibliographiques .....                                                                                | 59        |

|                                                                                                                                                                                                                    |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Chapitre 2 : Présentation du dispositif expérimental et des techniques utilisées pour caractériser la colonne d'extraction liquide-liquide .....</b>                                                            | <b>63</b> |
| 2.1. Introduction .....                                                                                                                                                                                            | 65        |
| 2.2. Colonne pulsée à plateaux perforés.....                                                                                                                                                                       | 66        |
| 2.2.1. Description de la procédure d'extraction liquide-liquide.....                                                                                                                                               | 66        |
| 2.2.2. Appareillage .....                                                                                                                                                                                          | 67        |
| 2.2.3. Description de l'installation .....                                                                                                                                                                         | 69        |
| 2.2.3.1 : Les circuits des phases légères et lourdes .....                                                                                                                                                         | 69        |
| 2.2.3.2. Dispositif de transfert d'énergie entre phase : Les plateaux perforés avec pulsation mécanique .....                                                                                                      | 70        |
| 2.3. Technique de mesure du transfert d'énergie par analyse d'image de la taille des gouttes avec une caméra numérique CCD .....                                                                                   | 75        |
| 2.3.1. Description de la méthode de contrôle vision : Système optique et l'éclairage.....                                                                                                                          | 75        |
| 2.3.2. Système d'acquisition des données et technique d'analyse d'image .....                                                                                                                                      | 76        |
| 2.3.2.1. Description du logiciel d'analyse d'image.....                                                                                                                                                            | 77        |
| 2.3.2.2. Analyse des images reçues par la caméra CCD .....                                                                                                                                                         | 77        |
| 2.3.2.3. Technique de mesure de la taille des gouttes .....                                                                                                                                                        | 78        |
| 2.4. Caractéristique des écoulements dans la colonne par Anémométrie Doppler Laser (ADL).....                                                                                                                      | 80        |
| 2.4.1. Introduction .....                                                                                                                                                                                          | 80        |
| 2.4.2. Principe de mesure par Anémométrie Doppler Laser (ADL) .....                                                                                                                                                | 80        |
| 2.4.3. Dispositif de mesure.....                                                                                                                                                                                   | 83        |
| 2.4.4. Modèle utilisé pour estimer le temps de séjour des gouttes .....                                                                                                                                            | 87        |
| 2.5. Détermination des paramètres de mouillabilité des liquides choisis vis-à-vis de la nature des plateaux de la colonne: Notion de travail d'adhésion avec les matériaux de la colonne (PTFE, Verre pyrex) ..... | 88        |
| 2.5.1. Principe et définition de l'angle de contact, application à la détermination de l'énergie de surface goutte liquide/ matériau .....                                                                         | 88        |
| 2.5.1.1. Méthode de calcul de l'énergie de surface .....                                                                                                                                                           | 88        |
| 2.5.1.2. Dispositif d'analyse.....                                                                                                                                                                                 | 89        |
| 2.6 : Influence du tensioactif (NaDS) sur le phénomène de transfert de matière .....                                                                                                                               | 91        |
| 2.7. Conclusion.....                                                                                                                                                                                               | 93        |
| 2.8: Références .....                                                                                                                                                                                              | 94        |

|                                                                                                                                                                                      |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Chapitre 3. Etude du phénomène de transfert de matière entre une goutte et un liquide continu par analyse d'images dans une colonne pulsée d'extraction liquide-liquide .....</b> | <b>95</b> |
| 3.1 Introduction.....                                                                                                                                                                | 97        |
| 3.2. Détermination du travail d'adhésion du liquide sur le matériau des plateaux perforés (PTFE) .....                                                                               | 99        |
| 3.2.1. Introduction .....                                                                                                                                                            | 99        |
| 3.2.2. Paramètre d'action de la colonne d'extraction liquide-liquide : Travail d'adhésion du liquide sur le matériau des plateaux perforés .....                                     | 100       |
| 3.2.3. Effet de la nature du substrat sur le travail d'adhésion.....                                                                                                                 | 102       |
| 3.3. Etude du phénomène de transfert de matière par analyse d'image .....                                                                                                            | 104       |
| 3.3.1. Introduction .....                                                                                                                                                            | 104       |
| 3.3.2. Influence de la vitesse de pulsation sur les gouttes de la phase dispersée.....                                                                                               | 104       |
| 3.3.2.1. Morphologie de la surface des gouttes .....                                                                                                                                 | 104       |
| 3.3.2.2. Distribution de la taille des gouttes .....                                                                                                                                 | 105       |
| 3.3.2.3. Diamètre moyen de Sauter ( $d_{32}$ ).....                                                                                                                                  | 106       |
| 3.4. Influence de la fraction massique d'acide acétique sur le phénomène de dispersion de la phase organique dans la phase continue.....                                             | 108       |
| 3.4.1. Morphologie de surface des gouttes de la phase dispersée.....                                                                                                                 | 108       |
| 3.4.2. Distribution de la taille des gouttes .....                                                                                                                                   | 109       |
| 3.4.3. Diamètre moyen de Sauter.....                                                                                                                                                 | 111       |
| 3.5. Influence de la hauteur de la colonne sur le mécanisme de fragmentation de la phase dispersée .....                                                                             | 112       |
| 3.5.1. Morphologie de la surface des gouttes .....                                                                                                                                   | 112       |
| 3.5.2. Distribution de la taille des gouttes (DTG).....                                                                                                                              | 113       |
| 3.5.3. Diamètre moyen de Sauter le long de la colonne pour un système eau/acétate d'éthyle/acide acétique .....                                                                      | 115       |
| 3.6. Etude sans transfert de matière .....                                                                                                                                           | 117       |
| 3.6.1. Morphologie de la surface des gouttes .....                                                                                                                                   | 117       |
| 3.6.1. Distribution de la taille des gouttes .....                                                                                                                                   | 118       |
| 3.6.2. Distribution de la taille des gouttes le long de la colonne pour un système eau/acétate éthyle .....                                                                          | 119       |
| 3.7. Effet de la vitesse de pulsation sur le diamètre moyen de Sauter .....                                                                                                          | 120       |
| 3.8. Evolution du Hold-up de la phase dispersée.....                                                                                                                                 | 122       |
| 3.9. Temps de séjour et temps de passage des gouttes.....                                                                                                                            | 123       |
| 3.9.1 Temps de séjour moyen des gouttes .....                                                                                                                                        | 124       |
| 3.9.2 Temps de passage des gouttes .....                                                                                                                                             | 126       |
| 3.10. Surface interfaciale par unité de volume (a) .....                                                                                                                             | 126       |
| 3.11. Mesure par anémométrie laser doppler de la vitesse des gouttes dans la colonne.....                                                                                            | 128       |
| 3.11.1. Influence de la vitesse de pulsation et de la hauteur de la colonne sur la vitesse moyenne des gouttes .....                                                                 | 128       |
| 3.11.1.1. En absence de transfert de matière .....                                                                                                                                   | 128       |
| 3.11.1.2. En présence de transfert de matière.....                                                                                                                                   | 130       |
| 3.11.2. Influence de la vitesse de pulsation et de la hauteur de la colonne sur la vitesse de montée et de descente des gouttes.....                                                 | 132       |
| 3.12. Simulation de l'écoulement monophasique au sein de la colonne pulsée à plateaux perforés .....                                                                                 | 133       |
| 3.12.1. Champ de vitesses et de pression dans la colonne pulsée.....                                                                                                                 | 134       |
| 3.12.2. Comparaison des vitesses issues de simulation numérique de l'écoulement aux vitesses mesurées par anémométrie laser doppler (ALD).....                                       | 143       |
| 3.13. Coefficient volumique de transfert de matière (k.a) .....                                                                                                                      | 145       |
| 3.14. Efficacité de l'extraction.....                                                                                                                                                | 146       |
| 3.15. Conclusion .....                                                                                                                                                               | 147       |
| 3.16. Références.....                                                                                                                                                                | 149       |



|                                                                                                                                                      |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Chapitre 4 : Modélisation et Simulation de la colonne pulsée d'extraction liquide-liquide sous Aspen Hysys.....</b>                               | <b>150</b> |
| 4.1. Introduction .....                                                                                                                              | 152        |
| 4.2. Organigramme du procédé de l'extraction liquide-liquide .....                                                                                   | 153        |
| 4.3. Description de l'extension du logiciel Aspen Hysys .....                                                                                        | 154        |
| 4.4. Définition des paramètres du procédé.....                                                                                                       | 158        |
| 4.5. Corrélation du diamètre moyen de Sauter.....                                                                                                    | 159        |
| 4.5.1. Modèle utilisé.....                                                                                                                           | 159        |
| 4.5.2. Résultats de la corrélation du diamètre moyen de Sauter selon les conditions opératoires de la colonne d'extraction liquide-liquide.....      | 161        |
| 4.5.2.1. En absence de transfert de matière dans la colonne d'extraction liquide-liquide .....                                                       | 161        |
| 4.5.2.2. En présence de transfert de matière dans la colonne d'extraction liquide-liquide.....                                                       | 163        |
| 4.5.2.3. Influence de la tension superficielle sur le diamètre moyen de Sauter .....                                                                 | 164        |
| 4.6. Corrélation du Hold-up ( $\alpha$ ) de la phase dispersée.....                                                                                  | 166        |
| 4.6.1. Approche .....                                                                                                                                | 166        |
| 4.6.2. Résultats et interprétations .....                                                                                                            | 167        |
| 4.7. Corrélation du coefficient volumique de transfert de matière ( $K_a$ ) .....                                                                    | 168        |
| 4.7.1. L'aire interfaciale par unité de volume ( $a$ ).....                                                                                          | 168        |
| 4.7.2. Coefficient de transfert de matière coté phase dispersée .....                                                                                | 168        |
| 4.7.3. Détermination du nombre de Sherwood du système diphasique .....                                                                               | 170        |
| 4.7.3.1. Calcul du coefficient de diffusion du soluté dans la phase légère fractionnée .....                                                         | 170        |
| 4.7.3.2. Corrélation du nombre de Sherwood ( $Sh_d$ ) .....                                                                                          | 171        |
| 4.8. Le rendement de l'extraction.....                                                                                                               | 173        |
| 4.8.1. Comparaison expérience et modèle.....                                                                                                         | 173        |
| 4.8.2. Efficacité d'un étage.....                                                                                                                    | 177        |
| 4.9. Conception de colonnes pulsées.....                                                                                                             | 179        |
| 4.10. Conclusion.....                                                                                                                                | 182        |
| 4.11. Références .....                                                                                                                               | 184        |
| <b>Conclusion générale .....</b>                                                                                                                     | <b>186</b> |
| Annexe 1 : Technique expérimentale de mesure de la CMC (Concentration Micellaire Critique) .....                                                     | 189        |
| Annexe 2 : Qualification de la pureté des produits employés pour l'extraction liquide-liquide et analyse de leurs composés au cours des essais ..... | 191        |
| Annexe 3 : Principe de la technique d'Anémométrie Laser Doppler (ADL).....                                                                           | 201        |
| Annexe 4 : Mesures d'énergie de surface par la méthode d'angle de contact .....                                                                      | 204        |
| Annexe 5 : Distribution de la taille des gouttes .....                                                                                               | 206        |
| Annexe 6. Phénomène de recirculation lié à l'inversion de la direction de l'écoulement .                                                             | 207        |
| Annexe 7 : Code d'extension utilisé dans Hysys/ Aspen.....                                                                                           | 208        |

## **Introduction générale**

## Introduction générale

L'extraction liquide-liquide est un procédé permettant de séparer deux ou plusieurs constituants d'un mélange liquide homogène en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides "parfaitement" non miscibles. Cette technique rattachée aux opérations unitaires de génie chimique et fait appel à des outils techniques et des outils de simulation extrêmement nombreux pour les applications agroalimentaires, minières et recyclage des métaux.

Notre démarche a pour but d'apporter une instrumentation en ligne riche de deux informations spécifiques à la technique d'extraction liquide-liquide :

1. les diamètres des gouttes de la phase dispersée mesurés par caméra numérique et analysés par un logiciel statistique permettant d'accéder au rapport surface/volume (S/V) qui constitue l'une des clés de cette technique.
2. le temps de séjour des gouttes dans chaque compartiment sera validé par l'étude des cartographies des vitesses dans chaque compartiment de mélangeage. L'emploi de l'anémométrie Doppler Laser (ADL) permettra de valider cette deuxième approche instrumentale.

Les données spécifiques à la colonne, compartiment par compartiment permettront d'effectuer un lien entre les nombres adimensionnels ( $Re$ ,  $Sh$ ,  $Sc$ , ...), la simulation numérique et les variables expérimentales.

Il s'agit là d'une approche de type physicochimique qui permettra d'associer les paramètres viscosité, tension superficielle, fragmentation de la phase légère, aux paramètres bilan matière de l'unité en incluant les aspects coefficient de partage, stabilité des émulsions, coalescence des gouttes et efficacité de la colonne.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique dans laquelle nous allons présenter largement les différents types de paramètres à prendre en compte lors d'un procédé d'extraction liquide-liquide. En génie des procédés, l'extraction liquide-liquide est une technique cruciale permettant de séparer des mélanges liquides en différents constituants. Elle se substitue à la distillation notamment dans le cas de composés thermosensibles. Parmi les différents prototypes employés, le problème majeur repose sur l'efficacité du procédé de séparation qui est liée au transfert de matière, à son hydrodynamique et à la pureté de la phase extraite. Le choix du type d'installation utilisé dépend aussi de la quantité de matière à traiter

sans perte de rendement. Ce travail de recherche va porter sur l'étude et le dimensionnement d'une colonne pulsée dans le cadre de l'extraction d'acide acétique contenu dans l'acétate d'éthyle (phase légère) par de l'eau (phase lourde). La prévision des paramètres hydrodynamiques c'est-à-dire la fragmentation de la phase légère (diamètre de Sauter) et le temps de séjour dans chaque compartiment pose le problème de l'évolution de l'aire interfaciale lors de l'extraction liquide-liquide, ce qui conduit à étudier l'optimisation des transferts de matière entre deux phases.

Actuellement, des études expérimentales ont été effectuées afin d'établir un diagnostic des phénomènes de rupture et de coalescence des gouttes. Nous insisterons sur l'importance de cette dernière vis-à-vis de la variation des différents paramètres caractérisant les gouttes de la phase dispersée dans une colonne pulsée d'extraction liquide-liquide à plateaux perforés. Le paramètre auquel nous nous sommes intéressés concerne la dispersion liquide-liquide qui consiste à générer les gouttelettes et à identifier leurs caractéristiques (distribution de la taille de gouttes, vitesse, coalescence).

Le second chapitre présente la mise en place de la méthodologie instrumentale adaptée à la prédiction du diamètre moyen des gouttes en fonction des conditions opératoires. Au cours de l'étude hydrodynamique, le contrôle vision et l'utilisation d'une caméra numérique permettent de déterminer expérimentalement le diamètre des gouttes, leur excentricité et les caractéristiques de l'interface. Dans le domaine du génie des procédés, l'utilisation d'un système de contrôle vision représente un progrès pour la conception et l'optimisation des installations, en particulier parce qu'il s'agit d'un contrôle en temps réel.

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux lors d'un transfert de matière entre une goutte et un liquide en écoulement dans une colonne pulsée d'extraction liquide-liquide. Il traduit la connaissance en temps réel apporté par l'instrumentation optique (contrôle via Anémométrie Doppler Laser) vis-à-vis des processus hydrodynamiques et de transfert d'énergie qui accompagne le transfert de matière; ces derniers seront l'objet d'une première approche sous code Comsol 3.4 pour identifier les phénomènes de turbulences.

Le dernier chapitre est consacré à la partie modélisation et simulation de la colonne pulsée. Ainsi allons nous utiliser une méthode de simulation développée par Aspen Hysys pour étudier le transfert de matière dans une colonne pulsée. Dans la littérature il existe plusieurs

corrélations et modèles permettant d'estimer les variables clés qui caractérisent le transfert de matière (diamètre de Sauter, Holdup, coefficient de transfert de matière ...). Cette approche nous permettra d'appréhender les différents facteurs caractérisant une opération d'extraction liquide-liquide pour mieux aborder la partie simulation sous Hysys statique de la colonne pulsée. Enfin la comparaison entre les résultats obtenus par simulation et ceux de l'expérience sera effectuée afin de qualifier la pertinence et la limite physicochimique de nos acquis. On notera dans ce dernier aspect toute la difficulté d'appréhender le transfert d'énergie par les processus de turbulence sur chaque plateau responsable des phénomènes d'évolution de l'aire interfaciale d'échange de matière.

## **Chapitre 1 : Etude bibliographique**

|                                                                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Chapitre 1 : Etude bibliographique.....</b>                                                                         | <b>19</b> |
| 1.1. Introduction .....                                                                                                | 21        |
| 1.2. Phénomène de transfert de matière entre une goutte et une phase liquide en écoulement. ....                       | 22        |
| 1.2.1. Cinétique de transfert de matière .....                                                                         | 22        |
| 1.2.2. Bilan des forces sur les gouttes de phase légère en mouvement dans la phase lourde.....                         | 24        |
| 1.3. Calcul du transfert de matière .....                                                                              | 25        |
| 1.3.1. Coefficient global de transfert de matière .....                                                                | 25        |
| 1.3.2. Modèles de prédiction du transfert de matière .....                                                             | 27        |
| 1.3.3. Effet du sens de transfert de matière sur l'efficacité d'une colonne pulsée d'extraction liquide-liquide.....   | 33        |
| 1.4. Phénomène de fragmentation de la phase organique : Transfert d'énergie .....                                      | 33        |
| 1.4.1. Le rôle de la variable opératoire S/V (surface/volume) .....                                                    | 36        |
| 1.4.2. Définition du calcul des diamètres .....                                                                        | 38        |
| 1.5. Conception des unités à contre-courant .....                                                                      | 39        |
| 1.5.1. Principe des colonnes pulsées .....                                                                             | 39        |
| 1.5.2. Principe des colonnes à mécanisme rotatif .....                                                                 | 41        |
| 1.6. Variables techniques du contrôle des colonnes d'extraction .....                                                  | 42        |
| 1.6.1. Mesure du diamètre des gouttes à l'issu du processus de fragmentation.....                                      | 42        |
| 1.6.2. Contrôle du temps de séjour des gouttes dans les inter-plateaux .....                                           | 43        |
| 1.6.3. Coalescence et Holdup .....                                                                                     | 43        |
| 1.6.4. Définition d'une efficacité de colonne .....                                                                    | 44        |
| 1.7. Variables opératoires choisies pour l'étude .....                                                                 | 45        |
| 1.7.1. Rôle de la tension superficielle et méthodes de mesures .....                                                   | 45        |
| 1.7.2. Le rôle du temps de séjour dans un processus oscillant.....                                                     | 49        |
| 1.7.2.1. Régime d'écoulement et distribution des temps de séjour.....                                                  | 49        |
| 1.7.2.2. Technique de mesures de la DTS.....                                                                           | 50        |
| 1.7.2.2.1. Méthodes classiques de mesure.....                                                                          | 50        |
| 1.7.2.2.2. Méthode ADL pour déterminer la vitesse des particules .....                                                 | 51        |
| 1.8. Approche modélisation / expérience par l'analyse sous HYSYS statique ou dynamique des colonnes d'extraction. .... | 52        |
| 1.8.1. Description des modèles utilisés .....                                                                          | 52        |
| 1.8.2. Détermination des paramètres des modèles employés.....                                                          | 53        |
| 1.8.2.1. Vitesse de glissement des gouttes .....                                                                       | 53        |
| 1.8.2.2. Corrélation du Hold-up .....                                                                                  | 54        |
| 1.8.2.3. Paramètre de fragmentation et coalescence des gouttes.....                                                    | 55        |
| 1.8.2.4. Modèle de bilan de population des gouttes : distribution de la taille des gouttes .....                       | 55        |
| 1.8.3. Corrélation du diamètre moyen de Sauter.....                                                                    | 56        |
| 1.9. Conclusion.....                                                                                                   | 57        |
| 1.10. Protocole d'approche du problème scientifique de l'extraction liquide-liquide .....                              | 58        |
| 1.11. Références bibliographiques .....                                                                                | 59        |

## **1.1. Introduction**

L'approche bibliographique de cette étude a été orientée vers le phénomène de fragmentation qui qualifie l'évolution du rapport surface/volume entre la phase légère et la phase lourde. Il s'agit d'aborder le processus de transfert d'énergie qui précède le transfert de matière et d'identifier les principales expressions permettant de déterminer le diamètre moyen de l'émulsion en fonction des propriétés physiques du milieu. Cette étape clé de l'opération d'extraction liquide-liquide sera assemblée avec les méthodes de suivi en ligne permettant de choisir les métrologies les plus appropriées pour établir les données nécessaires à une approche de modélisation en employant comme point de départ essentiel les modèles des logiciels Hysys avant de les compléter par nos résultats et des sous-routines de calcul.

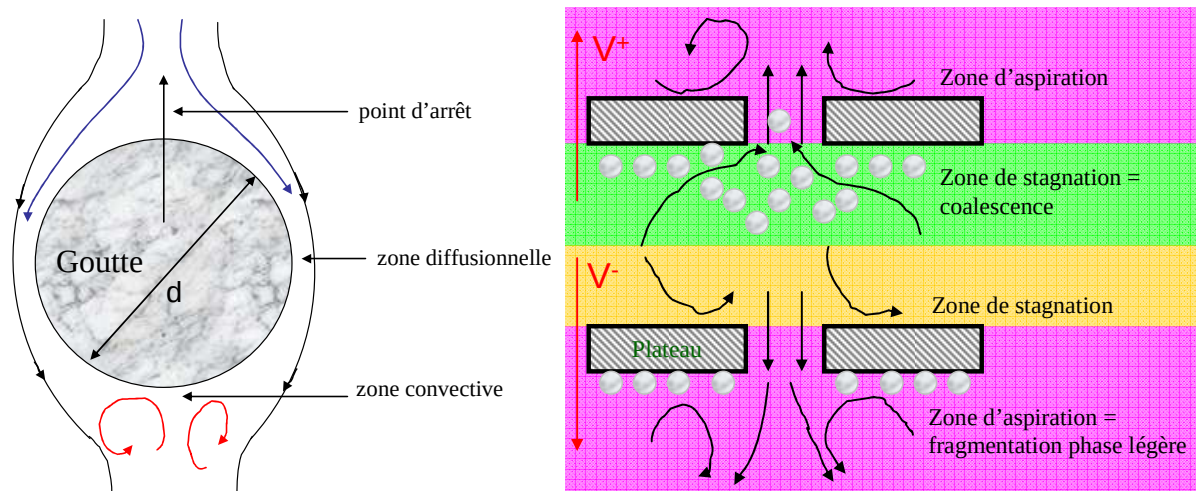


## 1.2. Phénomène de transfert de matière entre une goutte et une phase liquide en écoulement.

### 1.2.1. Cinétique de transfert de matière

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation basée sur un phénomène de transfert de matière entre deux phases liquides non miscibles entre elles. Le processus de transfert de matière semble se dérouler sans changement d'état du soluté au cours de son transfert. En absence de turbulence le flux du transfert de matière par unité de surface d'échange est directement proportionnel au gradient de concentration et au coefficient de transfert de chaque film dans les deux phases. Dans un régime laminaire (liquide immobile), le transfert de matière est gouverné par la diffusion moléculaire suivant la loi de Fick. Alors que dans un régime turbulent le transfert d'énergie par agitation mécanique provoque la fragmentation des gouttes de la phase légère et la cinétique de transfert de matière dépend de trois étapes successives (figure 1.1) [Cote et al, 1998] :

- ✓ La convection et la diffusion du soluté dans tout le volume de la phase d'alimentation (transfert à l'intérieur de la goutte).
- ✓ La diffusion au travers des films d'interface et à la zone interfaciale (transfert au niveau de l'interface).
- ✓ La convection et la diffusion du soluté dans tout le volume du liquide continu (transfert dans la phase continue).



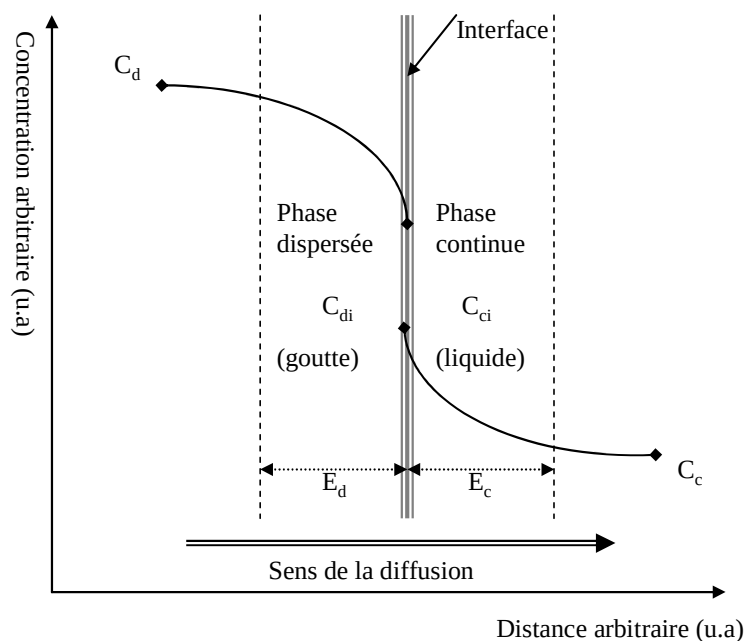
**Figure 1.1.** Approche schématique des phénomènes de transfert ayant lieu à la surface d'une goutte lors de sa trajectoire dans la colonne d'extraction liquide-liquide de type pulsée

En général, la théorie empirique du double film est utilisée pour expliquer le phénomène de transfert de matière d'une phase à l'autre. Ce modèle du double film proposé par Steibert et al, est applicable pour un système liquide-liquide et repose sur ces hypothèses suivantes [Steibert, Humphey et Fair, 1987]:

- Il existe entre les deux phases liquide en contact une interface d'épaisseur physique nulle et de chaque côté de l'interface se développe un film d'épaisseur  $E_i$  (1).
- Le transfert du soluté se fait par diffusion moléculaire de chaque côté de l'interface. A cette dernière, les concentrations du soluté dans les deux phases sont en équilibre et suivent une loi de type Henry ( $C_d = m_i C_c$ ).
- A l'intérieur des deux films, les concentrations sont constantes dans tout le volume du mélange et que le transfert de matière à travers les deux films s'effectue en régime permanent.

Chaque film est caractérisé par un coefficient de transfert de matière  $k_i$  du côté de chaque phase.

Le processus de transfert de matière se passe comme s'il existait au niveau de l'interface des gradients de concentrations ( $C_d - C_{di}$ ,  $C_c - C_{ci}$ ) dans les films (couches) situés au voisinage de l'interface et il n'existe pas de gradient de concentration en dehors du film (figure 1.2). Ce mécanisme de transfert de matière a été introduit par Whitman [Lauder et al, 1974]



Cette théorie s'applique bien aux colonnes à film mais paraît quelque peu éloignée au cas des systèmes pulsés avec émulsion en particulier vis-à-vis de l'hypothèse (1) exprimée par Steibert et al

**Figure 1.2.** Transfert de matière entre deux phases liquides

$C_c$  et  $C_d$ , concentrations massique du soluté de la phase  $i$ , ( $\text{kg.m}^{-3}$ );  $i=c$  phase continue ;  $i=d$  phase dispersée

$C_d^*$ , concentration massique du soluté dans la phase dispersée en équilibre avec celle dans la phase continue,  $C_c^*$ , ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

$C_{di}$  et  $C_{ci}$ , concentrations massique du soluté dans la phase  $i$ , à coté de l'interface ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

La concentration de la substance diffusée (soluté) dépend de la distance interfaciale et la résistance de la diffusion moléculaire équivalente est donnée par l'épaisseur des films  $E_d$  et  $E_c$  (Figure 1.1). De ce fait, le gradient de concentration ( $C_d - C_{di}$ ) est fonction de la force motrice de diffusion dans le liquide continu.

### 1.2.2. Bilan des forces sur les gouttes de phase légère en mouvement dans la phase lourde

D'une manière générale, les forces s'exerçant sur les gouttes de la phase légère sont les forces de gravitation sur la masse volumique et les forces de tension de surface. Ces dernières représentent, la contrainte exercée par le liquide sur la goutte (tension superficielle). Les forces de volume comprennent deux types de forces, les forces extérieures ou encore poussée d'Archimède et les forces de traînée visqueuse qui correspondent aux forces dominantes pour les gouttes sphériques. On peut noter également comme force de volume, la force de masse ainsi que la force générée par l'instabilité de l'écoulement. Des équations de bilan matière peuvent être établies comme suit [Leybros et al., 2004]:

$$k_d (C_d - C_{di}) = k_c (C_{ci} - C_c) \quad \text{eq-1.1}$$

$$K_d (C_d - C_d^*) = K_c (C_c^* - C_c) \quad \text{eq-1.2}$$

$k_i$ , coefficient de transfert de matière de la phase  $i$ , ( $\text{m/s}$ );  $i=c$  phase continue,  $i=d$  phase dispersée

$K_i$ , coefficient globale de transfert de matière de la phase  $i$ , ( $\text{m.s}^{-1}$ )

En l'absence de la dispersion axiale, la différence de bilan matière à l'état d'équilibre peut s'écrire sous cette forme :

$$U_d dC_d = -k_d^0 a (C_d - C_d^*) dz \quad \text{eq-1.3}$$

$a$ , zone interfaciale spécifique ( $\text{m}^{-1}$ )

$U_d$ , vitesse terminale des gouttes ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$k_d$ , coefficient de transfert de matière ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$dz$ , déplacement infinitésimal de la position axiale ( $\text{m}$ )

En négligeant la concentration de la phase dispersée à l'équilibre ( $C_d^*$ ) le profil de cette concentration est donnée par l'équation suivante :

$$C_d = C_d^0 \exp\left(-\frac{k_d^0 a z}{u_d}\right) \quad \text{eq-1.4}$$

$C_d^0$ , concentration du soluté dans la phase dispersée à l'entrée de la colonne ( $\text{kgm}^{-3}$ ).

$u_d$ , vitesse superficielle de la phase dispersée ( $\text{m.s}^{-1}$ )

Le Nombre d'Unité de Transfert (NUT) est déterminé à partir de la concentration limite sur la partie haute de la colonne c'est-à-dire lorsque  $z=H$  (hauteur active de la colonne).

Dans ce cas la concentration limite ( $C_d^H$ ) de la phase dispersée s'écrit comme suit :

$$C_d^H = C_d^0 \exp(-N_d^0) \quad \text{eq-1.5}$$

Le nombre d'unité de transfert global de la phase dispersée ( $N_d^0$ ) est donné par l'expression (eq-1.6) et peut être relié au coefficient de transfert de matière de la phase dispersée (eq-1.7).

$$N_d^0 = \ln\left(\frac{C_d^0}{C_d^H}\right) \quad \text{eq-1.6}$$

$$N_d^0 = \frac{k_d^0 a H}{u_d} \quad \text{eq-1.7}$$

### 1.3. Calcul du transfert de matière

#### 1.3.1. Coefficient global de transfert de matière

Le coefficient global de transfert de matière de chaque phase ( $K_i$ ) est obtenu à partir des équations bilan matière (eq-1.1, eq-1.2). La méthode utilisée par Leybros et al pour déterminer ce coefficient global de transfert de matière consiste à le relier aux coefficients de transfert de matière de la phase continue ( $k_c$ ) et celui de la phase dispersée ( $k_d$ ) par l'équation suivante [Leybros et al, 2004]:

$$\frac{1}{K_c} = \frac{1}{k_c} + \frac{1}{m_i k_d} \quad \text{avec} \quad m_i = \frac{C_d^*}{C_c^*} \quad \text{eq-1.8}$$

$$\frac{1}{K_d} = \frac{m_i}{k_c} + \frac{1}{k_d} \quad \text{eq-1.9}$$

$m_i$ , coefficient de partage des deux phases à l'équilibre.

Le coefficient global de transfert de matière  $K_d$  dépend du coefficient de partage ( $m_i$ ) du soluté et des deux coefficients partiels de transfert de matière  $k_c$  et  $k_d$ . En fonction de l'hydrodynamique du système (type d'écoulement) et des bilans matières deux situations peuvent se présenteres :

(i) Le soluté est peu soluble dans la phase continue et dans cette situation la valeur du coefficient de partage ( $m_i$ ) est très élevée. L'équation 1.8 se réduit à  $K_c \approx k_c$  c'est-à-dire que toute la résistance de transfert de matière est localisée dans le film liquide. En effet, la diffusion à travers ce film contrôle le transfert de matière dans la colonne pulsée d'extraction liquide-liquide.

(ii) Le soluté est très soluble dans la phase continue avec un coefficient de partage ( $m_i$ ) faible, l'équation 1.9 se réduit à  $K_d \approx k_d$ . En effet la résistance est localisée dans le film adjacent à la phase dispersée et donc la diffusion à travers ce film contrôle le processus de transfert de matière. Dans ce cas pour augmenter le coefficient de transfert de matière, il suffit d'accroître le transfert d'énergie par pulsation mécanique afin d'avoir une phase dispersée ayant une forte turbulence pour diminuer l'épaisseur du film adjacent à la phase dispersé

D'après Apreotesei et al, les coefficients de transfert de matière sont en général affectés par la composition des phases qui gouvernent la diffusivité, par le sens du transfert de matière, par le degré d'agitation qui influe sur l'épaisseur des films et sur la turbulence interfaciale [Apreotesei, et al, 2003].

La nature et le degré d'agitation peuvent avoir une grande influence sur le coefficient global de transfert de matière en augmentant l'aire interfaciale par création d'une dispersion fine des deux phases et en affectant la taille des gouttes [Zhou, et al 1998]. Plusieurs travaux ont montré que le coefficient global de transfert de matière dépend des propriétés physico-

chimiques du système (cinétique d'une ou plusieurs réactions chimiques des espèces, vitesse de diffusion) [Clif et al, 1978]. Un transfert de matière de la phase continue vers la phase dispersée évite une coalescence trop élevée [Gourdon et Casamatta, 1991].

### 1.3.2. Modèles de prédiction du transfert de matière

De nombreuses études ont été menées afin de prédire la valeur du coefficient de transfert de matière ( $k_i$ ) entre une goutte et un milieu continu. Cependant si la détermination du coefficient de transfert de matière liquide/gaz ne semble pas poser trop de difficultés, il n'est pas de même pour la prédiction du coefficient de transfert de matière au sein de la goutte ( $k_i$ ). En effet, la corrélation du coefficient de transfert de matière entre une goutte et un liquide continu passe d'abord par la modélisation de la circulation du liquide au sein de la goutte c'est-à-dire une description exacte du champ de vitesse à l'intérieur de la goutte et à l'extérieur de la goutte. Néanmoins, ces difficultés ne sont pas totalement résolues du fait qu'il est indispensable de quantifier les gouttes selon leur diamètre et selon leur nombre de Reynolds ( $=\rho_d d_g V_{\text{réel}}/\mu_d$ ), les gouttes étant considérées comme "rigides" ou non "rigides".

#### Modèle basé sur des gouttes "rigides"

Une goutte est considérée "rigide" si son diamètre est inférieur à 2 mm. L'interface de ces gouttes est considérée comme peu déformable et donc rigide. Les équations établies pour la détermination du coefficient de transfert de matière entre deux phases liquides peuvent être utilisées. Pour des gouttes rigides et à des temps de contact long le coefficient de transfert de matière est indépendant du temps. Le coefficient global de transfert de matière en régime permanent entre une goutte et un milieu liquide continu (phase dispersée vers phase continue), est donné par la corrélation suivante (eq-1.9) [Venkatanarasaiah et Varma, 1998].

$$k_a = k_\alpha (AF)^{0.84} d_0^{-0.21} e^{-0.44} H_c^{-0.41} u_d^{-0.91} \quad \text{eq-1.10}$$

$k_a$ , coefficient volumique de transfert de matière ( $\text{s}^{-1}$ )

$k$ , coefficient de transfert de matière ( $\text{m.s}^{-1}$ ) ;  $a$ , aire interfaciale par unité de volume ( $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$ )

$d_0$ , diamètre des trous (m)

$e$ , fraction de surface libre des plateaux perforés (sans dimension)

$H_c$ , hauteur d'un compartiment (m)

$AF$ , vitesse de pulsation ( $\text{m.s}^{-1}$ ); ( $A$ , amplitude (m) et  $F$  fréquence de pulsation (Hz)

$u_d$ , vitesse superficielle de la phase dispersée ( $\text{m.s}^{-1}$ )

Le nombre de Reynolds (Re) (eq-1.11) dépend de la vitesse superficielle ( $u_d$ ) de la phase dispersée qui figure dans l'équation 1.10.

$$Re = \frac{\rho_d d u_d}{\mu_d} \quad \text{eq-1.11}$$

$d$ , diamètre de la goutte (m)

$\rho_d$ , masse volumique de la phase dispersée ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$\mu_d$ , viscosité dynamique de la phase dispersée (Pa.s)

Pour un nombre de Reynolds de l'ordre de 1 [Aoun, Nabli et al, 1993], [Legarrec et al, 1993], [Angelov et al, 1993], [Brunet et al, 2005] apparaît la présence d'une circulation interne, qui a pour conséquence de provoquer des mouvements de convection responsable de l'augmentation du coefficient de transfert de matière adjacent à la phase dispersée. En effet, les frottements des gouttes de la phase dispersée vis-à-vis de la phase continue induisent des mouvements vibratoires ou d'oscillation qui ont pour effet d'accroître le coefficient de transfert interne.

Le transfert de matière en régime non permanent entre une goutte supposée "rigide" et un liquide en écoulement continu dépend de la diffusion du soluté à l'intérieur d'une sphère. Le bilan matière sur le soluté pendant un intervalle de temps  $t$  permet d'obtenir le coefficient de transfert de matière à l'intérieur de la goutte, soit :

$$k_{di} \pi (d_{32})^2 (C_d(t) - C_d^0) dt = - \frac{\pi (d_{32})^3}{6} dC_d(t) \quad \text{eq-1.12}$$

$k_{di}$ , coefficient de transfert de matière instantané ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$C_d^0$ , concentration du soluté dans la phase organique à l'entrée ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$C_d(t)$ , concentration instantanée du soluté dans la phase dispersée ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$d_{32}$ , diamètre moyen de Sauter (m)

Le signe moins qui figure dans cette équation 1.12 indique que la goutte perd de la matière en fonction du temps. Ce coefficient de transfert de matière instantané varie en fonction du temps. Un coefficient de transfert moyen est obtenu pendant le temps de contact entre la goutte et le liquide continu sous cette forme (eq-1.13).

$$\bar{k}_{di} = \frac{1}{t_c} \int k_{di} dt \quad \text{eq-1.13}$$

La résolution de cette équation est la suivante (eq-1.14) [Takahashi, K., H. Nakashima, S. Nii and H. Takeuchi; 1993]

$$k_{di} = \frac{d_{32}}{6t_c} \ln \left( \sum \frac{6}{F^2 \pi^2} \exp \left( -\frac{4D_d (F)^2 \pi^2 t_s}{d_{32}^2} \right) \right) \quad \text{eq.1.14}$$

$\bar{k}_{di}$ , coefficient moyen de transfert de matière instantanée (m.s<sup>-1</sup>)

$t_c$ , temps de contact entre la goutte et le milieu continu (s)

$D_d$ , coefficient de diffusion du soluté dans la phase dispersée (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)

$F$ , fréquence de pulsation (Hz)

$t_s$ , temps de séjour de la goutte (s)

### Modèle basé sur des gouttes non "rigides"

Les gouttes sont considérées comme non "rigides" si leur diamètre est supérieur à 2,5 mm. Dans ce cas, elles ont une surface interfaciale mobile, facilement renouvelable.

Plusieurs modèles sont présentés dans la littérature pour estimer le coefficient de transfert de matière pour des gouttes considérées comme non "rigides" (Saboni et al, 1991]. Ces modèles de prédiction de  $k_d$  proposés conduisent à des valeurs de coefficients de transfert de matière proches les unes aux autres. La corrélation proposée par Saboni est basée sur le calcul de la turbulence interfaciale soit (eq-1.15):

$$Sh = k_v Re^{0.5} S_c^{0.5} \quad \text{eq-1.15}$$

$k_v$ , constante qui peut être déterminée à partir des données expérimentales (-)

$Sh$ , nombre de Sherwood (-)

$S_c$ , nombre de Schmidt, les autres paramètres sont définis ci-dessus (-)

Dans les travaux de Kumar et Hartland, quelques corrélations (eq-1.16) pour la prédiction du coefficient de transfert de matière pour des gouttes stagnantes ont été également présentées [Kumar et Hartland, 1999].

$$k_d = -\frac{d}{6t} \ln \left[ 6 \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp \left( -4 \frac{\lambda_n^2 D_d t}{d^2} \right) \right] \quad \text{eq-1.16}$$

$K_d$ , coefficient global de transfert de matière coté phase dispersée (s<sup>-1</sup>)



$t$ , temps de séjour de la goutte (s)

$D_d$ , coefficient de diffusion du soluté dans la phase dispersée ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$d$ , diamètre de la goutte (m)

Les coefficients adimensionnels  $B_n$  et  $\lambda_n$  qui apparaissent dans l'équation 1.16 sont fonction de  $k_i d/D_d$  et la résolution de cette équation peut être obtenue en considérant seulement le premier terme de la série pour obtenir finalement l'équation suivante [Kronig et al., 1950].

$$K_d \approx 17.7 \frac{D_d}{d} (\text{m.s}^{-1}) \quad \text{où} \quad Sh_d = \frac{k_{ad} d}{D_d} \approx 17.7 \quad (-) \quad \text{eq-1.17}$$

### Nombres adimensionnels

L'analyse dimensionnelle du flux de matière transféré dans une colonne d'extraction liquide-liquide fait apparaître des nombres adimensionnels (eq-17) contenant le coefficient de transfert de matière ( $k$ ). L'introduction de nombres adimensionnels ( $Sh$ ,  $Sc$ ,  $Pe$ ,  $Re$ ) définis par la suite permet de réduire les variables apparaissant dans les équations de bilan de population pour des échelles caractéristiques de temps, de vitesse et de longueur donnant ainsi des équations réduites de portée universelle. Ces nombres adimensionnels suffisent pour déterminer le régime de fonctionnement du système étudié. En l'absence de modèle mathématique ces critères adimensionnels peuvent être obtenus à partir d'une analyse dimensionnelle. Cette méthode de normalisation conduit à une bonne compréhension des propriétés physico-chimiques et du comportement de la colonne. Les calculs sont fondés sur des corrélations et des données particulières permettant d'accéder au coefficient de transfert de matière. Nous allons illustrer quelques exemples de ces critères adimensionnels :

- Le nombre de Reynolds de la goutte de phase légère,  $Re (= \rho V d / \mu)$ , nous informe sur le type de régime auquel fonctionne la colonne, et aussi sur l'évolution de la fragmentation des gouttes de la phase dispersée donc d'une manière générale sur la nature de l'écoulement. Cette relation montre la dépendance de cette dernière en fonction de la densité ( $\rho$ ), de la vitesse ( $v$ ), de la viscosité dynamique ( $\mu$ ) du fluide et du diamètre de la goutte ( $d$ ).
- Le nombre de Schmidt,  $Sc (= \mu / \rho D)$ , caractérise le transfert de matière par diffusion.
- Le nombre de Weber,  $We (= \rho (AF)^2 d^3 / \sigma)$ , nous renseigne sur le procédé de rupture de gouttes, donc sur la tension interfaciale ( $\sigma$ ).
- Le nombre de Sherwood,  $Sh (= k_i d / D)$ , qui est en fait une mesure du transfert de matière par diffusion moléculaire par rapport au transfert de matière par convection.

$k_i$ , représente le coefficient de transfert de matière de la phase continue ( $k_c$ ) ou de la phase dispersée ( $k_d$ ),  $d$  est le diamètre des gouttes qui peut être substitué au diamètre de Sauter ( $d_{32}$ ) lorsque la taille des gouttes n'est pas uniforme;  $AF$ , vitesse de pulsation  
 $D_d$ , coefficient de diffusion du soluté dans la phase dispersée

- Le nombre de Péclet de la phase dispersée,  $Pe(=ReSc)$ , représente le rapport entre le flux total de transfert de matière au transfert de matière par diffusion et convection. Ce nombre adimensionnel quantifie l'intensité du mélange axial comme le rapport du flux dispersif au flux convectif.

L'évaluation du nombre de Sherwood, permet de faire des corrélations simples. Cependant Kumar et al ont effectué des corrélations pour la prédiction du coefficient de transfert de matière dans des colonnes d'extraction liquide-liquide [Kumar et Hartland, 1999] en fonction du nombre de Reynolds. Ils ont obtenu une variété de solutions pour le coefficient de transfert de matière en utilisant l'équation de continuité pour un écoulement asymétrique et en supposant que les propriétés physiques sont constantes dans tout le domaine étudié. Ils ont montré que pour une goutte stagnante et une viscosité de la phase continue nulle, le coefficient de transfert de matière de la phase continue  $k_c$  peut s'écrire de la façon suivante.

$$k_c = \frac{2D_c}{d} \quad \text{ou} \quad Sh_c = \frac{k_c d}{D_c} = 2 \quad \text{eq-1.18}$$

Dans le cas du régime de Stokes ( $Re < 1$ ), Friedland, et al ont proposé une expression du coefficient de transfert de matière en phase continue [Friedland, et al., 1961]:

$$Sh_c = 0,99Pe_c^{1/3} \quad \text{eq-1.19}$$

Cependant quand le nombre de Péclet  $Pe(=Re.Sc)$  de la phase continue est très élevé, la concentration varie seulement dans une couche mince adjacente à la surface de la particule.

La limite supérieure d'applicabilité de cette équation (eq-1.18) est approximativement au-dessus  $Pe_c=1000$  puisque l'écoulement de type Stokes ne se produit que pour un nombre de Reynolds supérieur à 1, et que  $Sc_c$  est de l'ordre de 1000 pour des systèmes liquides.

Il est intéressant de noter que cette relation est très proche de celle proposée par Clift et al qui prétendent traduire que pour tout Péclet donné, le nombre  $Sh_c$  est donné par la relation suivante pour un régime de type Stokes soit:

$$Sh_c = 1 + (1 + (1 + Pe_c)^{1/3}) \quad \text{eq-1.20}$$

En revanche pour des nombres de Reynolds élevés, Lochiel et al [Lochiel et al 1964] ont supposé un profil de vitesse quadratique dans la couche limite de ce fait son épaisseur est calculé en appliquant l'équation de Navier-Stokes selon l'expression de la forme suivante :

$$Sh_c = 0.7 Re^{1/2} Sc_c^{1/3} \quad \text{eq-1.21}$$

L'expression générale peut s'écrire comme suit :

$$Sh_c = C_1 R^{n_1} Sc_c^{n_2} \quad \text{eq-1.22}$$

Selon le nombre de Reynolds, cette expression se transforme en équations plus compliquées comme celle utilisée par Clif et al [Clift et al, 1978].

$$Sh_c = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (Pe_c)^{0.5} \quad \text{eq-1.23}$$

Steiner a analysé le coefficient de transfert de matière pour différents nombres de Reynolds et de nombres de Schmidt ( $Re$  et  $Sc_c$ ). Il a montré dans ces travaux que le coefficient de transfert de masse en phase continue ( $k_c$ ) change progressivement autour de deux limites appropriées pour des gouttes stagnantes aux petits nombres de Péclet et aux grands nombres de Péclet [Steiner, L., 1999].

Dans le cas où la résistance externe est nulle et dans le cas où les valeurs du nombre de Reynolds sont inférieurs à 1, d'autres auteurs comme Kronig et Brink [Kronig, R. et Brink, 1950] ont développé un modèle capable de décrire le transfert de matière pour des gouttes circulaires en se référant sur celui suggéré par Hadamard et al. [Hadamard, et al. 1911]. Par ailleurs un modèle beaucoup plus étendu a été donné par d'autres auteurs dans le cas d'une résistance de phase finie. Le modèle qui se démarque le plus des précédents est celui proposé par Handlos et Baron [Handlos et Baron, 1957] pour décrire le mécanisme de transfert de matière pour des gouttes en circulation interne de type turbulent. Ces corrélations sont importantes pour le dimensionnement de la colonne.

Des études plus récentes donnent des listes d'expressions permettant d'estimer les coefficients de transfert de matière pendant la formation des gouttes et ceci aussi bien dans la phase dispersée que dans la phase continue (tableau 1) [Laddha, et al, 1976], [Skelland, et al, 1976]. Ces études supposent qu'il n'y a pas de réaction chimique aux interfaces.

|                                  |                      |                                                                                                                                                                    |
|----------------------------------|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Pendant la formation des gouttes | Coté phase Dispersée | $Sh_d = 0.056 \left(\frac{d_0}{d_B}\right)^{1,33} \left(\frac{u_0}{u_G}\right)^{0,844} R_{ed}^{1,267} S_{Cd}^{0,667} W_{ed} F_r^{0,089}$                           |
|                                  | Coté phase continue  | $Sh_c = 0.494 \left(\frac{d_0}{d_B}\right)^{1,222} \left(\frac{u_0}{u_G}\right)^{0,611} R_{ec}^{0,907} B_0^{-0,407} F_r^{-0,148}$                                  |
| Pendant la coalescence           | Coté phase Dispersé  | $Sh_d = 0.245 \left(\frac{d_0}{d_B}\right)^{1,708} \left(\frac{u_0}{u_G}\right)^{0,854} R_{ed}^{1,146} S_{cd}^{0,031} B_0^{1,302}$                                 |
|                                  | Coté phase continue  | $Sh_c = 7,3 \cdot 10^{-4} \left(\frac{d_0}{d_B}\right)^1 \left(\frac{u_0}{u_G}\right)^{0,5} R_{ec}^{0,832} S_{cc}^{0,5} W_{ec}^{0,525} F_r^{0,332} R_{ed}^{0,525}$ |
| Dans le cas de gouttes rigides   | Coté phase dispersée | $Sh_d = 0,74 R_{ed}^{0,5} S_{cd}^{0,333}$                                                                                                                          |
|                                  | Coté phase continue  | $Sh_c = 2 + 0,95 R_{ec}^{0,5} S_{cc}^{0,25}$                                                                                                                       |

**Tableau 1.** Paramètres permettant d'estimer le coefficient de transfert de matière

### 1.3.3. Effet du sens de transfert de matière sur l'efficacité d'une colonne pulsée d'extraction liquide-liquide

Les travaux de Gourdon et al ont montré l'influence du sens du transfert de matière pendant la coalescence sur la performance de la colonne [Gourdon et Casamatta, 1991]. Pour un processus dans lequel le diamètre de goutte et la vitesse de collision restent pratiquement constants, le temps d'écoulement est alors très sensible au sens de transfert de matière. Par ailleurs le mouvement radial à l'interface peut améliorer le phénomène de transfert de matière.

Cependant, on peut noter que le sens du transfert de matière est le paramètre le plus important pour un procédé d'extraction liquide-liquide car il permet de déterminer l'efficacité globale de l'opération.

### 1.4. Phénomène de fragmentation de la phase organique : Transfert d'énergie

Le flux d'énergie transmis au système par un processus de pulsation mécanique couplé aux plateaux perforés est à l'origine de la fragmentation des gouttes de la phase dispersée. Selon Gourdon et Casamatta, la fragmentation des gouttes est liée à la turbulence que les gouttes rencontrent au cours de leur trajectoire. Enfin la probabilité pour qu'une goutte se fragmente;

dépend de deux paramètres : la géométrie du plateau (perforation) et l'intensité de la pulsation [Gourdon et Casamatta, 1991], [Casamatta et al, 1981].

La prise en compte de ce phénomène de fragmentation des gouttes dans une dispersion liquide-liquide a été décrite pour un modèle où la distribution des gouttes selon leur taille (DTG) évolue au cours du temps en raison des phénomènes de fragmentation et de coalescence des gouttes. En effet l'oscillation du mélange due aux pulsations mécaniques, favorise la fragmentation des gouttelettes jusqu'à atteindre un état d'émulsion stable. Sur ce même volet, Cruz-Pinto et al ont suggéré un modèle mathématique appliqué au phénomène de fragmentation des gouttes de la phase dispersée dans une opération d'extraction liquide-liquide. Ils suggèrent que la résolution numérique des équations de bilan de population de gouttes permet de prédire le taux de fragmentation des gouttes et de déterminer les variations de distributions de taille de gouttes en fonction de la longueur de la colonne [Cruz-Pinto, et al., 1981].

Sprow a vérifié expérimentalement l'existence des mécanismes de fragmentation de gouttes dans une cuve agitée lorsque la coalescence des gouttes est déjà présente. Ainsi assiste t-on à la formation de gouttelettes résultant du mécanisme de fragmentation des gouttes de tailles plus petites sous l'action de forces extérieures (transfert d'énergie par pulsation mécanique) [Sprow, et al 1967]. Dans un milieu en écoulement laminaire (pulsation faible ou nulle), les forces agissant en majorité sur la goutte sont en général transmises par la phase continue : elles sont dues aux forces de cisaillement ou d'inertie, aux gradients de vitesse ou de pression. Ces forces s'opposent aux forces de résistance qui sont les forces de cohésion de la goutte liées à la tension interfaciale existant entre les deux phases et la viscosité de la phase dispersée [Hinze, et al 1955].

Dans un système en équilibre, il a été démontré que pour n'importe quel type de colonne et de phase, le phénomène de rupture de la goutte dépend de la tension superficielle et peut être dimensionné par le nombre de Weber,  $We$ , défini selon l'expression 1.24 [Cabassud, Gourdon et Casamatta, 1990], [Gourdon et al, 1991].

$$W_e = \frac{\rho_c \varepsilon^{2/3} d^{5/3}}{\sigma} \quad \text{eq-1.24}$$

$W_e$ , nombre de Weber d'agitation (sans dimension)

$\rho_c$ , masse volumique de la phase continue ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$\varepsilon$ , puissance dissipée par unité de masse ( $\text{W.kg}^{-1}$ )

$\sigma$ , tension interfaciale (N.m<sup>-1</sup>)

$d$ , diamètre de la goutte (m)

Si ce rapport excède une certaine valeur, le phénomène de fragmentation des gouttes apparaît. Ce modèle établi (eq-1.24) donne la relation entre les paramètres diamètre de la goutte, tension interfaciale, et taux de dissipation d'énergie ce qui permettra d'avoir une approche sur le mécanisme de fragmentation des gouttes. Le nombre de Reynolds d'oscillation,  $Re_o$ , qualifie le degré de fragmentation des gouttes de la phase dispersée dans la phase continue.

$$Re_o = \frac{(AF)\rho d}{\mu_c} \quad \text{eq-1.25}$$

$\mu_c$ , viscosité de la phase continue (Pa.s)

Dans le cas d'un écoulement turbulent, les vitesses locales fluctuent de façon chaotique autour de leur valeur moyenne [Davies, 1985]. Ces écoulements sont en général caractérisés au moyen de deux paramètres l'un microscopique ( $\lambda$ ) et l'autre macroscopique ( $\Lambda$ ) de la turbulence selon Kolmogoroff [Kolmogoroff, 1949].

$$\lambda_K \leq d_{\max} \leq \Lambda \quad \text{et} \quad Re_o > 5 \quad \text{eq-1.26}$$

$\lambda_K$ , longueur d'onde de la microturbulence de Komogoroff (m)

$\Lambda$ , longueur d'onde de la microturbulence (m)

$d_{\max}$ , diamètre maximum des gouttes (m)

$Re_o$ , Nombre de Reynolds d'agitation (-)

Comme la stabilité de la goutte est liée à la forces de déformation de la goutte (forces de cisaillement) et à la tension superficielle, le nombre de Weber,  $We$ , de la particule (goutte) en mouvement est alors le rapport de son énergie cinétique liée aux fluctuations turbulentes à l'énergie associée à la tension interfaciale si les forces visqueuses sont négligeables (eq-27) [Mate, Masbernati, Gourdon, 2000].

$$We = \frac{\rho (AF)^2 D_p^3}{\sigma} \quad \text{eq-1.27}$$

où  $\sigma$  est la tension interfaciale de la phase dispersée (N.m<sup>-1</sup>) et  $\rho$ , est la densité de la phase continue (kg.m<sup>-3</sup>);  $(AF)$ , vitesse de pulsation (m.s<sup>-1</sup>);  $D_p$ , diamètre du piston (m). En tenant

compte de l'effet de la viscosité, de la dissipation d'énergie dans la phase dispersée pendant le mécanisme de rupture, l'équation précédente s'écrit comme suit :

$$d_{32} \propto W_e^{-0.6} (D_p + a \frac{\mu_d (AF)}{\sigma} \frac{(d_{32})^{1/3}}{D_p^{-5/3}})^{0.6} \quad \text{eq-1.28}$$

$\mu_d$ , viscosité de la phase dispersée (Pa.s)

a, surface interfaciale par unité de volume ( $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ )

Le phénomène de fragmentation de la goutte se produit lorsque le nombre de Weber,  $W_e$ , atteint la valeur critique,  $W_{ec}$ , auquel correspond un diamètre maximal stable de la goutte ( $d_{max}$ ).

Dans la majorité des cas, le diamètre moyen des gouttes est contrôlé au sein de la cuve par la coalescence, tandis que, vers l'agitateur il est déterminé par le processus de rupture des gouttes. Dans une colonne agitée en écoulement turbulent, les deux phénomènes, rupture des gouttes et coalescence, sont présents. Il est donc judicieux de définir une zone où la taille des gouttes reste constante c'est-à-dire une zone où celle-ci est suffisamment grande pour que les forces d'attraction entre particules ne joue aucun rôle et que cette taille soit suffisamment petite pour que la rupture n'ait pas lieu. Ainsi le diamètre des gouttes résulte de ces deux phénomènes rupture et coalescence des gouttes. La zone de coalescence s'accompagne d'une séparation des deux phases, elle correspond à une énergie volumique inférieure au régime de dispersion.

Pacek et al ont montré que la vitesse de coalescence des gouttes d'huile dispersées dans l'eau est nettement inférieure à celle d'une dispersion d'eau dans l'huile sans changement des propriétés physico-chimiques des deux liquides. Cette différence provient du fait qu'il faut tenir compte des interactions électrostatiques. Selon Pacek, l'électroconduction de surface permet la coalescence et aboutit à la séparation du système en deux phases [Pacek et al, 1995].

#### **1.4.1. Le rôle de la variable opératoire S/V (surface/volume)**

L'aire interfaciale par unité de volume, a, (S/V) représente un paramètre important pour la caractérisation de l'émulsion puisque c'est au niveau de l'interface des deux phases non

miscible que le processus de transfert de matière se déroule. Gourdon et al ont établi un modèle de population des gouttes dont l'avantage est que l'aire interfaciale est obtenue directement à partir de la mesure de la distribution des gouttes selon leur taille (DTG) [Toutain, Gourdon et al., 1998]. Ils ont supposé pour établir ce modèle que l'équilibre entre les deux phases est atteint seulement à l'interface et que le coefficient de partage est calculé comme le rapport d'activité des deux phases.

Cependant, le transfert de matière à travers l'interface est perturbé par un certain nombre de phénomènes qui créent une résistance interfaciale au transfert de matière. Pour accroître l'aire interfaciale afin de diminuer la résistance au transfert de matière, différents techniques sont employées telles que l'utilisation d'un système de pulsation mécanique permettant la fragmentation des gouttes de la phase dispersée dans une colonne d'extraction liquide-liquide. Au cours de ce processus de fragmentation des gouttes, il y a en général l'accroissement considérable de l'aire interfaciale. L'augmentation de cette dernière selon Gourdon augmente l'efficacité de la colonne [Mate, Gourdon et al, 1998].

Le flux de matière transféré de la phase dispersée vers la phase continue d'après la loi de Fick est proportionnel à la concentration interfaciale (eq-1.29)

$$F_d \propto K_d C_d^* \quad \text{eq-1.29}$$

$F_d$ , flux molaire ( $\text{mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )

$K_d$ , coefficient de transfert de matière ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$C_d^*$ , concentration du soluté dans la phase dispersée ( $C_d^*=m_i C_c$ ) ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

D'après cette équation la variable opératoire S/V joue un rôle déterminant dans le processus de transfert de matière.

L'analyse d'image par caméra numérique va nous permettre de mesurer cette grandeur (S/V) qui affecte le transfert de matière. Connaissant le hold-up de la phase dispersée, l'aire interfaciale par unité de volume peut être estimée à partir de l'équation (eq-1.30)

$$a = \frac{6\alpha}{d_{32}} \quad \text{eq-1.30}$$



a, aire interfaciale par unité de volume ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )

$\alpha$ , Holdup de la phase dispersée (%)

$d_{32}$ , diamètre moyen de Sauter (m)

L'aire interfaciale dépend du diamètre moyen de Sauter ainsi que de la fraction en volume du Holdup.

### 1.4.2. Définition du calcul des diamètres

Dans une colonne pulsée d'extraction liquide-liquide, la taille des gouttes n'est pas la même d'une gouttelette à l'autre dans la dispersion liquide-liquide. En raison de l'existence du phénomène de fragmentation et de coalescence entre deux gouttes, il existe une distribution des gouttes selon leur taille. Les modèles établis en s'appuyant sur la notion de population de particules calibrées perdent de leur signification dans une dispersion liquide-liquide. Des études [Clif,. 1978] sur la dispersion des gouttes selon leur taille ont montré que le diamètre moyen des gouttes dans une dispersion est donné souvent par l'expression du diamètre moyen de Sauter,  $d_{32}$ , comme suit :

$$d_{32} = \frac{\sum n_i (d_i^v)^3}{\sum n_i (d_i^s)^2} \quad \text{eq-1.31}$$

Où  $d_i^v$  (m) et  $d_i^s$  (m) représentent le diamètre équivalent en volume ( $=6V_i/A_i$ ) et le diamètre équivalent en surface ( $=A_i/A_i$ ) dans une classe  $i$  de taille de gouttes respectivement.  $A_i$ , surface de la goutte ( $\text{m}^2$ ),  $V_i$ , volume de la goutte ( $\text{m}^3$ ) et  $n_i$  nombre de gouttes ayant le même diamètre dans la dispersion.

En effet même si la distribution des diamètres est normale, celle des volumes est forcément asymétrique. De ce fait Gaddum [Gaddum, 1945] a introduit le concept de Log-normale qui permet de passer des diamètres au volume. La valeur moyenne de cette distribution de taille de gouttes (DTG) est considérée comme étant le diamètre moyen de Sauter. Cette loi Log-normale est reconnue comme représentative de la distribution en terme de taille des gouttes néanmoins elle reste toujours une loi empirique.

La théorie de Kolmogoroff et Hinze [Kolmogoroff, et al 1949], [Hinze, et al 1955] repose sur l'hypothèse de l'existence d'un diamètre stable maximal des gouttes, calculé à partir de

l'équilibre entre les forces tendant à déformer la goutte et la tension superficielle. Si la taille des gouttes est plus petite que la longueur d'onde ( $\lambda$ ) de la turbulence de Hinze-Komogoroff, le modèle proposé par Hinze peut être utilisé dans le cas d'un écoulement liquide-liquide dans une colonne pulsée et est donnée par Kubie et Gourdon [Kubie et Gourdon, 1977], Karabelas [karabelas, et al, 1978] comme suit :

$$d_{\max} \approx \left(\frac{\rho_c}{\sigma}\right)^{3/5} \varepsilon^{2/5} \quad \text{eq-1.32}$$

$d_{\max}$ , est le diamètre maximal stable de la goutte c'est-à-dire le diamètre à partir duquel le nombre de weber (eq-1.32) est égal au nombre de weber critique. Le diamètre maximal stable déterminé à partir de ce modèle est de l'ordre de 0,725 mm.

La relation qui relie le diamètre moyen de Sauter et le diamètre maximal stable a été donnée par le modèle établi par Calabrese et al [Calabrese et al, 1986b].

$$d_{32} = C_2 d_{\max} \quad (C_2=0,544) \quad \text{eq-1.33}$$

## 1.5. Conception des unités à contre-courant

Une des difficultés majeures dans la conception d'une colonne d'extraction liquide-liquide réside dans la grande variété de géométrie, qui résulte d'une hydrodynamique complexe. Ainsi les performances d'un tel système dépendent fortement du comportement hydrodynamique des fluides. Laddha a suggéré une méthode de calcul permettant d'estimer le coefficient de diffusion axiale dans la phase continue. Dans ses travaux, il a montré que la taille des gouttes intervient directement dans le mécanisme de rétro-mélange qui est plus faible dans la phase continue que dans la phase dispersée. La géométrie de l'appareil peut modifier certains paramètres comme le nombre de Peclet ( $Pe$ ) qui est fonction du nombre de Reynolds ( $Re$ ) du rotor tournant dans une phase liquide.

### 1.5.1. Principe des colonnes pulsées

Van Dijck est le premier à déposer un brevet sur les colonnes pulsées en 1935 [Vand Dijck et al, 1935].

Les deux méthodes principales permettant de mettre en mouvement et en mélange des solutions liquides dans une colonne d'extraction sont:

- l'emploi de plateaux perforés en oscillation verticale entraînant un mouvement des liquides
- les liquides (phases) sont pulsés par un mécanisme extérieur en maintenant les plateaux perforés fixes (dans notre cas d'étude).

Les colonnes pulsées comportent une alimentation de la phase lourde et une sortie de la phase légère en haut de la colonne, tandis que la sortie de la phase lourde et l'alimentation de la phase légère se font au bas de la colonne. La différence de densité assure la circulation sous l'effet de la force de la gravité entraînant ainsi une montée de la phase légère et une descente de la phase lourde. Les effets de la pulsation et le type de plateau (perforation) utilisé présentent de nombreux avantages sur le transfert de matière. Ils permettent d'augmenter le temps de mise en contact, créent des turbulences au sein de l'écoulement et favorisent la fragmentation des gouttes dans un processus d'extraction liquide-liquide.

La méthode utilisée pour calculer les différents paramètres caractéristiques de ces types de colonne est semblable à celle utilisée dans le cas des colonnes à gouttes. Néanmoins, les effets de rétro-mélange seront plus faibles tandis que la fréquence des périodes de coalescence, de fragmentation et de reformation des gouttes auront une influence favorable sur les coefficients de transfert de matière [Trambouze, P. et al., 1984]. Les travaux de Blass et al ont confirmé que l'efficacité des plateaux perforés dépend fortement de la valeur du nombre adimensionnel de Weber [Blass et al, 1986].

Les colonnes pulsées présentent de nombreux avantages du point de vue du transfert de matière. Les études menées sur l'hydrodynamique des colonnes pulsées ont comme objectif principal de contribuer à l'optimisation du couple plateau/pulsation. Certains auteurs ont établi des modèles permettant de décrire le fonctionnement de la colonne pulsée jusqu'au point d'engorgement. La phase dispersée a été décrite comme une population de gouttes de tailles différentes. Cependant, d'autres études ont été faites dans ce même volet sans tenir compte des phénomènes principaux de rupture et de coalescence qui contrôlent la distribution des tailles de gouttes en faisant l'hypothèse que la distribution est constante.

Les innovations récentes portent sur les installations, la chimie des extracteurs, et l'utilisation d'un champ externe. Les équipements, conçus pour des produits à faible valeur exigeant un nombre d'étages élevé, ont subi une évolution liée à la variété des produits extraits et à l'optimisation des coûts d'extraction ainsi voit-on l'apparition d'appareils plus compacts, à temps de rétention plus faible, et plus flexible d'emploi. De ce fait utilise-t-on à la place des

mélangeurs décanteurs des colonnes pulsées de grand diamètre dans le domaine de l'industrie.

Dans une colonne pulsée d'extraction liquide-liquide, les mouvements turbulents des liquides augmentent lorsqu'on applique des pulsations auxquelles s'ajoutent les débits normaux de chaque phase. Ces pulsations couramment employées correspondent à des fréquences variant entre 0.15 et 2.5 s<sup>-1</sup> et des amplitudes comprises entre 0,01 et 0,06 m ce qui correspond à des vitesses instantanées maximales de l'ordre du m.s<sup>-1</sup>. Cette méthode d'extraction présente les avantages et les inconvénients mentionnés dans le tableau 2 suivant:

#### **Avantages**

- augmentation de l'aire de contact entre la phase à extraire et celle du solvant (Haute efficacité)
- possibilité de prolonger le temps de séjour des gouttes sans augmenter la taille de l'appareil (oscillation des phases engendrée par la pulsation mécanique)
- des paramètres opératoires modulables
- la possibilité de traiter des fluides contenant de fines particules solides

#### **Inconvénients**

- la diminution des débits par l'accroissement de la résistance à l'écoulement due à l'augmentation de la pulsation
- la diminution de l'efficacité de l'appareil par un volume de holdup trop important qui peut gêner le fonctionnement du contre courant de l'appareil
- les pulsations du fluide ont pour effet de favoriser la formation d'émulsion stable au cours du temps (engorgement de la colonne).

**Tableau 2 :** avantages et inconvénients de l'emploi de colonne pulsée

### **1.5.2. Principe des colonnes à mécanisme rotatif**

Ce type de colonnes regroupe à la fois, la colonne à disques tournants, la colonne de Kühni similaire à celle de Scheibel, la colonne Oldshue-Rushton semblable à la colonne à disques rotatifs, l'extracteur centrifuge ainsi que les colonnes à compartiments agités.

Dans le cas de la colonne de Kühni, des disques perforés horizontaux séparent les compartiments qui sont agités mécaniquement par des turbines centrifuges à doubles flasques.

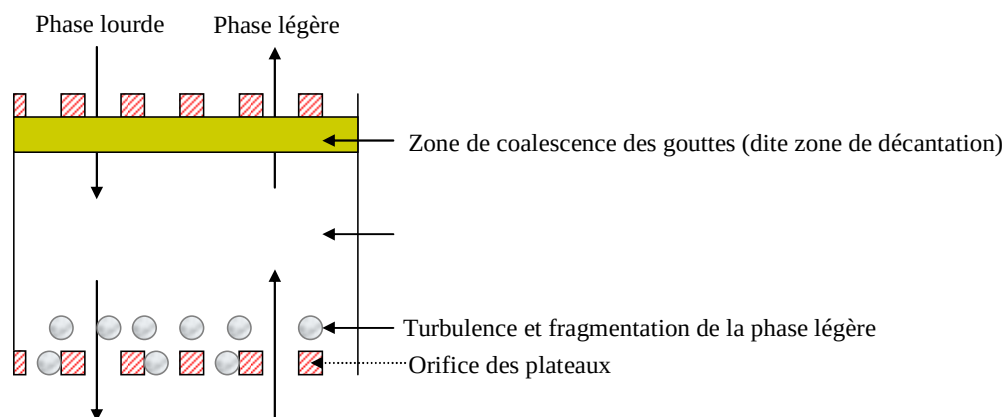
Dans le cas des colonnes à disques rotatifs, les compartiments sont partiellement séparés par des disques annulaires. Des rotors montés sur un même arbre vertical créent le phénomène de

dispersion de phase tandis que le dispositif stator permet d'assurer le fonctionnement à contre-courant. Ce type de colonne est en général utilisé dans le domaine de l'industrie pétrolière depuis les années 1950 par la société Shell.

## 1.6. Variables techniques du contrôle des colonnes d'extraction

Il est nécessaire à partir des différentes techniques exploitées d'aborder les phénomènes dynamiques de transfert d'énergie qui régissent les processus de transfert de matière c'est-à-dire qui permettent de calculer l'efficacité des colonnes d'extraction liquide-liquide. Les trois phases temporelles qui régissent le transfert de matière seront l'objet de notre analyse :

- a) Fragmentation de la phase légère
- b) durée de vie des gouttes de phase légère dans l'espace inter-plateaux
- c) coalescence des gouttes et décantation



**Figure 1.3.** Processus ayant lieu aux inter-plateau lors d'un écoulement à contre courant

### 1.6.1. Mesure du diamètre des gouttes à l'issu du processus de fragmentation

La technique la plus appropriée pour la mesure du diamètre des gouttes consiste à utiliser une caméra hyper-rapide associée à un traitement d'images avec acquisitions et stockage des données numériques. La méthode utilisée par Byers et Perona consiste à étudier la forme des gouttes dans un équilibre liquide-liquide à l'aide d'une caméra vidéo et d'un micro-ordinateur [Byers et Perona., 1988]. Plus tard, une méthode semblable a été utilisée par Gourdon et Casamatta [Gourdon, et Cassamatta, 1991] pour déterminer le temps de coalescence qui

intervient dans le calcul du coefficient de transfert de matière dans un procédé d'extraction liquide-liquide. Cependant, ils existent d'autres techniques permettant de mesurer la taille des gouttes comme la microscopie optique utilisée pour mesurer la taille des gouttes dans un éjecteur tubulaire développé au sein du laboratoire du Conservatoire Nationale des Arts et Métiers [Merrouche, 2001]. En concluant sur l'ensemble des travaux effectués sur le diamètre moyen des gouttes par ces auteurs (modèles – expériences), leurs théories stipulent que le diamètre moyen des gouttes est contrôlé au sein de la colonne par le phénomène de coalescence et de fragmentation des gouttes.

### **1.6.2. Contrôle du temps de séjour des gouttes dans les inter-plateaux**

Le flux d'énergie transmis au système est le paramètre principal dont dépend le temps de séjour des gouttes. A faibles vitesses de pulsation le temps de séjour de la goutte est contrôlé par le phénomène de coalescence tandis qu'à de fortes vitesses de pulsation, il est contrôlé par le processus de fragmentation des gouttes. Ainsi le temps de séjour de la goutte est directement corrélé au diamètre des gouttes mesuré par caméra numérique au hold-up de la phase dispersée et à la vitesse des gouttes mesurée par ADL.

### **1.6.3. Coalescence et Holdup**

La qualification du phénomène de coalescence vis-à-vis de la taille des gouttes n'est pas simple. Ainsi selon Fischer et al, ces effets peuvent être exprimés en terme de Hold-up [Fischer et al, 1973]. Certains auteurs comme Gourdon et Casamatta, 1991 ont tenté de développer des modèles capables de décrire le phénomène de coalescence et montré que les paramètres permettant de le prévoir sont complexes car il est très difficile d'établir un modèle qui puisse prendre en compte tous les paramètres existants lors d'un processus de coalescence (le transfert de matière, l'hydrodynamique de la colonne, l'aire interfaciale et les propriétés physicochimiques du système). Pour mieux interpréter le phénomène de coalescence entre gouttes, ces auteurs ont supposé que la vitesse de coalescence peut être considérée comme le produit de la fréquence de collisions dépendant de l'hydrodynamique du système pondéré par un facteur d'efficacité de collisions (similaire à la probabilité de coalescence) et des propriétés interfaciales des gouttes. Le facteur d'efficacité de collision peut être exprimé comme une fonction du rapport de deux temps caractéristiques : le temps de

collision ( $t$ ) et le temps de drainage du film ( $t_c$ ) (temps de coalescence)[Gourdon et Casamatta, 1991].

Le phénomène permettant d'augmenter le diamètre des gouttes est associé à la vitesse de coalescence. Il s'agit là d'un paramètre qui limite les échanges. Pour mieux comprendre le rôle du diamètre des gouttes, des modèles de corrélations ont été établies pour prendre en compte les différents phénomènes responsables de la coalescence. La présence simultanée des deux phénomènes, coalescence et fragmentation des gouttes a conduit à définir les diamètres minimaux et maximaux adaptés à la stabilité d'une dispersion liquide-liquide.

$$d_{\max} \propto \left[ \frac{\rho_c (AF)^2 d_a^3}{\sigma} \right]^{-0.6} \quad \text{eq-1.34}$$

$$d_{\min} \propto \left[ \frac{\rho_c (AF)^2 d_a^3}{\sigma} \right]^{-0.375} \quad \text{eq-1.35}$$

$d_{\max}$  et  $d_{\min}$  (mm) représentent respectivement diamètre maximal et diamètre minimal stable (m)

$AF$ , vitesse de pulsation ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$d_a$ , diamètre de l'agitateur (m)

$\rho$  masse volumique de la phase continue ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$\sigma$ , tension interfaciale ( $\text{N.m}^{-1}$ )

Ainsi Berry et al ont posé les bases du modèle statique reposant sur des travaux relatant le phénomène d'agrégation des gouttes d'eau. A partir d'une taille minimale, les interactions entre particules sont trop fortes et les gouttes se rencontrent et tendent à coalescer.  $d_{\min}$  et  $d_{\max}$  représentent respectivement la taille minimale et maximale des gouttes qu'il est possible d'obtenir compte tenu des forces d'attraction croissante entre les particules de petite taille [Berry et al, 1967].

#### 1.6.4. Définition d'une efficacité de colonne

L'efficacité de l'extraction est définie comme étant le rapport entre la fraction du soluté obtenue à la sortie par celle qu'on devrait obtenir dans le cas idéal (transfert total).

L'efficacité d'un étage, noté  $Eff$ , est définie par rapport à la notion d'étage d'équilibre.

$$Eff = \frac{N E T}{N_{comp}} \quad \text{eq-1.36}$$

$NET$ , nombre d'Etages Théoriques ou degré de pureté visé (-)

$N_{comp}$ , nombre de compartiments ou étages réels (-)

Les fractions massiques du solide dans la phase continue et dans la phase dispersée qui sortent d'un plateau ne sont pas en équilibre thermodynamique pendant le processus d'extraction. Si les plateaux réels ont une efficacité de l'ordre de 50% (les valeurs sont toujours beaucoup plus faibles), cela veut dire qu'il faut compter environ deux plateaux réels pour avoir l'équivalent d'un plateau théorique. En effet, les gouttes de la phase dispersée suivent des trajectoires de longueurs inégales donc présentent des temps de séjour différents dus au fait que les divers éléments de volume de la charge ne subissent pas le même enrichissement. Il s'ensuit que l'efficacité du système est inférieure aux prévisions théoriques, en particulier par suite des phénomènes de rétomélages qui se produisent à la sortie des plateaux. Ainsi l'efficacité du processus d'extraction est liée à la distribution des temps de séjour des gouttes de la phase dispersée à l'intérieur de la colonne.

## 1.7. Variables opératoires choisies pour l'étude

### 1.7.1. Rôle de la tension superficielle et méthodes de mesures

L'origine de la tension superficielle réside dans la distribution anisotrope des forces d'attraction subies par les molécules du liquide (eau) à sa surface de contact avec un autre liquide (acétate d'éthyle) ou un matériau (dans notre cas du PTFE). Au sein du liquide toute molécule est soumise de la part des autres à des forces d'attraction dont la résultante est nulle. Par contre lorsque l'on a un mélange de deux liquides de natures différentes, chaque molécule subit de la part des autres, une force d'attraction (tension superficielle) dont la résultante n'est pas nulle. La surface de contact entre les deux liquides ou entre le liquide et le solide dépend de la tension superficielle. Cette dernière traduit la variation de l'énergie du système quand une molécule est déplacée du volume vers la surface et voit son nombre de premiers voisins diminuer [Stokes, Evans, 1997].

La présence d'un soluté dans les deux phases liquides non miscibles tend à abaisser la tension interfaciale. Lorsque le transfert de matière se produit de la phase continue vers la phase



dispersée ( $c \rightarrow d$ ), la concentration du soluté dans le film de drainage entre deux gouttes en contact est plus faible que celle d'une goutte à l'intérieur du liquide continu. En opposition pour un transfert de la phase dispersée vers la phase continue ( $d \rightarrow c$ ) la concentration correspondante est plus élevée. Les gradients de tension superficielle résultants retardent le drainage et donc inhibent la coalescence des gouttes dans le premier cas et accélèrent la coalescence dans le deuxième cas. En conséquence, un transfert de  $c \rightarrow d$  a tendance à diminuer la taille des gouttes. Contrairement, un transfert de  $d \rightarrow c$  a tendance à accroître la taille des gouttes [Gourdon, et al, 1991]

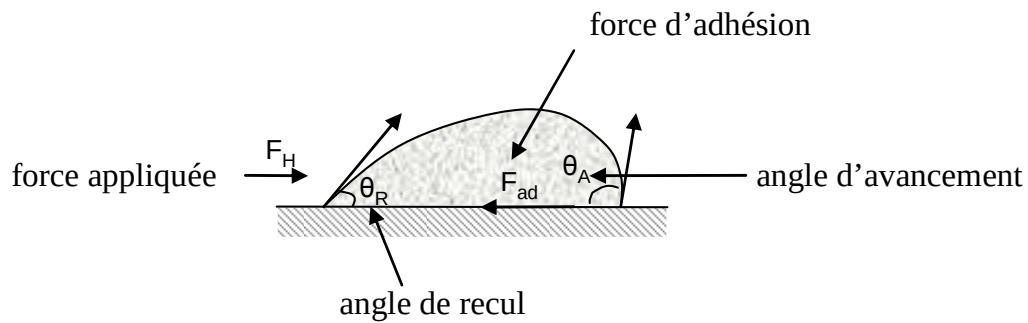
Comme la coalescence des gouttes est un phénomène limitant pour le transfert de matière, différentes études montrent que pour diminuer la coalescence il faut diminuer la tension superficielle du liquide. En général pour diminuer la coalescence, des auteurs utilisent des tensioactifs (surfactants) dans la phase liquide. Ces tensioactifs provoquent un gradient de concentration, qui engendre des contraintes en surface et introduit des mouvements dans le fluide caractérisés par l'effet Marangoni. Cet effet a été observé dans beaucoup de travaux comme celui de Clift et al [Clift et al, 1978] qui ont établi la variation du coefficient de transfert de matière en fonction de la concentration du surfactant non ionisé et de l'énergie cinétique interfaciale.

#### - **Ex situ : concept des matériaux de la colonne (analyse d'image -angle de contact)**

La mesure de la tension superficielle permet de qualifier la mouillabilité des phases liquides (dispersée et continue) sur la surface du matériau employé pour la conception d'une colonne pulsée d'extraction liquide-liquide. En effet quand la phase dispersée mouille préférentiellement les matériaux utilisés pour concevoir une colonne, le phénomène de coalescence des gouttes de la phase dispersée augmente. Cette situation peut être évitée en étudiant le travail d'adhésion de la goutte sur le matériau des plateaux perforés et celui de la colonne choisie pour la conception. La méthode de l'angle de contact est généralement utilisée pour déterminer le travail d'adhésion du liquide sur les plateaux en PTFE en verre pyrex ou en acier 316 L par exemple. Lorsque l'angle de contact ( $\theta$ ) est faible ( $60^\circ$ ) l'énergie d'adhésion est forte et le liquide mouille la surface du matériau ce qui accélère le phénomène de coalescence au contraire lorsque l'angle de contact est grand ( $100^\circ$ ) l'énergie d'adhésion est faible et le liquide ne mouille pas la surface.

- **In situ : contrôle des phénomènes d'agitation (analyse par caméra)**

Des travaux ont été effectués in situ sur le détachement de la goutte sur la surface des plateaux d'une colonne pulsée d'extraction liquide-liquide [Mate, Masbernat, Gourdon, 2000]. Par la méthode d'analyse d'image à l'aide d'une caméra CCD des gouttes ont été déposées sur les plateaux en acier 316 L. Ils ont montré que si la goutte est soumise à une force extérieure parallèle à la surface du matériau utilisé, elle offre une force de rétention qui se dirige en sens inverse [Masbernat et al, 1997]. Comme la force extérieure appliquée à la goutte augmente progressivement, au point ascendant (opposé à cette force), l'angle de contact tend vers l'angle de recul ( $\theta_R$ ) tandis que vers le bas du liquide l'angle de contact tend vers l'angle d'avancement ( $\theta_A$ ) (figure 1.2).



**Figure 1.4.** Déformation de la goutte soumise à une force extérieure

Lorsque les angles de contact de recul et d'avancement de la goutte atteignent leurs valeurs limites, la goutte ne peut plus être déformée par l'action de la force extérieure. Dans cette situation lorsque cette dernière augmente, la surface de la goutte n'est plus en contact avec la surface du solide et celle-ci se détache de la paroi. Par conséquent, en équilibre la force appliquée sur la goutte est égale à la force d'adhésion [Mate, Masbernat, Gourdon, 2000].

L'expression reliant la force d'adhésion ( $F_{ad}$ ) de la goutte sur le solide aux angles de contact ( $\theta_A$  et  $\theta_R$ ) et à la tension interfaciale ( $\gamma$ ) entre la goutte et le fluide est donnée par l'équation eq-1.30 [Masbernat et al., 1997].

$$F_{ad} = \gamma_L d_\theta (\cos \theta_R - \cos \theta_A) \quad \text{eq-1.37}$$

$F_{ad}$ , Force d'adhésion de la goutte sur le matériau (N)

$d_\theta$ , diamètre de la ligne de contact d'une sphère ayant le même volume que la goutte et faisant un angle de contact avec la surface égale à l'angle d'avancement  $\theta_A$ .

$\theta_A$  et  $\theta_R$ , angle de contact d'avancement et de recul ( $^\circ$ )

$\gamma_L$ , tension interfaciale entre la goutte et le fluide ( $\text{N.m}^{-1}$ )

Selon certains auteurs, l'hystérésis de l'angle de contact peut atteindre plusieurs dizaines de degré et modifie la force d'adhésion du liquide sur le matériau [Furmidge et al, 1962] ;

[Johnson et Dettre et al, 1993]; [Adamson et al, 1990] ;

Le travail d'adhésion du liquide en écoulement continu sur le matériau est donné par l'équation de Young-dupré (eq-1.38)

$$W_{LS} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad \text{eq-1.38}$$

$W_{LS}$ , travail d'adhésion du liquide sur le matériau des plateaux (PTFE) ( $\text{N.m}^{-1}$ )

$\gamma_{LV}$ , tension superficielle entre le liquide et la vapeur ( $\text{N.m}^{-1}$ )

Le processus de coalescence et de fragmentation des gouttes dans la colonne pulsée s'effectue essentiellement sur la surface des plateaux (collision ou stagnation). Par conséquent, la tension superficielle ou le travail d'adhésion du liquide sur le matériau employé influe sur le phénomène de fragmentation et de coalescence des gouttes donc sur le transfert de matière. L'utilisation d'une caméra numérique permet de connaître en temps réel la taille des gouttes en fonction des paramètres d'action de la colonne (tension superficielle, pulsation, rapport des débits). En absence d'agitation ou à faible vitesse de pulsation, le phénomène de fragmentation des gouttes est contrôlé par le rapport des forces volumiques aux forces de cohésion due à la tension superficielle [Kumar et Hardland, 1996] soit :

$$d_{32} = C_3 \left[ \frac{\sigma}{\Delta \rho g} \right]^{0,5} \quad \text{eq-1.39}$$

$\Delta \rho$ , différence de masse volumique entre les deux phases ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$\sigma$ , tension interfaciale ( $\text{N.m}^{-1}$ )

$C_3$ , est une constante qui dépend de la géométrie de la colonne, du transfert de matière et peut dépendre aussi du système étudié.  $C_3$  prend la valeur de 0,92 pour une colonne pulsée à plateaux perforés [Logsdall et Slater, 1983].

A forte vitesse de pulsation, le phénomène de rupture des gouttes n'a lieu que si les forces exercées par le mouvement d'oscillation de la phase continue sont supérieures aux forces de cohésion due à la tension superficielle et aux forces de viscosité de la phase dispersée. Lorsque les forces de cohésion engendrées par la tension superficielle prédominent sur les forces de viscosité (faible viscosité de la phase dispersée), le diamètre de Sauter est

proportionnel au rapport de la tension superficielle et à la masse volumique de la phase continue soit [Hinze, 1955]:

$$d_{32} = C_4 \varepsilon^{-0,4} \left[ \frac{\sigma}{\rho_c} \right]^{0,6} \quad \text{eq-1.40}$$

$\rho$  masse volumique de la phase continue ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$\sigma$ , tension interfaciale ( $\text{N.m}^{-1}$ )

$C_4$ , est une constante qui dépend de la géométrie de la colonne, du transfert de matière et peut dépendre aussi du système étudié

De la même manière plusieurs auteurs ont proposé des corrélations qui relient le diamètre de sauter à la tension superficielle de la phase dispersée [Sreenivasulu, Varma et al, 1998].

$$d_{32} \propto \left[ \frac{\sigma}{\rho_c} \right]^{-0,6} \frac{e^{0,8} d_0^{0,4}}{(AF)^{1,2}} \quad \text{eq-1.41}$$

$AF$ , vitesse de pulsation ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$\rho$ , masse volumique de la phase continue ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$d_0$ , diamètre des perforations des plateaux (m)

$e$ , fraction de surface libre des plateaux (%)

Ce modèle montre que le diamètre moyen de Sauter dépend des propriétés physicochimiques des phases ( $\sigma$ ) de la vitesse de pulsation ( $AF$ ) et des paramètres géométriques de la colonne ( $e$  et  $d_0$ ).

## 1.7.2. Le rôle du temps de séjour dans un processus oscillant

### 1.7.2.1. Régime d'écoulement et distribution des temps de séjour

Pour connaître la nature de l'écoulement des phases, il faut être capable de suivre l'évolution des gouttes de la phase dispersée à travers la colonne afin de connaître la longueur totale parcourue par les gouttes, ainsi que leur vitesse. Ainsi serait-il possible de quantifier le rôle macroscopique de l'écoulement sur les performances de la colonne en terme de transfert de matière.

Pendant le processus d'extraction liquide-liquide la phase dispersée fragmentée séjourne à l'intérieur de la colonne pendant des temps, ( $t_s$ ) qui dépendent directement des conditions opératoires (flux d'énergie, débit des phases, tension superficielle). Ces temps de séjour peuvent être différents du temps de séjour moyen. Pour qualifier l'écoulement de la phase dispersée fragmentée, il est primordial de définir une distribution des temps de séjour qui dépend des paramètres opératoires de la colonne pulsée d'extraction liquide-liquide.

La connaissance de cette grandeur dans un processus oscillant constitue un moyen de diagnostic pour connaître la structure de l'écoulement de la phase dispersée. La moyenne des temps de séjour,  $\langle t_s \rangle$ , devrait en principe être égale au temps de séjour moyen,  $\langle t \rangle$ , ce qui n'est toujours pas le cas à cause des anomalies liées aux caractéristiques particulière de l'écoulement. Le fait que  $\langle t_s \rangle$  soit différent de  $\langle t \rangle$  peut provoquer l'existence d'une zone de stagnation ou de court circuit. La distribution des temps de séjour permet donc de connaître la nature du degré de mélangeage (macromélange).

#### **1.7.2.2. Technique de mesures de la DTS**

Le temps de séjour des gouttes de la phase dispersée représente le temps que met une goutte à traverser la partie dite active de la colonne une fois le régime permanent atteint. Il demeure variable en fonction de l'hydrodynamique du système, de la nature des phases et de la longueur de la colonne.

##### **1.7.2.2.1. Méthodes classiques de mesure**

Une approche possible, pour les écoulements en régime stationnaire (permanent) est de connaître la durée de résidence (ou temps de séjour des gouttes) c'est-à-dire le temps écoulé depuis l'entrée dans la colonne et leur dénombrement, en réalisant soit le traçage de la phase dispersée, soit l'ajout d'une autre substance organique, soit de l'estimer à partir de la mesure du volume du hold-up.

##### **❖ Mesure par la méthode des traceurs**

La méthode des traceurs consiste à "marquer" les molécules de la phase organique entrant dans la colonne, et à suivre leur progression jusqu'à la sortie et les dénombrer dans le courant

de sortie en fonction du temps. Une étude préalable est nécessaire pour le choix de l'agent colorant en fonction des propriétés des phases utilisées. Soit, on applique à l'aide du traceur un certain signal à l'entrée de la colonne, de manière à ne pas perturber le régime d'écoulement, on examine sa réponse à la sortie et on en déduit les caractéristiques de l'écoulement du fluide. Soit, la trajectoire des gouttes est suivie à l'aide d'une caméra CCD située à un endroit donné, et une vidéo est enregistrée avec un chronomètre ayant une précision de l'ordre de  $10^{-2}$  s. Plusieurs de ces expériences effectuées à différentes hauteurs de la colonne permettent d'accéder au temps de résidence d'une goutte au sein de la partie active de la colonne [Bardin-Monnier N., Guiraud P., Gourdon C. 2003].

#### ❖ Mesure par l'ajout d'autres substances organiques

La mesure peut être réalisée par l'ajout d'un autre composé organique soluble dans la phase dispersée et ayant une densité et une viscosité relativement proche de celle-ci. La détection de ce composé s'effectue par des prélèvements et dosage successifs en tête de colonne et en fonction du temps. Puis on réduit progressivement l'intervalle d'étude afin de remonter au temps de séjour. L'inconvénient de cette méthode est le fait qu'il faut pouvoir prélever en haut de la partie active de la colonne avant le décanteur, ce qui n'est généralement pas possible dans la plupart des colonnes d'extraction.

#### ❖ Mesure par la fraction volumique du Holdup

Une autre méthode permettant d'estimer le temps de séjour consiste à mesurer expérimentalement le volume du Holdup ( $m^3$ ) pour un débit de phase dispersée donné. Ce volume représente le volume total de toutes les gouttes qui se situent au sein de la partie active de la colonne. Pour remonter au temps de séjour, il suffit de faire le rapport entre le volume de hold-up et le débit de la phase dispersée ( $m^3/s$ ).

$$\langle t \rangle = \frac{\text{Holdup}}{\text{débit}} \quad (\text{s}) \quad \text{eq-1.42}$$

#### 1.7.2.2.2. Méthode ADL pour déterminer la vitesse des particules

L'anémométrie doppler laser (ADL) est une technique optique fondée sur la diffusion de la lumière par des traceurs, telles que des particules en déplacement dans un fluide en oscillation sous l'influence d'une force extérieure (pulsation mécanique), soit des particules fines

entraînées par les fluctuations de l'écoulement du liquide continue. Dans cette dernière, la mesure des vitesses de ces particules fines permet de déterminer celle du fluide. Les mesures s'effectuent localement, soit dans un plan, et fonctionne selon l'effet Doppler. Cette technique est caractérisée par le décalage de fréquence d'une onde électromagnétique ou acoustique entre la mesure à l'émission et la mesure à la réception.

L'ADL présente plusieurs avantages fondamentaux sur les autres procédés :

- c'est une mesure non intrusive, c'est-à-dire que l'écoulement n'est pas perturbé lors des mesures
- la mesure est très localisée, elle se fait dans un volume pouvant être inférieur au  $\text{mm}^3$ .
- la réponse du système est intrinsèque (ne nécessite pas d'étalonnage) et linéaire. Elle est indépendante des fluctuations de température ou de composition du fluide.

A partir de la mesure de la vitesse moyenne des gouttes (vitesse de montée et de descente), on peut en déduire le temps de séjour moyen des gouttes ainsi que la longueur totale parcourue par celles-ci avant de quitter le dernier plateau.

L'expression permettant d'estimer le temps de séjour de la colonne est assez complexe en raison de l'oscillation de la phase dispersée selon la vitesse de pulsation.

## **1.8. Approche modélisation / expérience par l'analyse sous HYSYS statique ou dynamique des colonnes d'extraction.**

### **1.8.1. Description des modèles utilisés**

.

Dans la littérature plusieurs modèles figurent pour décrire le comportement statique ou dynamique d'une colonne pulsée d'extraction liquide-liquide. Pour la validation de ces modèles une banque de données expérimentales importante est parfois nécessaire. Seulement quelques modèles trouvés dans la littérature sont appliqués d'une manière spécifique à notre colonne pulsée d'extraction liquide-liquide. En effet, il est difficile d'obtenir des modèles mathématiques permettant de corréler certains paramètres tels que le diamètre des gouttes, le holdup de la phase dispersée et le coefficient de transfert de matière. Il est donc nécessaire de simplifier le modèle en réduisant sa complexité mathématique sans altérer son applicabilité.

Les simplifications appliquées à certains modèles pour paramétrer le processus de transfert de matière dans des colonnes pulsées ou non pulsées sont :

- (i) les gouttes de la phase dispersée considérées comme des sphères rigides tandis que le soluté est complètement miscible dans le solvant (modèle de Gourdon et Casamatta sur la coalescence des gouttes) [Gourdon et Casamatta, 1991]
- (ii) Le transfert de matière a lieu de la phase dispersée vers la phase continue
- (iii) Le holdup et le diamètre des gouttes qui restent indépendants de la hauteur de la colonne [Steiner et al, 1995].
- (iv) Le coefficient de la dispersion axiale de la phase dispersée est négligeable devant celui de la phase continue. La phase dispersée peut être modélisée comme un écoulement de type piston [Steiner et Becker, 2000]
- (v) Les vitesses superficielles des phases sont approximativement constantes le long de la colonne
- (vi) Les coefficients de diffusion sont indépendants de la position.

## 1.8.2. Détermination des paramètres des modèles employés

### 1.8.2.1. Vitesse de glissement des gouttes

Les données hydrodynamiques c'est-à-dire la vitesse de glissement et le holdup de la phase dispersée sont reliés par l'expression suivante :

$$u_c = \frac{u_d}{\alpha} + \frac{u_c}{1-\alpha} \quad \text{eq-1.43}$$

$u_c$  et  $u_d$  ; Les vitesses superficielles de la phase continue et de la phase dispersée respectivement  
 $\alpha$ , hold-up de la phase dispersée (%)



### 1.8.2.2. Corrélation du Hold-up

Pendant la pulsation, la phase légère fragmentée s'accumule sous les plateaux perforés avant de les traverser. Dans cette situation une corrélation doit être faite pour calculer la fraction de volume du Hold-up de la phase dispersé ( $\alpha$ ).

Pour déterminer le hold-up de la phase dispersé ( $\alpha$ ), le modèle utilisé par Mackowiak et Bill [Mackowiak et Bill, 1986] considère que dans un état d'équilibre et pour une vitesse superficielle de la phase continue au dessus de 70% des conditions d'engorgement, le holdup est une fonction linéaire de la vitesse superficielle de la phase dispersée, et cette dépendance peut être défini comme un ajustement des condition expérimentales. Le modèle simplifié pour étudier la phase dispersée est donné par l'expression suivante qui ne tient pas compte des conditions opératoires.

$$\alpha = C_s u_d \quad \text{eq-1.44}$$

$\alpha$ , hold-up de la phase dispersée (%)

$C_s$ , facteur caractéristique (s/m)

$u_d$ , vitesse superficielle de la phase dispersée (m/s)

D'autres modèles comme ceux établis par Kumar et al (eq-1.38); Varma et al (eq-1.45) permettent de corréler certains paramètres en tenant compte des paramètres opératoires [Varma et al 1998], [Kumar et Harland, 1988].

$$\alpha = 2.14.10^4 \exp[44.53|AF - AF^*|] \mu_d^{0.86} (u_d + u_c)^{0.28} \Delta\rho^{-0.3} \rho_d^{-0.93} \mu_d^{0.77} e^{-0.56} H_c^{-0.56} \quad \text{eq-1.45}$$

$$\alpha = k_1 \exp[k_2|AF - AF^*|] \mu_d^{1.02} u_c^{0.02} \Delta\rho^{-0.23} \mu_d^{0.52} d_0^{-0.3} e^{-0.4} H_c^{-0.4} \quad \text{eq-1.46}$$

$$AF^* = 9.69 \times 10^{-3} \left( \frac{\gamma \Delta\rho^{1/4} e}{\mu_d^{3/4}} \right)^{1/3} \quad \text{eq-1.47}$$

$\Delta\rho$ , différence de masse volumique entre les deux phases continue et dispersée (kg/m<sup>3</sup>)

$H_c$ , hauteur entre deux plateaux perforés (m)

$\mu_d$ , viscosité de la phase continue (Pa.s)

$AF$ , vitesse de pulsation (m.s<sup>-1</sup>)

$AF^*$ , vitesse de pulsation transitoire (m.s<sup>-1</sup>)

Le modèle de Varma et al s'appuie sur les travaux de Kumar et Hartland, il permet de décrire n'importe quel type de colonne d'extraction liquide-liquide à condition de déterminer les constantes  $k_1$  et  $k_2$  apparaissant dans l'équation (eq.1.46) à partir des valeurs expérimentales.

### 1.8.2.3. Paramètre de fragmentation et coalescence des gouttes

Pour décrire le phénomène de dispersion d'une phase liquide dans une colonne d'extraction, il est indispensable de définir la fonction de probabilité de fragmentation des gouttes. Celle-ci est définie comme étant la fraction de gouttes fragmentées lors de leur passage à travers les trous des plateaux perforés. Ce paramètre est lié au flux d'énergie transféré ( $\varepsilon$ ) au système. Dans les modèles que nous avons choisis, figurent les paramètres vitesse de pulsation et celui de la perforation des plateaux :

$$\varepsilon = \frac{2\pi^2(1-e^2)}{3H_c C_0^2 e^2} (AF)^3 \quad \text{eq-1.48}$$

$\varepsilon$ , est la dissipation d'énergie ( $\text{W.kg}^{-1}$ ) et est défini sous cette forme :

A, amplitude de pulsation (m)

F, fréquence de pulsation (Hz)

$H_c$ , hauteur entre deux plateaux (m)

$C_0$ , coefficient de décharge du fluide à travers l'orifice

e, fraction de surface libre des plateaux

En relation avec les travaux publiés dans la littérature sur le phénomène de coalescence, et dans les conditions de fonctionnement et le système de phases employé, nous avons considéré qu'il ne s'agissait pas d'un phénomène prédominant de telle sorte que comme la plupart de ces modèles on ne tient pas compte du paramètre lié à la tension superficielle des phases.

### 1.8.2.4. Modèle de bilan de population des gouttes : distribution de la taille des gouttes

Le bilan de population de gouttes repose sur la définition d'une variable représentative de la distribution de tailles des gouttes, à savoir ici une distribution en volume de diamètre d, notée  $P(H_{col}, d)$  fonction de la hauteur dans la colonne ( $H_{col}$ ). L'intégrale de cette distribution sur l'ensemble des tailles présentes donne directement la fraction de volume de colonne occupée par les gouttes de diamètre d au niveau h de la colonne, c'est-à-dire la rétention :  $d_{max}$  désigne la taille maximale de goutte observée dans la colonne.

### 1.8.3. Corrélation du diamètre moyen de Sauter

Les corrélations proposées par Kumar et Hartland (eq-1.49) et Smoot et al (eq-1.50) permettent de contrôler le diamètre moyen de Sauter ( $d_{32}$ ) en fonction du flux d'énergie ( $\epsilon$ ) transmis au système (eau acétate d'éthyle – acide acétique) [Kumar et Hartland, 1996], [Smoot et al, 1962]. Le flux d'énergie transmis dépend de la variable d'action vitesse de pulsation ( $AF$ ) et des paramètres géométriques de la colonne.

$$d_{32} = \frac{C_\psi \epsilon^{0.5}}{\left\{ \frac{3}{5} \left( \frac{\Delta \rho g}{\gamma} \right) + \frac{9}{4} \epsilon^{0.8} \left( \frac{\rho_c}{\gamma} \right)^{1.2} \right\}^{0.5}} \quad \text{eq-1.49}$$

$$d_{32} = C_\psi \left( \frac{\gamma}{\rho_c} \right)^{0.4} (AF)^{-0.8} e^{-0.48} d_0^{0.26} H_c^{0.34} \quad \text{eq-1.50}$$

$d_{32}$ , est le diamètre moyen de Sauter (mm)

En absence de transfert de matière  $C_\psi = 1$  (eq-1.42),  $C_\psi = 0,1$  (eq-1.43)

En présence de transfert de matière  $C_\psi = 1$  (eq-1.42s),  $C_\psi = 0,08$  (eq-1.43)

$e$ , fraction de surface libre des plateaux perforés (%) elle peut s'exprimer sous la forme:

$$e = n \left( \frac{d_0}{d} \right)^2 \quad \text{eq-1.51}$$

$d_0$ , diamètre des trous des plateaux perforés (mm)

$d$ , diamètre des plateaux perforés (mm)

$n$ , nombre de trous par plateaux perforés

$\Delta \rho (= \rho_c - \rho_d)$  différence de masse volumique des deux phases ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$\rho_c$ , masse volumique de la phase continue ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$\rho_d$ , masse volumique de la phase dispersée ( $\text{kg.m}^{-3}$ );  $\rho_d (= 0.95\rho_{\text{acetate}} + 0.05\rho_{\text{acidec}})$

$\gamma$ , tension superficielle de la phase dispersée, acétate d'éthyle ( $\text{N.m}^{-1}$ )

$g$ , champ de pesanteur ( $\text{m.s}^{-2}$ )

Le coefficient de transfert de matière est déterminé à partir du coefficient global de transfert de matière,  $k_a$ , et  $a$  est donné par le diamètre moyen de Sauter en utilisant l'équation  $a = 6\alpha/d_{32}$

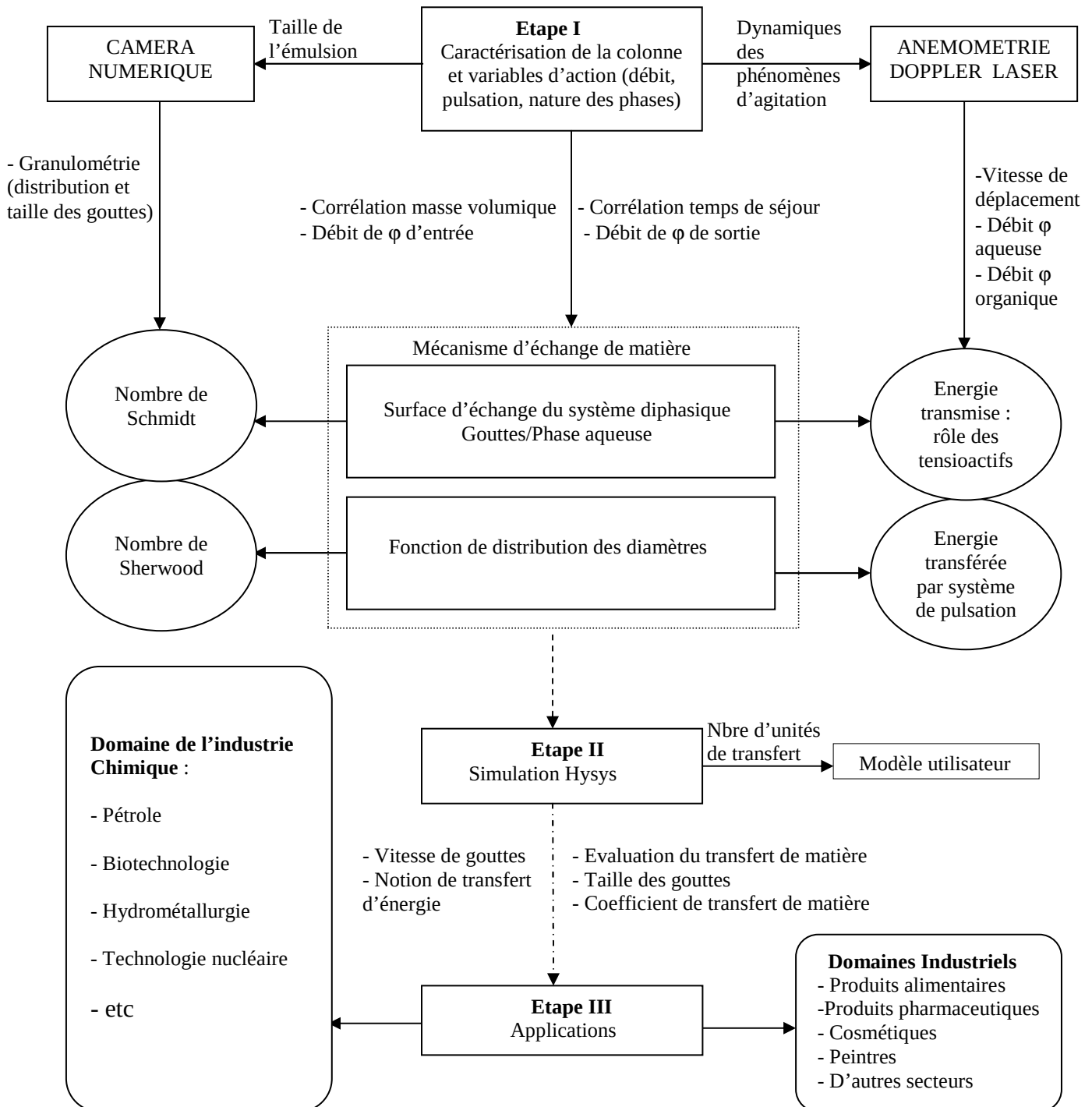
## 1.9. Conclusion

A partir de cette étude bibliographique il apparaît clairement que l'évolution des propriétés physicochimiques des mélanges constitue un défi pour le contrôle en ligne des colonnes d'extraction liquide-liquide à contre-courant. A partir de ces études nous avons dégagé une méthode de travail pour assembler au périphérique de la colonne d'extraction liquide-liquide pulsée, les outils nécessaires pour qualifier notre démarche. Dans cette optique l'introduction d'une instrumentation tel que l'analyse d'image in situ par caméra numérique et dépouillement en ligne apparaît comme un outil de mesure globale de l'évolution des propriétés des mélanges, par ailleurs l'introduction de la technique d'Anémométrie Doppler Laser doit permettre d'aborder les aspects cinétiques des processus d'agitation et de mélange réalisés dans une colonne pulsée.

Cette étude expérimentale permet de qualifier l'aspect transfert d'énergie – transfert de matière et d'approcher les phénomènes cinétiques qui limitent le fonctionnement de la colonne à plateaux perforés : fragmentation – engorgement. Cette première étape associe la colonne d'extraction et son instrumentation optique en ligne elle a permis d'établir un ensemble instrumental et une base de données dont l'interprétation sera complétée par une simulation sous Hysys statique et dynamique. Ainsi avons nous proposé pour le suivi de notre travail l'organigramme de travail ci-joint (figure 1.5).

Ces données expérimentales apportent un jeu de connaissance que nous entendons employer pour qualifier la pertinence et la précision des logiciels de simulation statique et dynamique de colonne d'extraction liquide-liquide tel que Aspen Hysys statique et dynamique pour la prévision et la gestion des colonnes d'extraction liquide-liquide à contre-courant.

## 1.10. Protocole d'approche du problème scientifique de l'extraction liquide-liquide



**Figure 1.5.** Organigramme d'approche du problème scientifique de l'extraction liquide-liquide

## 1.11. Références bibliographiques

- [ADAMSON, A. W., 1990] In Physical chemistry of surfaces (5th ed.), pp.392-396. New York: Wiley (1990).
- [APREOTESEI, L. G., TUDOSE, R. Z., KADI, H., 2003] Masse transfert resistance in liquid-liquid extraction with individuel phase mixing, Chemical Engineering and Processing, **24**, pp. 909-916, (2003).
- [ANGELOV, G., GOURDON, C., LINE, A., 1998] Simulation of flow hydrodynamics in a pulsed solvent extraction column under turbulent regimes. Chemical Engineering Journal, **71**, pp.1-9, (1998).
- [BARDIN-MONNIER, N., GUIRAUD, P., GOURDON, C., 2003] Lagrangian simulations contribution to the knowledge of discs and doughnuts pulsed solvent extraction columns hydrodynamics. Chemical Engineering and Processing, **42** (7), pp 503-516, (2003).
- [CABASSUD, M., GOURDON, C., CASAMATTA, G., 1990] Single drop break-up in a kühni column, Chem. Eng. J., **44** pp 27-41, (1990)
- [CALABRESE, R. V., CHANG, T. P. K., DANG, P. T., 1986b] Drop breakup in turbulent stirred tank contactors, Part III: Correlations for Mean Size and Drop Size Distribution, AI.ChE. Journal, **32**, 4, pp677-681, (1986b)
- [CASAMATTA, G., 1981] Comportement de la population des gouttes dans une colonne d'extraction : Transport, rupture, coalescence, transfert de matières, Ph-D. thesis, I. N. P. Toulouse (1981)
- [CLIF, R., GRACE J. R., WEBER, M. E., 1978] Bulles, Drops and Particles, Academic Press, New York.(1978).
- [COTE, G., 1998] Extracion Liquid-Liquid, Base Physico-Chimiques des procédés, Techniques de l'ingénieur, (1998).
- [CRUZ-PINTO, J. J. C KORCHINSKY, W. J., 1981] Drop breakage in counter current flow liquid-liquid extractions, Chemical Engineering Science, **33**, pp. 687-694, 1981.
- [BERRY, E. X., 1967] BERRY E.X., Cloud drop growth by collection, J, of the atmospheric sciences, **24**, pp 688-701, (1967)
- [BYERS, C. H., et PERONA, J. J., 1988] Drop Formation from an Orifice in an Electric Field, AIChE. J. **34** n° 9. pp.1577-1580, (1988).
- [BLASS, E., GOLDMANN, G., HEISEHMANN, K., MIHAILOWITSCH, P., PIETZCH, W., 1986] Progress in liquid-liquid extraction. German. Chemical. Engineering. **9**, pp. 222-238, (1986)

- [BRUNET, L., 2005] Brunet, Léna. Conception et analyse d'un nouveau type de colonne pulsée appliquée au contact solide/liquide. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2005)
- [DAVIES, J. T., 1985] DAVIES J. T., Drop sizes of emulsions related to turbulent energy dissipation rates, Chem. Eng. Sci., **40**, n° 5, pp. 839-842, (1985).
- [FURMIDGE, C. G. L., 1962] Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory of spray retention. Journal of Colloid Science, 17, 309-324, (1962).
- [GADDUM, J. H., 1945] Lognormal distributions. Nature, Lond. 156 pp. 463-46-
- [GOURDON, C., et CASAMATTA, G., 1991] Influence of Mass Transfer Direction on the Operation of pulsed Sieve-Plate Pilot Column, Chem. Eng. Sci., **46**, 2799 (1991).
- [GOURDON, C., CASAMATTA, G., MURATET, G., 1994] Population balance based modelling of solvent extraction columns. *Liquid-Liquid Extraction Equipment* (Wiley), pp. 137, (1994).
- [HANDLOS A. E., and BARON, T. 1957] HANDLOS, A. E., and BARON, T Mass and heat transfer from drops in liquid-liquid extraction. A.I.Ch. J. **3**, pp. 365-383, (1957).
- [HINZE, J. O., 1955] HINZE J. O., Fundamentals of the Hydrodynamic mechanism of Splitting in Dispersion processes, A.I.Ch.E. Journal, **1**, n° 3, pp. 289-295, (1955)
- [JOHNSON, R. E., DETTRE, R. H., (1993] In J. C. Berg, Wetting of low-energy surfaces in wettability pp. 1-73. New York: Marcel Dekker (1993).
- [KARABELAS A. J., 1978] Drop Size Spectra Generated in Turbulent Pipe Flow of Dilute Liquid-Liquid Dispersion, AIChE Journal, **24**, 2, pp. 170-180, (1978)
- [KOLMOGOROFF, A.N., 1949] The break-up of droplets in a turbulent flow, Dokl. Akad. Naud, **66**, pp. 825-828, (1949).
- [KRONIG, R et BRINK, J. C., 1950] On the theory of extraction from falling drops, Appl Sci Res, A2: pp. 142-154, 1950.
- [KUBIE, J., GARDNER, G. C., 1977] Drop sizes and Drop Dispersion in Straight Horizontal Tubes and in Helical Coils, Chem. Eng. Sci, **32**, I, pp. 95-2002, (1977)
- [KUMAR, A. and HARTLAND, S., 1999] Correlations for prediction of mass transfer coefficients in single drop systems and liquid-liquid extraction columns, Trans IChem, **77**, Part A, pp. 372-383, july (1999).
- [KUMAR, A. and HARTLAND, S., 1996] KUMAR A. and HARTLAND S., Unified Correlations For the Prediction of Drop Size in Liquid-Liquid Extraction Coloumns. Ind. Eng. Chem. Res 1996, **35**, pp. 2682-2695 (1996)

- [KUMAR, A. and HARTLAND, S., 1988] KUMAR A. and HARTLAND S., Prediction of dispersed phase holdup in pulsed perforated plate columns. Chem. Eng. Process. **23** pp. 41-59 (1988).
- [LADDHA G. S., DEGALEESAN, T. E., 1976] Transport Phenomena in liquid-liquid Extraction MC Graw Hill, New Dehli, (1976).
- [LEGARREC, S. 1993] Modélisation et simulation numérique de l'écoulement et de la dispersion d'un contaminant dans une colonne pulsée. Thèse de Doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, (1993).
- [LAUNDER, B. E., 1974] The Numerical Computation of Turbulent Flows, Comp. Meth. Appl. Mech. Eng, **3**, pp. 269-289, (1974).
- [LEYBROS, J., 2004] Extraction liquide-liquide, Choix, Calcul et Conception des Appareils , Techniques de l'Ingénieur, (2004).
- [LOCHIEL, A. C ., et CALDERBANK, P. H., 1964] Mass transfer in the continuous phase around axisymmetric bodies of revolution, Chem. Eng. Sci., **19**, pp. 471-484, 1964.
- [LOGSDALL, D. H., SLATER, M. J., 1983] Pulsed Perforated-Plate Columns. In Handbook of solvent Extraction, Lo, T. C. Baird, M. H. I., Hanson, C., Eds., Wiley: New York, pp. 355-372, (1983)
- [MACKOWIAK, J; BILLET, R., 1986] New method of packed column design for Liquid-Liquid extraction processes with random and stacked packings. German Chemical Engineering, **16**, pp. 199-248, (1986)
- [MATE, H. A., MASBERNAT, O., GOURDON, C., 2000] Three detachment of a drop from an interval wall in pulsed liquid-liquid column, Chem. Eng. Sci, **55**, pp 2073-2088, (2000)
- [MATE, H. A., MASBERNAT, O., GOURDON, C., 1998] Three-dimensional trajectography of a single drop in a pulsed disc and doughnut extraction column, Third international conference on multiphase flow, ICMP98, Lyon, France, **8** (12 June)
- [MASBERNAT, O., PETRISSANS, M., GOURDON, C., 1997] Mouillabilité dans les contacteurs liquide-liquide: Approche théorique et expérimentale. 6eme Congrès du GFGP, Paris, 24-26 Septembre, in récents progrès en Génie des Procédés (Ed. Tech. Doc. Lavoisier, Paris, **11**(55), 51-56
- [MERRAUCHE, S., 2001] MERRAUCHE, S., Thèse doctorat CNAM, 27 octobre 2001, Paris
- [PACKEK, A. W., NIENOW, A. W., 1995] Measurement of drop size distribution in concentrated liquid-liquid dispersion: Video and capillary technique. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part A, Chemical Engineering Research and Design, **73**, Part A pp 512-512, (1995)



- [SABONI, A., GOURDON, C., CHESTERS A. K., 1999] Chem. Eng. Sci., **54** (4) pp 461-473, (1999).
- [SMOOT, L. D., BABB, A. L., 1962] Mass transfer studies a pulsed extraction column. Longitudinal concentration profiles. Ind. Eng. Chem. Fundamentals. **1**, pp. 93-103 (1962)
- [STEIBERT, A., HUMPRHEY, J., Fair, J.,] Evaluation of packings for use in liquid-liquid extraction columns. Separation Science and Technology, **22** (2-3) pp 281-314, (1987)
- [STEINER, L., BALMELLI, M., HARTLAND, S., 1999] Simulation of hydrodynamic performance of stirring extraction column. AIChE journal, **45** (2), 257-263, (1999).
- [STEINER, L., BERTSCHMAN, H., HARTLAND, S., 1995] A model for simulation of hydrodynamics and mass transfer in extraction columns filled with regular packing. Transactions of IChemE: Part A , **73**, pp. 542-550, (1995)
- [SKELLAND, A. H. P., CONGER, W. L., 1973] Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., **12**, n°4, p. 448, (1973).
- [SPROW, F. B., 1967] Distributions of drop sizes produced in turbulent liquid-liquid dispersion. Chem. Eng. Sci., **22**, pp 435-444, (1967)
- [STOKES, J. R., EVANS, D. F., 1997] Fundamentals of interfacial Engineering. New York. Wiley- Vch., (1997)
- [SREENIVASULU, K., VENKATANARASIAH, D., VARMA, Y. B. G., 1998] Drop size distribution in liquid pulsed plate columns, Biopress Eng
- [TOUTAIN, J., LE LAN, J. M., GOURDON, C., JOULIA, X., 1998] Maxwell-Sefan approach coupled drop population model for dynamic simulation of liquid-liquid extraction pulsed column, Chem. Eng. **22** pp. S379-S386 (1998)
- [TRAMBOISE, P. V., LANDEGHEM, H. W., 1984] Les réacteurs chimiques. Editions Technip. Paris JP (1984)
- [VAN DIJCK, W. J. D., 1935] Process and Apparatus for intimately contacting fluids. Patent US2011186, 1935
- [VENKATANARASIAH. D., VARMA, Y. B. G., 1998] Dispersed phase holdup and mass transfer in liquid pulsed column, Bioprocess Engineering, **18**, pp119-126, (1998).
- [ZHOU, G., KRESTA, S. M., 1998] Correlation of mean drop size and minimum drop size with the turbulence energy dissipation and flow in an agitated tank. Chem Eng Sci, **51**, pp2063-2079, (1998)

## **Chapitre 2 : Présentation du dispositif expérimental et des techniques utilisées pour caractériser la colonne d'extraction liquide-liquide**

|                                                                                                                                                                                                                   |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Chapitre 2 : Présentation du dispositif expérimental et des techniques utilisées pour caractériser la colonne d'extraction liquide-liquide .....</b>                                                           | <b>63</b> |
| 2.1. Introduction .....                                                                                                                                                                                           | 65        |
| 2.2. Colonne pulsée à plateaux perforés.....                                                                                                                                                                      | 66        |
| 2.2.1. Description de la procédure d'extraction liquide-liquide.....                                                                                                                                              | 66        |
| 2.2.2. Appareillage .....                                                                                                                                                                                         | 67        |
| 2.2.3. Description de l'installation .....                                                                                                                                                                        | 69        |
| 2.2.3.1 : Les circuits des phases légères et lourdes .....                                                                                                                                                        | 69        |
| 2.2.3.2. Dispositif de transfert d'énergie entre phase : Les plateaux perforés avec pulsation mécanique .....                                                                                                     | 70        |
| 2.3. Technique de mesure du transfert d'énergie par analyse d'image de la taille des gouttes avec une caméra numérique CCD .....                                                                                  | 75        |
| 2.3.1. Description de la méthode de contrôle vision : Système optique et l'éclairage.....                                                                                                                         | 75        |
| 2.3.2. Système d'acquisition des données et technique d'analyse d'image .....                                                                                                                                     | 76        |
| 2.3.2.1. Description du logiciel d'analyse d'image.....                                                                                                                                                           | 77        |
| 2.3.2.2. Analyse des images reçues par la caméra CCD .....                                                                                                                                                        | 77        |
| 2.3.2.3. Technique de mesure de la taille des gouttes .....                                                                                                                                                       | 78        |
| 2.4. Caractéristique des écoulements dans la colonne par Anémométrie Doppler Laser (ADL).....                                                                                                                     | 80        |
| 2.4.1. Introduction .....                                                                                                                                                                                         | 80        |
| 2.4.2. Principe de mesure par Anémométrie Doppler Laser (ADL) .....                                                                                                                                               | 80        |
| 2.4.3. Dispositif de mesure.....                                                                                                                                                                                  | 83        |
| 2.4.4. Modèle utilisé pour estimer le temps de séjour des gouttes .....                                                                                                                                           | 87        |
| 2.5. Détermination des paramètres de mouillabilité des liquides choisis vis-à-vis de la nature des plateaux de la colonne: Notion de travail d'adhésion avec les matériaux de la colonne (PTFE, Verre pyrex)..... | 88        |
| 2.5.1. Principe et définition de l'angle de contact, application à la détermination de l'énergie de surface goutte liquide/ matériau .....                                                                        | 88        |
| 2.5.1.1. Méthode de calcul de l'énergie de surface .....                                                                                                                                                          | 88        |
| 2.5.1.2. Dispositif d'analyse.....                                                                                                                                                                                | 89        |
| 2.6 : Influence du tensioactif (NaDS) sur le phénomène de transfert de matière .....                                                                                                                              | 91        |
| 2.7. Conclusion.....                                                                                                                                                                                              | 93        |
| 2.8: Références .....                                                                                                                                                                                             | 94        |

## 2.1. Introduction

L'objectif de notre travail consiste à mesurer de façon couplée le transfert de matière et d'énergie dans une colonne pulsée.

Ces deux aspects sont en général étudiés sous forme d'une équation type corrélation semi-empirique qui ne permet pas d'accéder au rôle quantifié du transfert d'énergie. Dans ce but nous avons instrumenté de colonne d'extraction pulsée liquide-liquide à contre-courant à l'aide d'une caméra CCD d'analyse numérique d'images afin de qualifier la dispersion spatiale et temporelle de la phase légère le long de la colonne. De plus pour valider le temps de séjour des gouttes sur chaque plateau nous avons utilisé l'anémométrie laser doppler qui permet de mesurer les vitesses ascendantes et descendantes, c'est-à-dire de déterminer les phénomènes d'oscillation des gouttes produits, leur temps de séjour réel total dans chaque compartiment en terme de montée et de descente.

Ces deux outils complétés par la quantification des grandeurs physico-chimies des mélanges (tension superficielle, densités) permet d'accéder de façon prédictive et quantitative à la formation de l'émulsion dans la colonne et de calculer les coefficients de transfert de matière plateau par plateau à l'aide du diamètre de Sauter paramètre corrigé par les mesures in Situ.

La première partie de ce chapitre présente les caractéristiques techniques de la colonne pulsée d'extraction liquide-liquide à contre-courant.

La deuxième partie présente la technique d'analyse d'image et son logiciel de dépouillement des données.

La troisième partie traite de l'anémométrie laser doppler (ADL) vis-à-vis des objectifs recherchés (temps de séjour montant et descendant) et de phénomène de perturbation lié au contre-courant.

La quatrième partie traite de la pureté des mélanges et de leurs stabilités chimiques.

## 2.2. Colonne pulsée à plateaux perforés

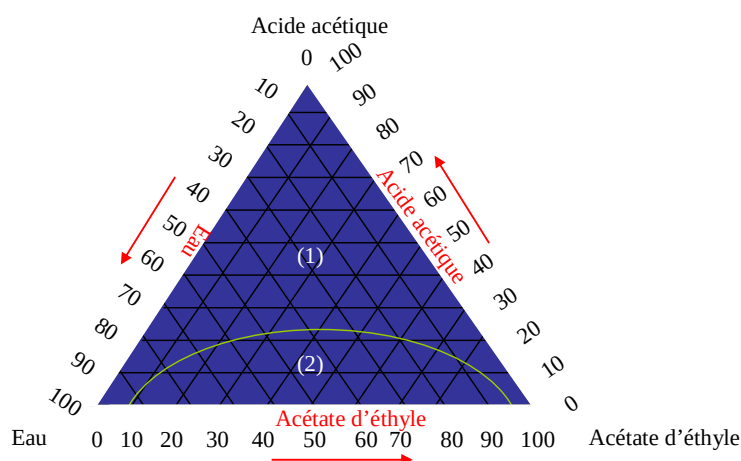
### 2.2.1. Description de la procédure d'extraction liquide-liquide

La technique d'extraction liquide-liquide à contre-courant par colonne pulsée procède d'un transfert d'énergie (pulsation et fragmentation de la phase légère) et d'un transfert de matière caractérisé par le coefficient de partage du soluté entre les deux phases liquides. Le système ternaire considéré dans cette étude est composé d'eau - d'acétate d'éthyle - d'acide acétique. Les propriétés physico-chimiques de ces composés sont illustrées dans le tableau 2.1 :

| Produit                              | Formule                                       | PM (g/mol) | P(g/cm <sup>3</sup> ) | T <sub>eb</sub> (°C) | T <sub>f</sub> (°C) |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------|------------|-----------------------|----------------------|---------------------|
| <b>A- Eau</b> (solvant)              | H <sub>2</sub> O                              | 18         | 1,0                   | 100                  | 0                   |
| <b>B- Acétate d'éthyle</b> (diluant) | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  | 88,11      | 0,9                   | 77,1                 | -82.4               |
| <b>C- Acide acétique</b> (soluté)    | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> | 60,05      | 1,05                  | 118,1                | 16.7                |

**Tableau 2.1.** Propriétés physico-chimiques des espèces chimiques

Le diagramme ternaire eau/acide acétique/acétate d'éthyle présente la zone de miscibilité et de non miscibilité des constituants utilisés (figure 2.1).



**Figure 2.1 :** Diagramme ternaire eau/acide acétique/ acétate d'éthyle

(1) zone de miscibilité (monophasique)

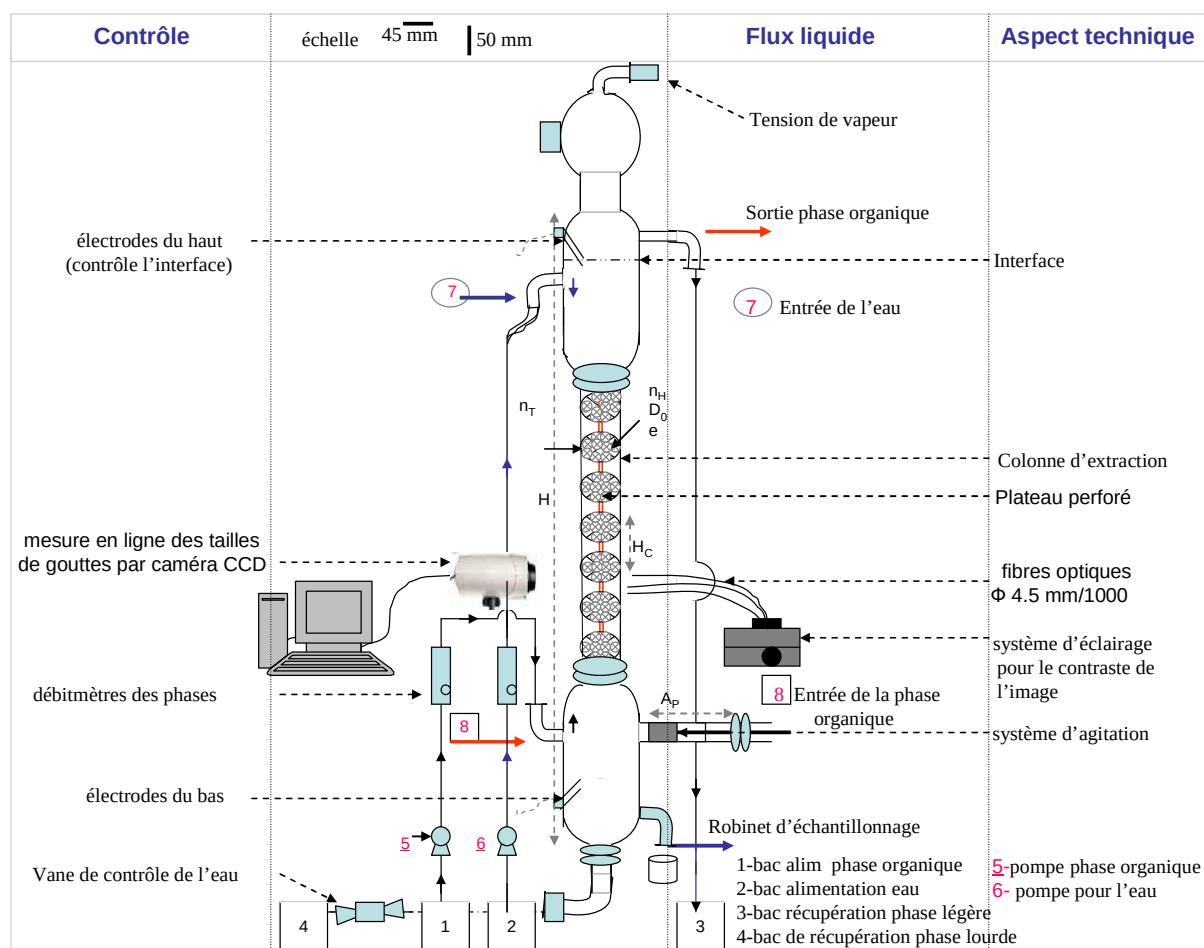
(2) zone de non miscibilité (diphasique)

A 20° C, eau/acide acétique ; acétate d'éthyle/acide acétique sont totalement miscibles

Eau/acétate d'éthyle sont partiellement miscibles à des teneurs en masse inférieure à 10% et supérieure à 95% de C

## 2.2.2. Appareillage

Le dispositif utilisé au laboratoire dans le cadre de ce travail est une colonne pulsée à plateaux perforés. Un schéma de principe est donné dans la figure 2.2 et une photographie de l'installation est présentée sur la figure 2.3.



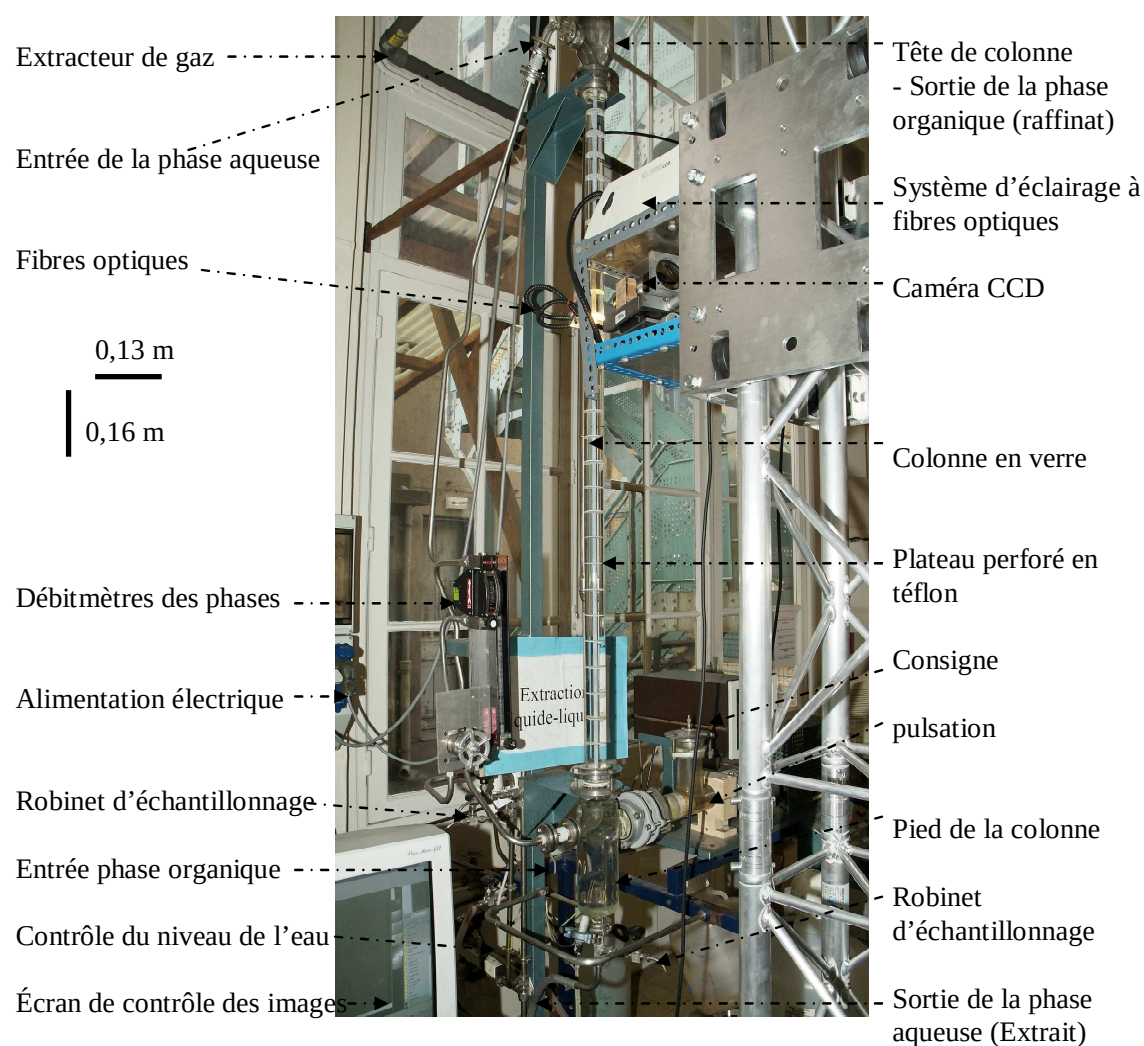
**Figure 2.2.** Schéma de principe de l'installation pilote d'extraction liquide-liquide

Les caractéristiques techniques de la colonne sont présentées dans le tableau 2.2.

|                                 |      |
|---------------------------------|------|
| Hauteur de la colonne (mm)      | 1500 |
| Diamètre intérieur (mm)         | 38   |
| Diamètre extérieur (mm)         | 45   |
| Volume de la colonne (litre)    | 1.7  |
| Nombre de plateaux (-)          | 29   |
| Nombre de trous par plateau (-) | 40   |
| Diamètre d'un trou (mm)         | 3    |

|                                                  |     |
|--------------------------------------------------|-----|
| Distance entre deux plateaux (mm)                | 50  |
| Diamètre réservoir situé en tête de colonne (mm) | 85  |
| Hauteur réservoir situé en tête de colonne (mm)  | 220 |
| Diamètre réservoir situé au pied de colonne (mm) | 85  |
| Hauteur réservoir situé au pied de colonne (mm)  | 230 |

**Tableau 2.2 :** Caractéristiques techniques de la colonne pulsée à plateaux perforés.



**Figure 2.3.** Photographie de la colonne et des dispositifs de mesure

L'installation comprend une colonne en verre pyrex et deux réservoirs cylindriques situés aux deux extrémités de la colonne cela permet par décantation une bonne séparation des phases. Une électrovanne reliée à un conductimètre composé de deux paires d'électrodes permet de réguler les débits en maintenant constant le niveau de l'interface situé en tête de colonne ou

en bas de colonne. L'interface se situe en haut de colonne lorsque l'on fonctionne en phase lourde continue et en pied de colonne lorsque l'on est en phase légère continue.

Compte tenu de la masse volumique respective des constituants, la phase aqueuse (eau) est alimentée en tête de colonne et la phase organique (acide acétique – acétate d'éthyle) est alimentée au pied de la colonne. Bien que faible, la différence de masse volumique entre la phase lourde et la phase légère assure leur circulation à contre-courant. La phase aqueuse descend et la phase organique monte le long de la colonne. L'acide acétique à teneur connue est le soluté transféré de l'acétate d'éthyle (phase légère) vers l'eau (phase lourde).

### **2.2.3. Description de l'installation**

#### **2.2.3.1 : Les circuits des phases légères et lourdes**

Le circuit est composé de différents éléments constitués de :

- Deux pompes permettant d'assurer l'entrée de la phase aqueuse et celle de la phase organique respectivement en tête et au pied de la colonne. Ces pompes à engrenage fonctionnent selon le principe du déplacement volumétrique. Elles peuvent générer des pressions allant de 15 bars et des débits atteignant 60 m<sup>3</sup>/h.
- Deux débitmètres permettent de régler les débits d'alimentation des deux phases. Ils sont gradués de 0 à 120 mm pour la phase aqueuse et de 0 à 200 mm pour la phase organique. Après un étalonnage au préalable des débitmètres, les débits sont compris entre 0 et 8 L/h pour la phase lourde (eau) et de 0 à 5 L/h pour la phase légère (acétate d'éthyle- acide acétique).
- Quatre robinets d'échantillonnage permettent d'effectuer des prélèvements afin de déterminer et de vérifier les concentrations initiales et finales des deux phases (aqueuse et organique). L'électrovanne située sur la partie basse de la colonne permet de vider son contenu.



### 2.2.3.2. Dispositif de transfert d'énergie entre phase : Les plateaux perforés avec pulsation mécanique

- Les plateaux en polytétrafluoroéthylène (PTFE), matériau chimiquement inerte, est caractérisé par sa faible énergie de surface (peu mouillable) et un coefficient de frottement vis-à-vis des phases liquides compris entre 0.05 et 0.2.

Les plateaux perforés, pulsés par un système mécanique assurent le transfert d'énergie avec la dispersion de la phase légère dans la phase lourde. Les perforations des plateaux (3 mm de diamètre) et de leur ajustement vis-à-vis du cylindre de la colonne évitent le passage en filet de la phase légère le long de la colonne.

La rupture des gouttes c'est-à-dire la formation de l'émulsion est favorisée par les perforations des plateaux disposés régulièrement le long d'un axe verticale situé à l'intérieur de la colonne. Sous l'effet de la pulsation de l'ensemble du volume liquide, les plateaux perforés immobiles créent des turbulences et un transfert d'énergie au sein de l'écoulement avec fragmentation des gouttes c'est-à-dire l'accroissement de la surface d'échange et une limitation simultanée de leur coalescence.

- Le système de pulsation mécanique comprend un piston communiquant au contenu de la colonne (phases liquides) des pulsations selon une intensité et un indice de pulsation dont les valeurs sont comprises entre 0 et 10. Ces indices correspondent à des vitesses de pulsation qu'on peut déterminer en dénombrant le nombre de pulses pendant une durée donnée. Le produit de la fréquence et de l'amplitude de pulsation représente la vitesse de pulsation dont l'expression est décrite ci-dessus (eq- 2.1)

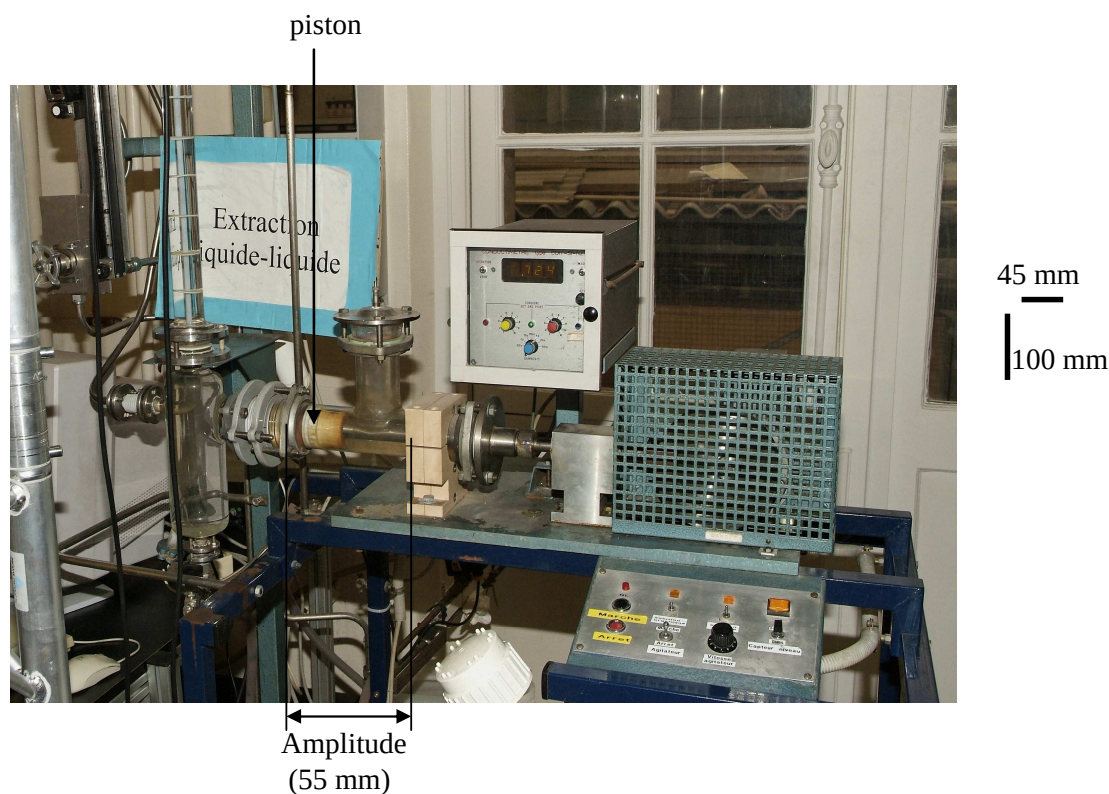
$$AF = 2 \frac{\text{pulse } A}{T} \quad \text{eq- 2.1}$$

A : amplitude de la pulsation (m)

T : Temps d'aller retour du piston ou Période (s)

AF : vitesse de pulsation (m.s<sup>-1</sup>)

La figure 2.4 présente le système de pulsation placé horizontalement au pied de la colonne.



**Figure 2.4.** Photographie du système de pulsation

Le système de pulsation a pour effet de favoriser la dispersion du soluté dans la phase continue car la fragmentation des gouttelettes est liée à ce mécanisme de transfert d'énergie.

La correspondance entre les indices (0 à 6) et les vitesses de pulsation ( $0.017 \text{ ms}^{-1}$  à  $0.099 \text{ ms}^{-1}$ ) calculées à partir de l'équation 2.1 est représentée dans le tableau 2.3

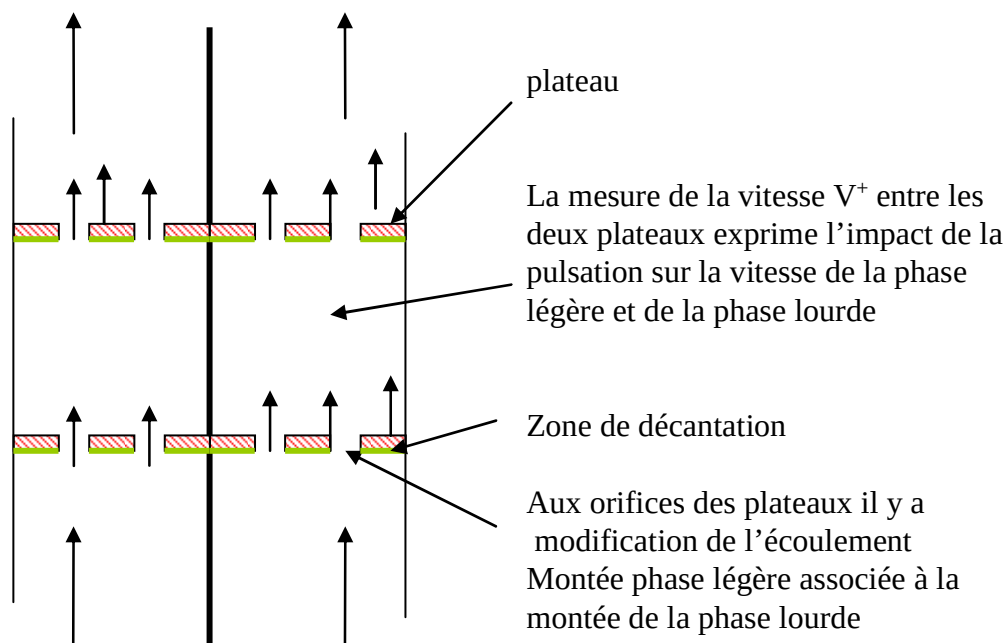
| Indice<br>(u.a) | Pulse<br>(u.a) | Temps<br>(s) | Fréquence<br>(pulse/s) | Amplitude<br>(m) | Vitesse de<br>pulsation ( $\text{ms}^{-1}$ ) |
|-----------------|----------------|--------------|------------------------|------------------|----------------------------------------------|
| 0               | 26             | 170          | 0.152                  | 0.055            | 0.017                                        |
| 1               | 26             | 120          | 0.217                  | 0.055            | 0.024                                        |
| 2               | 26             | 76           | 0.342                  | 0.055            | 0.038                                        |
| 3               | 26             | 53           | 0.490                  | 0.055            | 0.054                                        |
| 4               | 26             | 42           | 0.619                  | 0.055            | 0.068                                        |
| 5               | 26             | 34           | 0.765                  | 0.055            | 0.084                                        |
| 6               | 26             | 29           | 0.896                  | 0.055            | 0.099                                        |

**Tableau 2.3 :** Différentes vitesses de pulsation ( $0.017$  à  $0.099 \text{ m.s}^{-1}$ ) correspondant à des indices de pulsation allant de (0 à 6)

La tension superficielle du système eau / acétate d'éthyle a lieu sur chaque orifice. Il existe une différence de travail d'adhésion entre les deux phases sur chaque orifice donc une différence de transfert d'énergie entre ces deux phases ce qui entraîne la fragmentation de la phase légère

#### a- Flux montants lors de la pulsation

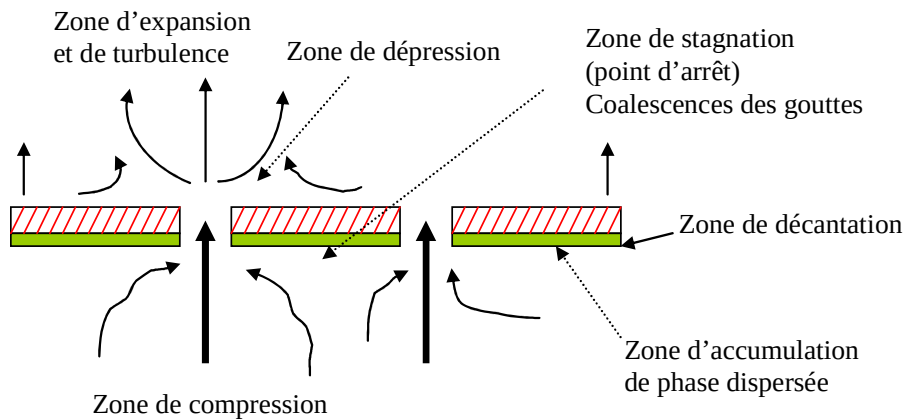
La modification des vitesses entre la pleine section du plateau (diamètre 38 mm) et les 40 orifices (diamètres 3 mm) est dans un rapport de # 4 (figure 2.5).



**Figure 2.5 :** Flux montants liés à la pulsation

#### Avant le plateau

- il y a des zones de point d'arrêt (entre deux orifices) elles favorisent la coalescence des gouttes et l'apparition de la zone de décantation.
- il y a des zones de compression du liquide pour l'écoulement diphasique par les orifices avec une discrétisation qui dépend de la viscosité et surtout du travail d'adhésion (phases - substrat) (figure 2.6).



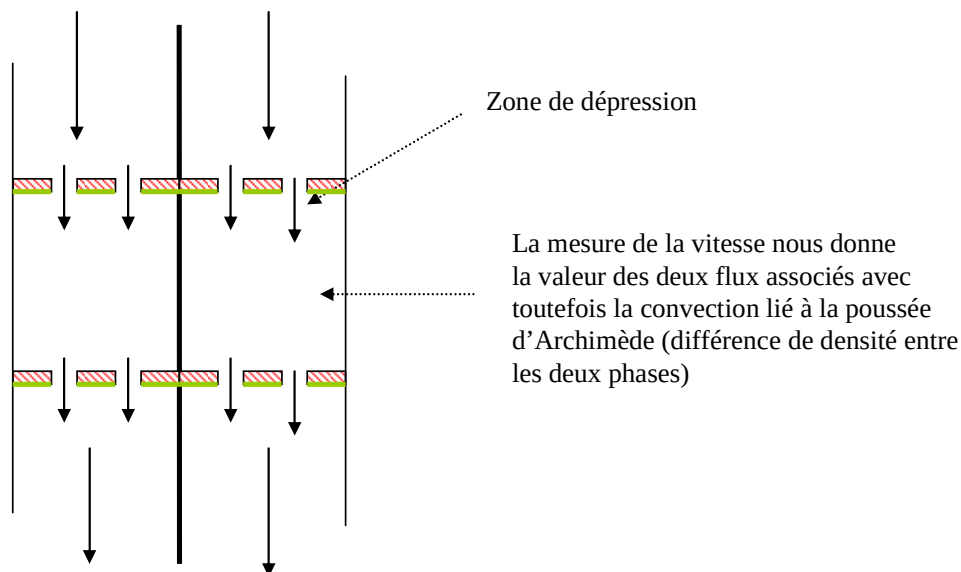
**Figure 2.6 :** Phénomènes ayant lieu lors de l'ascension des phases (lourdes et légères) à travers les orifices des plateaux.

### Après le plateau

- Il y a accélération dans l'orifice puis "expansion" faible mais avec une turbulence liée à la différence de vitesse entre les liquides à la sortie de l'orifice et les liquides situés à la surface supérieure du plateau
- Le maximum de mélangeage a lieu en sortie de plateau entre les gouttes et la phase aqueuse (figure 2.6).

### b- Flux descendants lors de la pulsation

Pour les flux descendant (figure 2.7), la modification des vitesses entre la section droite du plateau et les quarante orifices est toujours dans le même rapport de # 4.

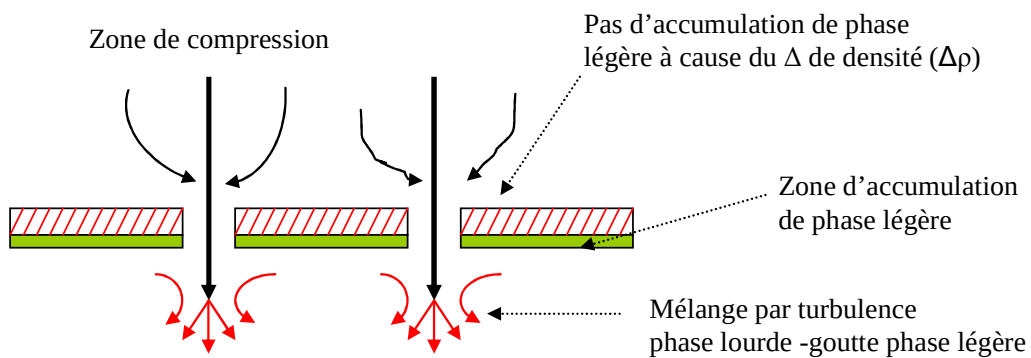


**Figure 2.7 :** Flux descendants liés à la pulsation

Les processus liés à l'action de la tension superficielle vis-à-vis des deux liquides ont lieu à partir de la partie supérieure du plateau mais à cause de la différence de densité des phases il n'y a pas d'accumulation de phase légère sur la partie supérieure (figure 2.7).

#### Avant le plateau

- il y a de la phase lourde à la surface supérieure du plateau (au moment de l'inversion des vitesses)
- zone au point d'arrêt entre deux orifices (vitesses des gouttes # 0)
- zone d'écoulement dans les orifices de type diphasique avec fragmentation des gouttes par travail d'adhésion sur les bords de l'orifice (figure 2.8).



**Figure 2.8 :** Phénomènes ayant lieu à travers les orifices des plateaux pendant la descente des phases lourdes et légères.

#### Après plateau

- turbulence avec reprise de la phase légère stagnante
- le maximum de mélange entre phases à lieu sous le plateau
- dans la zone entre les deux plateaux l'écoulement est laminaire, et le transfert de matière a lieu par diffusion surfacique entre goutte / phase lourde.
- dans la zone sous les plateaux le transfert de matière est convectif à chaque pulse par suite des effets de turbulence (figure 2.8).

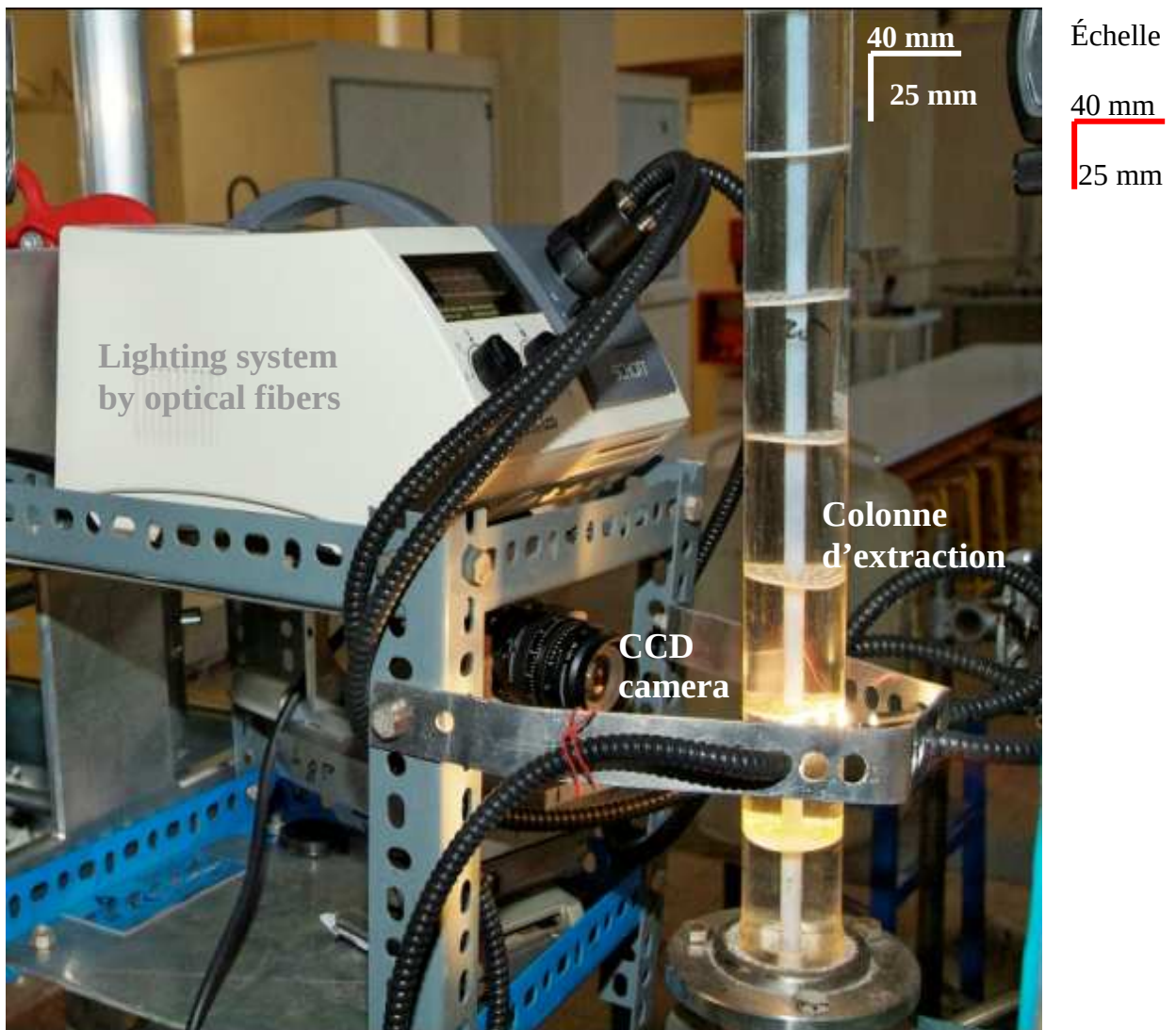
Remarque : Les vitesses des phases liées à la pulsation sont d'un ou de deux ordres de grandeur supérieure à la vitesse d'alimentation de la colonne en phase lourde et légère.

### 2.3. Technique de mesure du transfert d'énergie par analyse d'image de la taille des gouttes avec une caméra numérique CCD

Notre travail vise à quantifier le transfert d'énergie le long de la colonne par une qualification de la taille de l'émulsion.

#### 2.3.1. Description de la méthode de contrôle vision : Système optique et l'éclairage

La figure 2.9 montre le dispositif d'éclairage et la caméra CCD pour la prise de séquences d'images de gouttes de la phase dispersée.

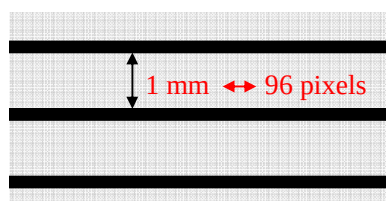


**Figure 2.9 :** Photographie du dispositif contrôle vision

Le laboratoire dispose d'une caméra analogique CCD hyper rapide de type Schneider-Kreuznach, avec éclairage par lampe froide. L'ensemble Caméra, lampe froide, est posé sur un support mobile le long d'un axe vertical placé à proximité de la colonne. L'optique d'entrée de la caméra CCD est à 10 cm de l'axe principale de la colonne pour avoir une bonne focalisation. Le réglage de la position de la caméra est très délicat car la distance focale entre la caméra et l'axe de la colonne dépend de l'éclairage généré par la lampe à lumière froide. Les fibres optiques de la lampe froide sont dirigées dans le sens opposé du champ de focalisation de la caméra. Cette méthode utilisée permet d'avoir un bon contraste entre la phase continue et la phase dispersée avec la possibilité de distinguer les gouttes de la phase dispersée. L'intérêt de l'utilisation d'une lampe à lumière froide est d'éclairer la colonne sans la chauffer pour ne pas modifier les propriétés physico-chimiques des phases. La caméra qui se déplace le long de la colonne est connectée à un système d'acquisition et de traitement d'image, elle assure le suivi du phénomène de transfert d'énergie par pulsation par l'étude de la distribution des gouttes de la phase légère dans la phase lourde.

### 2.3.2. Système d'acquisition des données et technique d'analyse d'image

La caméra CCD est connectée à un PC au moyen d'un convertisseur de signal analogique numérique (Tokio Electronic Industry) permettant de visualiser les gouttes. Ces dernières sont analysées à l'aide d'un logiciel statistique Visilog 5.4. Les valeurs des tailles des gouttes sont établies en pixel. Pour avoir des mesures en mm nous avons fait un étalonnage en plaçant un objet gradué dans le champ de focalisation de la caméra. On peut alors déterminer la valeur en pixel correspondant à une graduation à partir du logiciel.



**Figure 2.10 :** principe d'étalonnage du dispositif d'analyse d'image pour transformer les pixels en mm



### 2.3.2.1. Description du logiciel d'analyse d'image

Visilog 5.4 possède un sous programme dans le menu (figure 2.11) que l'on peut modifier pour intégrer différentes classes de taille de gouttes. Le logiciel permet de faire des acquisitions d'images en temps réel et de donner la taille (diamètre) et la surface de l'objet sélectionné. Une fonction **Acquisition setting** permettant de nommer les images prises lors de l'acquisition, de corriger les effets de lumières ainsi que le contraste pour la séquence d'acquisition. Le mode **View séquence** permet de visualiser une séquence déjà capturée afin de l'analyser.

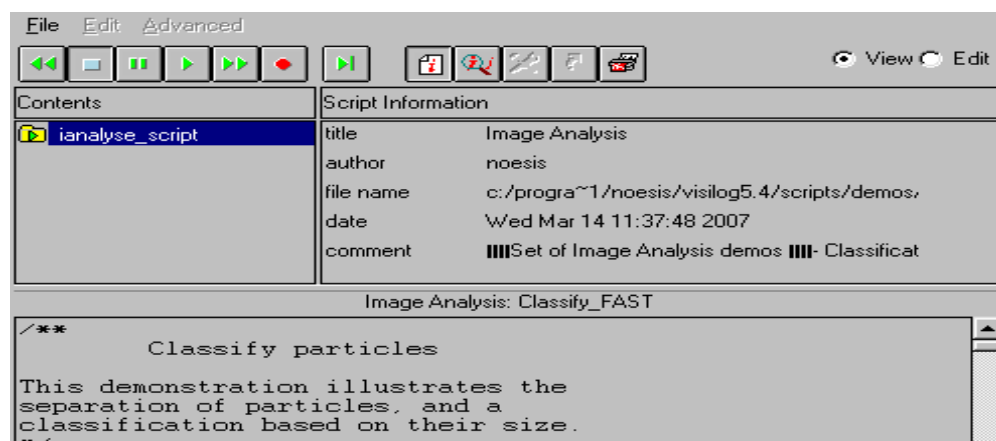
### 2.3.2.2. Analyse des images reçues par la caméra CCD

Un traitement préliminaire est nécessaire avant d'exécuter le logiciel. Il s'agit de tracer le contour de la goutte grâce à la barre de menu présenter sur la figure 2.11.



**Figure 2.11** : Menu utilisé pour traiter les gouttes

Ce menu permet de faire des acquisitions d'images, de changer le contraste pour passer en mode binaire (noir et blanc). Après avoir obtenu une image binaire, les gouttes sont répertoriées par le logiciel en différentes classes de tailles de gouttes. Visilog 5.4 fournit un ensemble d'information dans un fichier (figure 2.12).



**Figure 2.12** : Script d'entrée et de sortie de données



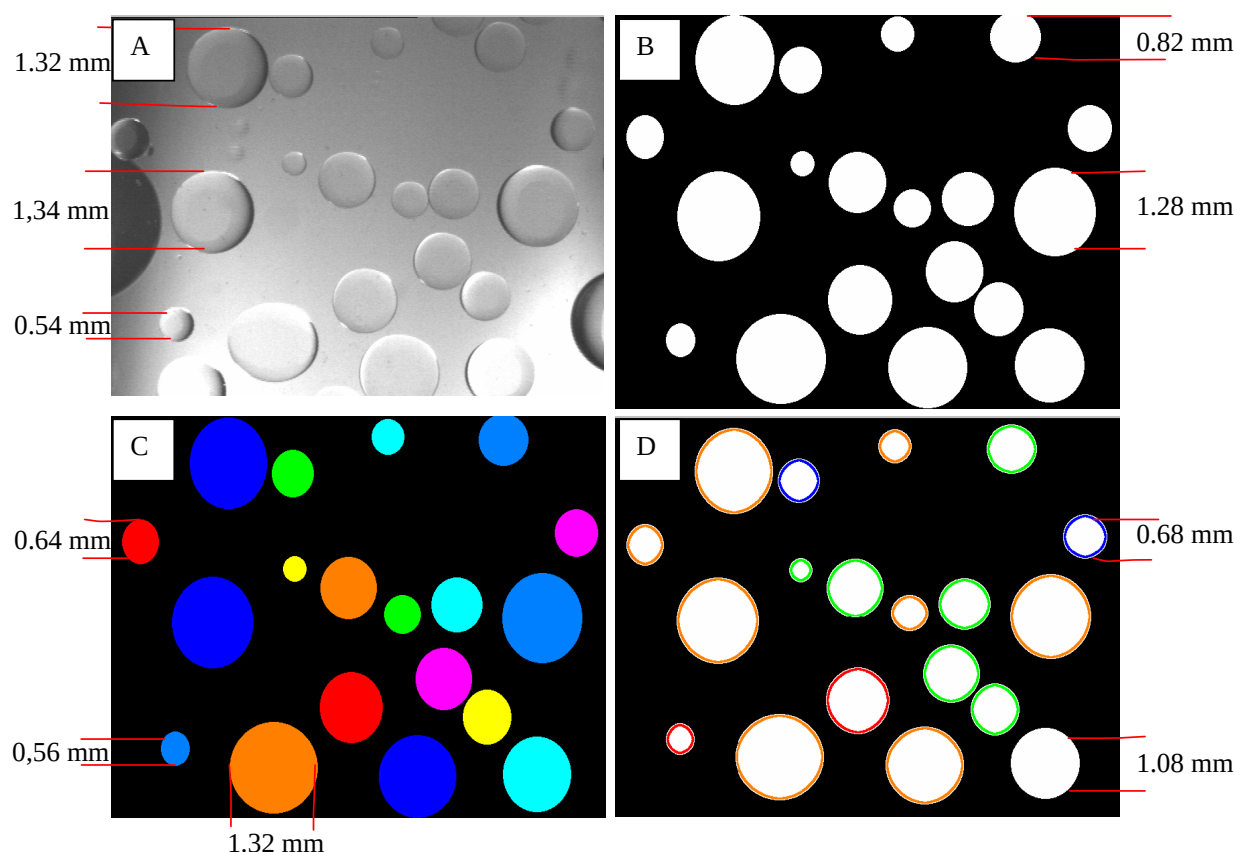
### 2.3.2.3. Technique de mesure de la taille des gouttes

#### Conditions expérimentales

| Vitesse de pulsation (m/s) | Débit phase lourde (L/h) | Débit phase légère (L/h) | % massique acide acétique | Distance (m) caméra-colonne | Puissance d'éclairage (W) |
|----------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 0,023 m/s                  | 5 L/h                    | 3,5 L/h                  | 5                         | 0,1                         | 600                       |

**Tableau 2.4** : conditions expérimentales employées lors de la prise des images

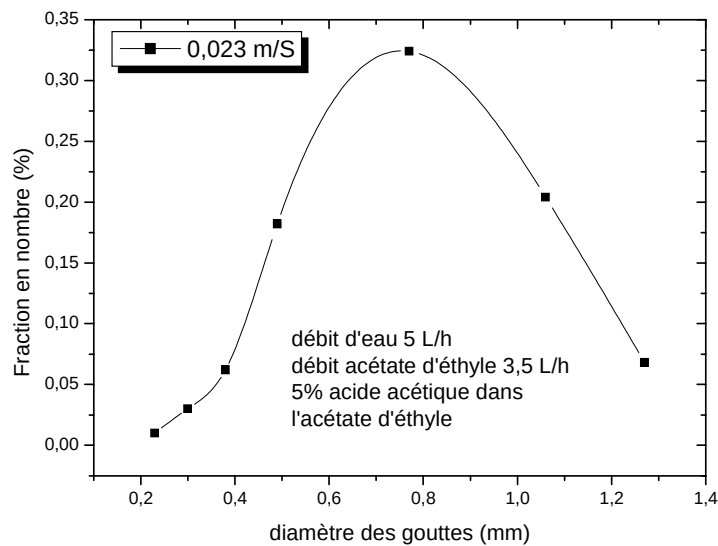
La figure 2.13 montre une image de gouttes prises par caméra CDD avant (A) et après un post-traitement (B) pour qualifier le contour de la gouttelette selon les conditions expérimentales présentées dans le tableau 2.4. Cette figure 2.13 présente une image binaire (C) et des classes de gouttes selon leur taille (D) obtenue après traitement d'image.



**Figure 2.13** : Image de gouttes prises par caméra CCD

Comme on peut constater sur la figure 2.13 (cliché A) que l'arrière plan et les gouttes ont le même contraste (gris) ce qui nécessite avant de lancer l'exécution du logiciel de transformer l'image en code binaire (noir et blanc). En utilisant l'onglet 'Grey level' (figure 2.11), un codage binaire peut se faire automatiquement (cliché D).

Le résultat du dépouillement de la figure 2.13 est présenté sous forme de distribution des gouttes de la phase légère selon leur taille (2.14). L'erreur sur la mesure de la taille des gouttes est de l'ordre du pixel puisque le logiciel donne la valeur du diamètre de la goutte en pixel et après étalonnage on obtient des mm.



**Figure 2.14 :** Distribution de la phase légère fragmentée : débit d'eau 5L/h ; 5% d'acide acétique dans l'acétate d'éthyle (débit 3,5 L/h) ; ratio=1,43 ; vitesse de pulsation 0,023 m/s.

Dans ce travail la grandeur recherchée est le diamètre moyen de Sauter (eq-2.1), il est obtenu en faisant la somme des diamètres de toutes les gouttes élevée à la puissance 3 sur les diamètres individuels des gouttes au carré (soit l'inverse du rapport surface/ volume de la goutte).

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^2} \quad (\text{eq-2.1})$$

$d_{32}$  ; diamètre moyen de Sauter (mm)

$n_i$  ; nombre de gouttes dans chaque classe de tailles de gouttes (sans dimension)

$d_i$  ; diamètre d'une classe de taille de gouttes (mm)

La précision des mesures est de l'ordre de 1/96 mm soit 0,01 mm

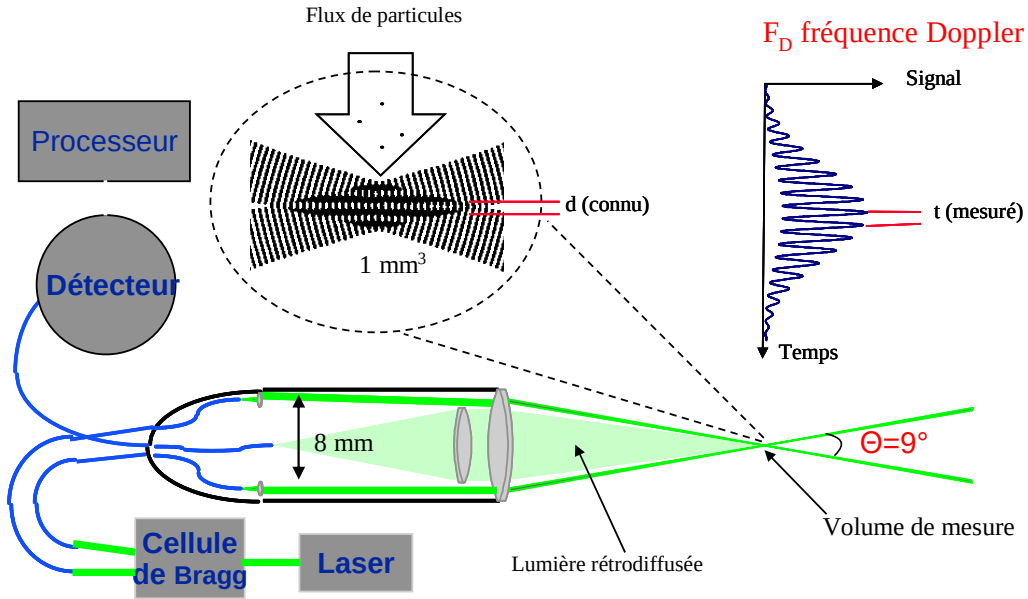
## **2.4. Caractéristique des écoulements dans la colonne par Anémométrie Doppler Laser (ADL)**

### **2.4.1. Introduction**

L'anémométrie Doppler laser (ADL) est une technique largement utilisée en mécanique des fluides pour mesurer la vitesse d'écoulement de bulles ou de gouttelettes. L'usage de cette méthode de mesure de la vitesse des particules a été proposée au début des années 60 (1964) par Yen et al [Yen et al., 1964]. Elle repose sur la mesure du décalage en fréquence entre la lumière émise par le rayonnement laser et celle diffusée par une particule d'ensemencement en migration dans un fluide et éclairée par un faisceau lumineux. Dans le cadre de ce travail, le laboratoire dispose d'un système DANTEC® 60X FiberFlow conçu pour la mesure des vitesses et des diamètres des particules. Cette étude expose les principes de bases et la mise en œuvre de l'Anémométrie Doppler Laser. L'objectif de ce travail est d'une part, la mise en œuvre de tout le dispositif expérimental nécessaire pour la mesure de la vitesse des gouttes de la phase dispersée dans une colonne pulsée à plateaux perforés d'extraction liquide-liquide et d'autre part d'exposer les principes de base de l'Anémométrie Doppler Laser (ADL).

### **2.4.2. Principe de mesure par Anémométrie Doppler Laser (ADL)**

La ADL est basée sur le principe d'un réseau d'interfranges généré par le croisement de deux faisceaux laser de même longueur d'onde. Le croisement de deux rayonnements laser issu d'une même source définit un volume de mesure constitué d'un réseau de franges d'interférences. Les gouttelettes de la phase dispersée (acétate d'éthyle) passant à travers cette zone vont transmettre des signaux lumineux par rétrodiffusion qui sont recueillis par un photomultiplicateur. Ce dernier délivre un signal électrique, appelé signal Doppler proportionnel à l'intensité lumineuse recueillie.



**Figure 2.15** Dispositif utilisé pour la mesure de la vitesse de migration des gouttes

La fréquence de battement ( $F_D$ ) des ondes diffusées par la gouttelette traversant le volume de mesure est donnée par :

$$F_D = \frac{V_x}{\lambda_L} 2 \sin(\theta_i / 2) \quad \text{eq-2.2}$$

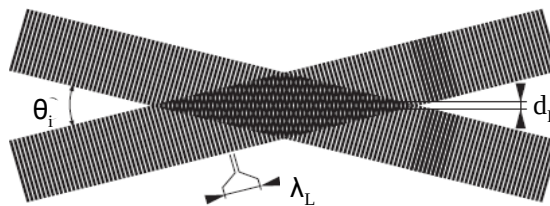
$F_D$ , Fréquence Doppler (Hz);

$V_x$ , représente la projection du vecteur vitesse,  $V$ , (voir annexe 3) dans une direction perpendiculaire aux franges d'interférence ( $\text{m.s}^{-1}$ ),

$\theta_i$  est l'angle d'incidence des deux faisceaux laser ( $^\circ$ ) ;

$\lambda_L$ , la longueur d'onde du rayonnement laser (m).

Si l'angle,  $\theta_i$ , et la longueur d'onde  $\lambda_L$  sont connus au départ alors on peut déterminer la vitesse des gouttelettes à partir de la mesure de la fréquence Doppler. Les coordonnées ( $x(t)$ ,  $y(t)$  et  $z(t)$ ) de la gouttelette passant à travers le volume de mesure (figure 2.16) sont données par les relations suivantes eq-2.2:



**Figure 2.16** : Franges d'interférences (volume de mesure  $1 \text{ mm}^3$ )

$$\begin{aligned}
x(t) - x(0) &= \int V_x(\tau) d\tau \\
y(t) - y(0) &= \int V_y(\tau) d\tau \\
z(t) - z(0) &= \int V_z(\tau) d\tau
\end{aligned}
\tag{eq-2.3}$$

Le signal Doppler,  $s(t)$ , dû au passage de la goutte va dépendre de la position de cette dernière par rapport au volume de mesure, elle s'établit sous la forme suivante.

$$s(t) = K (1 + \cos(2\pi D_x V_x (t - t_0) + \varphi_0)) \exp[-(\beta V_x (t - t_0))^2] \tag{eq-2.4}$$

$s(t)$ , signal Doppler (-)

$V_x$ , projection du vecteur vitesse de la particule sur l'axe des  $x$  ( $m.s^{-1}$ )

$\beta$ , inverse de la demi-dimension du volume de mesure dans la direction  $x$  ( $\beta=2/D_x$ ) ( $m^{-1}$ )

$\varphi_0$ , phase initiale du signal Doppler (rd)

$K$ , amplitude maximum du signal Doppler (-)

$t_0$ , instant de passage de la particule au centre du volume de mesure (s)

$D_x$ , dimension du volume de mesure dans la direction  $x$  (m)

La sensibilité du dispositif expérimentale ( $D_{sen}$ ) et la composante de la vitesse ( $V_x$ ) des particules sont respectivement égales à :

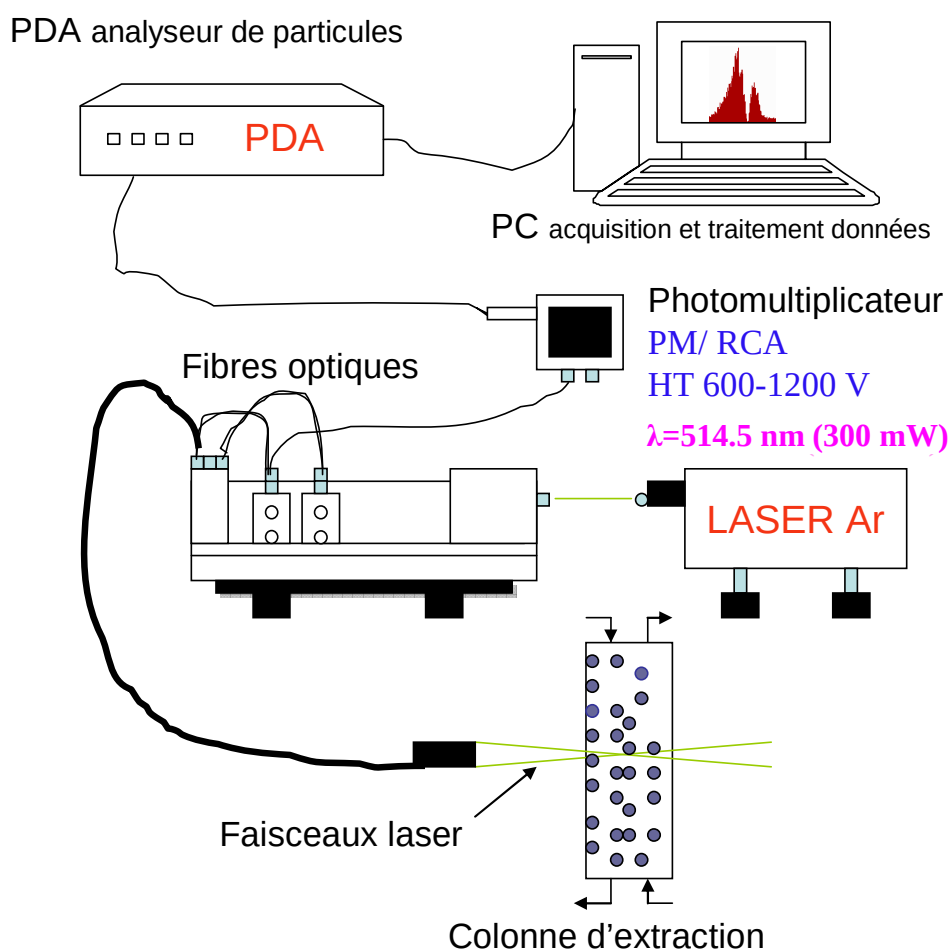
$$D_{sen} = \frac{2 \sin(\theta/2)}{\lambda_L} \text{ et } V_x = F_D / D \tag{eq-2.5}$$

$K$  est une constante qui dépend à la fois de l'intensité du rayonnement laser, de la sensibilité du photomultiplicateur et du pouvoir diffusant de la goutte.

Le signe de la vitesse de la particule dépend de l'orientation des deux faisceaux laser qui se croisent et il est donné par l'expérimentateur. D'une manière arbitraire, toutes les gouttes montant le long de la colonne ont des vitesses positives et celles descendantes ont des vitesses négatives. Un prétraitement permettra d'obtenir que des vitesses positives et négatives.

### 2.4.3. Dispositif de mesure

La figure 2.17 montre un schéma de principe du dispositif expérimental utilisé pour déterminer la vitesse moyenne des gouttes de la phase dispersée et une photographie de l'installation est donnée sur la figure 2.18. L'Anémométrie Doppler Laser (ADL) utilisé pour la mesure des vitesses de migration des gouttes est un système DANTEC composé d'un laser Argon, d'une cellule de Bragg, d'un photomultiplicateur dont leurs paramètres caractéristiques sont donnés dans le tableau 2.5.



**Figure 2.18 :** L'installation de La ADL lors de la mesure des vitesses des gouttes

|                                               |               |
|-----------------------------------------------|---------------|
| Longueur d'onde du laser Argon ( $\lambda$ )  | 514.5 nm      |
| Puissance du laser                            | 300 mW        |
| Fréquence d'excitation de la cellule de Bragg | 40 MHz        |
| Photomultiplicateur : tension d'entrée        | 600 et 1200 V |

**Tableau 2.5.** Paramètres techniques de la ADL

L'appareil dispose d'un ensemble de modules composés :

- Une lentille de focalisation qui fixe le volume d'analyse à l'intersection des deux faisceaux.
- Un système de séparateur de faisceau pour diviser le faisceau lumineux en deux rayons laser.
- Un suiveur de fréquence pour mesurer la vitesse des particules
- Une interface graphique pour gérer les différents paramètres du système et d'acquérir les mesures



**Figure 2.17.** Photographie de l'appareil ADL

Le rayonnement lumineux issu du laser traverse dans un premier temps un système dispersif constitué d'un quartz piézo-électrique (cellule de Bragg). Ce dispositif sépare ainsi le rayon incident en deux faisceaux de même intensité dont l'un subit une augmentation de fréquence de 40 MHz. Les deux faisceaux sont ensuite acheminés vers la sonde émettrice à l'aide d'une fibre optique. A la sortie de la sonde, les deux faisceaux lumineux sont séparés de 8 mm sur la lentille et se croisent à 50 mm. Le croisement des deux faisceaux définit un volume de mesure

ellipsoïdal de  $1 \text{ mm}^3$  composé de franges d'interférences, qui sont au nombre de 38 et défilent à la vitesse de  $128 \text{ m.s}^{-1}$ . lorsque la phase dispersée fragmentée traverse ce volume, elle diffuse dans tout l'espace un signal Doppler dont la fréquence est la somme de la fréquence Bragg et de la fréquence Doppler. Ces signaux sont ensuite collectés par la sonde émettrice et transmis à un processeur d'acquisition PDA 58N10 de la société DANTEC puis traités par un logiciel FLOWare.

Les signaux analogiques de la vitesse des gouttes de phase dispersée sont acquis et enregistrés sur un ordinateur PC équipé d'une carte de conversion analogique digitale.

Le laser est posé sur le même support utilisé pour la mesure des tailles gouttes. Les vitesses de migrations des gouttes sont mesurées dans différentes positions de la colonne du bas en haut et comparés ainsi à leur taille en un même point..

Le réglage de l'ensemble des paramètres définis pour l'acquisition s'effectue via une interface graphique. La source laser est placée à une distance de 25 cm par rapport à l'axe principale de la colonne. Les mesures des vitesses des gouttes sont réalisées pendant le processus d'extraction. Grâce à un système mobile comportant le laser, le champ de vitesses de migrations des gouttes de la phase dispersée est enregistré tout le long de la colonne d'extraction liquide-liquide. La puissance du rayonnement laser est contrôlée à l'aide d'un voltmètre et est fixée à une valeur constante (300 mW) pour toutes les mesures de vitesse. Les gouttes ascendantes selon le sens d'orientation du rayonnement laser choisi, ont des vitesses positives par contre les gouttes descendantes ont des vitesses négatives. Une distribution de vitesses des gouttes est alors obtenue et le logiciel donne directement la vitesse moyenne d'une série de mesure donnée. La figure 2.19 illustre l'histogramme de distribution des vitesses des gouttes de montée ( $0$  à  $2.89 \text{ m.s}^{-1}$ ) et de descente ( $-0.97$  à  $0 \text{ m.s}^{-1}$ ) et le tableau 2.6 donne les paramètres opératoires.

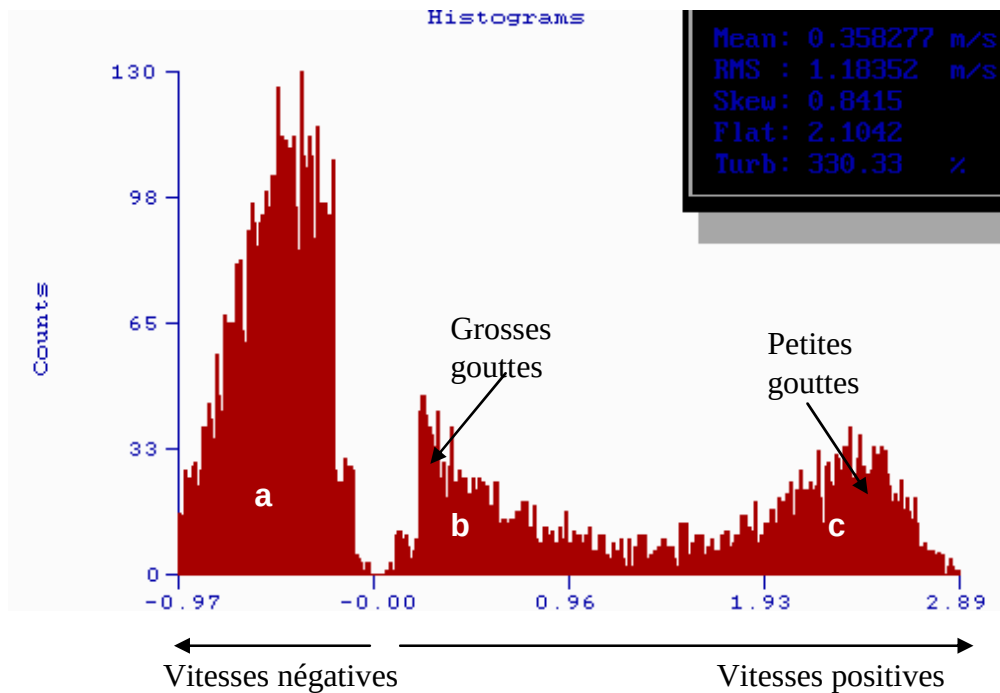
### Conditions opératoires

|           |        |       |      |                                |
|-----------|--------|-------|------|--------------------------------|
| Agitation | % AcAc | Ratio | T    | Position laser/Hauteur colonne |
| 0.054 m/s | 5 %    | 0,71  | 21°C | 25 cm                          |

**Tableau 2.6** : Paramètres opératoires choisis pour la mesure de la vitesse des gouttes



La distribution des vitesses de montée est constituée de deux gaussiennes correspondant respectivement aux grosses (Fig.2.19a) et petites gouttes (Fig.2.19b).



**Figure 2.19** : Distribution des champs de vitesses des gouttes de la phase dispersée

Il y a différentes vitesses dans la colonne :

- (1) vitesse de déplacement des phases (bilan global  $V/Q=ts$ )
- (2) vitesse de pulsation du système de mélangeage
- (3) flux de liquide montant et descendant déplacé à chaque pulse
- (4) vitesse de propagation de l'onde montant et descendant lors de la pulsation dans la colonne (vitesse moyenne que l'on peut calculer)

Le nombre de gouttes détectées par le laser pour chaque mesure est compris entre 800 et 1200 selon la vitesse de pulsation (0,017 à 0,9 m/s) et selon la durée d'enregistrement (100 s). Le nombre de gouttes détectées est moins important (environ 800) lorsque la vitesse de pulsation est trop faible ou trop élevée (proche du régime d'engorgement).

L'incertitude sur la mesure de la vitesse est évaluée en sommant les incertitudes sur la longueur d'onde, la fréquence Doppler et enfin celle sur l'angle :

$$V_{goutte} = F_D \frac{\lambda}{2 \sin \theta_i}$$

$$\Delta V_{goutte} = V_{goutte} \left( \frac{\Delta F_D}{F_D} + \frac{\Delta \lambda}{\lambda} + \Delta \theta_i \frac{\cos \theta_i / 2}{2 \sin \theta_i / 2} \right)$$

- L'erreur sur la longueur d'onde  $\lambda$  est fournie par le constructeur :  $\Delta \lambda / \lambda = 10^{-4}$
- L'erreur sur l'angle  $\theta_i$  est de l'ordre de  $10^{-3}^\circ$
- L'erreur sur la fréquence Doppler est fournie par le constructeur :  $\Delta F_D / F_D = 10^{-4}$

Finalement l'incertitude sur la vitesse moyenne des gouttes est de l'ordre de  $\Delta V_{goutte} / V_{goutte} = 35\%$

#### 2.4.4. Modèle utilisé pour estimer le temps de séjour des gouttes

La méthode utilisée pour mesurer le temps de séjour des gouttes est peu précise car il est peu probable d'attribuer un temps de séjour spécifique à chacun des diamètres des gouttes. Cette méthode ne donne qu'une valeur approximative du temps de séjour des gouttelettes.

$$\langle t \rangle = \frac{\sum n_i \langle t \rangle_i}{\sum n_i} \quad \text{eq-2.6}$$

$$\langle t \rangle = \frac{\sum n_i (H_i / \bar{v}_i)}{\sum n_i} \quad \text{eq-2.7}$$

$\langle t \rangle$ , temps de séjour moyen total dans la partie dite active de la colonne, (s)

$\langle t \rangle_i$ , temps de séjour moyen de la goutte dans un compartiment  $i$  donnée ( $H_i = 0,25$  m), (s)

$H_i$ , hauteur d'un compartiment ( $i=1$  correspond position 25 cm), (m)

$V_i$ , vitesse moyenne de montée de la goutte  $i$  pour une distribution des vitesses données ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$n_i$ , nombre de gouttes totale pour une acquisition à une position  $H_i$  donnée (u.a)

Pour une vitesse moyenne des gouttes de 0,35 m/s mesuré par ADL, le temps de séjour moyen à une hauteur  $H = 0,25$  m est de l'ordre de la seconde (0,7 s). Cette méthode qui permet d'estimer le temps de séjour de la goutte est très approximative car elle ne tient pas compte du nombre d'aller retour des gouttes (oscillation des phases due à la pulsation mécanique).

## **2.5. Détermination des paramètres de mouillabilité des liquides choisis vis-à-vis de la nature des plateaux de la colonne: Notion de travail d'adhésion avec les matériaux de la colonne (PTFE, Verre pyrex)**

### **2.5.1. Principe et définition de l'angle de contact, application à la détermination de l'énergie de surface goutte liquide/ matériau**

La détermination de la tension superficielle pour qualifier l'énergie de surface d'un liquide sur un matériau demeure essentielle pour qualifier le processus de transfert d'énergie entre phases et les plateaux perforés. Ce paramètre préfigure le travail d'adhésion c'est-à-dire le rendement énergétique du processus d'échange d'énergie entre les phases liquides et les plateaux perforés lors des pulsations. La mesure d'angle de contact entre le liquide et le solide (plateau) est la technique employée pour mesurer les interactions liquide-solide et déterminer l'énergie de surface.

Son principe consiste à déposer une goutte de liquide sur un substrat solide plane (dans notre cas du PTFE) à l'aide d'une micro-seringue. L'angle formé (figure 2.20) entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface du substrat est nommé l'angle de contact. L'accès à cette grandeur permet d'étudier la mouillabilité des surfaces ou de déterminer l'énergie de surface des mélanges liquides.

#### **2.5.1.1. Méthode de calcul de l'énergie de surface**

A partir de la mesure de l'angle de contact, il existe dans la littérature plusieurs méthodes pour déterminer l'énergie de surface des solides. La méthode la plus utilisée est celle de Young qui stipule que la forme d'une goutte à la surface d'un solide plat dépend de la tension interfaciale entre le solide et le liquide ; le liquide et la vapeur et enfin entre la vapeur et le liquide. L'angle de contact schématisé sur la figure (2.20) est la combinaison de la tension de surface du liquide et de l'énergie libre de surface du solide. L'appareil de mesure détermine automatiquement la valeur de l'angle de contact entre la goutte et le solide. Connaissant cette grandeur on peut calculer l'énergie libre de surface du solide sur le liquide c'est-à-dire le travail d'adhésion.

Le modèle de Young représenté ci-dessus permet de relier les trois paramètres sous la forme :

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{LS} - \gamma_{SV} \quad \text{eq-2.8}$$

$\theta$  : Angle de contact entre la goutte et le teflon (degré)

$\gamma_{LV}$  : Tension superficielle entre le teflon et l'air ( $\text{N.m}^{-1}$ )

$\gamma_{LS}$  : Tension superficielle entre la goutte et le teflon ( $\text{N.m}^{-1}$ )

$\gamma_{LV}$  : Tension superficielle entre la goutte et l'air ( $\text{N.m}^{-1}$ )

Dans ce contexte les grandeurs mesurables sont  $\theta$  et  $\gamma_{LV}$

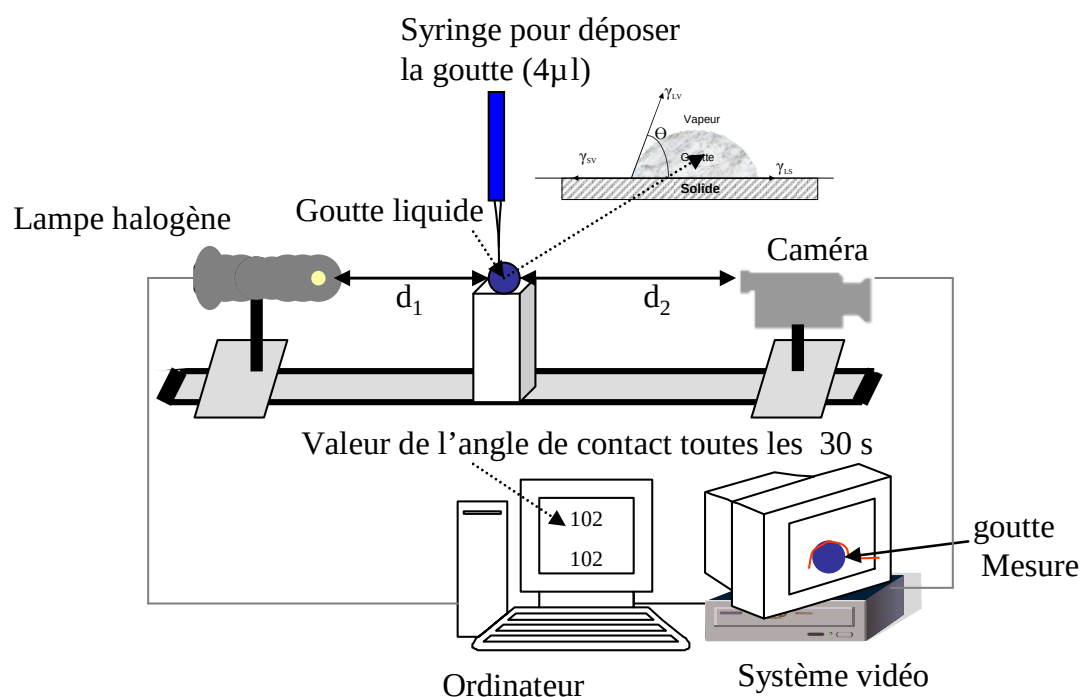
$$W_{ls} = \gamma_l (1 + \cos \theta) \quad \text{eq-2.9}$$

L'expression (eq-2.9) ne tient pas compte de la pression d'étalement  $J_e$  du liquide sur le solide car pour des solides ayant une faible énergie de surface,  $J_e$  tend vers 0. Cette relation qualifie le travail d'adhésion du solide sur le liquide (eq-2.9)

La théorie sur laquelle repose les mesures d'énergie de surface par la méthode d'angle de contact sont exposées dans l'annexe 4

#### **2.5.1.2. Dispositif d'analyse**

L'appareil de mesure utilisé (figure 2.20) est composé d'une caméra vidéo CCD connectée à un ordinateur, d'une lampe focalisée (6V -15 W) utilisée pour l'éclairage de l'échantillon et d'une micro seringue pour effectuer des injections. Cette dernière permet de faire des prélèvements de petites quantités de solutions à analyser (4 $\mu$ l).



**Figure 2.20 :** Schéma représentant le système de mesure de l'angle de contact

$d_1$  = distance entre la lampe et le point de mesure de la goutte (10 cm)

$d_2$  = distance entre la caméra et le point de mesure de la goutte (12 cm)

La goutte est déposée sur un substrat PTFE, verre (pyrex) et acier 316 L et la mesure d'angle de contact se fait à l'aide d'un logiciel permettant de numériser le contour de la goutte par traitement d'images. Le logiciel utilise les méthodes d'interpolation par polynôme ou par arc de cercle pour mesurer l'angle de contact entre la goutte et le substrat de dépôt. Pour chaque mesure le substrat est traité dans un bain ultrasonique afin d'éviter toute trace de polluants de surface.

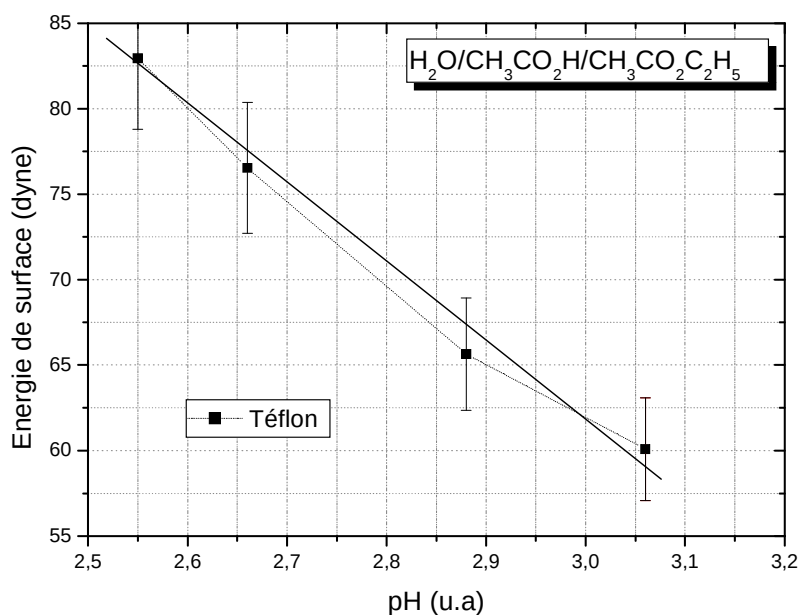
### Conditions expérimentales

| Eau | Acétate d'éthyle | % massique d'acide acétique dans le mélange |   |   |   |    | T     |
|-----|------------------|---------------------------------------------|---|---|---|----|-------|
| 3 g | 10 g             | 1                                           | 2 | 2 | 6 | 10 | 20 °C |

**Tableau 2.7:** Mélange d'eau d'acétate d'éthyle contenant des proportions d'acide acétique

L'évolution de l'énergie de surface mesurée à l'aide de cet appareil en fonction de la fraction massique d'acide acétique dans le mélange (pH) est illustrée sur la figure 2.21. On remarque

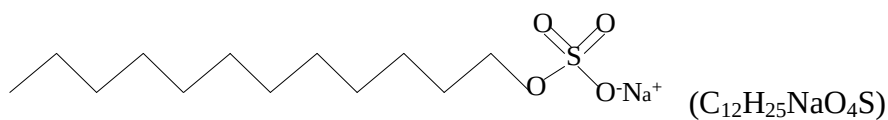
que l'énergie de surface diminue lorsque le pH de la solution augmente (diminution de la teneur massique d'acide acétique dans le mélange).



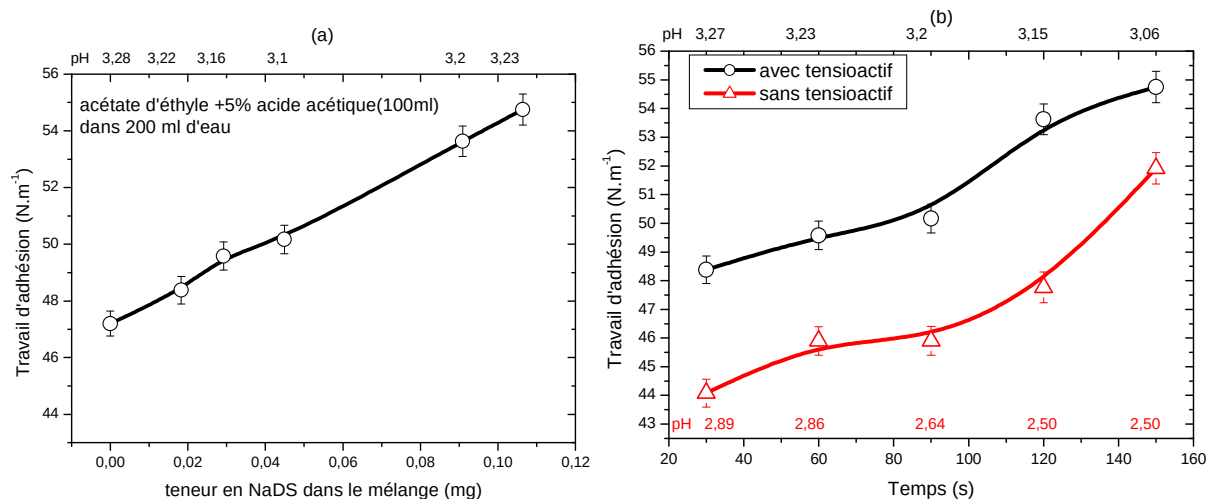
**Figure 2.21** : Variation de l'énergie de surface ou travail d'adhésion en fonction du pH

## 2.6 : Influence du tensioactif (NaDS) sur le phénomène de transfert de matière

Afin de modifier la tension superficielle des mélanges étudiés nous avons utilisé un agent tensioactif du Sodium Dodécyl Sulfate (NaDS,  $C_{12}H_{25}NaO_4S$ ) de masse molaire 288,38 g/mol et de densité 1,01 g/cm<sup>3</sup>. C'est une molécule composée d'une partie hydrophobe (tête) et d'une partie hydrophile (queue). Le NaDS est ajouté dans un mélange eau/acide acétique d'une part et d'autre part dans un mélange eau/ acétate d'éthyle et au couple acide acétique/acétate d'éthyle.



Nous observons une augmentation du travail d'adhésion (figure 2.22(a)) par contre cette diminution est-elle due à la présence de NaDS dans la solution? En réalité sans tensioactif le travail d'adhésion augmente puisque l'acide acétique passe dans l'eau au fur et à mesure qu'on agite la solution. Pour voir réellement l'influence du tensioactif sur le travail d'adhésion nous avons étudié deux mélanges l'un contenant de NaDS et l'autre sans NaDS (figure 2.22(b)) et nous avons opéré dans les mêmes conditions.



**Figure 2.22 :** Variation du travail d'adhésion en fonction de la teneur en NaDS (a) et en fonction du temps (b) pour un mélange (eau – acétate d'éthyle – acide acétique)

En comparant les deux courbes sans et avec NaDS (figure 2.22 (b)) nous constatons que le travail d'adhésion mesuré dans la solution en présence de tensioactif est plus élevé que celui mesuré en absence de tensioactif d'un écart de 10%. L'écart peut représenter la quantité d'acide acétique dans la solution aqueuse. Par conséquent la présence de NaDS dans la solution peut accélérer le processus de transfert de matière.

## 2.7. Conclusion

Nous avons étudié l'ensemble des méthodes expérimentales et techniques permettant d'instrumenter de colonne pulsée d'extraction liquide-liquide à contre courant par le moyen des outils qui sont disponibles dans le laboratoire. La description complète de la colonne pulsée d'extraction liquide-liquide proprement dite a été effectuée ainsi que la composition et la nature des phases utilisées pendant l'expérience.

Le dispositif d'analyse d'image par caméra numérique CCD pour mesurer en temps réel la distribution des gouttes selon leur taille a été largement décrit dans ce chapitre. Elle complète la méthode d'analyse par angle de contact ayant pour objet de comprendre le rôle de la tension superficielle du liquide lors du processus de fragmentation par pulsation des liquides sur les plateaux perforés. Pour calibrer le temps de séjour des gouttes, nous avons mis en place le dispositif d'anémométrie doppler laser pour mesurer la vitesse moyenne des gouttes (différence entre vitesse moyenne de montée et de descente). Ces deux techniques seront déterminantes pour qualifier les processus de transfert de matière et d'énergie afin d'optimiser la colonne pulsée vis-à-vis des paramètres physicochimiques des solutions employées.



## 2.8: Références

[ANGELOV, G., GOURDON, C., LINE, A., 1998] Simulation of flow hydrodynamics in a pulsed solvent extraction column under turbulent regimes. Chemical Engineering Journal **71**, pp.1-9, (1998).

[PERRY J., 1984] Handbook of Chemical Engineering 6 th edition. Mc Graw Hill Book Compagny, New york (1984)

**Chapitre 3. Etude du phénomène de transfert de matière entre une goutte et un liquide continu par analyse d'images dans une colonne pulsée d'extraction liquide-liquide**

|                                                                                                                                                                                      |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Chapitre 3. Etude du phénomène de transfert de matière entre une goutte et un liquide continu par analyse d'images dans une colonne pulsée d'extraction liquide-liquide .....</b> | <b>95</b> |
| 3.1 Introduction.....                                                                                                                                                                | 97        |
| 3.2. Détermination du travail d'adhésion du liquide sur le matériau des plateaux perforés (PTFE) .....                                                                               | 99        |
| 3.2.1. Introduction .....                                                                                                                                                            | 99        |
| 3.2.2. Paramètre d'action de la colonne d'extraction liquide-liquide : Travail d'adhésion du liquide sur le matériau des plateaux perforés .....                                     | 100       |
| 3.2.3. Effet de la nature du substrat sur le travail d'adhésion.....                                                                                                                 | 102       |
| 3.3. Etude du phénomène de transfert de matière par analyse d'image .....                                                                                                            | 104       |
| 3.3.1. Introduction .....                                                                                                                                                            | 104       |
| 3.3.2. Influence de la vitesse de pulsation sur les gouttes de la phase dispersée.....                                                                                               | 104       |
| 3.3.2.1. Morphologie de la surface des gouttes .....                                                                                                                                 | 104       |
| 3.3.2.2. Distribution de la taille des gouttes .....                                                                                                                                 | 105       |
| 3.3.2.3. Diamètre moyen de Sauter ( $d_{32}$ ).....                                                                                                                                  | 106       |
| 3.4. Influence de la fraction massique d'acide acétique sur le phénomène de dispersion de la phase organique dans la phase continue.....                                             | 108       |
| 3.4.1. Morphologie de surface des gouttes de la phase dispersée.....                                                                                                                 | 108       |
| 3.4.2. Distribution de la taille des gouttes .....                                                                                                                                   | 109       |
| 3.4.3. Diamètre moyen de Sauter.....                                                                                                                                                 | 111       |
| 3.5. Influence de la hauteur de la colonne sur le mécanisme de fragmentation de la phase dispersée .....                                                                             | 112       |
| 3.5.1. Morphologie de la surface des gouttes .....                                                                                                                                   | 112       |
| 3.5.2. Distribution de la taille des gouttes (DTG).....                                                                                                                              | 113       |
| 3.5.3. Diamètre moyen de Sauter le long de la colonne pour un système eau/acétate d'éthyle/acide acétique .....                                                                      | 115       |
| 3.6. Etude sans transfert de matière .....                                                                                                                                           | 117       |
| 3.6.1. Morphologie de la surface des gouttes .....                                                                                                                                   | 117       |
| 3.6.1. Distribution de la taille des gouttes .....                                                                                                                                   | 118       |
| 3.6.2. Distribution de la taille des gouttes le long de la colonne pour un système eau/acétate éthyle .....                                                                          | 119       |
| 3.7. Effet de la vitesse de pulsation sur le diamètre moyen de Sauter .....                                                                                                          | 120       |
| 3.8. Evolution du Hold-up de la phase dispersée.....                                                                                                                                 | 122       |
| 3.9. Temps de séjour et temps de passage des gouttes.....                                                                                                                            | 123       |
| 3.9.1 Temps de séjour moyen des gouttes .....                                                                                                                                        | 124       |
| 3.9.2 Temps de passage des gouttes .....                                                                                                                                             | 126       |
| 3.10. Surface interfaciale par unité de volume (a) .....                                                                                                                             | 126       |
| 3.11. Mesure par anémométrie laser doppler de la vitesse des gouttes dans la colonne.....                                                                                            | 128       |
| 3.11.1. Influence de la vitesse de pulsation et de la hauteur de la colonne sur la vitesse moyenne des gouttes .....                                                                 | 128       |
| 3.11.1.1. En absence de transfert de matière .....                                                                                                                                   | 128       |
| 3.11.1.2. En présence de transfert de matière.....                                                                                                                                   | 130       |
| 3.11.2. Influence de la vitesse de pulsation et de la hauteur de la colonne sur la vitesse de montée et de descente des gouttes.....                                                 | 132       |
| 3.12. Simulation de l'écoulement monophasique au sein de la colonne pulsée à plateaux perforés .....                                                                                 | 133       |
| 3.12.1. Champ de vitesses et de pression dans la colonne pulsée.....                                                                                                                 | 134       |
| 3.12.2. Comparaison des vitesses issues de simulation numérique de l'écoulement aux vitesses mesurées par anémométrie laser doppler (ALD).....                                       | 143       |
| 3.13. Coefficient volumique de transfert de matière (k.a) .....                                                                                                                      | 145       |
| 3.14. Efficacité de l'extraction.....                                                                                                                                                | 146       |
| 3.15. Conclusion .....                                                                                                                                                               | 147       |
| 3.16. Références.....                                                                                                                                                                | 149       |

### 3.1 Introduction

La technique d'extraction liquide-liquide par colonne pulsée procède d'un transfert d'énergie (pulsation et fragmentation de la phase légère) et d'un transfert de matière (coefficient de partage entre phases). Le processus semble pour l'instant défini par les flux de matière montant et descendant si l'on admet que le transfert de matière n'affecte pas les masses des flux montants et descendants (ceux-ci étant définis par les débits, viscosité et le diamètre de la colonne). Il existe pourtant plusieurs difficultés dans la qualification d'une colonne d'extraction : le hold-up ou flux de phase légère émulsionnée présent entre deux plateaux, la stabilité de l'émulsion, la taille des gouttelettes pouvant conduire à un processus d'engorgement, et enfin l'évolution des propriétés interfaciales (tension superficielle) liquide-liquide sous l'effet conjugué de la fragmentation et du transfert de matière, voire de réactions chimiques entre phase (critère en général exclu).

Notre travail expérimental s'est déroulé sur une colonne de verre pyrex à plateaux PTFE 'teflon' (29) dont la pulsation favorise les échanges de matière, d'énergie et de quantité de mouvement.

Asservir la colonne d'extraction liquide-liquide a pour objectif d'assurer son fonctionnement optimal, c'est-à-dire optimiser l'efficacité des transferts vis-à-vis des paramètres flux – agitation – fragmentation. Dès lors l'instrumentation de la colonne exige de déterminer en temps réel le diamètre de la phase légère fragmentée en fonction de la position de celle-ci dans la colonne plateau du bas, plateau intermédiaire, plateau du haut.

Le choix d'une technique d'analyse d'image par une caméra numérique a pour but de qualifier la répartition statistique des diamètres lors des conditions de fonctionnement de la colonne, et dans un second temps de les relier aux paramètres thermodynamiques des phases lourdes (eau) et légères (acétate d'éthyle) selon la teneur en acide acétique présent dans l'eau ou l'autre phase. Cette approche entre paramètres d'étude et propriétés thermodynamiques est relayée par la détermination du diamètre moyen de Sauter afin d'établir une comparaison entre mesure et prédiction. Enfin ces données seront incluses dans un code de calcul (Aspen dynamique) afin de comparer le bilan matière mesuré et simulé.

L'objectif final de cette étude est d'apporter par l'analyse en ligne des diamètres une véritable instrumentation de contrôle d'une colonne d'extraction, en particulier lors des processus

perturbateurs capable d'en modifier le fonctionnement (engorgement par effet micellaire, réaction secondaire soluté/solvant).

Dans un premier temps notre objectif est de qualifier les paramètres thermodynamiques en terme de tension interfaciale des systèmes eau/ acide acétique, acétate d'éthyle/ acide acétique et eau / acétate d'éthyle en fonction des concentrations et pour une température de 25 °C à la pression de  $10^5$  Pa. Ces propriétés sont indispensables à la compréhension des phénomènes de production de l'émulsion. Dans un deuxième temps nous présenterons la colonne d'extraction, ses caractéristiques techniques et celles de la caméra choisie pour le suivi de la taille des gouttes. Dans un troisième temps nous exposerons les mesures en ligne effectuées sur les émulsions produites par la colonne pulsée et la distribution des diamètres selon les paramètres opératoires.

## **3.2. Détermination du travail d'adhésion du liquide sur le matériau des plateaux perforés (PTFE)**

### **3.2.1. Introduction**

Pendant le processus d'extraction liquide-liquide les gouttes de la phase dispersée interagissent avec la paroi des plateaux perforés responsable de la fragmentation et de la dispersion des gouttes de la phase légère (acide acétique/acétate d'éthyle) dans la phase continue (eau). Ce phénomène se traduit par l'apparition d'une énergie de surface entre goutte-paroi. Nous avons adopté la méthode de mesure de l'angle de contact afin de déterminer le travail d'adhésion de la phase dispersée sur le matériau des plateaux perforés (PTFE). La connaissance de ce paramètre est déterminante pour la compréhension et la prédiction du comportement hydrodynamique d'une colonne pulsée d'extraction liquide-liquide.

Pour tester la mouillabilité du substrat à utiliser pour concevoir une colonne d'extraction liquide-liquide nous avons employé la méthode d'analyse de l'angle de contact qui consiste à déposer des gouttes de mélange d'acide acétique, d'acétate d'éthyle et d'eau sur des substrats d'acier 316 L, de verre pyrex ou de PTFE (téflon). Nous avons utilisé une autre méthode qui consiste à effectuer des mesures de tension superficielle en haut et en bas de la colonne car ce paramètre intervient dans l'expression théorique du diamètre moyen de Sauter. L'analyse d'image numérique de l'angle de contact liquide/solide a été effectuée sur support PTFE (téflon) afin de reproduire la nature des plateaux qui assure la dispersion de la phase légère lors des processus de pulsation.

La technique opère par un relevé statistique de 10 mesures de l'angle de raccordement liquide/solide et à l'aide de l'équation de Young, nous avons déterminé le travail d'adhésion et la tension interfaciale pour les mélanges suivants (eau/acide acétique – eau/acétate d'éthyle – acide acétique/acétate d'éthyle). Cette approche aura une importance déterminante pour la qualification de l'émulsion (taille des gouttes) qui se produit pendant le processus d'extraction. La mesure de cette grandeur qualifiera l'interaction entre le liquide et le substrat (PTFE dans notre cas).

### 3.2.2. Paramètre d'action de la colonne d'extraction liquide-liquide : Travail d'adhésion du liquide sur le matériau des plateaux perforés

La tension de surface de chaque liquide sur la nature du matériau des plateaux perforés (PTFE) étant le paramètre d'action principale pour expliquer le phénomène de mélange et d'échange dans un écoulement liquide-liquide à contre-courant.

Les angles de contact présentés ci-dessous (tableau 3.1) ont été obtenus à partir des mesures effectuées sur des gouttes d'eau, d'acide acétique et d'acétate d'éthyle à l'état pur. Le substrat de PTFE utilisé sert de support pour le dépôt de gouttes des différents composés (eau. Acétate, acide).

| Composé pur      | $\theta$ (degré) | T(°C) | $\gamma_{LV}$ (N.m <sup>-1</sup> ) | $W_A$ (N.m <sup>-1</sup> ) donnée par eq.2 |
|------------------|------------------|-------|------------------------------------|--------------------------------------------|
| Eau              | 103              | 20    | 0.072                              | 56.28                                      |
| Acétate d'éthyle | 29.5             | 20    | 0.036                              | 69.41                                      |
| Acide acétique   | 45.5             | 20    | 0.032                              | 54.57                                      |

**Tableau 3.1 :** Paramètres physicochimiques utilisés pour les mesures d'angle de contact

Le travail d'adhésion des constituants purs présentés sur le tableau 3.1 ont été calculées en utilisant la méthode de Young Dupré dont l'expression mathématique peut s'écrire sous cette forme :

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{LS} \quad (\text{Équation de Young}) \quad \text{eq-3.1}$$

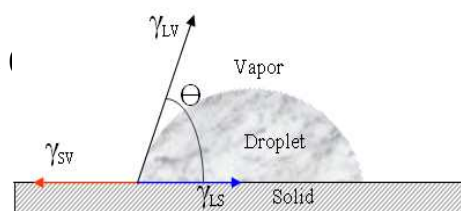
où  $\theta$  est l'angle de contact entre la goutte et la surface du plateau (

$\gamma_{LV}$ , tension interfaciale entre le liquide et la vapeur (N.m<sup>-1</sup>)

$\gamma_{LS}$ , tension interfaciale entre le liquide et le solide (N.m<sup>-1</sup>)

$\gamma_{SV}$ , tension interfaciale entre le solide et la vapeur (N.m<sup>-1</sup>)

$\theta$  et  $\gamma_{LV}$  sont les deux paramètres mesurables



$$W_{LS} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (\text{Équation de Young Dupré}) \quad \text{eq-3.2}$$

$W_{LS}$  : Travail d'adhésion (N.m<sup>-1</sup>)

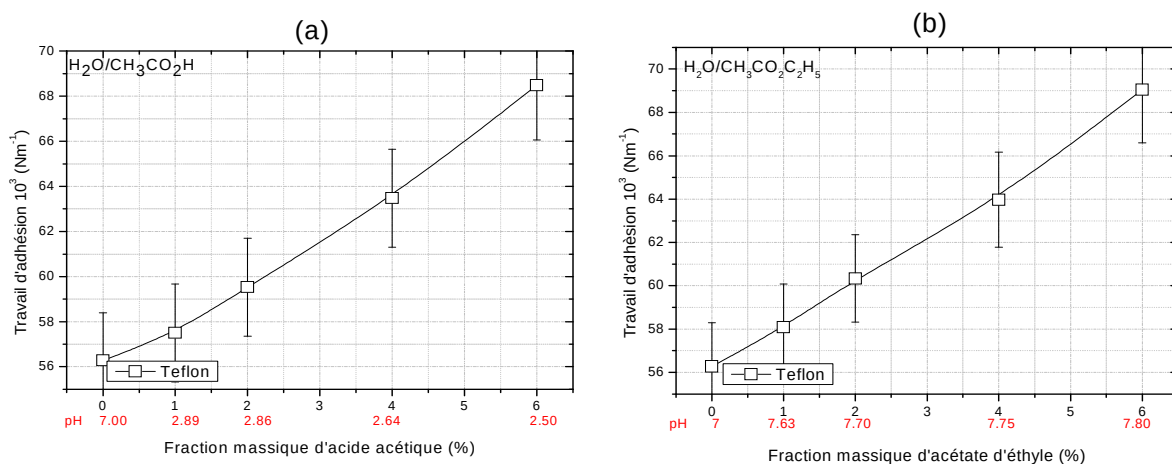
Pour mieux appréhender le phénomène d'interaction gouttes-plateaux perforés pendant le processus d'extraction liquide-liquide, nous avons étudié l'énergie de surface ou travail d'adhésion de trois systèmes (eau/acide acétique – eau/acétate d'éthyle – acide acétique/acétate d'éthyle) sur un substrat de PTFE (téflon).

Pour chaque système de mélange de solution, nous avons déterminé le travail d'adhésion et le relevé de la valeur du pH de la solution. Le tableau 3.2 présente les résultats expérimentaux obtenus par mesure d'angle de contact du travail d'adhésion.

| % acide dans l'eau | $\theta$ (°) | T(°C) | $\gamma_{LV}$ (dynecm <sup>-1</sup> ) | $W_A$ (dynecm <sup>-1</sup> ) | pH   |
|--------------------|--------------|-------|---------------------------------------|-------------------------------|------|
| 1%                 | 102          | 21.4  | 72.59                                 | 57.5                          | 2.89 |
| 2%                 | 100.3        | 21.3  | 72.50                                 | 59.53                         | 2.86 |
| 4 %                | 97           | 21.1  | 72.30                                 | 63.48                         | 2.64 |
| 6 %                | 93           | 21.2  | 72.02                                 | 68.48                         | 2.50 |

**Tableau 3.2 :** Mesure du travail d'adhésion des solutions à différentes concentrations massique d'acide acétique en utilisant la méthode d'angle de contact.

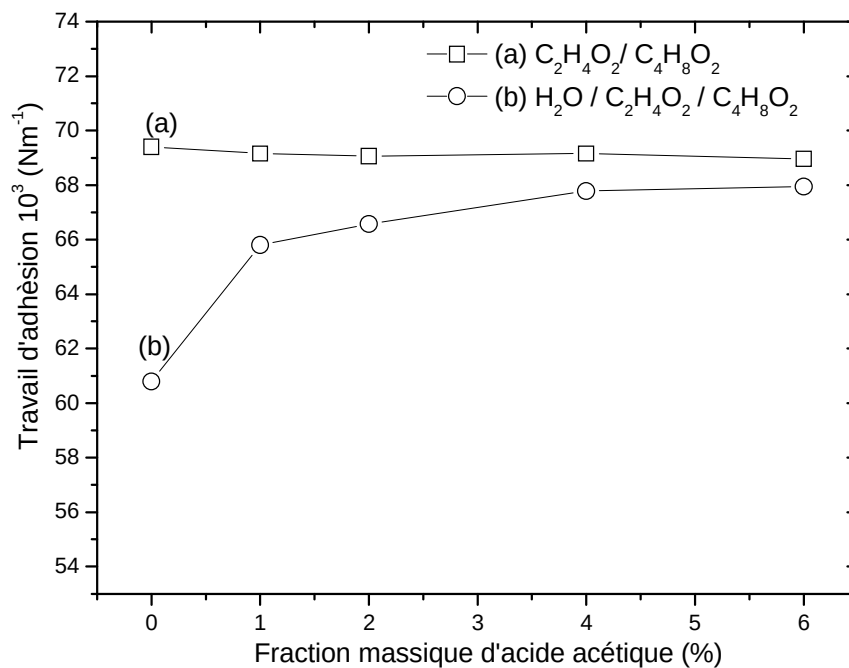
Lorsqu'on s'intéresse ce qui se passe du côté phase continue (eau), nous observons (figure 3.1 (a) et (b)) que la présence d'acide acétique ou d'acétate d'éthyle dans la phase continue (eau) augmente le travail d'adhésion et par conséquent la mouillabilité du matériau (plateau en PTFE) diminue du fait que l'angle de contact diminue. Dans ce cas ce dernier peut être utilisé pour estimer la concentration du soluté dans la phase aqueuse car il diminue pendant le processus d'extraction liquide-liquide.



**Figure 3.1** Travail d'adhésion de la goutte sur le matériau des plateaux perforés en fonction de la fraction massique d'acide acétique (a); (b) fraction massique d'acétate d'éthyle.



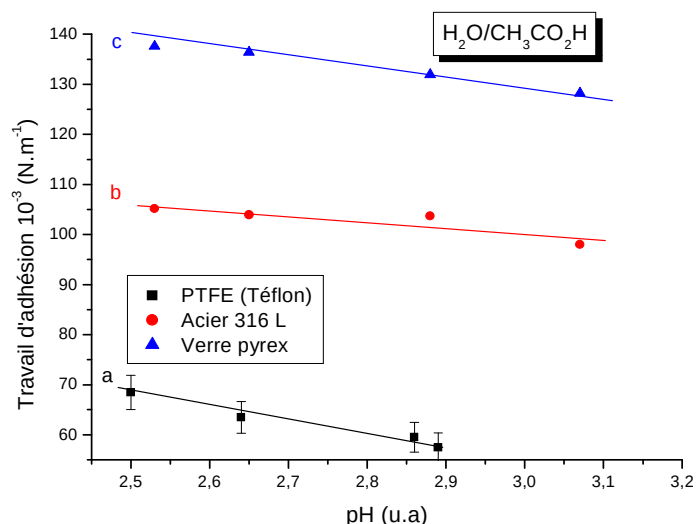
Lorsqu'on s'intéresse du côté phase dispersée (goutte constituée d'acide acétique et d'acétate d'éthyle), En absence d'eau dans la phase organique (acide acétique – acétate d'éthyle), le travail d'adhésion est indépendante de la teneur massique d'acide acétique dans l'acétate d'éthyle et vis versa (figure 3.2). En présence d'eau et lorsqu'on se place dans le domaine de miscibilité de l'eau et de l'acétate, on constate une augmentation du travail d'adhésion en fonction de la fraction massique d'acide acétique. L'eau qui entre dans la goutte (8% en masse maximum) augmente l'angle de contact entre la goutte et le matériau des plateaux perforés. Par conséquent, la teneur en eau dans la goutte modifie le travail d'adhésion.



**Figure 3.2 :** Travail d'adhésion de la goutte sur le matériau des plateaux perforés en fonction de la fraction massique d'acide acétique

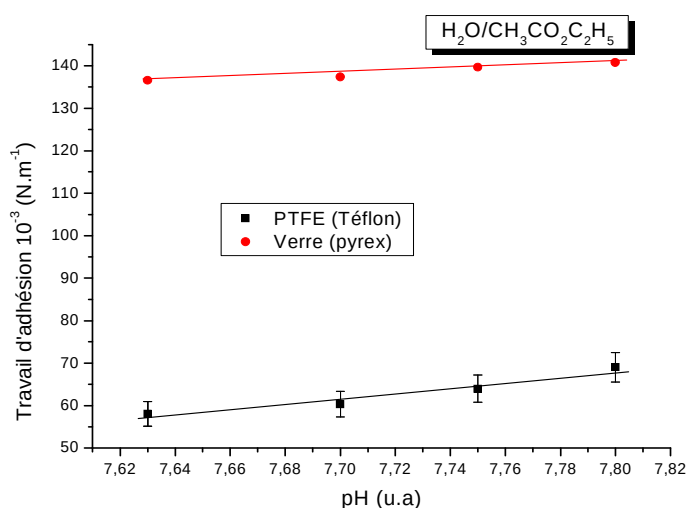
### 3.2.3. Effet de la nature du substrat sur le travail d'adhésion

Dans cette partie d'étude, nous avons déposé des gouttes de solutions aqueuses (eau/acide acétique) sur différents substrats (PTFE, acier 316 L et pyrex) afin de comparer l'influence de leur composition sur le travail d'adhésion. Nous avons utilisé les mêmes conditions de mesure pour chaque type de substrat. La figure 3.3a montre l'évolution du travail d'adhésion en fonction du pH.



**Figure 3.3a :** Influence de la nature des plateaux sur le travail d'adhésion des trois substrats pour le mélange eau- acide acétique.

Pour tous les substrats le travail d'adhésion diminue lorsque le pH augmente. Cependant, elle est plus marquée pour le substrat de PTFE (téflon). Nous avons effectué plusieurs séries de mesures pour chaque substrat afin de tester la précision de nos mesures. Nous observons que le travail d'adhésion est plus faible pour le substrat de PTFE comparé à celui du verre pyrex ou de l'acier 316 L (figure 3.3b). Il est préférable donc d'utiliser le PTFE en tant que matériau des plateaux perforés vis-à-vis de la nature des phases en terme de tension superficielle.



**Figure 3.3b :** Effet du substrat sur la variation du travail d'adhésion en fonction pH pour un mélange - eau – acétate d'éthyle pour deux types de substrat (PTFE et sur du verre Pyrex)

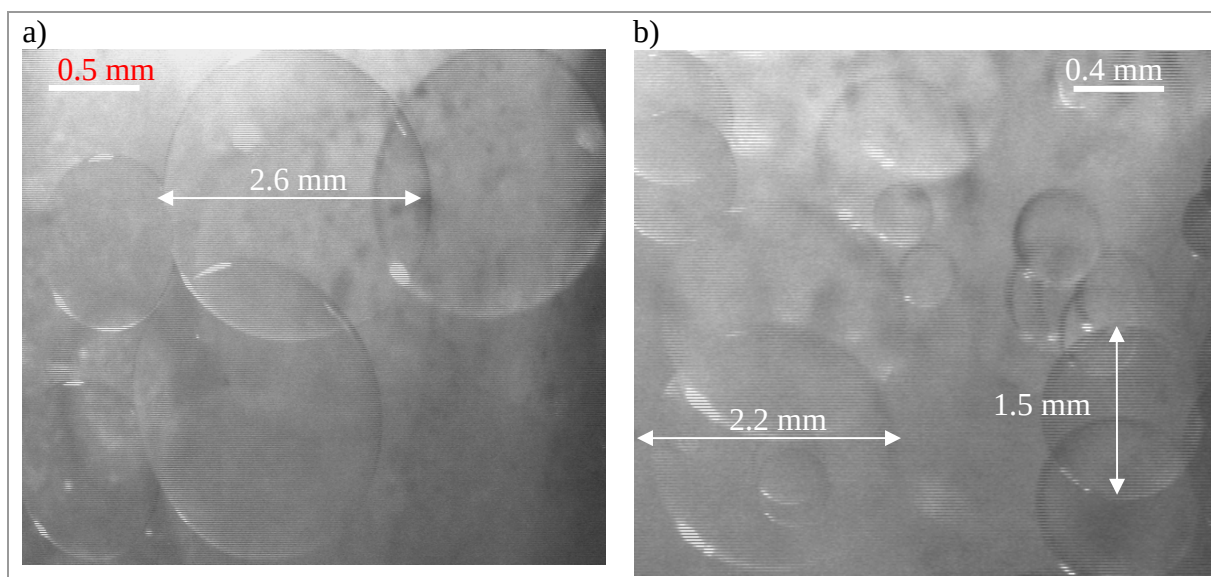
### 3.3. Etude du phénomène de transfert de matière par analyse d'image

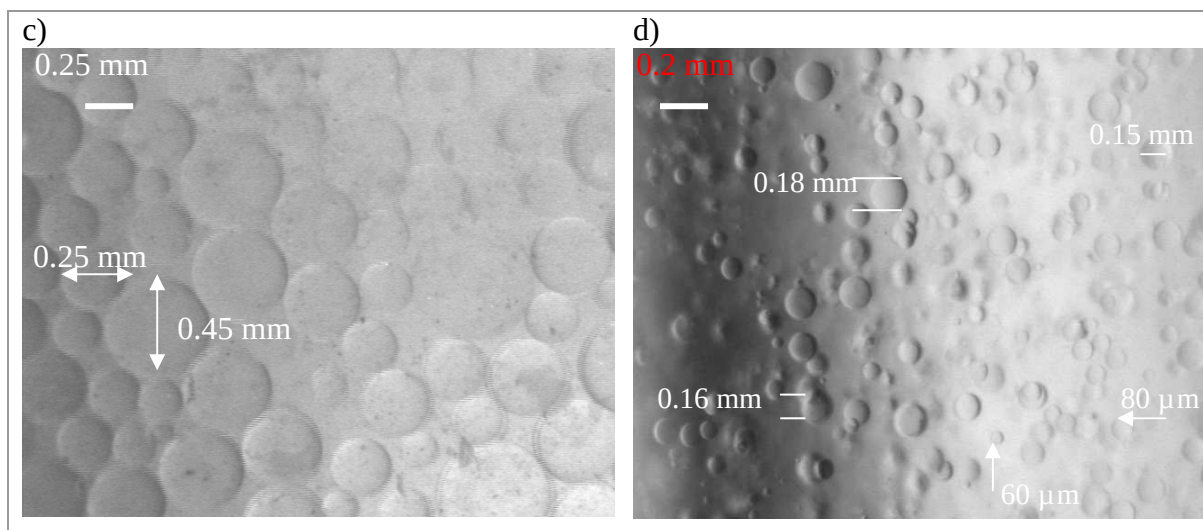
#### 3.3.1. Introduction

Dans cette partie, nous allons déterminer les paramètres influençant le transfert de matière dans une colonne pulsée d'extraction liquide-liquide. Dans un premier temps, nous présentons la morphologie de la surface des gouttes de la phase dispersée en fonction des paramètres d'action (agitation, concentration d'acide, débit de phase) afin d'observer le mécanisme de fragmentation, de coalescence et de transfert de matière. Cette approche va nous permettre d'évaluer l'impact des variables d'action sur le paramètre surface/volume (S/V) qui traduit le mécanisme de transfert d'énergie. La mesure de la variable clé S/V passe d'abord par la détermination de la distribution statistique de la taille des gouttes. Dans un deuxième temps, nous allons déterminer le diamètre moyen de Sauter, le holdup de la phase dispersée et l'aire spécifique par unité de volume en fonction des paramètres opératoires. L'analyse dimensionnelle empirique permettra de déterminer le coefficient de transfert de matière en fonction du rapport surface/volume et d'évaluer l'efficacité du processus d'extraction.

#### 3.3.2. Influence de la vitesse de pulsation sur les gouttes de la phase dispersée

##### 3.3.2.1. Morphologie de la surface des gouttes





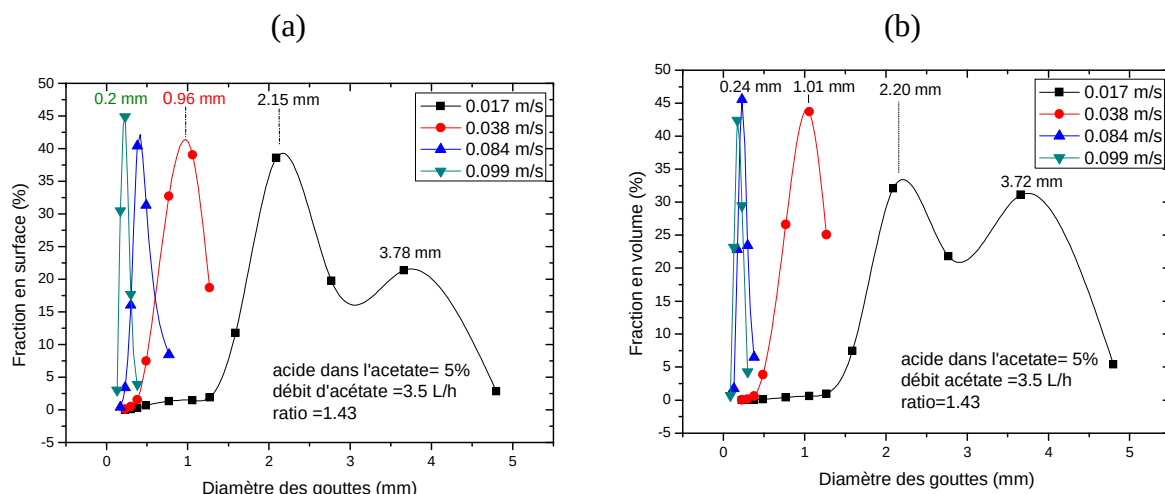
**Figure. 3.4.** Image de gouttes à vitesse de pulsation a)  $AF \approx 0.0168 \text{ ms}^{-1}$ , b)  $AF \approx 0.0238 \text{ ms}^{-1}$  c)  $AF \approx 0.0539 \text{ ms}^{-1}$  d)  $AF = 0.0986 \text{ ms}^{-1}$ ; 5% acide acétique dans l'acétate d'éthyle; débit d'eau 5 L/h, débit d'acétate d'éthyle 3,5 L/h (ratio=1.43);  $H=0,25 \text{ m}$  par rapport au pied de la colonne

On observe sur la figure 3.4 une diminution de la taille des gouttes avec l'augmentation du transfert d'énergie (agitation). Les images montrent une homogénéité de la distribution de la taille des gouttes (DTG) lorsque la vitesse de pulsation augmente. Cette dernière provoque la rupture des gouttes et accroît leur nombre lors des chocs avec les plateaux perforés. Au fur et à mesure que l'intensité de pulsation augmente le mécanisme de rupture des gouttes prédomine sur le phénomène de coalescence des gouttes et conduit à une diminution de la taille des gouttes. La Figure 3.4(c) présente cette situation avec des gouttes beaucoup plus nombreuses et de taille assez uniforme. On remarque sur la figure 3.4 (d) que la taille des gouttes est très petite (vitesse de pulsation  $> 0.0986 \text{ m/s}$ ) et leur identification est plus difficile. Ainsi notre étude est elle limitée à des vitesses inférieures ou égales à cette valeur.

### 3.3.2.2. Distribution de la taille des gouttes (DTG)

La distribution en surface et en volume des gouttes pour différentes vitesses de pulsation (figure 3.5) présente une distribution quasi gaussienne. On note un accroissement de la population de gouttes et une diminution de leur taille lorsque la vitesse de pulsation passe de 0.0238 à  $0.0986 \text{ ms}^{-1}$ . Cette augmentation du nombre de gouttes est liée au phénomène de fragmentation des gouttes. Dans cette situation, les gouttes deviennent de plus en plus homogènes avec la vitesse de pulsation et les pics de distribution correspondant se

rétrécissent. Notons cependant que pour des vitesses de pulsation faibles (0.017 m/s), l'écart type des gouttes est assez important le diamètre variant de 2.0 à 4.0 mm. Ainsi pour un transfert d'énergie faible la courbe de distribution se déplace vers de grandes valeurs du diamètre des gouttes avec des courbes de distribution bimodales.



**Figure. 3.5.** Distribution surfacique (a) et volumique (b) des gouttes selon leur taille au pied de la colonne (H=0,25 m). 5% acide acétique dans l'acétate d'éthyle, débit d'eau 5 L/h, débit d'acétate d'éthyle 3,5 L/h (ratio=1,43)

La courbe de distribution en surface et en volume des gouttes selon leur taille est corrélée (figure 3.5) à la distribution en diamètre. L'augmentation du rapport surface/volume avec le transfert d'énergie liée à l'agitation mécanique contrôle le transfert de matière jusqu'à une certaine limite qui correspond à celui de l'engorgement de la colonne.

### 3.3.2.3. Diamètre moyen de Sauter ( $d_{32}$ )

Notre objectif est de déterminer le diamètre moyen de Sauter dans une colonne d'extraction liquide-liquide. Le diamètre moyen de Sauter est calculé à partir de l'équation eq-3.3 et le détail des calculs a été fait sur une feuille Excel (voir annexe 5)

$$d_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (\text{eq-3.3})$$

$d_i$ , représente le diamètre d'une classe de taille de gouttes (mm)

$n_i$ , nombre de gouttes dans chaque classe de taille de gouttes (-)

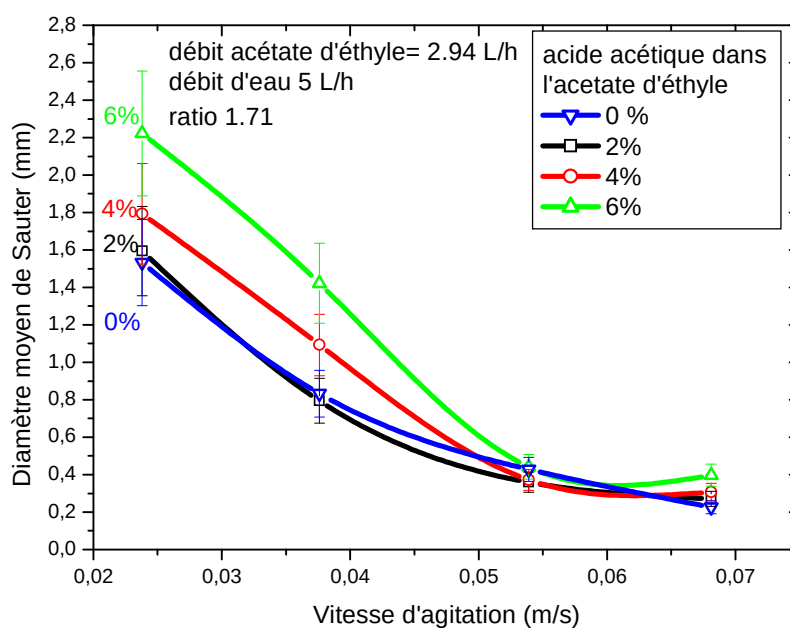
Le tableau 3.3 donne les diamètres moyens des gouttes pour des vitesses de pulsation allant de 0.017 à 0.10 ms<sup>-1</sup>.

| Vitesse de pulsation (m/s) | 0.0168 | 0.0238 | 0.0376 | 0.0539 | 0.0841 | 0.0986 | 0.1058 |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| d <sub>32</sub> (mm)       | 2.51   | 1.87   | 0.95   | 0.73   | 0.43   | 0.22   | 0.17   |
| erreur (mm)                | 0,38   | 0,28   | 0,14   | 0,12   | 0,08   | 0,04   | 0,03   |

**Tableau 3.3.** Diamètre moyen de Sauter (d<sub>32</sub>) en bas de la colonne (H=0,25 m), débit d'eau 5 L/h ; débit phase dispersée 2,94 L/h ; ratio=1,71 ; 5% acide acétique dans l'acétate d'éthyle

Les mesures de taille de gouttes ont été effectuées sur la partie basse (H=25 cm) de la colonne pulsée d'extraction liquide-liquide.

La figure 3.6 ci-dessous montre la variation de d<sub>32</sub> en fonction de la vitesse de pulsation pour des concentrations massiques d'acide acétique allant de 2% à 6%.



**Figure 3.6.** Variation du diamètre moyen de Sauter avec la vitesse de pulsation pour différentes fractions massiques d'acide acétique dans l'acétate d'éthyle (0%, 2%, 4%, 6%).

Nous observons (figure 3.6) que la vitesse de pulsation a plus d'influence sur l'hydrodynamique de la colonne et sur le diamètre des gouttes que sur la composition de la phase dispersée.

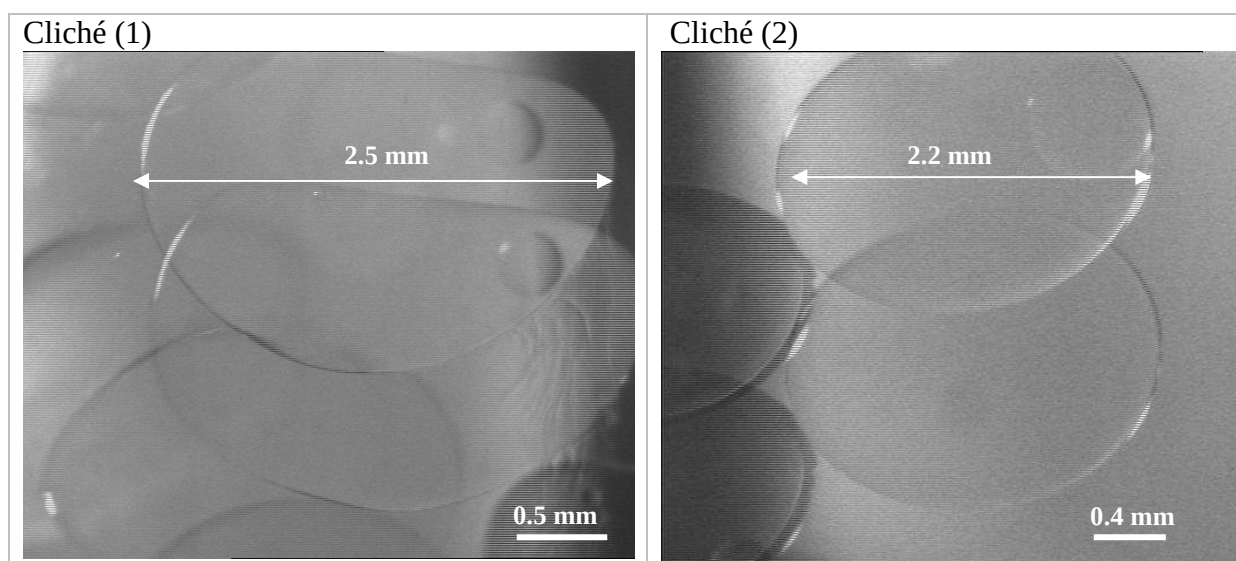
### 3.4. Influence de la fraction massique d'acide acétique sur le phénomène de dispersion de la phase organique dans la phase continue

#### 3.4.1. Morphologie de surface des gouttes de la phase dispersée

La figure 3.7 montre des images de gouttes pendant le processus d'extraction liquide-liquide obtenues par méthode photographique à l'aide d'une caméra CDD. Les expériences ont été réalisées dans les conditions expérimentales illustrées dans le tableau 3.4 suivant :

|          | % massique<br>acide | Ratio | Agitation                | Position | Température |
|----------|---------------------|-------|--------------------------|----------|-------------|
| Cliché 1 | 4 %                 | 1.71  | $0.017 \text{ m.s}^{-1}$ | 0.25 m   | 25° C       |
| Cliché 2 | 10 %                | 1.71  | $0.017 \text{ ms}^{-1}$  | 0.25 m   | 25° C       |

**Tableau 3.4.** Conditions expérimentales



**Figure 3.7.** Influence de la fraction massique de l'acide acétique sur la taille des gouttes dans une dispersion liquide-liquide eau / acétate d'éthyle. Débit d'eau 5 L/h, débit acétate d'éthyle 3,5 L/h

- (1) 10% massique d'acide acétique dans la phase organique (acétate d'éthyle)
- (2) 4% massique d'acide acétique dans la phase organique (acétate d'éthyle)

En comparant les deux clichés 1 et 2 nous observons que pour une concentration massique d'acide acétique de 10% les gouttes sont plus grosses avec une forme ellipsoïdale tandis que pour une concentration massique d'acide acétique de 4% les gouttes sont moins larges et de

taille assez uniforme. Nous avons montré (section 3.2) que la mesure du travail d'adhésion de la goutte sur le matériau des plateaux perforés détermine l'interaction entre la goutte et le PTFE lors de l'agitation, cette dernière étant d'autant plus forte que l'énergie de surface est importante. Ce phénomène modifie le transfert d'énergie et la forme de la goutte. Cependant, l'allongement de la goutte observé traduit le rôle de l'acide acétique. Et nous avons noté (cliché 1) un léger filet liquide qui s'échappe de leur volume. Ce qui traduit un processus de transfert de matière distinct des phénomènes de transfert diffusionnel à la surface.

### 3.4.2. Distribution de la taille des gouttes

Les images prises par la caméra CCD ont été traitées par un logiciel statistique Visilog 5.4. Elle indique le nombre de gouttes par classe selon leur taille. Cette étude statistique a permis de déterminer les distributions et de calculer le diamètre expérimental moyen de Sauter. La procédure employée a été décrite dans le chapitre 2.

A partir des conditions expérimentales choisies (tableau 3.5), la figure 3.8 présentent les mesures de la taille des gouttes le long de la colonne d'extraction à des concentrations massiques d'acide acétique allant de 2 à 10 % pour un rapport de débit phase lourde sur phase légère (ratio) de 1.71.

| Agitation | % AcAc   | Ratio | T    | Position caméra/Hauteur colonne |
|-----------|----------|-------|------|---------------------------------|
| 0.054 m/s | 2 à 10 % | 0,71  | 21°C | 25 – 70 – 100 - 130 cm          |

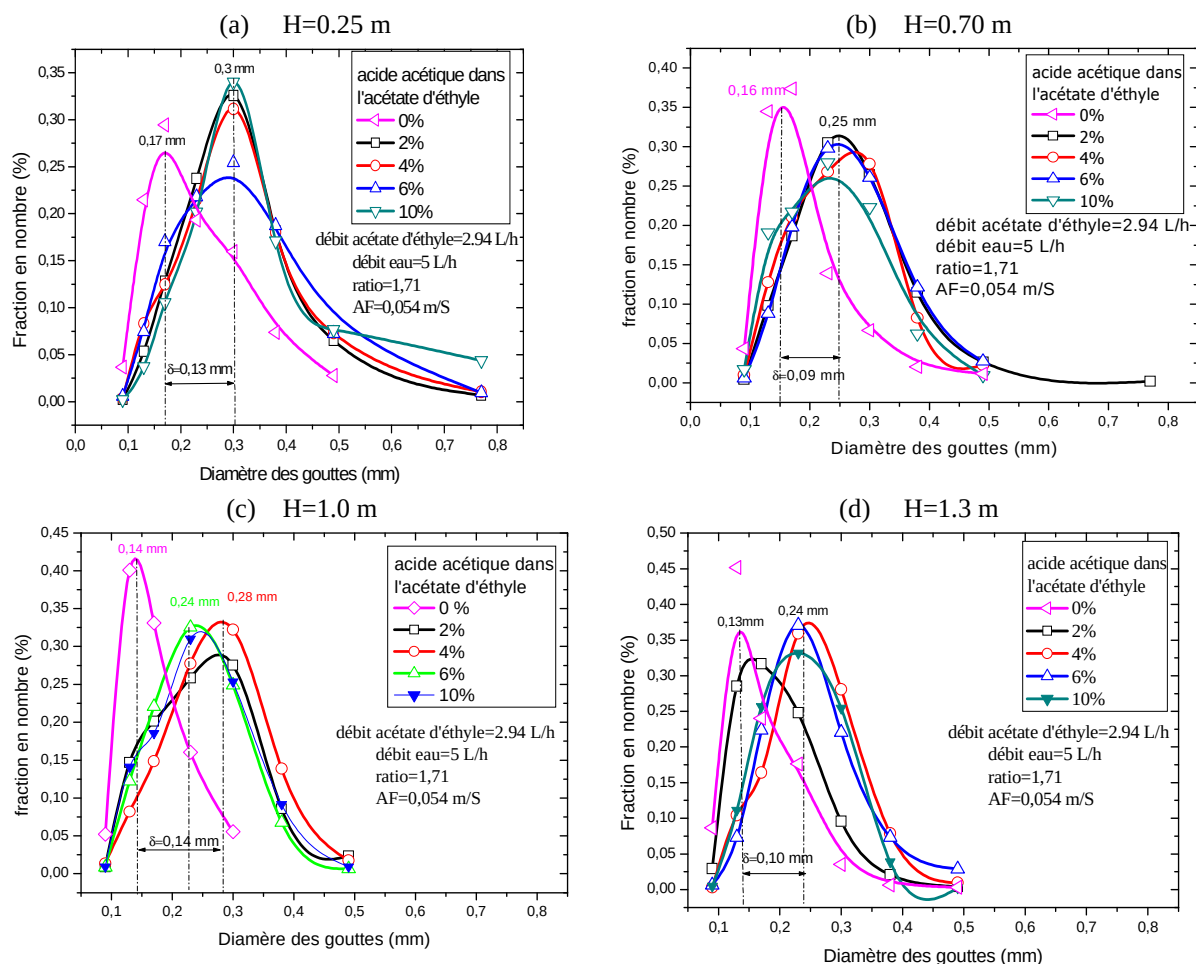
**Tableau 3.5.** Conditions expérimentales

Sur la partie inférieure de la colonne d'extraction (figure 3.8a), la fraction massique d'acide acétique n'a pas d'influence sur la distribution de la taille des gouttes. Les pics de distributions se superposent les uns aux autres.

Dans la zone centrale de la colonne (figure 3.8c) des fractions massiques d'acide acétique assez importantes conduisent à des pics décalés de la distribution des diamètres. Ce décalage entre les courbes sans acide acétique (0%) et celles avec des teneurs plus élevées souligne à la fois le rôle des paramètres tension superficielle, agitation et transfert de matière. La taille des gouttes décroît de bas en haut pour se stabiliser vers 0.24 mm.



En tête de colonne ( $H=1.3$  m) (figure 3.8d) le transfert de matière n'a quasiment plus lieu pour des faibles concentrations massiques d'acide acétique (2%) ; les courbes sans transfert (0%) et avec transfert de matière se superposent à nouveau.



**Figure 3.8.** Distribution de la taille des gouttes à différentes positions de la colonne pour une vitesse de pulsation de 0.054 m/s. Débit d'eau 5 L/h, débit acétate d'éthyle 2,94 L/h

| $d_i$ (mm) | erreur (mm) | $S$ (mm <sup>2</sup> ) | Erreur (mm <sup>2</sup> ) | $V$ (mm <sup>3</sup> ) | Erreur (%) | $S/V$ (mm <sup>-1</sup> ) | Erreur (mm <sup>-1</sup> ) |
|------------|-------------|------------------------|---------------------------|------------------------|------------|---------------------------|----------------------------|
| 0.130      | 0,020       | 0.05                   | 0,01                      | 0.0011                 | 9          | 48                        | 7                          |
| 0.240      | 0,040       | 0.18                   | 0,03                      | 0.0072                 | 15         | 25                        | 4                          |

**Tableau 3.6.** Ecart en surface et en volume de la distribution de la taille des gouttes en fonction de la concentration massique d'acide acétique

En présence d'acide acétique dans la phase dispersé (4% en masse), on constate qu'au plateau du bas (0.25 m), la distribution des diamètres est centrée à 0.3 mm (Fig. 3.8 (a)) tandis qu'au

plateau du haut (1.30 m) elle est centrée à 0.23mm (Fig. 3.8 (b)). Le transfert de matière change les propriétés thermodynamiques des phases c'est-à-dire la tension superficielle et donc la taille des gouttes.

Les courbes de distribution avec 4% et 0% acide acétique présentent un écart de 0.13mm Fig. 3.8 (a) et de 0.10mm Fig. 3.8 (b). L'écart en surface et en volume correspondant à ces deux courbes de distribution est donnée dans le tableau 3.6.

### 3.4.3. Diamètre moyen de Sauter

Les distributions de taille de goutte permettent de déterminer le diamètre moyen de Sauter défini ci-dessus (section 3.3.2.3).

#### En bas de la colonne (0.25 m)

| Acide acétique | $d_{32}$<br>(mm) | erreur<br>(mm) | S<br>(mm <sup>2</sup> ) | erreur<br>(mm <sup>2</sup> ) | V (mm <sup>3</sup> ) | erreur<br>(mm <sup>3</sup> ) | S/V<br>(mm <sup>-1</sup> ) | Erreur<br>(mm <sup>-1</sup> ) |
|----------------|------------------|----------------|-------------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 2%             | 0,359            | 0,054          | 0,404                   | 0,061                        | 0,024                | 0,004                        | 17                         | 3                             |
| 4%             | 0,372            | 0,056          | 0,434                   | 0,065                        | 0,027                | 0,004                        | 16                         | 2                             |
| 6%             | 0,413            | 0,062          | 0,535                   | 0,080                        | 0,037                | 0,005                        | 14                         | 2                             |
| 10%            | 0,452            | 0,068          | 0,641                   | 0,096                        | 0,048                | 0,007                        | 13                         | 2                             |

#### En tête de colonne (1.3 m)

| Acide acétique | $d_{32}$<br>(mm) | erreur<br>(mm) | S<br>(mm <sup>2</sup> ) | erreur<br>(mm <sup>2</sup> ) | V (mm <sup>3</sup> ) | erreur<br>(mm <sup>3</sup> ) | S/V<br>(mm <sup>-1</sup> ) | Erreur<br>(mm <sup>-1</sup> ) |
|----------------|------------------|----------------|-------------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 2%             | 0,245            | 0,037          | 0,188                   | 0,028                        | 0,007                | 0,001                        | 24                         | 4                             |
| 4%             | 0,285            | 0,043          | 0,255                   | 0,038                        | 0,012                | 0,002                        | 21                         | 3                             |
| 6%             | 0,309            | 0,046          | 0,300                   | 0,045                        | 0,015                | 0,002                        | 19                         | 3                             |
| 10%            | 0,265            | 0,040          | 0,220                   | 0,033                        | 0,009                | 0,001                        | 22                         | 3                             |

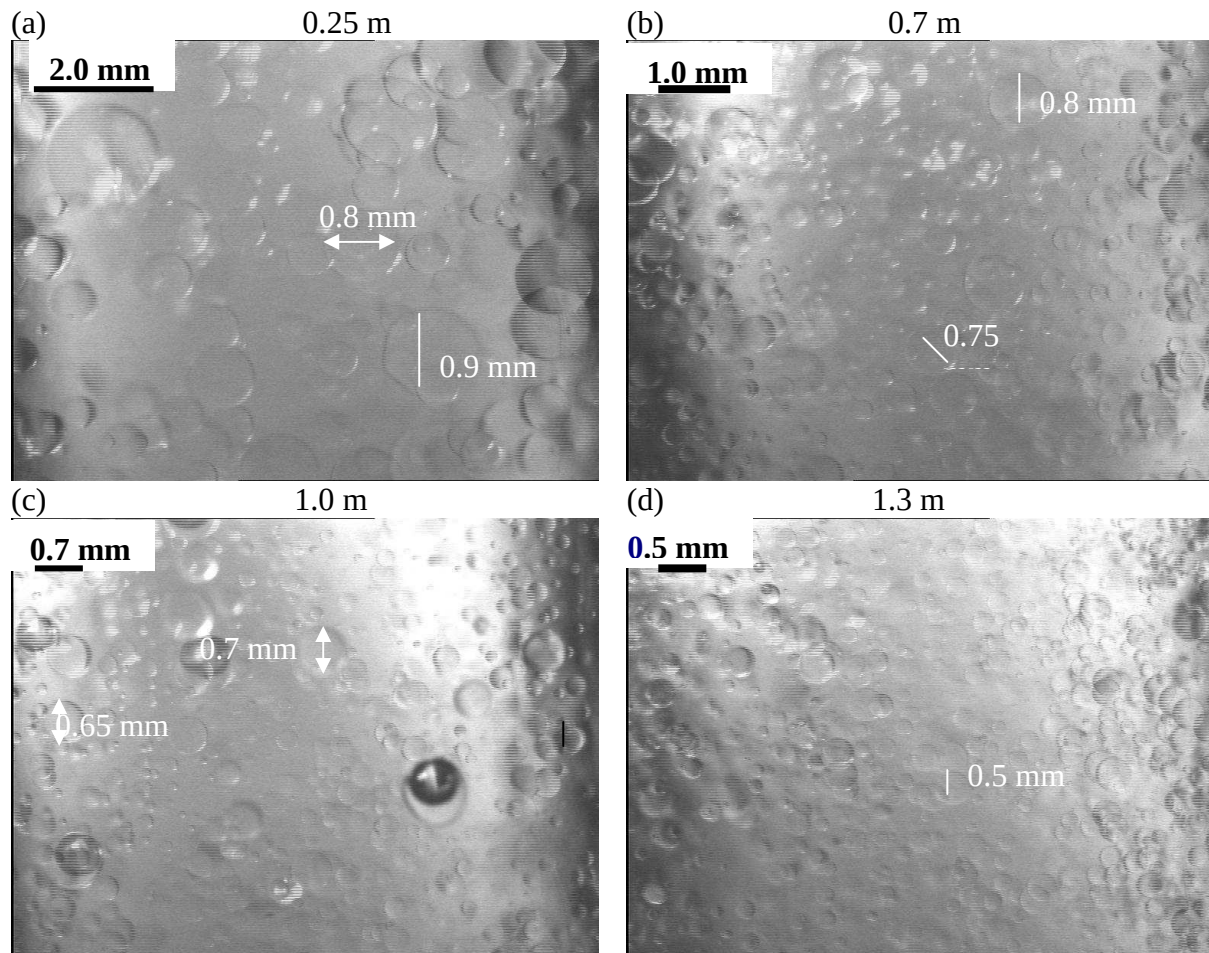
**Tableau 3.7.** Variation en volume et en surface de la distribution selon la taille des gouttes en fonction de la fraction massique d'acide acétique.

Une diminution de la taille des gouttes ( $d_i$ ) entraîne une augmentation du rapport surface/volume (S/V) donc une surface d'échange beaucoup plus importante ce qui favorise le transfert de matière.

### 3.5. Influence de la hauteur de la colonne sur le mécanisme de fragmentation de la phase dispersée

#### 3.5.1. Morphologie de la surface des gouttes

La figure 3.9 présente la morphologie de la surface des gouttes le long de la colonne pour une vitesse de pulsation fixée à  $0.024 \text{ ms}^{-1}$ .



**Figure 3.9.** Séquence d'images de gouttes :  $AF=0.024 \text{ ms}^{-1}$ , et à différents endroits de la colonne (a) 0.25m, (b) 0.7m, (c) 1m et (d) 1.3m; débit d'eau 5 L/h, débit acétate d'éthyle 2,94 L/h (ratio=1,71)

Les études expérimentales menées sur la distribution de la taille des gouttes indiquent que le mécanisme de la diminution de la taille des gouttes est lié au phénomène de fragmentation lors de l'agitation mécanique c'est-à-dire du transfert d'énergie. Nous pouvons observer sur ces figures que la taille des gouttes est plus petite en tête de colonne (figure 3.9d) qu'en bas de

la colonne (figure 3.9a) pour une même vitesse de pulsation. Lors du passage des gouttes de la partie inférieure vers la partie supérieure de la colonne il y a coalescence entre gouttes ou au contact gouttes paroi de telle sorte que la probabilité de détachement ou de fragmentation de gouttes croît avec la distance parcourue le long de la colonne. Le transfert d'énergie croît et le temps de séjour augmente de bas en haut pour chaque plateau.

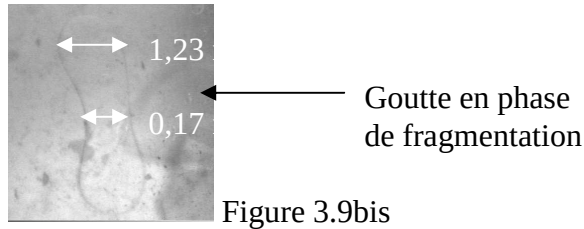
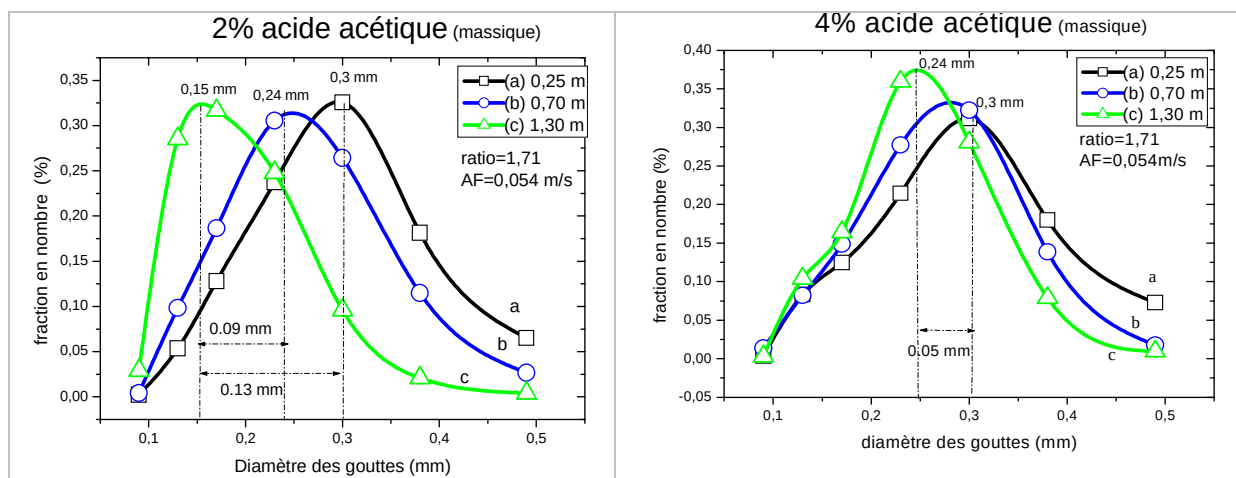
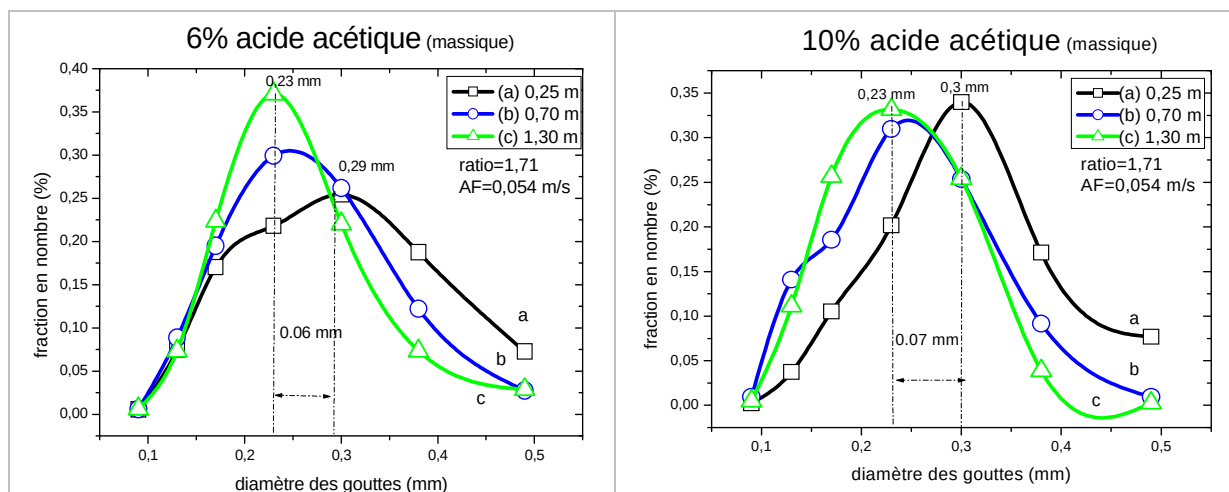


Figure 3.9bis

### 3.5.2. Distribution de la taille des gouttes (DTG)

La figure 3.10 ci-dessous montre les distributions de taille des gouttes à différents endroits de la colonne pour un rapport de débit de 1.71, une vitesse de pulsation de  $0.054 \text{ ms}^{-1}$  et pour différentes concentrations massiques d'acide acétique dans l'acétate d'éthyle.





**Figure 3.10.** Distribution de la taille des gouttes en fonction de la teneur en acide acétique dans la phase légère (flux phase légère 2,94 L/h, flux phase aqueuse 5 L/h) pour différente fraction massique d'acide acétique dans la phase légère.

Nous pouvons remarquer que pour n'importe quelle concentration en masse d'acide acétique dans l'acétate d'éthyle, les courbes de distribution ont la même forme. Cependant, nous observons que les courbes obtenues à 1.30 m (fig 3.10(c)) sont toujours décalées vers les petits diamètres tandis que celle à 0.25 m (fig (a) 3.10) sont toujours situées vers les diamètres les plus importants quelque soit la fraction massique d'acide acétique dans l'acétate. Pour une position donnée en bas de la colonne (0.25 m) les diamètres moyens des gouttes ont à peu près la même valeur  $\approx 0.3$  mm. Ceci indique que la goutte n'a pas encore subi fortement l'action de l'agitation des plateaux perforés et que l'influence de la concentration d'acide acétique est moindre. Au contraire en haut de la colonne le transfert de matière est maximal et l'effet de la tension superficielle est plus visible puisque les diamètres moyens des gouttes varient de  $\approx 0.2 - 0.25$  mm.

A partir des distributions de taille de gouttes présentées sur la figure 3.10 nous pouvons déterminer un diamètre moyen de Sauter pour chaque courbe de distribution.

### 3.5.3. Diamètre moyen de Sauter le long de la colonne pour un système eau/acétate d'éthyle/acide acétique

Le tableau 3.8 regroupe les différentes valeurs du diamètre moyen de Sauter le long de la colonne en fixant la vitesse de pulsation de  $0.054 \text{ ms}^{-1}$ , le rapport de débit de 1.71 et pour différentes concentrations d'acide acétique (2%, 10%). Le rapport surface/volume (S/V) augmente lorsque le diamètre moyen de Sauter diminue.

Le transfert de matière est plus important de bas en haut de la colonne puisque S/V mesuré varie en fonction de la hauteur de la colonne de 16 à 0,25 m et de 24 à 1,3 m. Par conséquent, la fraction massique d'acide acétique transférée de la phase dispersée vers la phase continue est d'autant plus importante que la goutte migre vers la partie supérieure de la colonne.

#### a- Faible concentration (2%)

| Hauteur<br>(m) | $d_{32}$<br>(mm) | erreur<br>(mm) | S<br>( $\text{mm}^2$ ) | erreur<br>( $\text{mm}^2$ ) | V ( $\text{mm}^3$ ) | erreur<br>(%) | S/V<br>( $\text{mm}^{-1}$ ) | erreur<br>( $\text{mm}^{-1}$ ) |
|----------------|------------------|----------------|------------------------|-----------------------------|---------------------|---------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 0.25           | 0.359            | 0,054          | 0,404                  | 0,061                       | 0,024               | 17            | 16                          | 2                              |
| 0.70           | 0.306            | 0,046          | 0,294                  | 0,044                       | 0,015               | 13            | 19                          | 3                              |
| 1.00           | 0.301            | 0,045          | 0,284                  | 0,043                       | 0,014               | 14            | 20                          | 3                              |
| 1.30           | 0.245            | 0,037          | 0,188                  | 0,028                       | 0,008               | 12            | 24                          | 3                              |

#### b- Forte concentration (10%)

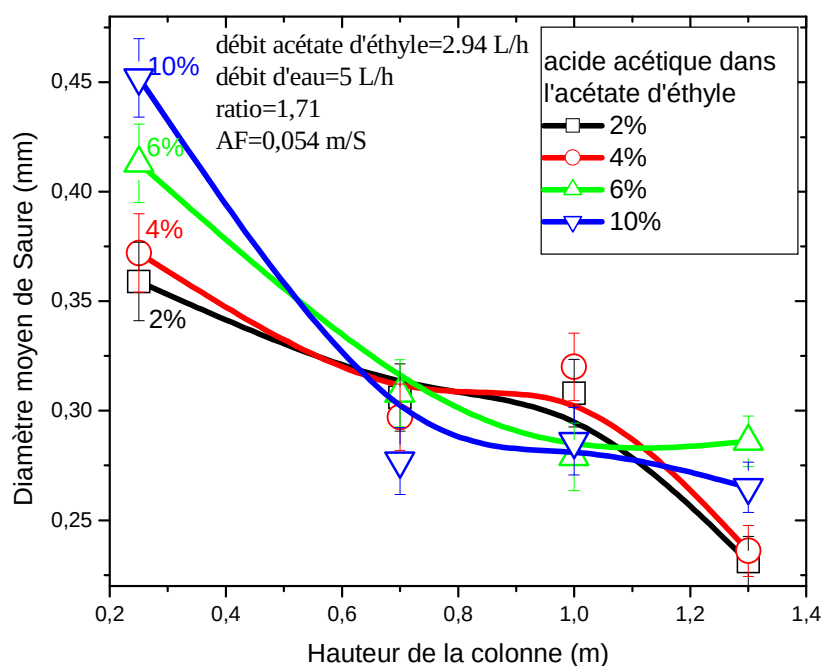
| Hauteur<br>(m) | $d_{32}$<br>(mm) | erreur<br>(mm) | S<br>( $\text{mm}^2$ ) | erreur<br>( $\text{mm}^2$ ) | V ( $\text{mm}^3$ ) | erreur<br>(%) | S/V<br>( $\text{mm}^{-1}$ ) | erreur<br>( $\text{mm}^{-1}$ ) |
|----------------|------------------|----------------|------------------------|-----------------------------|---------------------|---------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 0.25           | 0,452            | 0,068          | 0,641                  | 0,096                       | 0,048               | 14            | 13                          | 2                              |
| 0.70           | 0,277            | 0,041          | 0,241                  | 0,036                       | 0,011               | 9             | 21                          | 3                              |
| 1.00           | 0,286            | 0,043          | 0,257                  | 0,038                       | 0,012               | 17            | 21                          | 3                              |
| 1.30           | 0,265            | 0,040          | 0,220                  | 0,033                       | 0,009               | 11            | 22                          | 3                              |

**Tableau 3.8.** Evolution du rapport surface/volume en fonction du diamètre moyen de Sauter pour différentes positions et à faibles (a) et à fortes concentrations d'acide acétique (b).

La figure 3.11 montre la variation du diamètre moyen de sauter en fonction de la hauteur de la colonne à une vitesse de pulsation fixe ( $0.054 \text{ ms}^{-1}$ ) et pour différentes fractions massiques d'acide acétique dans la phase dispersée (le pied de la colonne a été pris comme référence pour le système caméra lampe froide).

Nous constatons sur la figure 3.11 une diminution du diamètre moyen de Sauter du bas vers le haut de la colonne d'extraction liquide-liquide quelque soit la fraction massique d'acide acétique dans la phase dispersée. Pour une concentration massique de 2 et 4 % d'acide l'écart entre le bas et le haut de la colonne pulsée d'extraction liquide-liquide est de 0.13 mm.

Nous observons une diminution progressive du diamètre moyen des gouttes jusqu'à une distance de 0.70 m en prenant comme repère le pied de la colonne. Pour la partie supérieure de la colonne, le diamètre moyen de sauter reste pratiquement constant pour des concentrations en acide acétique assez élevées (6 et 10%). Le diamètre moyen de Sauter n'est pas une mesure exacte de la taille d'une goutte mais le rapport entre le volume et la surface de la goutte (l'inverse du rapport  $S/V$ ). De ce fait pour des valeurs élevées de diamètre moyen de Sauter nous constatons sur la figure que l'émulsion est moins homogène contrairement aux faibles valeurs de diamètre moyen de Sauter où l'émulsion est plutôt homogène



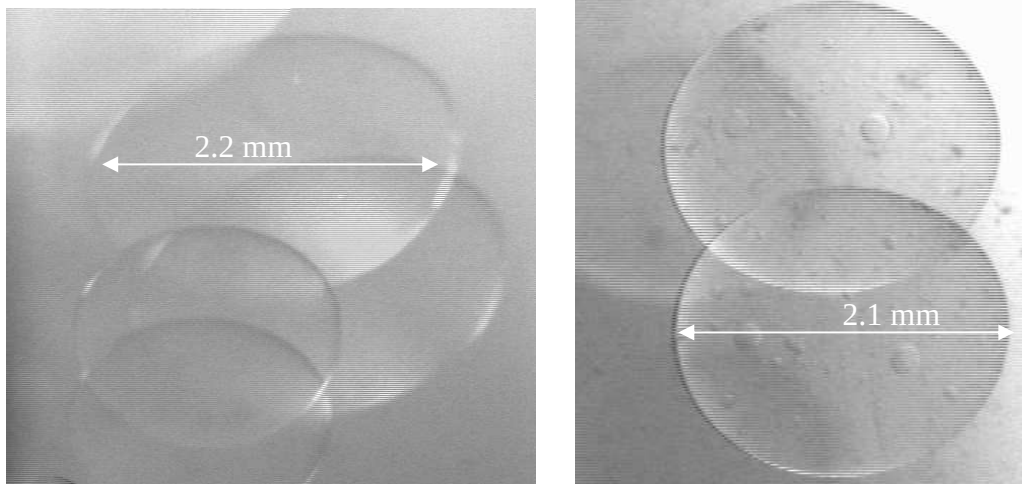
**Figure 3.11.** Variation du diamètre moyen de Sauter le long de la colonne pour différentes fractions d'acide acétique.

Ainsi la courbe correspondant à 10 % d'acide acétique présente une distribution inhomogène par rapport à la courbe ayant un pourcentage d'acide égale à 2%. A une position basse de la colonne (25 cm) l'émulsion est moins homogène qu'à une position haute les gouttes en traversant les plateaux perforés deviennent de plus en plus homogènes en taille et le transfert de matière (acide acétique) et d'énergie (fragmentation) conduisent à une émulsion stable.

### 3.6. Etude sans transfert de matière

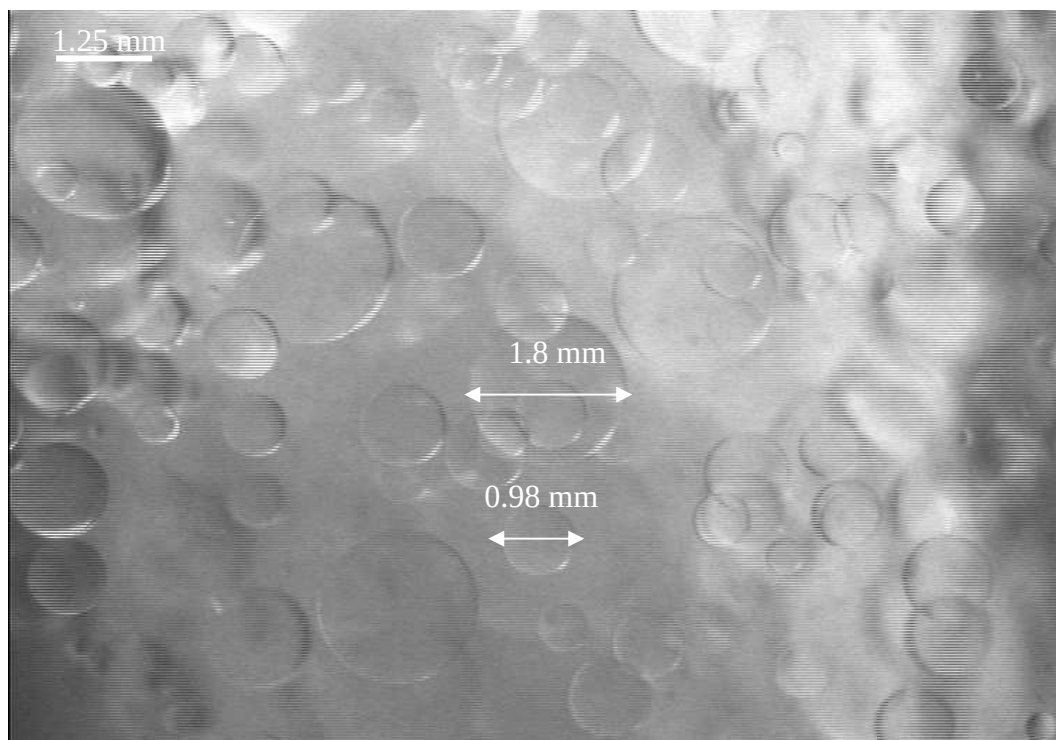
#### 3.6.1. Morphologie de la surface des gouttes

Les figures 3.12a et 3.12b montrent des gouttes de la phase dispersée prises par caméra CCD à une vitesse de pulsation de 0,017 et 0,024 m.s<sup>-1</sup> respectivement pour un rapport de débit de 1.43 (débit phase aqueuse 5 L/h). On peut distinguer pour une vitesse de pulsation de 0,017 m.s<sup>-1</sup> des gouttes ayant des formes ellipsoïdales contrairement à ce qu'on observe à 0,024 m.s<sup>-1</sup> (gouttes ayant des tailles uniformes).



**Figure 3.12a :** Image de gouttes prises par la caméra CCD à une vitesse de pulsation de 0.017 m/s.

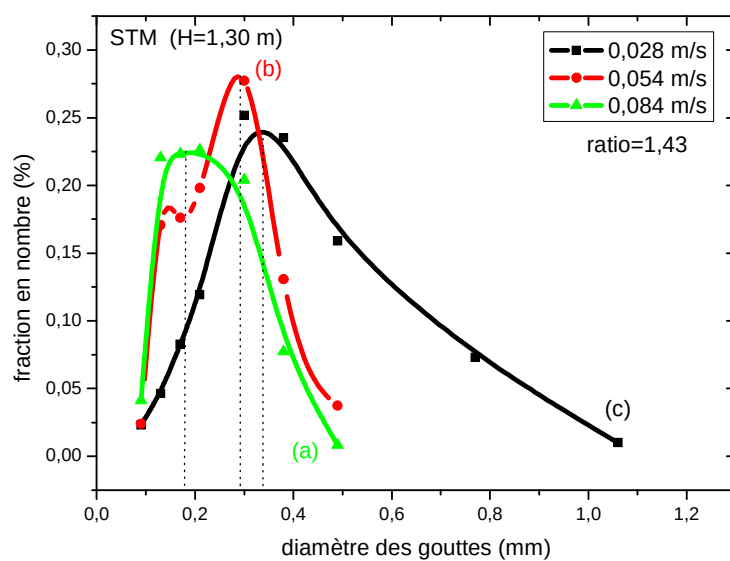




**Figure 3.12b :** Image de gouttes prises par la caméra CCD à une vitesse de pulsation de 0.024 m/s.

### 3.6.1. Distribution de la taille des gouttes

Les courbes de distribution de la taille des gouttes sans acide acétique (figure 3.13) sont quasi gaussiennes pour les trois vitesses de pulsation.



**Figure 3.13.** Distribution en nombre de la taille des gouttes en haut de la colonne pour une teneur massique en acide acétique de 0%, débit d'eau 5 L/h, débit acétate d'éthyle 3,5 L/h.

On note un accroissement de la population de gouttes et une diminution de leur taille lorsque la vitesse de pulsation passe de 0.0238 à 0.084 ms<sup>-1</sup>. Cette augmentation du nombre de gouttes est liée au transfert d'énergie dû au phénomène de fragmentation. Dans cette situation, les gouttes deviennent de plus en plus homogènes en taille avec une diminution du rapport S/V (Tableau 3.9). L'écart type de la courbe de distribution à forte vitesse de pulsation (Figure 3.12 (a)) est de 0.25 alors qu'il est de 0.26 (Figure 3.13 (c)) pour une vitesse de pulsation de 0.028 m/s. Lorsque le transfert d'énergie augmente (agitation) la taille des gouttes diminue et le rapport S/V augmente.

| AF(m/s) | d (mm) | S (mm <sup>2</sup> ) | V (mm <sup>3</sup> ) | S/V (mm <sup>-1</sup> ) |
|---------|--------|----------------------|----------------------|-------------------------|
| 0.084   | 0,176  | 0,097                | 0,0028               | 34                      |
| 0.054   | 0,296  | 0,275                | 0,0135               | 20                      |
| 0.028   | 0,335  | 0,352                | 0,0196               | 18                      |

**Tableau 3.9 :** Variation du rapport surface/volume (S/V) en fonction de l'énergie mécanique transférée au système par agitation mécanique. 0% en masse d'acide acétique, débit d'eau 5L/h, débit phase légère 3,5 L/h, en haut de la colonne (1,3 m).

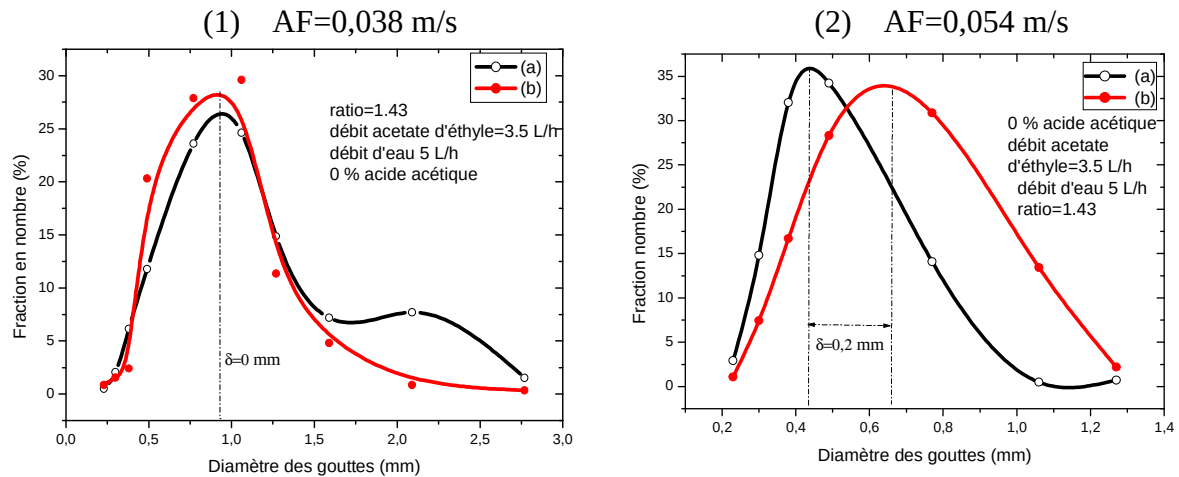
En conclusion le transfert d'énergie permet d'augmenter la surface d'échange qui est un paramètre important du transfert de matière.

### 3.6.2. Distribution de la taille des gouttes le long de la colonne pour un système eau/acétate éthyle

La Figure 3.14 présente les courbes de distribution de la taille des gouttes pour différents niveaux dans la colonne (0.25 m et 1.3 m) avec deux vitesses de pulsation données (0.038 m/s et 0.05 m/s).

Nous pouvons observer sur la Fig. 3.14 (1) que les courbes de distribution des diamètres des gouttes mesurées aux faibles vitesses de pulsation (0.034 m/s) se superposent. On peut en conclure que l'énergie apportée par l'agitation mécanique n'est pas suffisante pour créer une différence significative de diamètres entre les gouttes se localisant sur le plateau du bas (Fig. 3.14 (1)(b)) et celles localisées en haut (Fig. 3.14(1)(a)). Aux vitesses de pulsation plus élevées (0.054 m/s), les diamètres des gouttes mesurés au plateau du bas (Fig. 3.14 (2) (b))

sont supérieurs à ceux mesurés au plateau du haut (Fig. 3.14 (2)(a)). Cette différence significative des diamètres des gouttes provient de l'énergie transmise au système qui augmente la fragmentation des gouttes.



**Figure 3.14.** Distribution de la taille des gouttes pour deux niveaux dans la colonne :

- (1)  $AF=0,038$  m/s (a) en haut de la colonne (1,30 m), (b) en bas de la colonne (0,25 m)
- (2)  $AF=0,054$  m/s (a) en haut de la colonne, (1,30 m), (b) en bas de la colonne (0,25 m)

En conclusion, la fragmentation varie de façon significative en fonction de la hauteur de la colonne pour des vitesses de pulsation supérieures à 0.038 m/s. Une variation de diamètre entre 0.42 à 0.62 mm ( $\delta=0,2$ mm, voir Fig. 3.14 (2)) correspond à une variation de surface entre 2.21 à 4.83 mm<sup>2</sup> (13. $\delta$ ) et de volume entre 0.31 à 1.0 mm<sup>3</sup> (3.45. $\delta$ ). Une telle variation de tailles des gouttes n'est significative que lorsque qu'on opère à des vitesses de pulsation assez élevées (0.054 m.s<sup>-1</sup>) soit un rapport S/V de 4. En plus lorsque la vitesse de pulsation est faible on peut supposer que la vitesse de coalescence des gouttes est égale à la rupture des gouttes. En revanche lorsque la vitesse de pulsation est forte le mécanisme de rupture des gouttes prédomine sur le phénomène de la coalescence des gouttes donc les gouttes deviennent plus petites en migrant vers le haut de la colonne.

### 3.7. Effet de la vitesse de pulsation sur le diamètre moyen de Sauter

Les vitesses de pulsation (AF) sont déterminées en mesurant les fréquences de pulsation (F) et le diamètre moyen de Sauter est déterminé à partir de l'équation eq-3.3. Le tableau 3.10 ci-dessous présente le diamètre moyen de Sauter pour différentes vitesses de pulsation :

|         |                           |       |       |       |       |       |       |       |
|---------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|         | AF (ms <sup>-1</sup> )    | 0.017 | 0.024 | 0.038 | 0.054 | 0,068 | 0.084 | 0.099 |
| H=0.25m | D <sub>32</sub> exp. (mm) | 2.51  | 2.24  | 1.53  | 0.83  | 0.43  | 0.23  | 0.17  |
|         | ±                         | 0.38  | 0.34  | 0.23  | 0.12  | 0.06  | 0.03  | 0.03  |
| H=1.30m | D <sub>32</sub> exp. (mm) | 2.48  | 2.19  | 1.18  | 0.63  | 0.21  | 0.18  | 0.17  |
|         | ±                         | 0.37  | 0.33  | 0.23  | 0.12  | 0.06  | 0.03  | 0.03  |

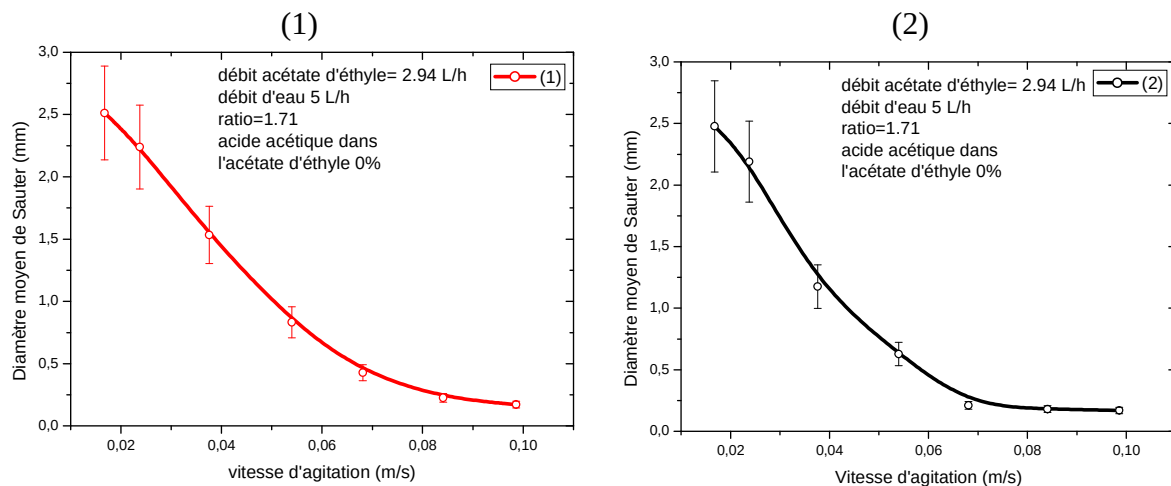
**Tableau 3.10** : Diamètre moyen de Sauter (d<sub>32</sub>) en fonction de la vitesse de pulsation :

0% acide acétique dans l'acétate d'éthyle

H=0,25 m, en bas de la colonne, débit phase dispersée 2,94 L/h

H=1.30 m, en haut de la colonne, débit d'eau 5 L/h

La figure 3.15a montre l'évolution de la taille moyenne des gouttes en fonction de la vitesse de pulsation. Nous constatons que le diamètre moyen des gouttes diminue considérablement avec la vitesse de pulsation. Les gouttes en passant à travers les plateaux perforés se fragmentent pour donner naissance à des gouttes jumelles de taille beaucoup plus petite ce qui entraîne une distribution de taille des gouttes plus homogène. L'histogramme présenté dans l'annexe 5 illustre bien l'homogénéité de la taille des gouttes avec l'augmentation de la vitesse de pulsation.



**Figure 3.15.a** : Diamètre moyen des gouttes en fonction de la vitesse de pulsation :

0% en masse d'acide acétique dans l'acétate d'éthyle

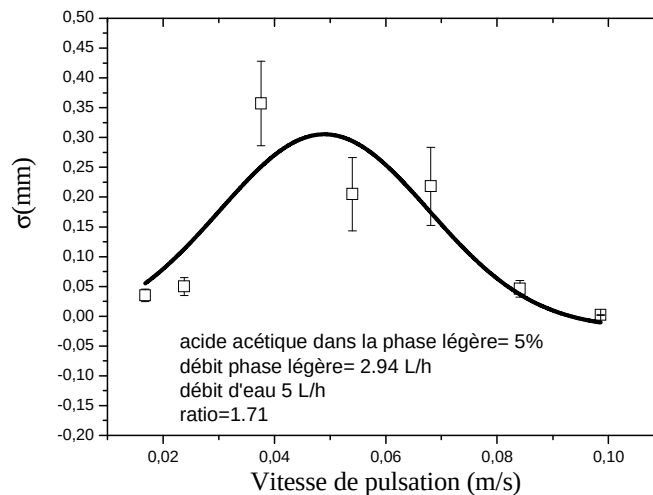
(1) en bas de la colonne (H=0,25 m) ; débit phase légère 2,94 L/h, ratio=1,71

(2) en haut de la colonne (H=1,3 m) ; débit d'eau 5 L/h, ratio=1,71

L'équation 3.4 est obtenue par régression linéaire du tracé de l'évolution du diamètre moyen de Sauter en fonction de la vitesse de pulsation (figure 3.15a(1)). Cette équation montre la dépendance du diamètre moyen de Sauter en fonction de l'agitation (AF)

$$d_{32} = -0.33 + 4.375 \exp\left(\frac{-AF}{0.042}\right) \quad (\text{eq-3.4})$$

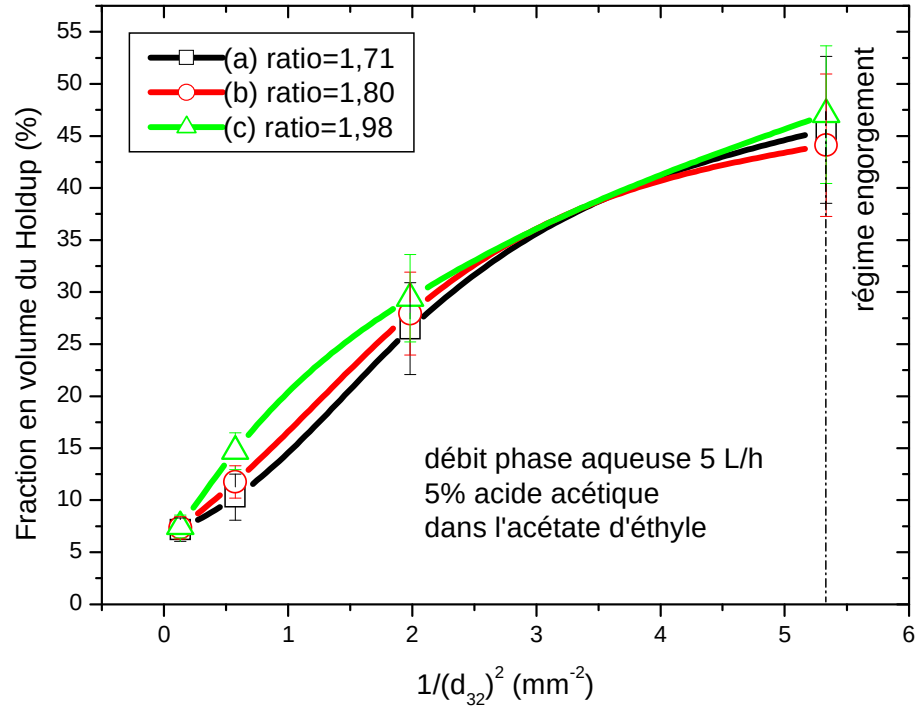
L'écart entre le bas de la colonne (0.25 m) et le haut de la colonne (1.3 m) est illustré par la figure 3.15b.



**Figure 3.15.b :** Ecart entre le bas et le haut en fonction de la vitesse de pulsation : figure 3.15a (1) en bas de la colonne, figure 3.15a(2) en haut.

### 3.8. Evolution du Hold-up de la phase dispersée

On observe sur la figure (3.16) que le volume du Hold-up augmente avec la diminution du diamètre moyen de Sauter ( $d_{32}$ ) et indépendamment du rapport de débit des deux phases. Ceci signifie que la fraction en volume de la phase dispersée présente dans la partie dite active de la colonne augmente lorsque les gouttes sont plus petites ce qui correspond à une augmentation de leurs temps de séjour dans l'intervalle entre deux plateaux.



**Figure 3.16.** Variation de la fraction volumique du Hold-up en fonction de l'inverse du diamètre moyen de sauter au carré pour des rapports de débit (ratio) 1.71, 1.87, 1.98. 5% d'acide acétique dans l'acétate d'éthyle, débits phase légère 2,94 L/h, 2,8 L/h, 2,5 L/h ; débit d'eau 5 L/h, en bas de la colonne (H=0.25 m)

Par régression linéaire du tracé de la fraction en volume du hold-up en fonction du carré de l'inverse du diamètre moyen de Sauter on obtient l'équation 3.5.

$$\alpha = 7,55 \pm 2,40 + (7,38 \pm 0,85) \frac{1}{(d_{32})^2} \quad (\text{eq-3.5})$$

### 3.9. Temps de séjour et temps de passage des gouttes

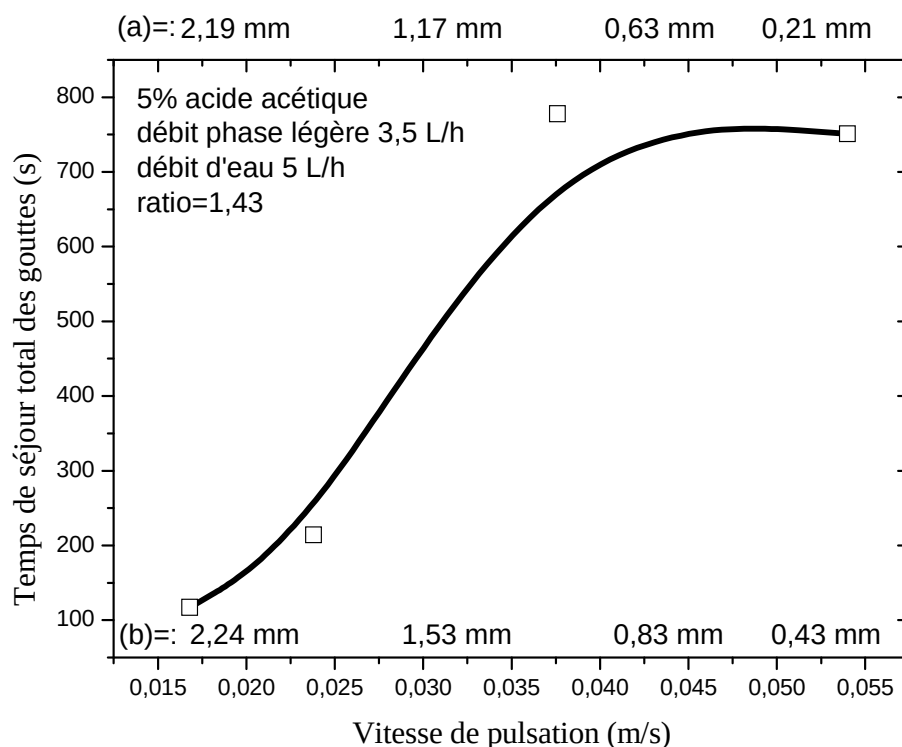
La mesure du temps de séjour et de passage des gouttes dans la colonne procède d'une analyse macroscopique ou microscopique des phénomènes de transfert. Dans l'hypothèse d'une analyse macroscopique, le temps de séjour moyen de la phase légère peut être exprimé par le rapport hold-up sur flux de phase légère. Il traduit l'ensemble des phénomènes d'échange d'énergie et de matière (coalescence des gouttes, fragmentation, modification des paramètres physiques tels que la tension superficielle) qui affecte les deux phases en présence

en fonction de la hauteur de la phase dans la colonne ( $H=0$  à  $H=1,3$  m). Cette étude a été réalisée en régime stationnaire pour chacune des vitesses de pulsation étudiées ; elle correspond bien évidemment à un diamètre moyen de Sauter le long de la colonne à la distribution de l'énergie de pulsation sur les phases entre les plateaux.

Dans l'hypothèse d'une analyse microscopique le temps de séjour comprend, les phénomènes d'oscillation des phases entre deux plateaux qui affectent les gouttes, les phénomènes de coalescence sous chaque plateau, dans ces conditions l'interprétation du processus d'échange de matière et d'énergie s'exprime par la mesure des diamètres réels plateau par plateau, par la mesure des vitesses montantes et descendantes par Anémométrie Laser Doppler (ADL) afin de qualifier le rôle de la turbulence provoquée par l'inversion des vitesses, le rôle de la vitesse de la phase lourde dont la valeur globale est à contre courant de la phase légère.

### **3.9.1 Temps de séjour moyen des gouttes**

Le temps de séjour des gouttes (figure 3.17) a été estimé à partir des mesures du volume du hold-up présent dans la colonne d'extraction liquide-liquide. Nous remarquons que le temps de séjour de la goutte dépend du diamètre moyen de Sauter. Ainsi plus le diamètre de Sauter est petit plus le temps de séjour est important et plus le transfert de matière est efficace avec toutefois une limite qui correspond à l'apparition d'une émulsion stable et à l'engorgement de la colonne d'extraction liquide-liquide. Pour un temps de séjour long, le milieu est totalement agité ce qui ralentit les gouttes et diminue leurs tailles. Le transfert de matière est donc plus favorable car la vitesse de pulsation diminue la résistance au transfert de matière. A des vitesses de pulsation trop importantes, le temps de séjour des gouttes devient trop long et le phénomène de saturation du solvant commence à apparaître ce qui défavorise l'efficacité de l'extraction.



**Figure 3.17.** Temps de séjour de la goutte en fonction de la vitesse de pulsation en régime permanent ; débit d'eau 5 L/h ; 5% acide acétique dans l'acétate d'éthyle (débit 3,5 L/h) ; ratio=1.43 ; (a)= et (b)= diamètre moyen de Sauter mesuré en haut et en bas de la colonne en fonction de la vitesse de pulsation respectivement.

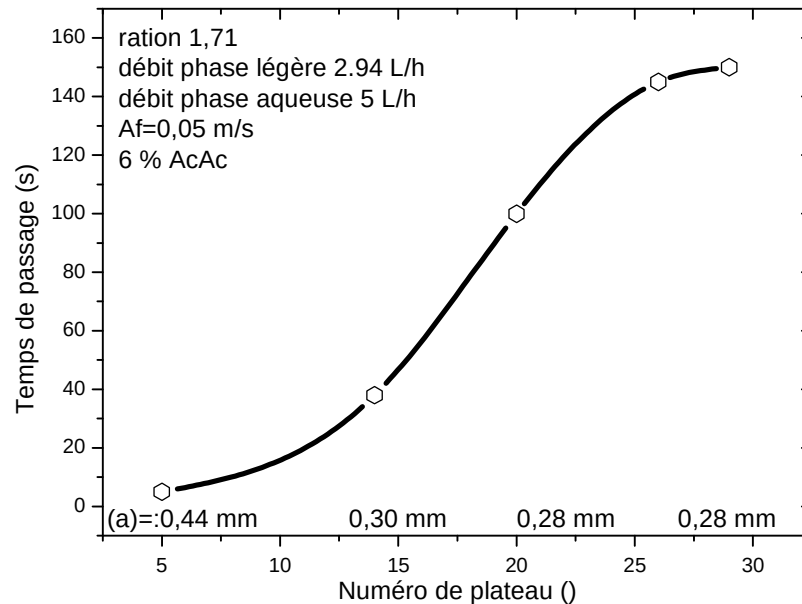
L'objectif est de trouver une corrélation entre la vitesse de migration des gouttes et le temps de séjour de celles-ci au sein de la partie opérationnelle de la colonne. Le temps de séjour mesuré à partir du rapport du volume de hold-up au débit de phase sera comparé à celui déterminé à partir des mesures de vitesse de gouttes de la phase dispersée par Anémométrie Laser Doppler.

La première série de mesures a été effectuée en régime stationnaire (figure 3.17), la deuxième série de mesures (figure 3.18) a été effectuée en régime transitoire pour approcher les valeurs comparatives des séries de plateaux dans les quatre domaines de mesures suivants ( $H=0-0,25$  m,  $H=0,25-0,70$  m,  $H=0,70-1,0$  m,  $H=1,0-1,3$  m). Cette séquence de mesure permet dès lors de qualifier le rôle du processus ascensionnel des gouttes vis-à-vis du rôle de la coalescence déterminé à partir de la mesure du Hold-up. Ainsi a-t-on accès au temps de stockage des gouttes dans la colonne sous chaque plateau en fonction de la vitesse de pulsation. Ce dernier paramètre ayant pour limite l'engorgement de la colonne.



### 3.9.2 Temps de passage des gouttes

La figure 3.18 montre l'évolution du diamètre moyen de Sauter en fonction du temps de passage des gouttes de la phase dispersée.



**Figure 3.18.** Evolution temps de passage des gouttes en fonction du numéro de plateau en régime transitoire ; (a)= diamètre moyen des gouttes mesuré le long de la colonne pour une vitesse de pulsation de 0,054 m/s. 6% acide acétique dans l'acétate d'éthyle (débit 2,94 L/h) ; débit d'eau 5 L/h ; ratio=1,71

Le temps de passage des gouttes dans une colonne pulsée d'extraction liquide-liquide représente le temps auquel une densité de gouttes quitte le pied de la colonne (entrée de phase) vers la tête de colonne (sortie de phase). Le temps de passage des gouttes dépend du débit de solvant, de la densité et de la taille des gouttes. Nous notons une augmentation du temps de passage des gouttes du plateau du bas vers le plateau du haut.

### 3.10. Surface interfaciale par unité de volume (a)

L'obtention du diamètre moyen de Sauter et du Hold-up permet de calculer l'aire spécifique interfaciale ( $m^{-1}$ ) qui est la surface d'une goutte multipliée par le nombre de gouttes ( $n_g$ ). Ce

dernier est calculé à partir du volume du hold-up (somme de toutes les gouttes de la phase dispersée présentes dans la partie active de la colonne) divisé par le volume d'une goutte ( $V_g$ ).

$$n_g = \frac{\alpha V_T}{V_g}, \quad V_g = \frac{\pi (d_{32})^3}{6} \quad (\text{eq-3.5})$$

$$a = n_g \frac{\pi (d_{32})^2}{V_T} \quad (\text{eq-3.6})$$

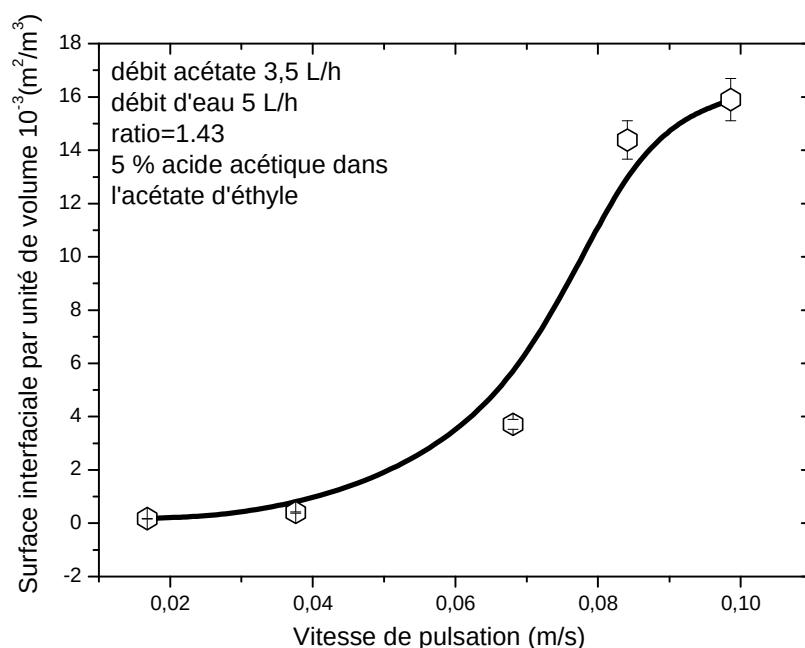
$$a = \frac{6 \alpha}{d_{32}} \quad (\text{eq-3.7})$$

$\alpha$  ; représente la fraction en volume de la phase dispersée (Hold-up) (%) et, est défini dans la section 3.8.

$a$  ; surface spécifique interfaciale par unité de volume ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ).

$V_T$  ; volume total de la partie active de la colonne ( $\text{m}^3$ )

$d_{32}$  ; diamètre moyen de Sauter (m)



**Figure 3.19.** Aire interfaciale d'échange par unité de volume en fonction de la vitesse de pulsation en régime permanent; débit d'eau 5 L/h ; 5% acide acétique dans l'acétate d'éthyle (débit 3,5 L/h) ; ratio=1,43

On constate sur la figure 3.18 que la surface interfaciale par unité de volume ( $a$ ) augmente avec la vitesse de pulsation. Cette grandeur ( $a$ ) intervient dans l'expression du coefficient de transfert de matière de la colonne en fonction de l'énergie transmise par l'agitation mécanique.

### **3.11. Mesure par anémométrie laser doppler de la vitesse des gouttes dans la colonne**

Nous avons utilisé le dispositif expérimental (LDA) décrit dans le chapitre 2 pour mesure la vitesse de migration des gouttes. Le processus de pulsation étant caractérisé par l'oscillation de la phase lourde qui accompagne les gouttes de haut en bas et du bas vers le haut. De ce fait, les gouttes acquièrent des vitesses positives et négatives, l'écart entre ces deux vitesses donne la vitesse ascensionnelle moyenne dans la colonne. La mesure par LDA permet de qualifier les vitesses positives et négatives dans toutes les conditions opératoires. Pour mesurer les vitesses de montée (positives) et de descente (négatives), le dispositif contient un logiciel informatique PDA, qui permet de réaliser plusieurs acquisitions, de fournir une distribution de vitesse de gouttes ainsi que la vitesse moyenne pour chaque expérimentation. La longueur d'onde du laser est de 514.5 nm pour toutes les expériences. Les mesures des vitesses ont été effectuées en différentes positions au niveau de la colonne (0,25, 0,70, 1,0 m et 1,3 m) en respectant à chaque acquisition les mêmes conditions opératoires : c'est-à-dire l'orientation et la distance des deux faisceaux incidents du laser près de l'axe principal (PTFE) de la colonne pour un angle bien défini (90 degré) et en se plaçant à égale distance entre deux plateaux (0.05 m).

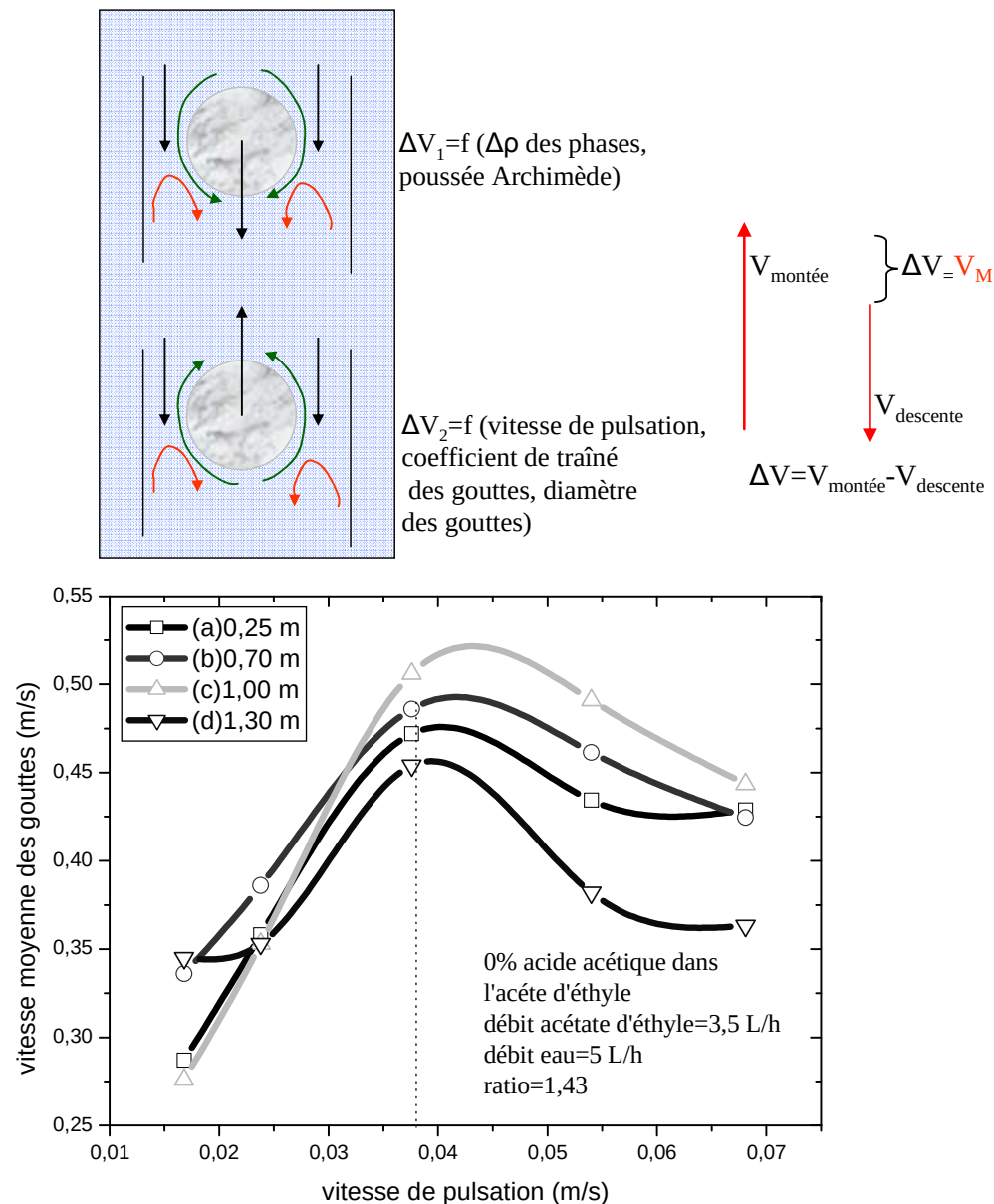
#### **3.11.1. Influence de la vitesse de pulsation et de la hauteur de la colonne sur la vitesse moyenne des gouttes**

##### **3.11.1.1. En absence de transfert de matière**

La figure 3.20 présente l'évolution de la vitesse moyenne de migration des gouttes ( $V_M$ ) en fonction du diamètre moyen de Sauter à une position de 1,30 m sur l'axe principale de la colonne.

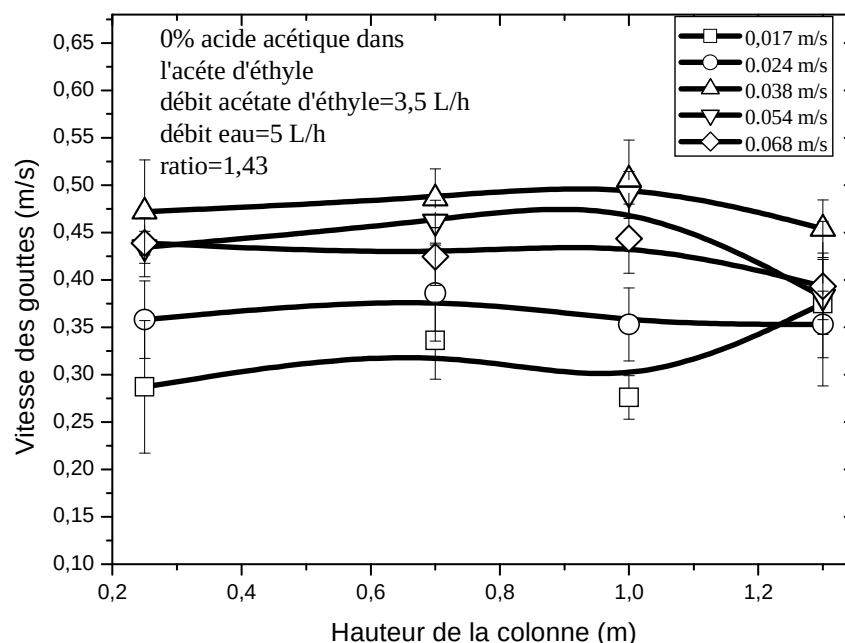
Nous observons que la vitesse moyenne de migration des gouttes passe de  $0.423 \text{ m.s}^{-1}$  à  $0.486 \text{ m.s}^{-1}$  pour des vitesses de pulsation allant de 0.017 m/s à  $0.038 \text{ m.s}^{-1}$ . Les gouttes atteignent leur vitesse moyenne maximale ( $0.50 \text{ m.s}^{-1}$ ) pour une vitesse de pulsation de 0.038 m/s puis leur vitesse décroît jusqu'à 0.036 m/s correspondant à une vitesse de pulsation de 0.068 m/s.

Normalement la vitesse moyenne des gouttes devraient augmenter avec la vitesse de pulsation ce qui n'est pas le cas. En effet lorsque la vitesse de pulsation est trop élevée le diamètre moyen de Sauter devient très petit et, par conséquent, les gouttes de la phase dispersée sont entraînées par l'écoulement à contre courant de la phase continue ce qui ralentit leurs vitesses de montée d'où l'apparition d'un optimum.



**Figure 3.20.** Evolution de la vitesse moyenne des gouttes en fonction de pulsation  
0 % acide acétique dans l'acétate d'éthyle (débit 3,5 L/h); débit d'eau 5 L/h; ratio=1,43

Nous constatons que l'évolution de la vitesse des gouttes le long de la colonne (figure 3.20) est assez monotone et reste pratiquement constante. Cette faible variation de vitesse des gouttes le long de la colonne est encore mieux mise en évidence par la figure 3.21.

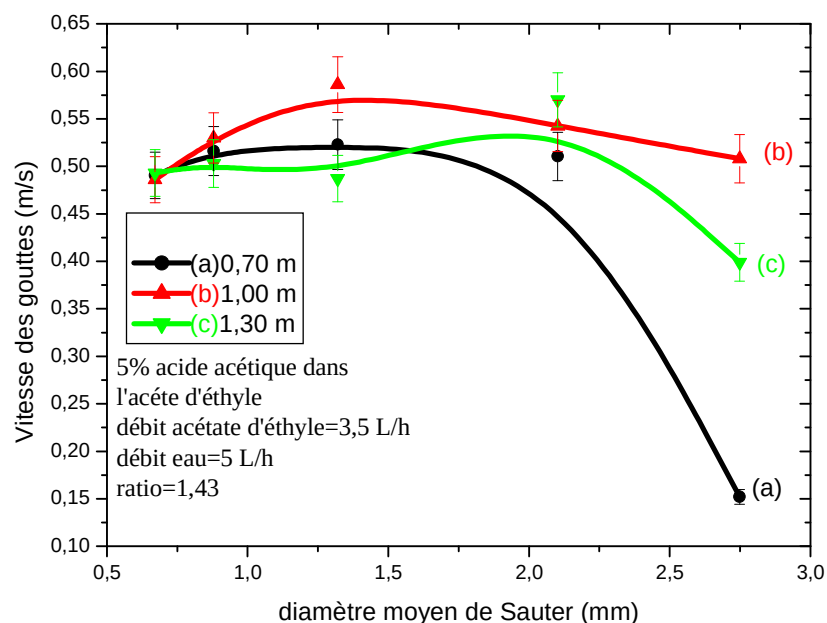


**Figure 3.21.** Evolution de la vitesse des gouttes en fonction de la hauteur de la colonne pour différentes vitesses de pulsation ; 0 % acide acétique dans l'acétate d'éthyle, débit d'eau 5 L/h, débit acétate d'éthyle 3,5 L/h

Nous pouvons noter qu'au plateau supérieur la vitesse des gouttes est légèrement plus faible qu'au plateau inférieur et au plateau intermédiaire dû à l'effet d'entraînement de l'eau.

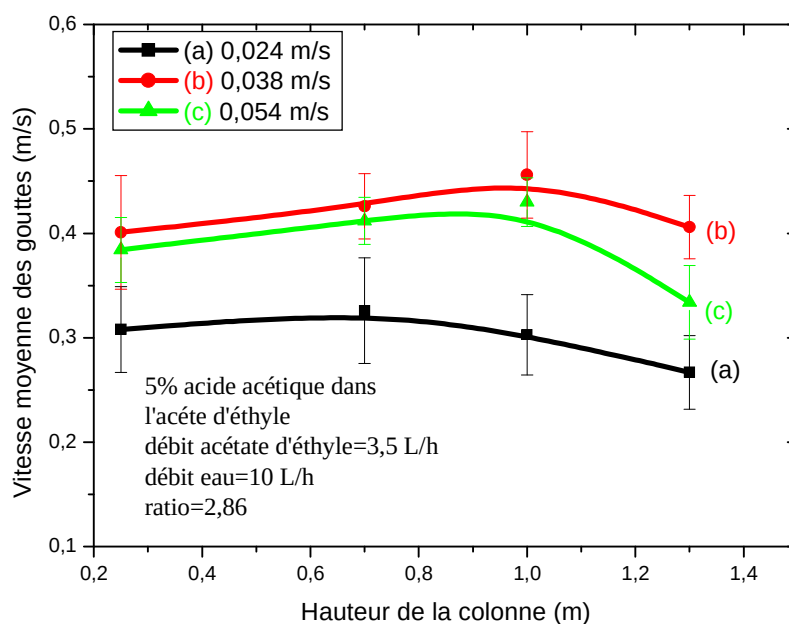
### 3.11.1.2. En présence de transfert de matière

En présence d'acide acétique dans la phase dispersée on observe toujours un optimum à 0,036 m/s. La vitesse moyenne maximale des gouttes est légèrement supérieure à celle mesurée précédemment en absence de soluté (0% acide). A 5% en masse d'acide acétique les diamètres moyens de Sauter mesurés par caméra CCD sont plus grands que ceux obtenus à 0% d'acide acétique. On peut suggérer donc que cette différence de taille des gouttes dans les deux cas (0% et 5%) aura une influence sur les vitesses moyennes des gouttes mesurées en présence et sans acide acétique. L'écart des vitesses entre 0 et 5% est dû au fait qu'à 5% d'acide acétique les gouttes résistent mieux à l'effet d'entraînement de l'eau tandis qu'à 0% l'effet d'entraînement est plus important (figure 3.22).



**Figure 3.22.** Evolution de la vitesse moyenne des gouttes en fonction du diamètre moyen des gouttes. 5 % acide acétique dans l'acétate d'éthyle, (dit 3,5 L/h) débit d'eau 5 L/h.

La figure ci-dessous (figure 3.23) montre l'évolution de la vitesse de migration des particules en fonction de la hauteur de la colonne pour un rapport de débit assez élevé (ratio=2.86) débit d'eau assez important 10 L/h.

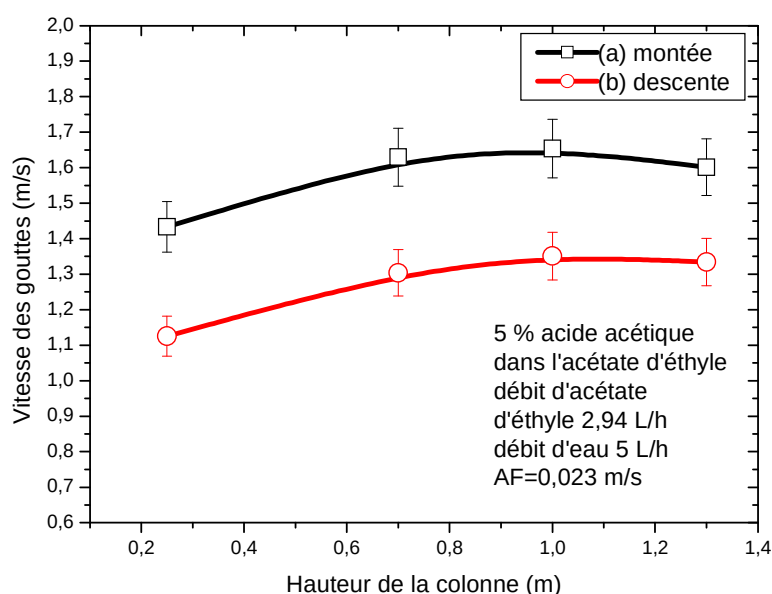


**Figure 3.23.** Evolution de la vitesse des gouttes en fonction de la hauteur de la colonne 5% en masse d'acide acétique dans l'acétate d'éthyle; débit d'eau 10 L/h ; débit acétate d'éthyle 3,5 L/h, ratio=2,86

Pour un rapport de débit assez élevé, l'optimum se situe à nouveau à la vitesse de pulsation de 0.038 m/s. Nous constatons toujours une légère augmentation de la vitesse des gouttes avec l'intensité de pulsation (Figure 3.23). En bas de la colonne (H=25cm) les débits d'alimentation ne semblent pas modifier fortement la vitesse de migration des gouttes. Par contre en tête de colonne (figure 3.23) le rapport de débit modifie considérablement la vitesse de migration des gouttes. En effet lorsqu' on augmente le débit d'alimentation de la phase dispersée, la rétention de phase augmente aussi. De ce fait le contre-courant du solvant ralentit le déplacement des gouttes.

### 3.11.2. Influence de la vitesse de pulsation et de la hauteur de la colonne sur la vitesse de montée et de descente des gouttes

La vitesse moyenne de montée des gouttes mesurée par ADL suit la même tendance que la vitesse moyenne des gouttes ( $V_{\text{montée}} - V_{\text{descente}}$ ), une légère augmentation le long de la colonne jusqu'à 0.7 m puis une décroissance due à l'effet d'entraînement de l'eau déjà évoquée lors de l'étude de la vitesse moyenne des gouttes. La mesure des vitesses de montée et de descente des gouttes permettra de déterminer la longueur totale parcourue par les gouttes lors du phénomène d'oscillation et de migration avant de quitter le plateau supérieur de la colonne d'extraction. L'écart entre les deux valeurs exprime la vitesse moyenne liée au débit d'alimentation.



**Figure 3.24.** Variation de la vitesse moyenne de montée des gouttes le long de la colonne 5% acide acétique dans l'acétate d'éthyle (débit 2,94 L/h) ; débit d'eau 5 L/h, ratio=1.71

### 3.12. Simulation de l'écoulement monophasique au sein de la colonne pulsée à plateaux perforés

La simulation sous COMSOL 3.4 permet de déterminer l'hydrodynamique du liquide depuis son injection en bas de la colonne jusqu'à sa sortie en tête de colonne. Le but est de déterminer la distribution des vitesses en aval et en amont des perforations (orifices) et de comparer les vitesses obtenues avec celles mesurées par anémométrie laser doppler. Lorsqu'on applique une pulsation à une fréquence donnée, le liquide se déplace selon le mouvement d'oscillation du piston. Ainsi l'écoulement oscillatoire est déterminé en modifiant la vitesse superficielle du liquide à l'entrée par une fonction sinusoïdal du temps ( $f(t)$ ) d'amplitude constante  $A(=0,055 \text{ m})$  et pour différentes fréquences de pulsation (0,15 à 0,69) (eq-2.8).

$$f(t) = (2\pi AF) S_p / S_{col} \sin(2\pi F t) \quad \text{eq-3.10}$$

$A$ , amplitude de l'oscillation du piston (m)

$F$ , fréquence d'oscillation du piston (Hz)

$t$ , temps caractéristique de l'oscillation (s)

$S_p$ , section du piston,  $1,96 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$

$S_{col}$ , section de la colonne,  $1,13 \text{ m}^2$

$f(t)$ , vitesse superficielle de l'écoulement pulsé en fonction du temps

Pendant un cycle de pulsation, la vitesse superficielle moyenne s'écrit sous cette forme [Angelov, Gourdon et Liné, 1998], [Schistel et al, 1993], [Lauder et Spalding, 1974]:

$$V_{super} = \frac{1}{T} \int_0^T |f(t)| dt \quad \text{eq-3.11}$$

La résolution de l'équation 3.10 et 3.11 conduit à l'expression suivante :

$$V_{super} = S_p / S_{col} (2 A F) \quad \text{eq-3.12}$$

Nous rappelons que le nombre de Reynolds au-delà de laquelle le régime devient turbulent est de l'ordre de 2000. L'expression mathématique du nombre de Reynolds d'oscillation ( $Re_o$ ) ainsi que du nombre de Reynolds caractérisant le régime turbulent ou laminaire d'écoulement dans la colonne ( $Re_n$ ) et dans les perforations (orifices) est rassemblé dans le tableau 3.11



|                                              |                                                     |                                                                                                                                                    |
|----------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $Re_O$ , nombre de Reynolds d'oscillation    | $R_{eO} = \frac{\rho_c D_{Col} 2AF}{\mu_c}$ eq-3.13 | V, vitesse moyenne ( $m.s^{-1}$ )<br>$\rho$ , masse volumique de la phase continue ( $Kg.m^{-3}$ )                                                 |
| $Re_n$ , régime d'écoulement dans la colonne | $R_{en} = \frac{\rho_c D_{Col} V_c}{\mu_c}$ eq-3.14 | $D_{col}$ , diamètre de la colonne (m)<br>A, amplitude de la pulsation (m)<br>F, fréquence de pulsation (Hz)<br>$\mu$ , viscosité dynamique (Pa.s) |

**Tableau 3.11 :** Paramètres caractéristiques de l'écoulement dans une colonne pulsée d'extraction liquide-liquide

La périodicité spatiale de la géométrie de notre colonne pulsée nous permet de simplifier les calculs en modélisant que deux plateaux espacés de 0,05 m et de diamètre 38 mm donc ayant les même dimensions que celles de notre colonne (cas réel). Les paramètres géométriques de l'écoulement sont similaires pour chaque mode de fréquence utilisé (0,15 à 0,62 Hz) et sont donnés dans le tableau 3.12

|                        |                       |                      |                             |                       |
|------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------|
| Diamètre de la colonne | Hauteur de la Colonne | Diamètre perforation | Espace entre 2 perforations | Nombre de perforation |
| 38 mm                  | 150 mm                | 3 mm                 | 2 mm                        | 8                     |

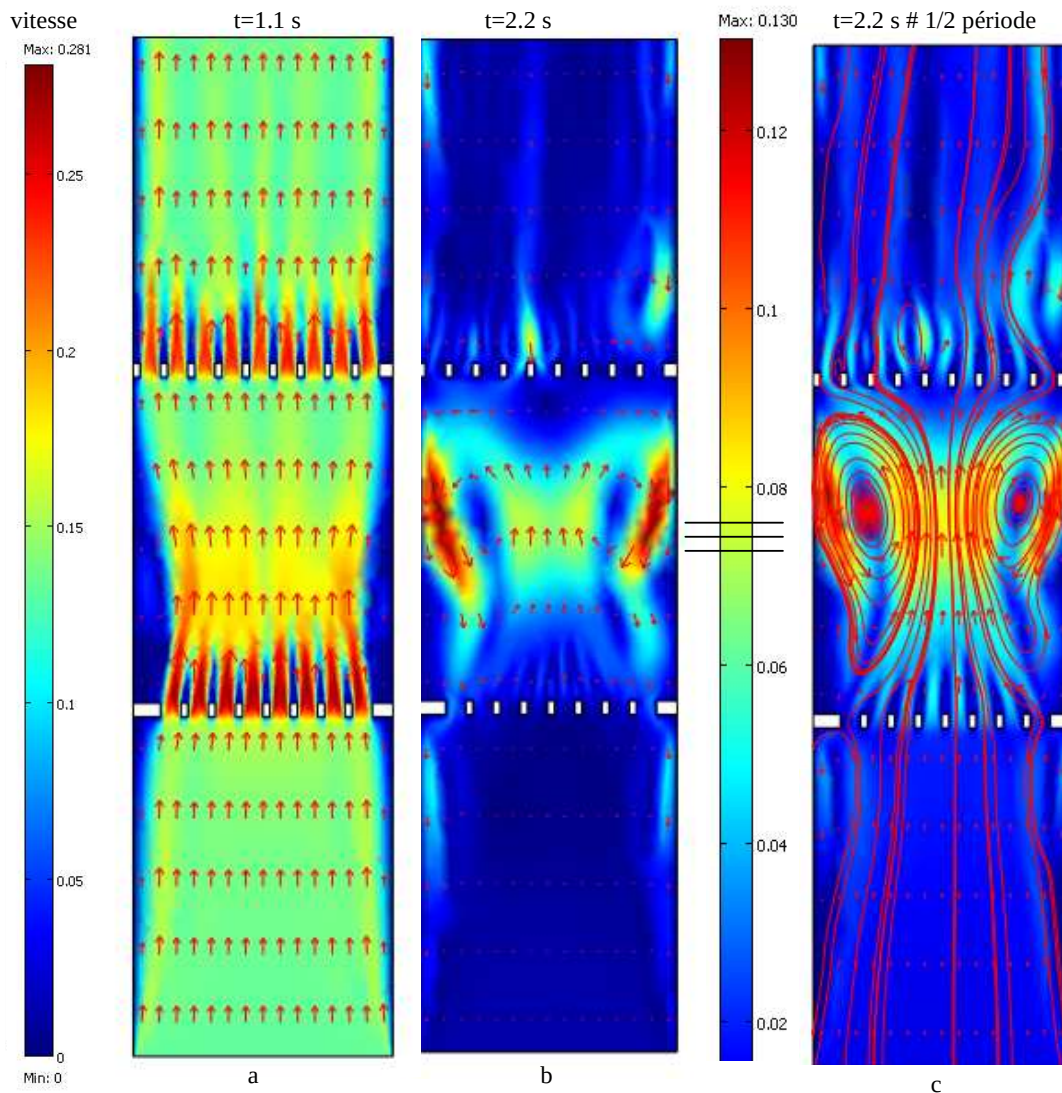
**Tableau 3.12 :** Caractéristiques géométriques du modèle choisi pour simuler l'hydrodynamique de l'écoulement dans la colonne pulsée en régime monophasique.

### 3.12.1. Champ de vitesses et de pression dans la colonne pulsée

#### Vitesse de pulsation faible

Pour une vitesse de pulsation de 0,024 m/s le nombre de Reynolds d'oscillation ou de pulsation est de 900 (eq-3.13) ce qui correspond à un écoulement laminaire.

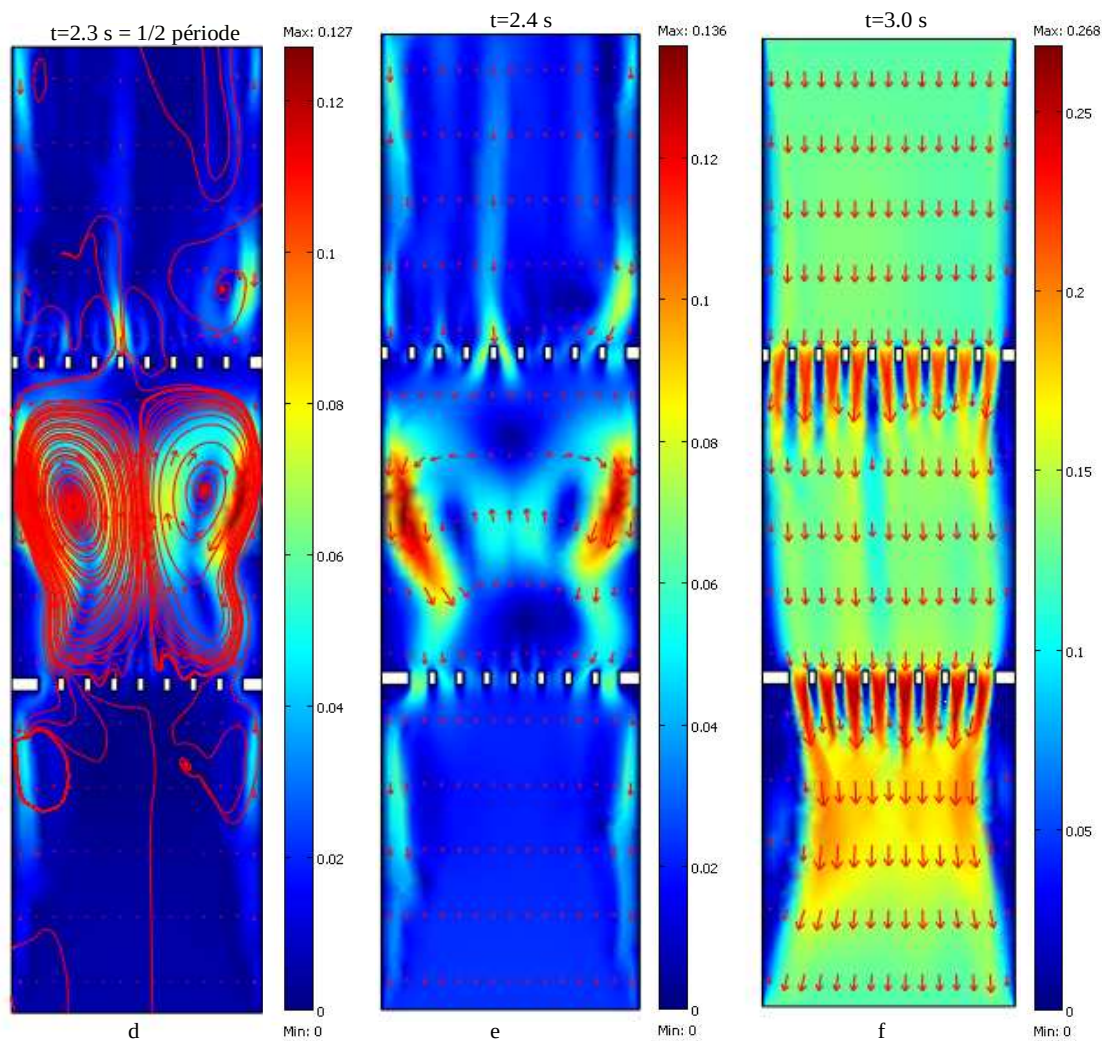
La figure 3.25 montre le champ de vitesses en surface, en ligne de courant, en vecteur obtenu par simulation sous COMSOL 3.4.



**Figure 3.25 :** Champs de vitesse moyenne en surface, en vecteur et en ligne de courant d'un écoulement liquide (eau) dans la colonne: diamètre de la perforation (3mm); fréquence 0.22 Hz ; amplitude 0,055 m; vitesse superficielle moyenne du liquide  $0,024 \text{ m.s}^{-1}$ .

On observe une accélération du jet liquide au passage de la perforation. La vitesse maximale axiale est obtenue à cet endroit et elle est de  $0,28 \text{ m.s}^{-1}$  correspondant à un nombre de Reynolds de 10640 (eq-3.14) dans la perforation pour une fréquence de pulsation de 0,22 Hz (figure 3.25 (a)). En dehors de la perforation la vitesse instantanée dans la colonne est comprise entre  $0,15 \text{ m.s}^{-1}$  et  $0,2 \text{ m.s}^{-1}$  correspondant à un nombre de Reynolds variant de 5700 à 7600 (eq-3.14) à la même fréquence (0,22 Hz). On peut noter donc une accélération de l'écoulement au niveau des perforations et une augmentation de la turbulence.

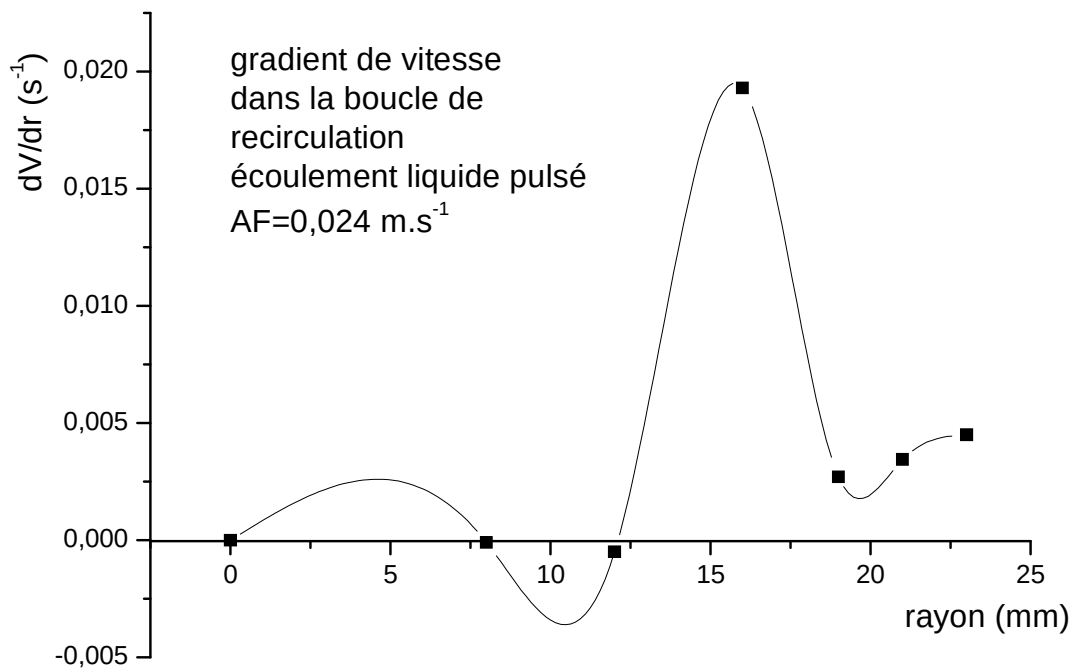
Aux bords des parois et au dessus des plateaux (sans perforation) la vitesse moyenne du liquide est nulle (figure 3.26(a)). La vitesse du liquide augmente en fonction du temps pour atteindre sa valeur maximale à  $t \approx T/2$  (vitesse maximale de montée  $\approx 0,29$  m/s). Une recirculation aux inter-plateaux est observée à un temps correspondant à une demi-période ( $t=T/2=2.3$ s) (figure 3.25 (c) et figure 3.25 (d)). Ainsi dans la boucle de recirculation près des parois (en dehors des orifices) la vitesse maximale est de l'ordre de 0,12 m/s (nombre de Reynolds égal à 4560) ce qui traduit un écoulement turbulent dans cette zone. Nous pouvons remarquer sur la figure 3.25 que la recirculation est d'autant plus importante que le nombre de Reynolds augmente (de 4800 (figure 3.25 (c)) à 5200 (figure 3.25 (d)) dans les inter-plateaux



**Figure 3.26 :** Champs de vitesse moyenne en surface, en vecteur et en ligne de courant d'un écoulement liquide (eau) dans la colonne de diamètre 38 mm ; diamètre de la perforation 3mm; fréquence 0.22 Hz ; amplitude 0,055 m (vitesse de pulsation 0,024 m/s); vitesse superficielle de la phase continue  $1,22 \cdot 10^{-3}$  m/s.

On constate sur la figure 3.25(c) et figure 3.26(d) que lorsque le temps avoisine celui correspondant à une demi période ( $t$  très proche de  $T/2$ ) la vitesse moyenne du fluide en dehors de la boucle de recirculation est quasiment nulle avec un débit de changement de l'orientation des vecteurs vitesses. Nous pouvons dire donc que la recirculation génère des vitesses positives et négatives en valeur absolue (figure 3.26(e)). A  $t > T/2$  la direction du champs de vitesse de l'écoulement est totalement inversée et la vitesse du fluide augmente en valeur absolue pour atteindre sa valeur maximale (vitesse maximale de descente  $\approx 0,27$  m/s proche de la vitesse maximale de montée  $\approx 0,29$ )

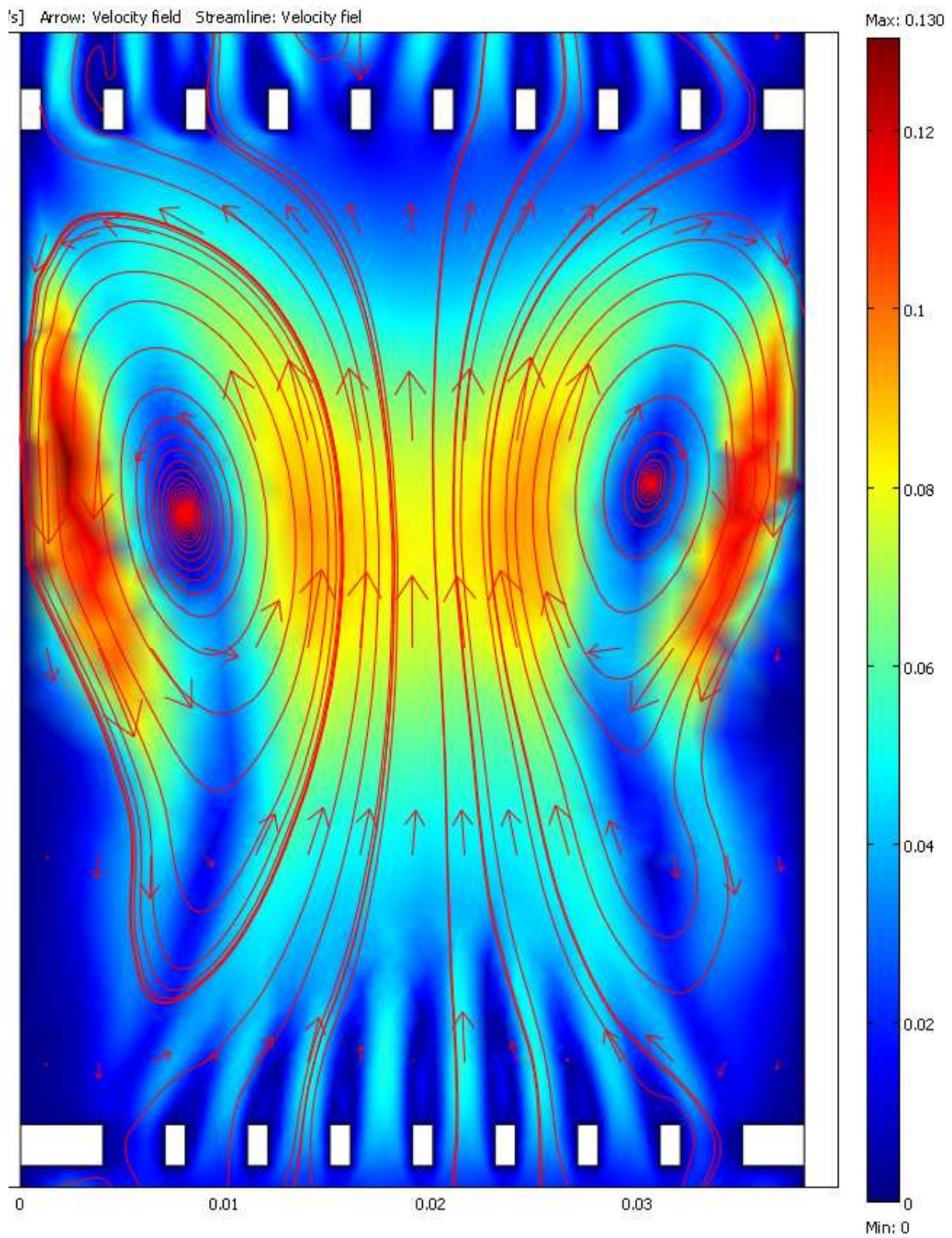
La figure 3.27a présente l'évolution des gradients de vitesses dans la boucle de recirculation (figure 3.27b) en fonction du rayon de la boucle.



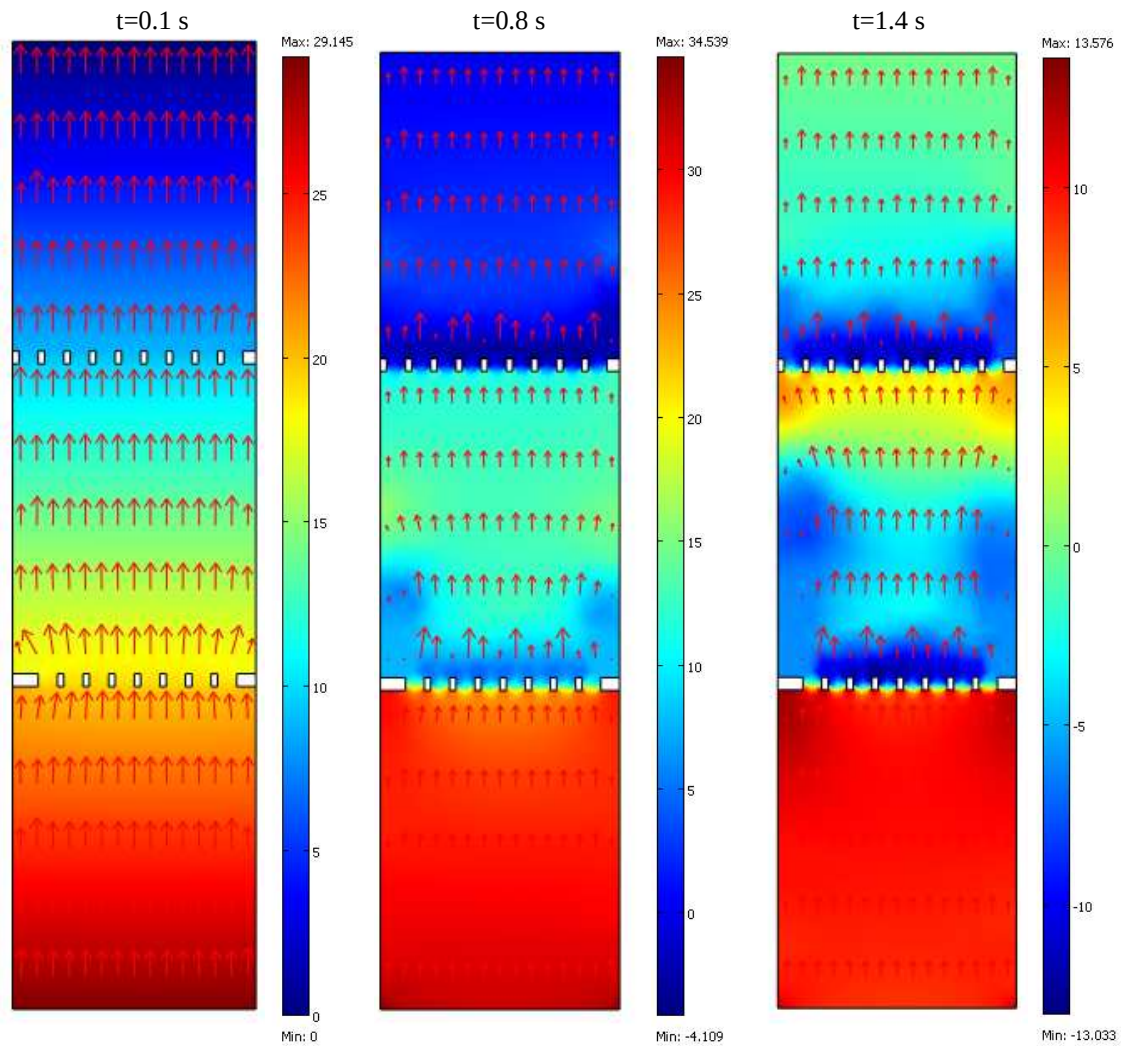
**Figure 3.27a :** Evolution des gradients de vitesses dans la boucle de recirculation (inversion de la direction de l'écoulement) pour une vitesse de pulsation de  $0,024 \text{ m.s}^{-1}$

On observe un saut de gradient de vitesses à  $r \approx 16 \text{ mm}$  et une légère fluctuation des gradients de vitesses près du centre.



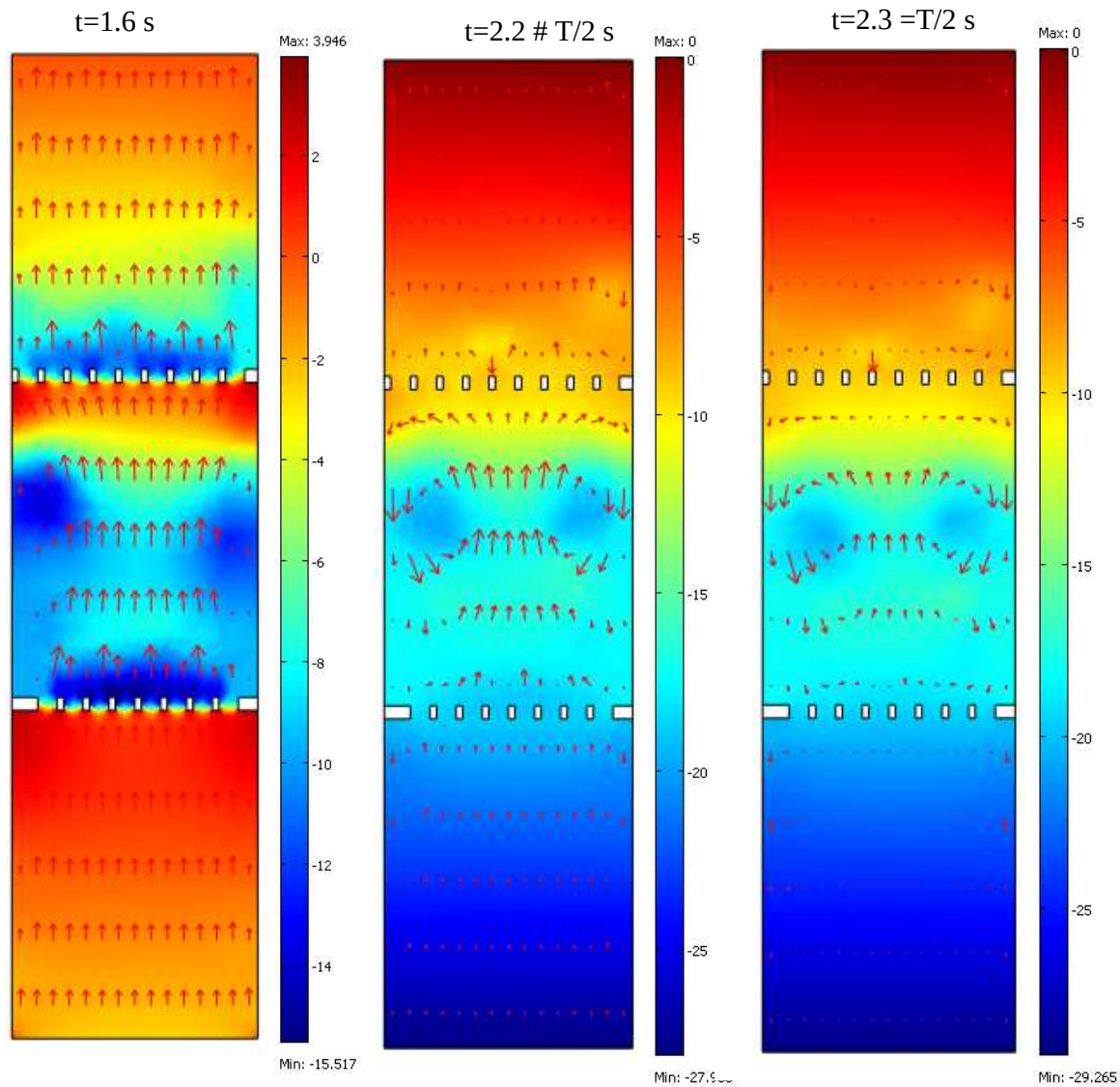


**Figure 3.27b.** Recirculation du liquide aux inter-plateaux (inversion des vitesses)



**Figure 3.28:** Champs de pression en surface, en vecteur d'un écoulement liquide (eau) dans la colonne de diamètre 38 mm ; diamètre de la perforation 3mm; fréquence 0.22 Hz ; amplitude 0,055 m (vitesse de pulsation 0,024 m/s) ; ; vitesse superficielle de la phase continue  $1,22 \cdot 10^{-3}$  m/s.

Pour un temps inférieur ou égal à 0,1 s (figure 3.27) le phénomène de dépressurisation ne se produit pas et commence à apparaître pour un temps supérieur à 0,1 s. On peut remarquer pour un temps  $t$  égale à 1.4 s, le gradient de pression est plus faible au dessus de la surface des plateaux par rapport aux autres endroits de la colonne. Pour un temps supérieur à cette valeur le phénomène d'inversion du sens de l'écoulement commence à apparaître ( $t=2,2$  s ;  $t=T/2$  ; figure 3.28). Pendant la phase d'admission du liquide (en bas de colonne) le gradient de pression est plus élevé en bas qu'en tête de colonne.



**Figure 3.29 :** Champs de pression en surface, en vecteur d'un écoulement liquide (eau) dans la colonne de diamètre 38 mm ; diamètre de la perforation 3mm; fréquence 0.22 Hz ; amplitude 0,055 m (vitesse de pulsation 0,024 m/s) ; ; vitesse superficielle de la phase continue  $1,22 \cdot 10^{-3}$  m/s.

En écoulement turbulent, la perte de charge globale ( $\Delta P_{\text{globale}}$ ) engendrée par la perforation est reliée à la perte de charge maximale ( $\Delta P_{\text{max}}$ ) par l'équation donnée par Perry [Perry et al, 1980]

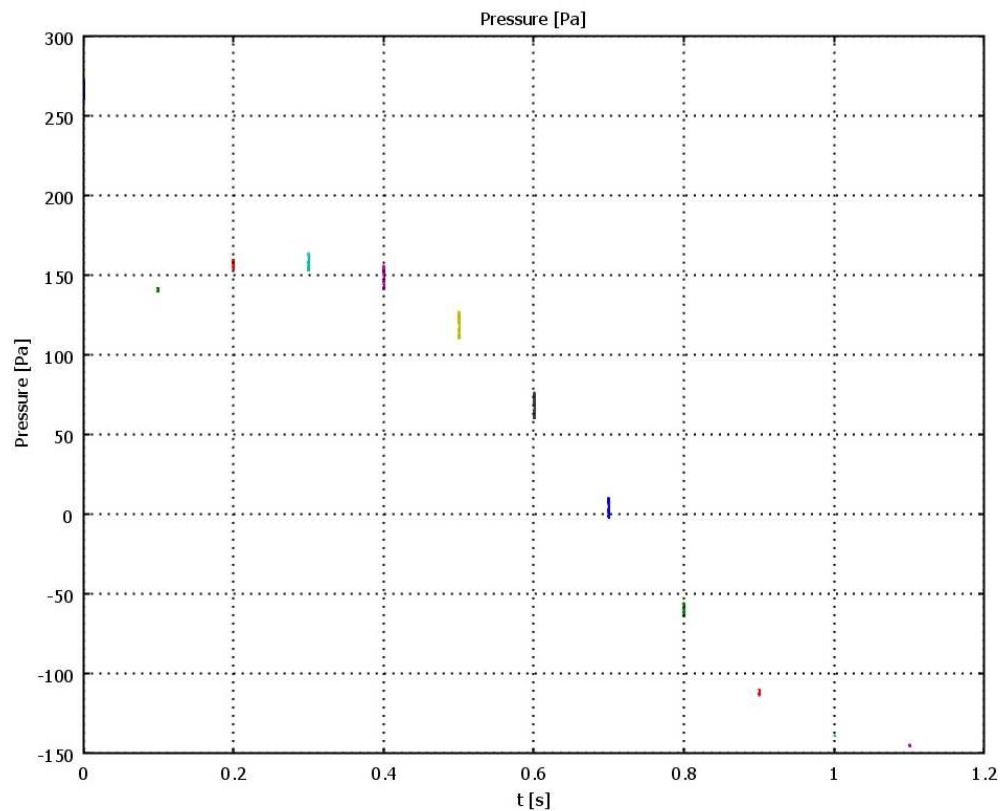
$$\Delta P_{\text{globale}} = \Delta P_{\text{max}} (1 - D_{\text{col}} / d_0)$$

Pour une perte de charge maximale ( $\Delta P_{\text{max}}$ ) de 34 Pa et un paramètre de restriction  $D_{\text{col}}/d_0$  de 12,66 la perte de charge globale est de 396 Pa.



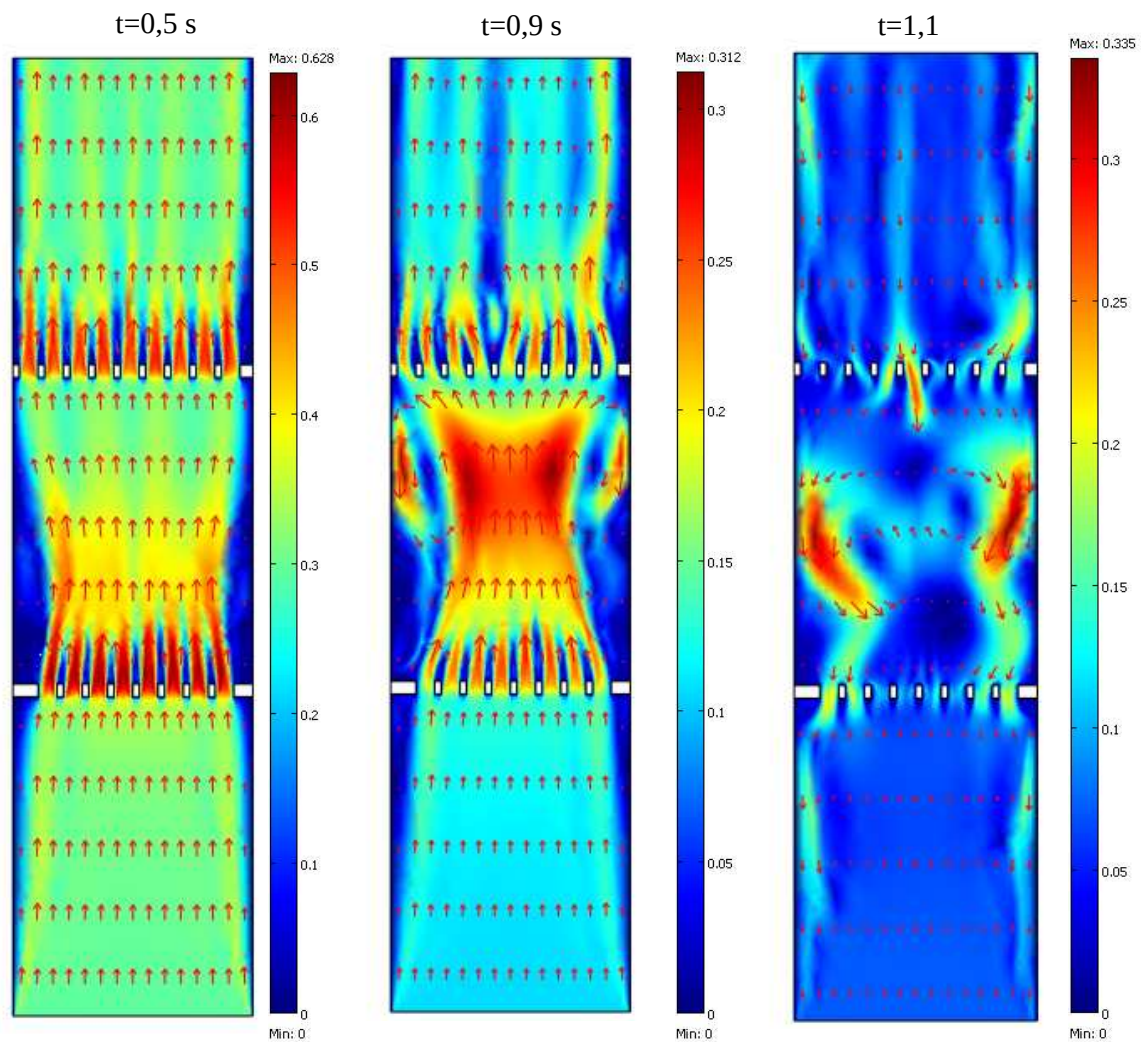
### Vitesse de pulsation élevée

Pour une vitesse de pulsation plus élevée (0,054 m/s), le profil de champ de vitesses (figure 3.32) et de pression (figure 3.31) s'apparente à celui traité précédemment (vitesse de pulsation 0,024 m/s). Cependant, la vitesse maximale au passage du jet dans la perforation est de 0,62 m/s alors qu'elle est de 0,28 dans le cas précédent donc un rapport de 2,25. Un rapport de fréquences de pulsation de l'ordre de 2,23 (0,22 Hz et 0,49Hz) donne un rapport de vitesses maximales de l'ordre de 2,25 (0,28 m/s et 0,63 m/s ; figure 3.25(a) et 3.31) et un rapport de pression maximale de 4,7 (figure 3.27 et figure 3.30).

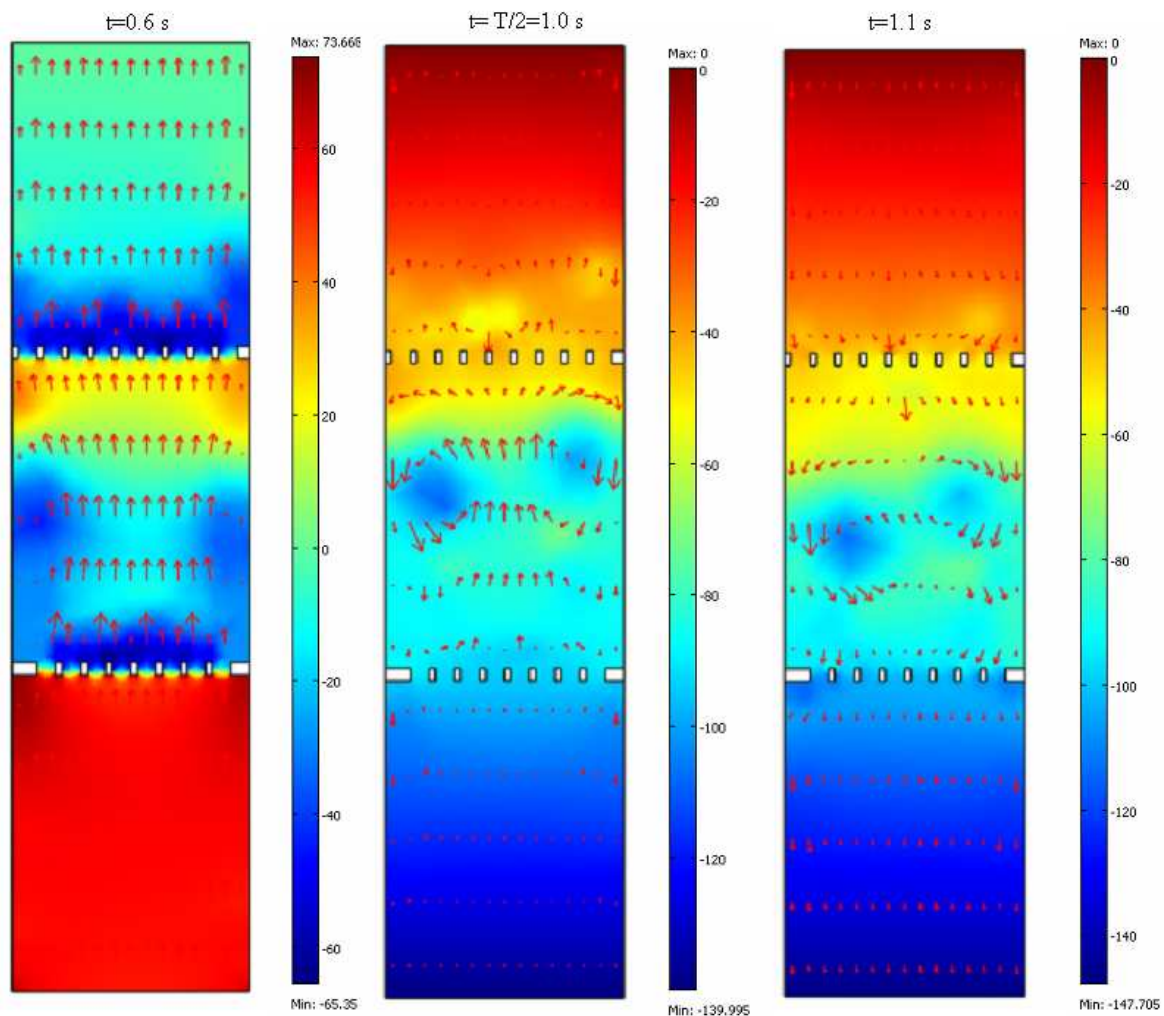


**Figure 3.30** : Profil de la pression en fonction du temps (amplitude maximale 150 Pa)





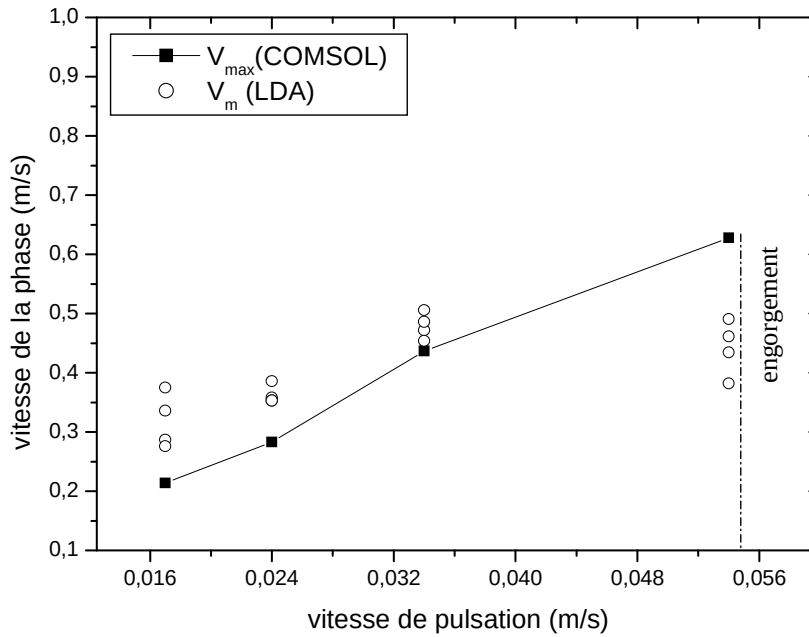
**Figure 3.31:** Champs de vitesse moyenne en surface, en vecteur et en ligne de courant d'un écoulement liquide (eau) dans la colonne de diamètre 38 mm ; diamètre de la perforation 3mm; fréquence 0,49 Hz ; amplitude 0,055 m (vitesse de pulsation 0,054 m/s) ; vitesse superficielle de la phase continue  $1,22 \cdot 10^{-3}$  m/s.



**Figure 3.32:** Champs de pression en surface, en vecteur d'un écoulement liquide (eau) dans la colonne de diamètre 38 mm ; diamètre de la perforation 3mm; fréquence 0.49 Hz ; amplitude 0,055 m (vitesse de pulsation 0,054 m/s) ; vitesse superficielle de la phase continue  $1,22 \cdot 10^{-3}$  m/s.

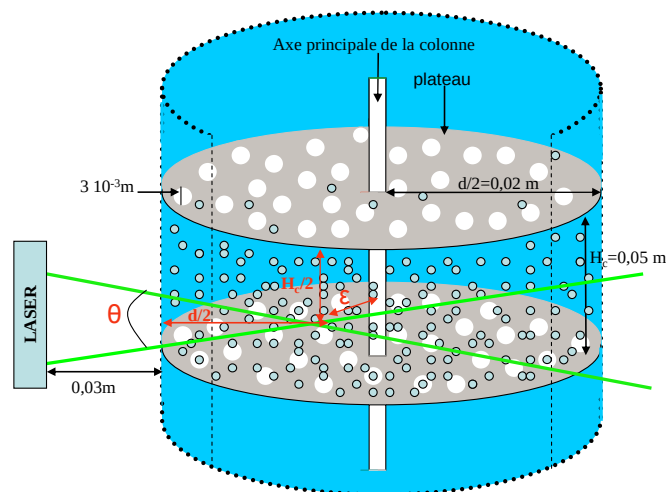
### 3.12.2. Comparaison des vitesses issues de simulation numérique de l'écoulement aux vitesses mesurées par anémométrie laser doppler (ALD)

La figure 3.33 représente la variation de la vitesse maximale de l'écoulement (monophasique) en fonction de la pulsation comparée à la différence de vitesse moyenne de montée et de descente des gouttes de la phase dispersée dans la colonne pulsée à contre courant.



**Figure 3.33 :** Comparaison entre les vitesses moyennes mesurées par ADL (°) et les vitesses maximales du liquide (-) en fonction de la vitesse de pulsation. Les quatre points expérimentaux pour chaque vitesse de pulsation correspondent aux quatre positions le long de la colonne (0,25; 0,7; 1.0 et 1.3 m)

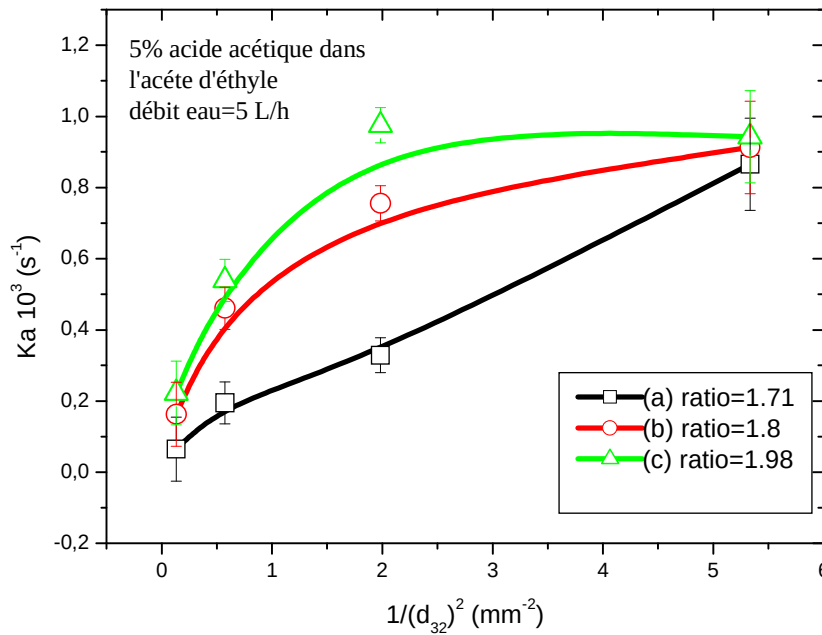
Le principe de la mesure ADL consiste à prendre les gouttes de phase légère comme indicateur pour la mesure des vitesses. Cette démarche suppose que le coefficient d'entraînement de la phase légère proche de 1 et de ce fait les gouttes sont des capteurs de vitesses du milieu diphasique. Nos résultats expérimentaux indiquent des écarts vis-à-vis du modèle en particulier pour des valeurs proches de l'engorgement. Pour cette valeur il y a un processus de formation d'une émulsion dont l'écoulement traduit un fort écart vis-à-vis du modèle



**Figure 3.34 :** Schéma du trajet optique du faisceau laser dans la colonne

### 3.13. Coefficient volumique de transfert de matière (k.a)

Le coefficient de transfert de matière est calculé à partir des mesures de concentration massique d'acide acétique en sortie (bilan matière) et à partir des mesures du rapport surface/volume (caméra CCD). Nous remarquons que le coefficient de transfert de matière croît avec la diminution du diamètre moyen de Sauter ce qui signifie l'efficacité de l'extraction augmente. Notons que ce coefficient dépend peu du rapport de débits des deux phases.



**Figure 3.35.** Variation du coefficient de transfert de matière en fonction du carré de l'inverse du diamètre moyen de Sauter. 5% en masse d'acide acétique dans l'acétate d'éthyle (débit 2,94 ; 2,78 ; 2,52 L/h) ; débit d'eau 5 L/h ; ratio=1,71 ; 1,8 ; 1,98

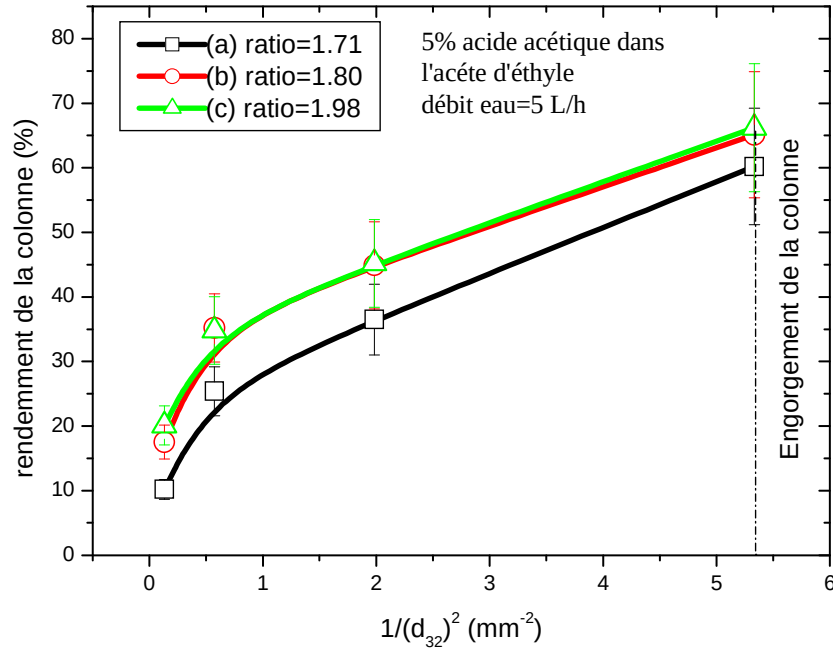
L'objectif est de corréler ce coefficient de transfert de matière aux valeurs de prédiction afin de contrôler l'efficacité de la colonne. L'équation 3.8 est le résultat de la régression linéaire de la courbe (a) pour un rapport de débit de 1.43. Cette équation montre que le coefficient de transfert de matière varie avec le diamètre moyen de Sauter. K croît lorsque  $d_{32}$  diminue et à pour valeur minimale  $0,11 \cdot 10^{-3}$  correspondant à la plus faible vitesse de pulsation.

$$Ka_{1.71} = 0,10 \pm 0,05 + (0,10 \pm 0,05) \left( \frac{1}{(d_{32})^2} \right) \quad (\text{s}^{-1}) \quad (\text{eq-3.8})$$

$$Ka_{1.98} = 0,19 \pm 0,06 + (0,56 \pm 0,08) \left( \frac{1}{(d_{32})^2} \right) \quad (\text{s}^{-1}) \quad (\text{eq-3.8b})$$

### 3.14. Efficacité de l'extraction

La figure 3.36 ci-dessous indique qu'est meilleur l'efficacité de l'extraction quand le transfert d'énergie est important (faibles diamètres des gouttes).



**Figure 3.36.** Evolution du rendement de la colonne en fonction du carré de l'inverse du diamètre moyen de Sauter. 5% en masse d'acide acétique dans l'acétate d'éthyle, débit d'eau 5 L/h, débit acétate d'éthyle 3,5 L/h, ratio=1,43

L'équation 3.9 est obtenue par régression linéaire (figure 3.26) pour un rapport de débit de 1.71.

$$R_{col1.71} = 15,70 \pm 4,50 + (8,65 \pm 1,57) \frac{1}{(d_{32})^2} (\%) \quad (\text{eq-3.9})$$

$$R_{col1.98} = 25,68 \pm 4,50 + (7,90 \pm 1,57) \frac{1}{(d_{32})^2} \quad (\text{eq-3.9b})$$

L'amélioration du transfert de matière est due à l'augmentation de la surface d'échange offerte par la goutte lors de l'augmentation du transfert d'énergie par pulsation mécanique.

### 3.15. Conclusion

L'instrumentation de la colonne d'extraction liquide-liquide par phases pulsées à travers les inter-plateaux a été effectuée par plusieurs méthodes optiques complémentaires : l'énergie de surface par la méthode de l'angle de contact, l'analyse d'image des gouttes par caméra CCD et l'anémométrie laser Doppler pour la mesure des vitesses moyennes des gouttes entre plateaux. Ces trois méthodes très complémentaires ont démontré leur efficacité, ainsi la méthode de l'angle de contact sur les substrats PTFE choisis pour réaliser les plateaux ouvre la voie à une bonne compréhension de l'énergie de surface en fonction de la nature des phases légères et lourdes avec des teneurs massique en acide acétique différentes.

Par ces mesures nous mettons en évidence l'écart des propriétés entre le verre pyrex et le PTFE, ce qui indique que les processus de coalescence sous chaque plateau seront facilités par la paroi en verre pyrex de la colonne, par contre le PTFE ayant un travail d'adhésion plus faible nous aurons une grande facilité au passage des gouttes à travers les orifices des plateaux. Ce phénomène est plutôt favorable pour éviter l'engorgement sur la partie supérieure de la colonne, à l'inverse, dans la partie supérieure nous aurons un temps plus long pour produire une fragmentation homogène.

La méthode d'analyse d'image avec dépouillement par logiciel visilog 5.4 pour établir la gaussienne de la distribution des gouttes permet de suivre le fonctionnement de la colonne de bas en haut. Cette démarche ouvre la voie à la compréhension des deux paramètres liés : le transfert de matière qui modifie l'énergie de surface des gouttes d'acétate d'éthyle et l'oscillation des phases entre deux plateaux dont la vitesse conduit à la production de l'émulsion par fragmentation de la phase légère.

L'évolution du coefficient de transfert de matière en fonction du diamètre moyen de Sauter traduit l'importance du paramètre surface spécifique d'échange (1 à 10) pour une variation du diamètre dans le rapport 1 à 5, le coefficient de transfert de matière varie de 1 à 10.

La technique d'anémométrie laser doppler nous permet de qualifier les vitesses réelles ascendantes des gouttes selon leurs tailles et leur position dans la colonne (partie basse ou haute). Il faut souligner que la variation des vitesses (valeurs positives – valeurs négatives)

s'associe à des phénomènes de turbulence qui modifient de façon très importante le transfert de matière gouttes – liquide en écoulement.

Il faut noter que l'écart de vitesse est particulièrement marqué dans la partie haute de la colonne par suite de l'introduction de la phase lourde qui perturbe plus nettement le processus d'écoulement. Dans la partie basse de la colonne ( $H=0,25$  m) les deux phases ne sont pas encore suffisamment en contact pour que les modifications de quantité de mouvement soit très prononcée, sauf par l'oscillation pulsée des phases. La simulation sous Comsol 3.4 dynamique des phénomènes de turbulence pour un système monophasique de type pulsée indique que pendant la phase d'inversion de l'écoulement du fluide, la vitesse moyenne du fluide est élevée dans la boucle de recirculation alors qu'elle est presque nulle dans les autres endroits de la colonne. La fragmentation des gouttes de la phase légère et le transfert de matière semble se produire pendant cette phase d'inversion.

Cette technique nous ouvre donc la voie au calcul du temps de séjour ascendant et descendant dans l'espace entre deux plateaux, il sera un outil pour l'interprétation des résultats dans la simulation sous hysys dans le chapitre suivant.

A partir des données expérimentales nous allons proposer de faire évoluer le calcul des colonnes à partir de la simulation sous Hysys statique, nos résultats constituant la banque de données permettant de valider ou de modifier nos démarches de calcul d'interprétation.

### 3.16. Références

[ANGELOV, G., GOURDON, C., LINE, A., 1998] Simulation of flow hydrodynamics in a pulsed solvent extraction column under turbulent regimes. Chemical Engineering Journal 71, pp.1-9, (1998).

[Perry J., 1984] Handbook of Chemical Engineering 6 th edition. Mc Graw Hill Book Compagny, New york (1984)

[SCHISTEL, R., 1993] Modélisation et simulation des écoulements turbulents, Traités des Nouvelles Technologies, Série Mécanique, Hermes, (1993)

[LAUNDER, B. E., SPALDING, D. B., 1974] Comp Methods in Appl. Mech. Eng. 3, 269, (1974)



## **Chapitre 4 : Modélisation et Simulation de la colonne pulsée d'extraction liquide-liquide sous Aspen Hysys**

|                                                                                                                                                      |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Chapitre 4 : Modélisation et Simulation de la colonne pulsée d'extraction liquide-liquide sous Aspen Hysys.....</b>                               | <b>150</b> |
| 4.1. Introduction .....                                                                                                                              | 152        |
| 4.2. Organigramme du procédé de l'extraction liquide-liquide .....                                                                                   | 153        |
| 4.3. Description de l'extension du logiciel Aspen Hysys .....                                                                                        | 154        |
| 4.4. Définition des paramètres du procédé .....                                                                                                      | 158        |
| 4.5. Corrélation du diamètre moyen de Sauter .....                                                                                                   | 159        |
| 4.5.1. Modèle utilisé.....                                                                                                                           | 159        |
| 4.5.2. Résultats de la corrélation du diamètre moyen de Sauter selon les conditions opératoires de la colonne d'extraction liquide-liquide.....      | 161        |
| 4.5.2.1. En absence de transfert de matière dans la colonne d'extraction liquide-liquide .....                                                       | 161        |
| 4.5.2.2. En présence de transfert de matière dans la colonne d'extraction liquide-liquide.....                                                       | 163        |
| 4.5.2.3. Influence de la tension superficielle sur le diamètre moyen de Sauter .....                                                                 | 164        |
| 4.6. Corrélation du Hold-up ( $\alpha$ ) de la phase dispersée .....                                                                                 | 166        |
| 4.6.1. Approche .....                                                                                                                                | 166        |
| 4.6.2. Résultats et interprétations .....                                                                                                            | 167        |
| 4.7. Corrélation du coefficient volumique de transfert de matière ( $K_a$ ) .....                                                                    | 168        |
| 4.7.1. L'aire interfaciale par unité de volume ( $a$ ).....                                                                                          | 168        |
| 4.7.2. Coefficient de transfert de matière coté phase dispersée .....                                                                                | 168        |
| 4.7.3. Détermination du nombre de Sherwood du système diphasique .....                                                                               | 170        |
| 4.7.3.1. Calcul du coefficient de diffusion du soluté dans la phase légère fractionnée .....                                                         | 170        |
| 4.7.3.2. Corrélation du nombre de Sherwood ( $Sh_d$ ) .....                                                                                          | 171        |
| 4.8. Le rendement de l'extraction.....                                                                                                               | 173        |
| 4.8.1. Comparaison expérience et modèle.....                                                                                                         | 173        |
| 4.8.2. Efficacité d'un étage.....                                                                                                                    | 177        |
| 4.9. Conception de colonnes pulsées.....                                                                                                             | 179        |
| 4.10. Conclusion.....                                                                                                                                | 182        |
| 4.11. Références .....                                                                                                                               | 184        |
| <b>Conclusion générale .....</b>                                                                                                                     | <b>186</b> |
| Annexe 1 : Technique expérimentale de mesure de la CMC (Concentration Micellaire Critique) .....                                                     | 189        |
| Annexe 2 : Qualification de la pureté des produits employés pour l'extraction liquide-liquide et analyse de leurs composés au cours des essais ..... | 191        |
| Annexe 3 : Principe de la technique d'Anémométrie Laser Doppler (ADL).....                                                                           | 201        |
| Annexe 4 : Mesures d'énergie de surface par la méthode d'angle de contact .....                                                                      | 204        |
| Annexe 5 : Distribution de la taille des gouttes .....                                                                                               | 206        |
| Annexe 6. Phénomène de recirculation lié à l'inversion de la direction de l'écoulement .                                                             | 207        |
| Annexe 7 : Code d'extension utilisé dans Hysys/ Aspen.....                                                                                           | 208        |

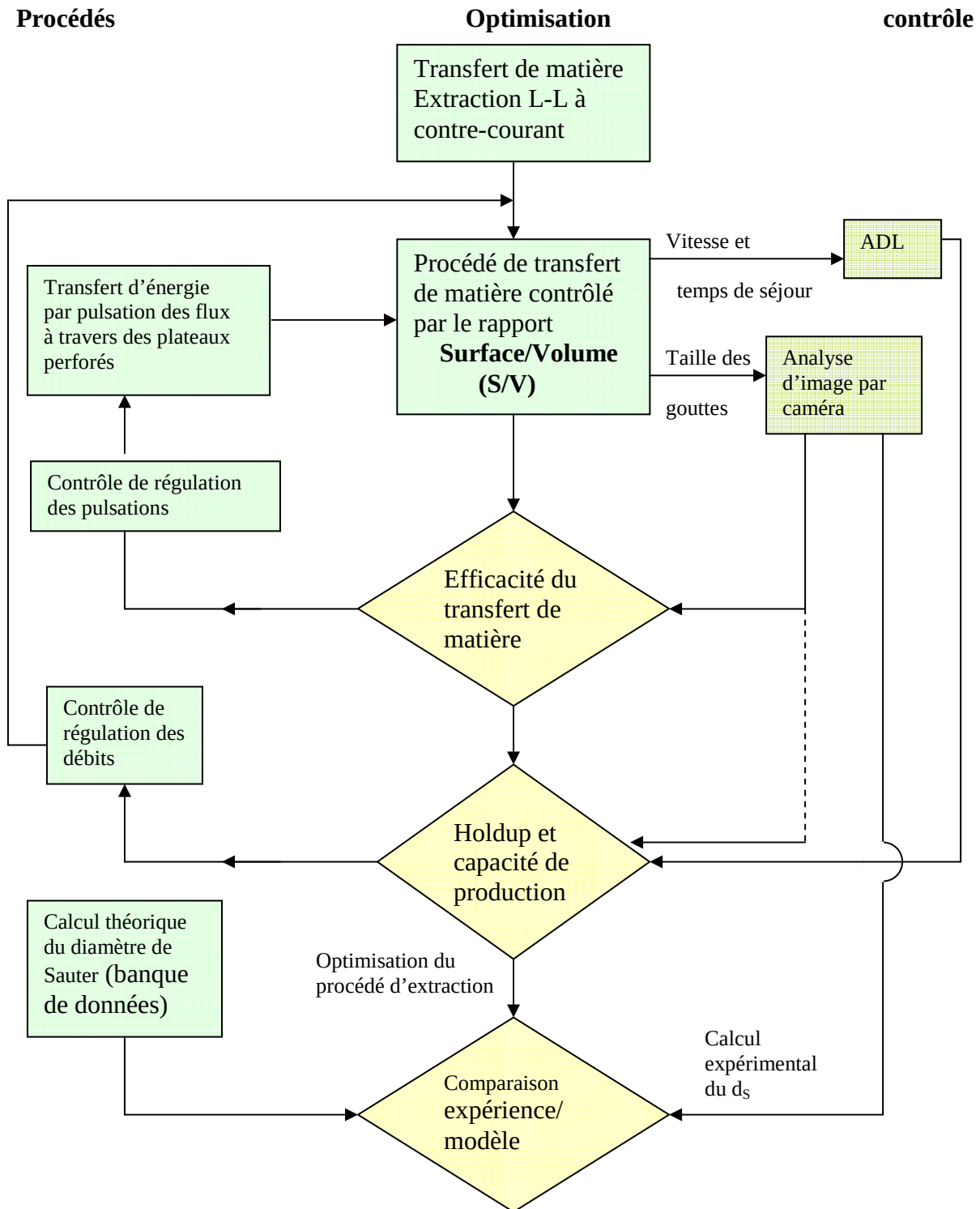
## 4.1. Introduction

La simulation des procédés est un outil largement utilisé en génie des procédés pour résoudre des problèmes qui se présentent à chaque étape de la conception, du fonctionnement ou de l'amélioration des procédés chimiques. Dans notre travail nous avons utilisé Aspen Hysys statique pour étudier le fonctionnement d'une colonne d'extraction liquide-liquide. Ce logiciel connaît un important succès dans l'industrie chimique, pharmaceutique et pétrolière pour simuler les installations chimiques complexes. Aspen permet de prédire, d'optimiser et d'évaluer les changements des conditions opératoires de nouveaux procédés en s'appuyant sur un schéma de fabrication. Dans le cadre de notre étude, le système à simuler est plus simple. Cependant, le modèle de colonne d'extraction Liquide-liquide développé par Aspen Hysys ne nous permet pas de simuler de façon satisfaisante notre colonne pulsée d'extraction liquide-liquide ni de tenir compte de la complexité du procédé physico-chimique aussi avons-nous établi un modèle d'extension de Aspen Hysys. Ce modèle tient compte de toutes les variables d'action et fonctionne comme n'importe quelle autre opération unitaire, et offre la possibilité de simuler le fonctionnement dynamique ou statique de la colonne. L'extension est basée sur la résolution des équations de bilan matière, d'énergie, les relations d'équilibres thermodynamiques du système et les équations de corrélation du diamètre moyen des gouttes, le hold-up et le coefficient de transfert de matière.

Dans ce but le modèle mathématique conçu est constitué d'un ensemble d'équations permettant d'effectuer par un sous-programme le bilan matière à partir de nos conditions opératoires tandis que le logiciel calcule les variables de sortie. L'avantage de cette procédure réside dans la possibilité d'introduire dans le modèle les modifications des paramètres d'entrée ou de fonctionnement de la colonne afin d'analyser leur incidence sur l'efficacité de la colonne.

Le but de ce chapitre est de décrire le comportement d'une colonne d'extraction liquide-liquide en étudiant à l'aide du logiciel de simulation, l'effet des variables d'action sur la taille des gouttes et sur le Hold-up afin d'analyser l'influence de ces dernières sur le coefficient de transfert de matière et sur l'efficacité de l'opération. Les résultats expérimentaux acquis en faisant varier les paramètres opératoires de la colonne pulsée d'extraction liquide-liquide seront confrontés aux valeurs de prédiction obtenues par simulation numérique.

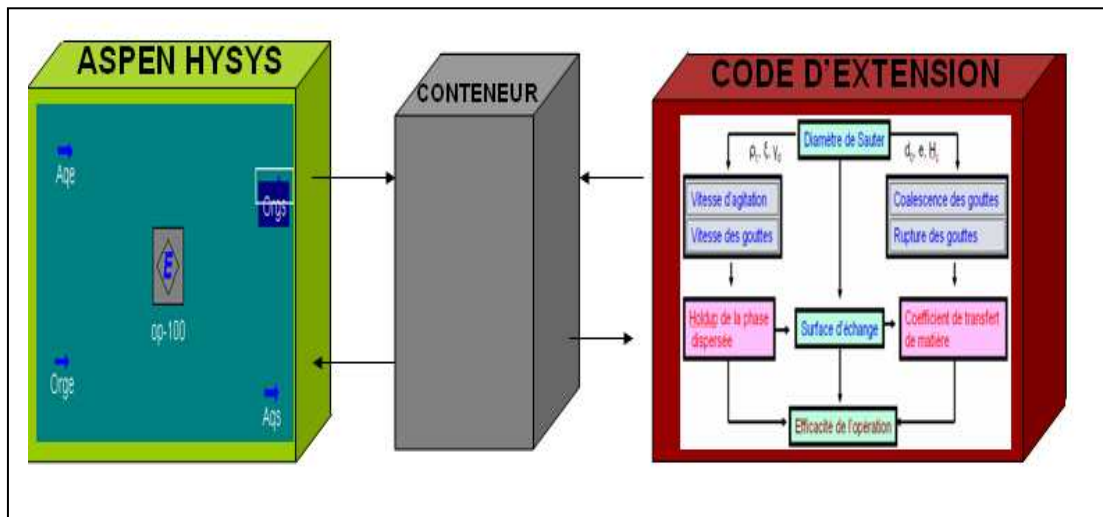
## 4.2. Organigramme du procédé de l'extraction liquide-liquide



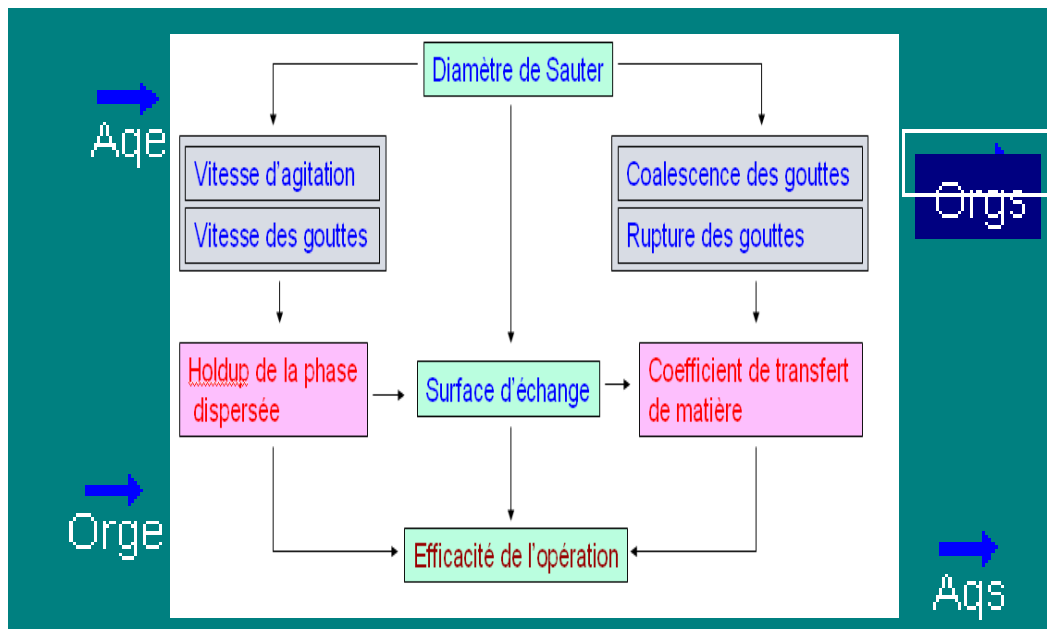
**Figure 4.1.** Schéma de l'organigramme du procédé d'extraction liquide-liquide

### 4.3. Description de l'extension du logiciel Aspen Hysys

Le simulateur est composé d'un code réalisé sous Visual Basic et d'un conteneur qui permet à ce dernier de communiquer les informations à Aspen hysys. Le code représenté dans Aspen est un modèle constitué d'un ensemble d'équations faisant intervenir un jeu de variables macroscopiques et quelques variables physico-chimiques. Le conteneur possède des interfaces qui fournissent des propriétés et des méthodes pour l'extension



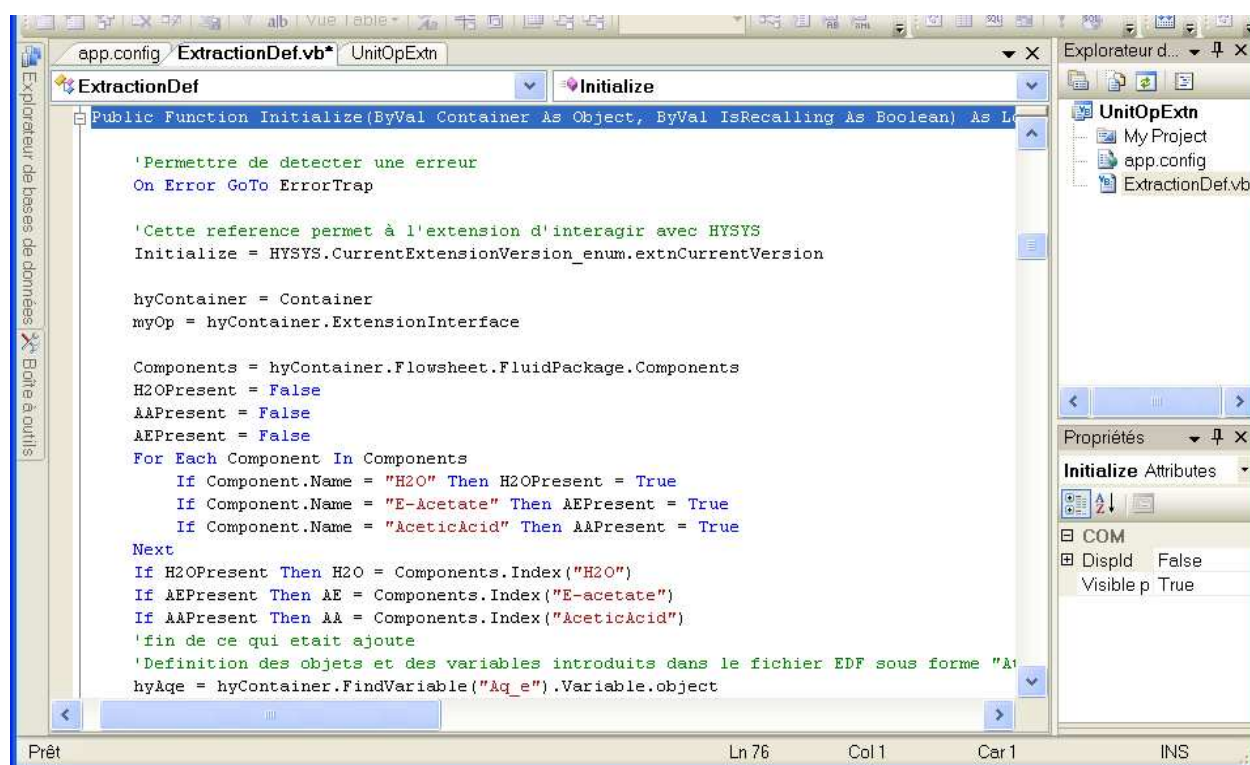
**Figure 4.2.** Schéma descriptif du simulateur réalisé dans Aspen Hysy.



**Figure 4.3.** Schéma de l'extension d'une opération unitaire d'extraction liquide-liquide

Pour prédire la conception et le développement d'une colonne d'extraction liquide-liquide nous avons réalisé un modèle de simulation statique avec une extension sous Visual Basic Application 2005 (VBA) pour pouvoir l'intégrer dans Aspen Hysys. Ce code contient un projet contenant un « module de classe » dont l'ensemble est enregistré et compilé pour générer un fichier DLL (Dynamic Linked Library).

Le programme contient l'ensemble des équations pour la simulation statique de la colonne d'extraction liquide-liquide (figure 4.4) et y associer nos variables opératoires spécifiques à la colonne pulsée et aux propriétés physicochimiques des mélanges employés.



**Figure 4.4.** Module de projet de visual basic pour générer des fichiers utilisés dans Aspen Hysys

La création du fichier EDF (Extension Definition File) se fait dans le View Editor de Aspen Hysys qui permet de déclarer les flux d'entrée et les variables opératoires de la colonne d'extraction (figure 4.5).

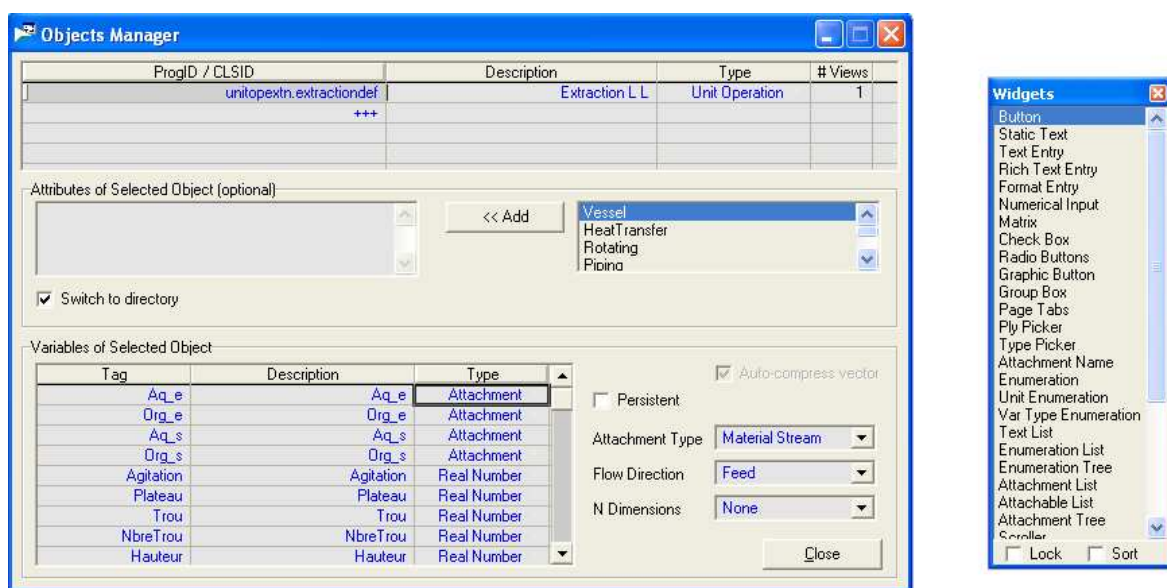
| Compositions                                                                                  | Description | Type            | Sens d'écoulement |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-----------------|-------------------|
| <b>H<sub>2</sub>O</b>                                                                         | Aq_e        | Material stream | Alimentation      |
| <b>CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H</b> | Org_e       | Material stream | Alimentation      |
| <b>H<sub>2</sub>O / CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H</b>                                         | Aq_s        | Material stream | Produits          |
| <b>CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> / CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H</b> | Org_s       | Material stream | Produits          |

**Tableau 4.1.** Annotation des variables d'entrée et de sortie lors du processus d'extraction

Les paramètres opératoires de la colonne pulsée d'extraction liquide-liquide sont classés en deux catégories :

- les variables d'entrée qui peuvent modifier le comportement hydrodynamique de la colonne d'extraction (voir tableau 4.2).
- les variables de sortie qui caractérisent l'efficacité de la colonne d'extraction (cf tableau 4.2).

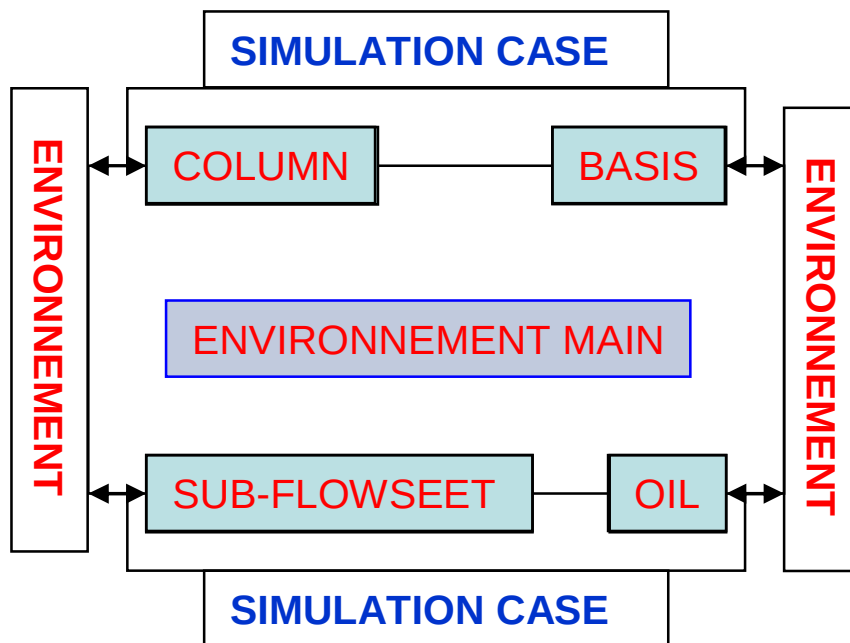
L'**objet Manager** permet d'inscrire les variables avec leurs dimensions appropriées. Les débits et les fractions massiques des phases aqueuse et organique sont considérés dans le **ProgID** comme des variables d'attachement et les variables internes de la colonne comme des nombres réels (figure 4.5).



**Figure 4.5.** Fenêtre d'introduction des paramètres opératoires de la colonne

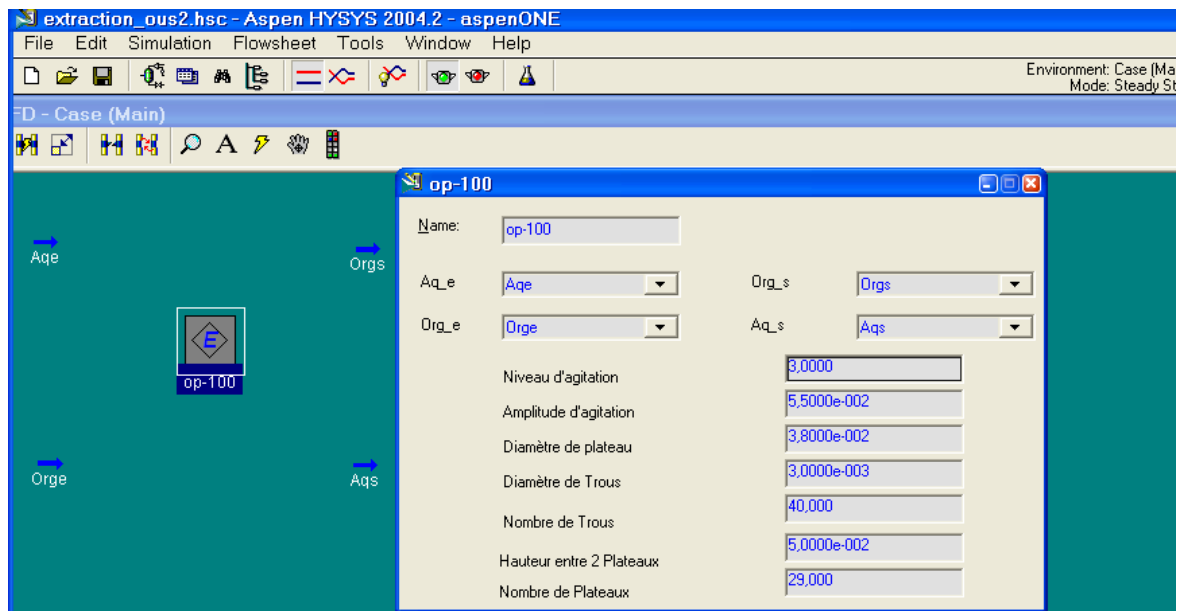
## L'Environnement principal

L'environnement de simulation permet de construire le schéma du procédé en définissant les courants d'entrée des phases aqueuse et organique et leurs propriétés physico-chimiques.



**Figure 4.6.** L'environnement principal de Aspen Hysy

Le fichier EDF (figure 4.7) ainsi crée contient les informations sur les variables utilisées servant comme interface pour l'utilisateur. Nous avons donc une fenêtre pour l'introduction des paramètres agissant sur la colonne d'extraction liquide-liquide et une fenêtre permettant d'inscrire les valeurs des débits et des fractions massiques à l'entrée afin de récupérer ensuite les valeurs de sortie des ces grandeurs (figure 4.7)



**Figure 4.7.** Fenêtre servant comme d'interface pour l'utilisateur

Cette extension va fonctionner comme n'importe quel autre schéma de procédés de hysys inclus dans le logiciel.



#### 4.4. Définition des paramètres du procédé

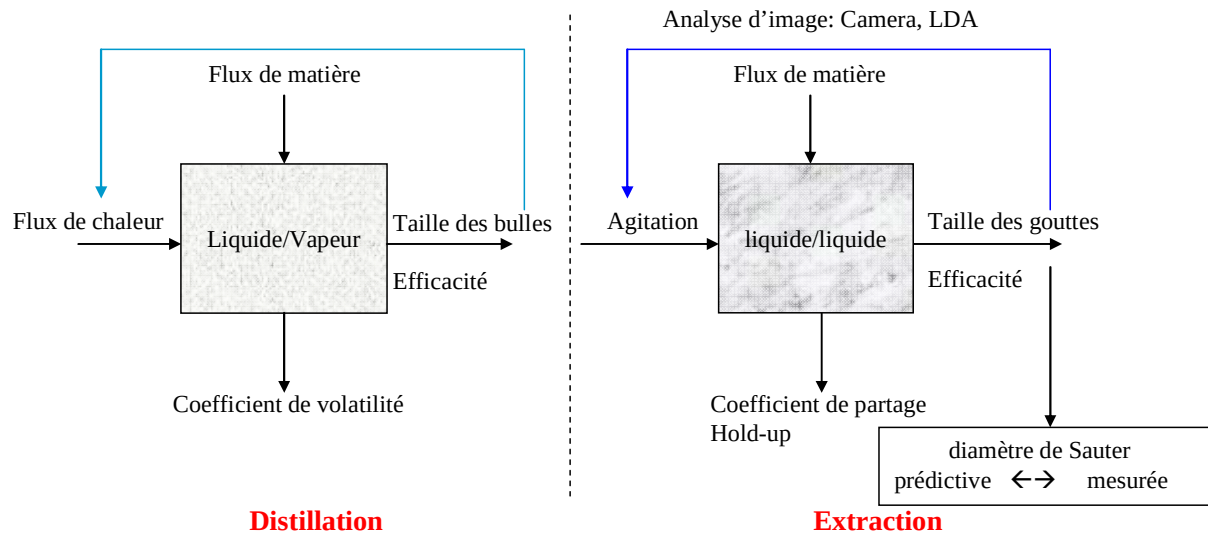
Dans ce travail, nous avons utilisé Aspen hysys statique pour simuler le comportement hydrodynamique et les transferts de matière entre une goutte et un liquide en écoulement continu.

Le tableau 4.2.ci-dessus regroupe l'ensemble des variables d'entrée et de sortie de la colonne d'extraction. Les variables d'entrée permettent d'agir sur les variables de contrôle. Ces dernières sont celles qui nous permettent de maintenir les consignes des variables de sortie du procédé d'extraction.

| Variables d'entrées               |              | Valeurs                                              | Variables de sortie                         |
|-----------------------------------|--------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| <b>Techniques</b>                 |              |                                                      |                                             |
| Hauteur entre deux plateaux       | $H_c$        | $50 \cdot 10^{-3} \text{ m}$                         |                                             |
| Diamètre des plateaux             | $d$          | $38 \cdot 10^{-3} \text{ m}$                         |                                             |
| Nombre de plateaux                | $N_p$        | 29 (-)                                               |                                             |
| % surface libre des plateaux      | $e$          | 25 %                                                 |                                             |
| Nombre de trous                   | $n_p$        | 40 (-)                                               |                                             |
| Diamètre des trous                | $d_0$        | $3.0 \cdot 10^{-3} \text{ m}$                        |                                             |
| Hauteur de la colonne             | $H_{col}$    | 1.5 m                                                |                                             |
| Volume de la colonne              | $V_{col}$    | $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$                      |                                             |
| <b>Quantité de mouvement</b>      |              |                                                      |                                             |
| Fréquence de pulsation            | $F$          | 0.15 – 0.62 Hz                                       | Diamètre moyen de Sauter ( $d_{32}$ )       |
| Amplitude de la pulsation         | $A$          | 0.055 m                                              | Volume du hold-up ( $\alpha$ )              |
| Vitesse de pulsation Z ou AF      |              | 0,017– 0,1 $\text{m.s}^{-1}$                         | Surface totale d'échange ( $a$ )            |
| Vitesse de pulsation transitoire  | $Z^*$        | $2.02 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$                |                                             |
| Vitesses superficielles phase org | $u_d$        | $1.22 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$                |                                             |
| Vitesses superficielles phase aq  | $u_c$        | $0.78 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$                |                                             |
| Viscosité de la phase dispersée   | $\mu_d$      | $0.45 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}^{-1}$               |                                             |
| <b>Bilan matière</b>              |              |                                                      |                                             |
| Différence de masse volumique     | $\Delta\rho$ | $89.5 \text{ kg/m}^3$                                | Coefficient de transfert de matière         |
| Débit d'entrée phase organique    | $D_1^e$      | $0.97 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ | Nombre d'unité de transfert (NUT)           |
| Débit d'entrée phase aqueuse      | $D_2^e$      | $1.39 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ | Débit de sortie des flux ( $D_1^s, D_2^s$ ) |
| Concentration d'acide à l'entrée  | $C_d^e$      | 0 – 10 (%)                                           | Concentration acide en sortie ( $C_i^s$ )   |
| Tension superficielle             |              | $36,5 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$                | Efficacité de l'opération (%)               |
| <b>Thermodynamiques</b>           |              |                                                      |                                             |
| Température                       | $T$          | 298 K                                                |                                             |
| Pression                          | $P$          | $10^5 \text{ Pa}$                                    |                                             |

**Tableau.4.2 :** Variables d'entrée intégrées dans le cobe VB et variables de sortie de l'interface Hysys Aspen

L'objectif principale est de contrôler le flux d'énergie transmis au système, au même titre qu'une colonne distillation, en validant les corrélations des différents paramètres qui sont liés au transfert d'énergie par les mesures expérimentales effectuées par caméra CCD et par anémométrie doppler laser (figure 4.8).



**Figure 4.8.** Similitude entre les différents paramètres qui gouvernent une colonne de distillation et une colonne d'extraction liquide-liquide

## 4.5. Corrélation du diamètre moyen de Sauter

Le principe de transfert d'énergie ou flux d'énergie transmis au système réside dans la fragmentation de la phase légère en gouttelettes dont le diamètre permet de qualifier la surface d'échange variable clé du transfert de matière. L'approche de cette grandeur a fait l'objet de nombreux travaux et le diamètre de Sauter sera au cœur de la simulation du procédé sous Hysys.

### 4.5.1. Modèle utilisé

Dans cette partie le diamètre moyen de Sauter ( $d_{32}$ ) est le paramètre dont dépend la plupart des variables décrivant le processus de transfert de matière tel que le hold-up de la phase dispersée ( $\alpha$ ), la surface spécifique d'échange ( $a$ ), le coefficient de transfert de matière ( $k$ ) etc. L'analyse dimensionnelle permettra de relier le diamètre moyen de Sauter aux paramètres dont dépend celui-ci (voir tableau 4.1).

$$d_{32}=f(\gamma, \rho, z, \varepsilon, e, d_0, H_c)$$

Différentes corrélations du diamètre moyen de Sauter ont été proposées dans la littérature ([Kumar et Hartland, 1996], [Kumar et Hartland, 1999], [Varma et al 1998], [Smoot et al, 1962], [Mackowiak et Bill, 1986]) et pouvant être adaptées sur différents pilotes d'extraction et en particulier à notre colonne pulsée d'extraction liquide-liquide

Dans le chapitre 1 nous avons présenté quelques équations de corrélation du diamètre moyen de Sauter. Parmi ces équations, celle de Kumar et Hartland [Kumar et Hartland, 1996] est la plus appropriée pour ajuster les diamètres moyens de Sauter mesurés expérimentalement dans notre colonne pulsée d'extraction liquide-liquide. Dès lors que le modèle vérifie les données expérimentales, nous pouvons maintenant l'introduire dans le code de programmation de Visual Basic 2005 (VB). Les équations du modèle pour la corrélation du diamètre moyen de Sauter sont présentées ci-dessous.

$$d_{32} = \frac{C_\psi e^{0.5}}{\left\{ \frac{3}{5} \left( \frac{\Delta\rho g}{\gamma} \right) + \frac{9}{4} \varepsilon^{0.8} \left( \frac{\rho_c}{\gamma} \right)^{1.2} \right\}^{0.5}} \quad \text{eq-4.1}$$

$d_{32}$ , est le diamètre moyen de Sauter (mm)

$C_\psi=1$  en absence de transfert de matière (paramètre empirique)

$C_\psi = 1.48$  avec transfert de matière

$e$ , fraction de surface libre des plateaux perforés, elle peut s'exprimer sous la forme :

$$e = n_p \left( \frac{d_0}{d} \right)^2 \quad \text{eq-4.2}$$

$d_0$ , diamètre des trous des plateaux perforés (m)

$d$ , diamètre des plateaux perforés (m)

$n_p$ , nombre de perforation par plateaux perforés (-)

$\Delta\rho$ , ( $= \rho_c - \rho_d$ ) différence de masse volumique des deux phases ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$\rho_c$ , masse volumique de la phase continue ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$\rho_d$ , masse volumique de la phase dispersée ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$\gamma$ , tension superficielle de l'acétate d'éthyle ( $\text{Nm}^{-1}$ )

$g$ , champ de pesanteur ( $\text{m.s}^{-2}$ )

$\varepsilon$ , est la dissipation d'énergie par unité de masse ( $\text{W.kg}^{-1}$ ) et est défini sous cette forme :

$$\varepsilon = \frac{2\pi^2(1-e^2)}{3H_c C_0^2 e^2} (AF)^3 \quad \text{eq-4.3}$$

$A$ , amplitude de pulsation (m)

$F$ , fréquence de pulsation (Hz)

$H_c$ , hauteur entre deux plateaux (m)

$C_0$ , coefficient de décharge du fluide à travers les perforations des plateaux

La vitesse de pulsation ( $AF$ ) traduit l'expression du flux d'énergie transmis au système (eq-4.3), cette variable d'action permet de contrôler la stabilité de l'émulsion.

|                      |        |        |        |        |        |        |        |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $AF$ (m/s)           | 0.0168 | 0.0238 | 0.0376 | 0.0539 | 0.0681 | 0.0841 | 0.0986 |
| $\varepsilon$ (w/kg) | 2.629  | 7.502  | 29.37  | 86.37  | 174.1  | 328.7  | 528.1  |

**Tableau 4.3** : variation de l'énergie dissipée en fonction de la vitesse de pulsation

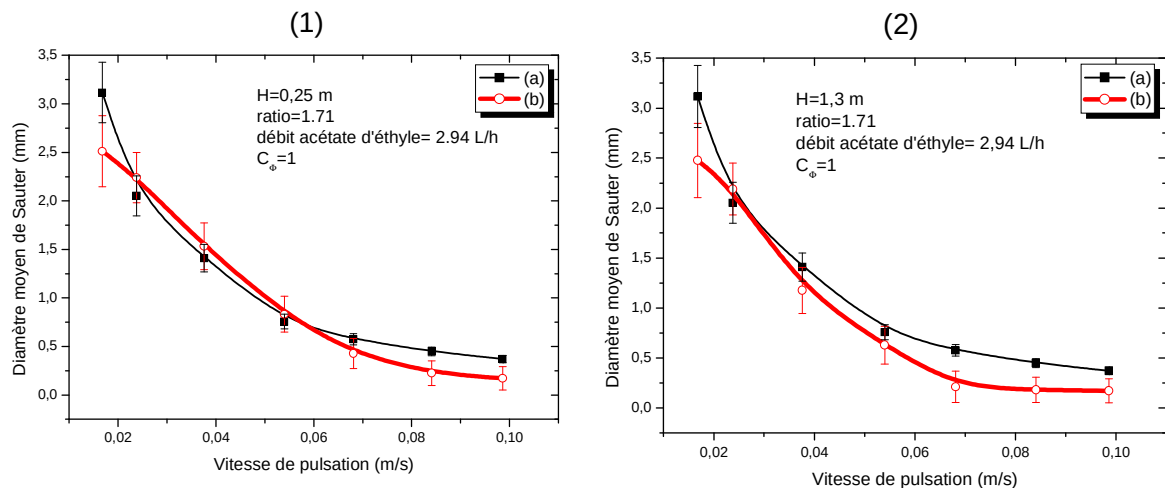
Nous pouvons noter que l'effet de la viscosité sur la taille des gouttes n'a pas été pris en compte dans l'équation 4.1

Dans le code de calcul réalisé avec Visual basic (subroutine dans Aspen hysys), l'ensemble des équations énumérés ci-dessus permet d'introduire les variables d'entrée et de récupérer les variables de sortie (voir annexe 6).

## **4.5.2. Résultats de la corrélation du diamètre moyen de Sauter selon les conditions opératoires de la colonne d'extraction liquide-liquide**

### **4.5.2.1. En absence de transfert de matière dans la colonne d'extraction liquide-liquide**

En absence de transfert de matière (sans acide acétique dans la phase dispersée), le modèle utilisé pour corréler le diamètre moyen de Sauter est présenté dans l'équation 4.1 (eq-4.1) avec  $C_\psi=1$  et  $C_0=0.6$ . Pour une tension superficielle de  $0.036 \text{ N.m}^{-1}$  les diamètres moyens de Sauter expérimentaux et théoriques suivent la même tendance avec un écart moyen de 14 % en bas de la colonne (figure 4.9(1)) et de 15 % en haut de la colonne (figure 4.9(2)).



**Figure 4.9.** Comparaison entre le modèle (=eq-4.1 ; courbe a) et l'expérience (courbe b):  
0 % en masse d'acide acétique dans l'acétate d'éthyle, ratio=1,71

(1) en bas de la colonne (H=0,25 m) ; débit phase légère 2,94 L/h, débit d'eau 5 L/h

(2) en haut de la colonne (H=1 ,3 m) ; débit phase légère 2,94 L/h, débit d'eau 5 L/h

Le tableau 4.3a et 4.3b donne les valeurs expérimentales et de prédiction du diamètre moyen de Sauter en fonction de la vitesse de pulsation

La valeur moyenne absolue de l'erreur relative (Erreur) est définie comme suit :

$$Erreur = \frac{1}{np} \sum_i^{np} \frac{|valeur\ prédictive - valeur\ expérimentale|}{valeur\ expérimentale}$$

Où np, nombre de points dans la banque de données.

### Au pied de la colonne

Conditions : ratio 1.71, débit d'eau 5 L /h, 0 % acide acétique, H= 0.25 m, Np=29

| AF (m/s) | D <sub>32</sub> (Expérience) (mm) | d <sub>32</sub> (Aspen Hysys) (mm) | Erreur (%) |
|----------|-----------------------------------|------------------------------------|------------|
| 0.017    | 2.51                              | 3,11                               | 19         |
| 0.024    | 2.24                              | 2,05                               | 9          |
| 0.038    | 1.53                              | 1,41                               | 9          |
| 0.054    | 0.83                              | 0,75                               | 10         |
| 0.068    | 0.43                              | 0,57                               | 25         |

**Tableau 4.4a :** Comparaison expérience modèle

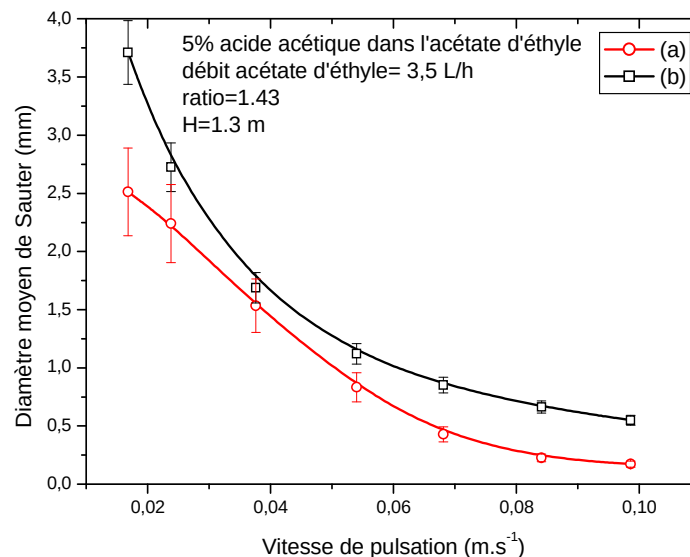
## En tête de colonne

| Conditions : ratio 1.43, 0% acide acétique, H= 0.25 m, Np=29 |                                   |                                    |            |
|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------|
| AF (m/s)                                                     | D <sub>32</sub> (Expérience) (mm) | d <sub>32</sub> (Aspen Hysys) (mm) | Erreur (%) |
| 0.017                                                        | 2,47                              | 3,11                               | 20         |
| 0.024                                                        | 2,19                              | 2,05                               | 7          |
| 0.038                                                        | 1,18                              | 1,41                               | 16         |
| 0.054                                                        | 0,63                              | 0,76                               | 17         |

**Tableau 4.4b** : Comparaison expérience modèle

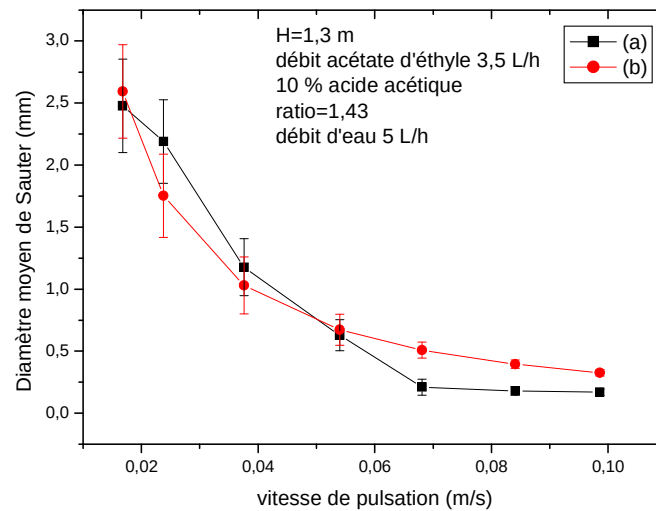
### 4.5.2.2. En présence de transfert de matière dans la colonne d'extraction liquide-liquide

Dans le cas d'un processus de simulation de la colonne avec transfert de matière, le modèle reçoit une modification dans l'équation 4.1 dont le terme correctif passe de  $C_\psi=1$  à  $C_\psi=1.48$ . Pour des expériences avec une concentration d'acide acétique assez faible (5%), les diamètres moyens de Sauter simulés sont légèrement supérieurs aux diamètres moyens mesurés par caméra CCD. L'écart entre l'expérience et le modèle peut être dû au fait que la valeur attribuée au coefficient qui tient compte de l'effet du transfert de matière sur la taille des gouttes ( $C_\psi$ ) semble élevée lorsque le transfert de matière est faible (faibles concentrations d'acide acétique dans l'acétate d'éthyle).



**Figure 4.10.** Comparaison entre l'expérience (courbe a) et le modèle (courbe b):  
5% en masse d'acide acétique dans l'acétate d'éthyle, en haut de la colonne  
(H=1,3 m) ; débit d'eau 5 L/h, débit phase légère 3,5 L/h

Si nous reprenons les calculs en affectant à  $C_\Psi$  une valeur plus faible 1.24 au lieu de 1.48 pour tenir compte du faible pourcentage d'acide acétique introduit dans l'acétate d'éthyle (5%) alors les diamètres simulés et ceux mesurés expérimentalement sont en bon accord (figure 4.11).



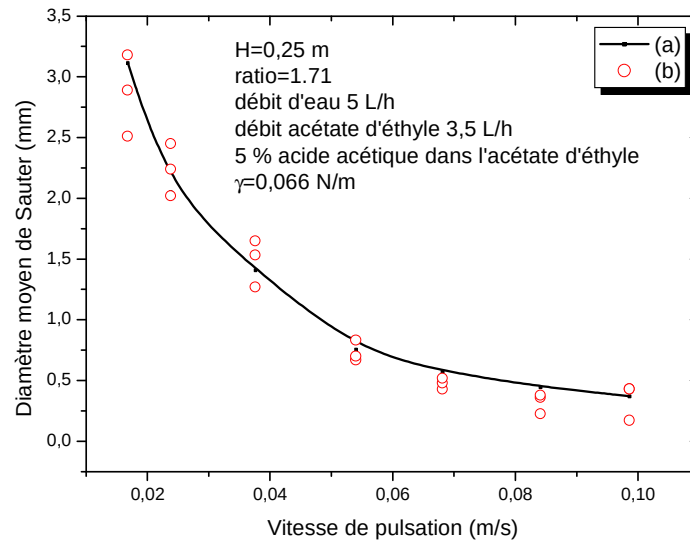
**Figure 4.11.** Comparaison modèle (a) expérience (b) dans le cas d'un transfert de matière 10% en masse d'acide acétique dans l'acétate d'éthyle, en haut de la colonne ( $H=1,3$  m) ; débit d'eau 5 L/h, débit phase légère 3,5 L/h

Pour des concentrations d'acide acétique plus élevées (10 % d'acide acétique), les résultats expérimentaux s'approchent des résultats théoriques (figure 4.11) ( $C_\Psi=1.48$ ) avec un écart moyen de 21% qui confirme notre hypothèse de départ sur la surestimation du coefficient  $C_\Psi$  dans le cas d'un faible transfert de matière (5% acide acétique dans l'acétate d'éthyle).

#### 4.5.2.3. Influence de la tension superficielle sur le diamètre moyen de Sauter

Les études effectuées sur le travail d'adhésion entre la phase dispersée et les plateaux perforés montrent que la fraction massique d'acide acétique modifie la fragmentation de la phase dispersée. Le diamètre moyen de Sauter varie avec la tension superficielle du liquide et dans cette optique, nous avons corrigé la valeur de la tension superficielle qui apparaît dans l'équation 4.1 afin que cette valeur ne soit pas assimilée à la tension superficielle de l'acétate d'éthyle mais représente celle des mélanges employés. Ainsi, les résultats des mesures d'angle de contact nous donnent à un facteur près ( $\cos\theta+1$ ) la tension superficielle du liquide sur le matériau des plateaux perforés. Cette valeur corrigée de la tension superficielle (eq-4.1)

du mélange (eau – acétate d'éthyle – acide acétique) permet d'obtenir un bon accord entre les diamètres moyen de Sauter simulés et ceux expérimentaux dans le cas d'un transfert de matière (figure 4.12).



**Figure 4.12.** Comparaison modèle (-) expérience (°) en présence de transfert de matière 5% en masse d'acide acétique dans l'acétate d'éthyle, en bas de la colonne (H=0,25 m) ; débit d'eau 5 L/h, débit phase légère 3,5 L/h

Ainsi l'évolution du diamètre moyen de Sauter en fonction de la vitesse de pulsation est en bon accord avec la valeur théorique (figure 4.12) lorsqu'on tient compte de l'effet de la tension superficielle des liquides. Ainsi, l'influence de la tension superficielle sur le diamètre moyen de Sauter est qualifiée par le nombre de Weber (We) comme suit :

$$We = \frac{\rho_c \varepsilon^{2/3} d_{32}^{5/3}}{\gamma} \quad \text{eq-4.4}$$

$\varepsilon$ , puissance dissipée par unité de masse ( $\text{W.kg}^{-1}$ )

$d_{32}$ , diamètre moyen de Sauter (m) ;  $\rho_c$ , masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) ;

$\gamma$ , tension superficielle de la phase dispersée ( $\text{N.m}^{-1}$ )

Les valeurs expérimentales du diamètre moyen de Sauter et le tableau 4.3 permettent de déterminer le nombre de Weber (tableau 4.4) en utilisant l'équation 4.4

|                          |       |       |       |       |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| AF ( $\text{m.s}^{-1}$ ) | 0,024 | 0,036 | 0,054 | 0,068 |
| We (-)                   | 3,93  | 3,48  | 2,51  | 0,54  |

**Tableau 4.4 :** Nombre de Weber des gouttes de la phase dispersée



## 4.6. Corrélation du Hold-up ( $\alpha$ ) de la phase dispersée

### 4.6.1. Approche

Le hold-up ( $\alpha$ ) représente la fraction de volume de la phase dispersée présente dans la colonne lorsque le régime stationnaire est atteint. Il dépend de la distance entre deux plateaux, de la différence de masse volumique entre la phase lourde et la phase légère. Le hold-up dépend aussi des vitesses superficielles des deux phases et de la viscosité de la phase dispersée. Varma et al [Venkatanarasaiah, Varma, 1998] ont proposé un modèle plus étendu similaire à celui de Kumar et Hartland [Kumar et Hardland, 1996] qui tient compte de la viscosité de la phase dispersée selon l'expression suivante :

$$\alpha = k_1 \exp [k_2 |z - z^*|] u_d^{1.02} u_c^{0.02} \Delta\rho^{-0.23} \mu_d^{0.52} d_0^{-0.3} e^{-0.4} H_c^{-0.4} \quad \text{eq-4.5}$$

$$u_c = \frac{4D_c}{\pi (d_p)^2} \quad \text{et} \quad u_d = \frac{4D_d}{\pi (d_p)^2} \quad \text{eq-4.6}$$

$$z^* = 9.69 \times 10^{-3} \left( \frac{\gamma \Delta\rho^{1/4} e}{\mu_d^{3/4}} \right)^{1/3} \quad \text{eq-4.7}$$

$u_c$  et  $u_d$ , les vitesses superficielles de la phase continue et de la phase dispersée respectivement

$\Delta\rho$  ; différence de masse volumique entre les deux phases continue et dispersée ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$H_c$  ; hauteur entre deux plateaux perforés (m)

$\mu_d$  ; Viscosité de la phase continue ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )

$Z$  ; Vitesse de pulsation ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$Z^*$  ; Vitesse de pulsation transitoire ( $\text{m.s}^{-1}$ )

Le hold-up de la phase dispersée a été corrélé en modifiant l'équation 4.5 [Varma et al, 1998].

Les constantes  $k_1$  et  $k_2$  sont déterminées à partir de la banque de données expérimentales.

Dans notre cas  $k_1 = 3190$  et  $k_2 = 14,98$

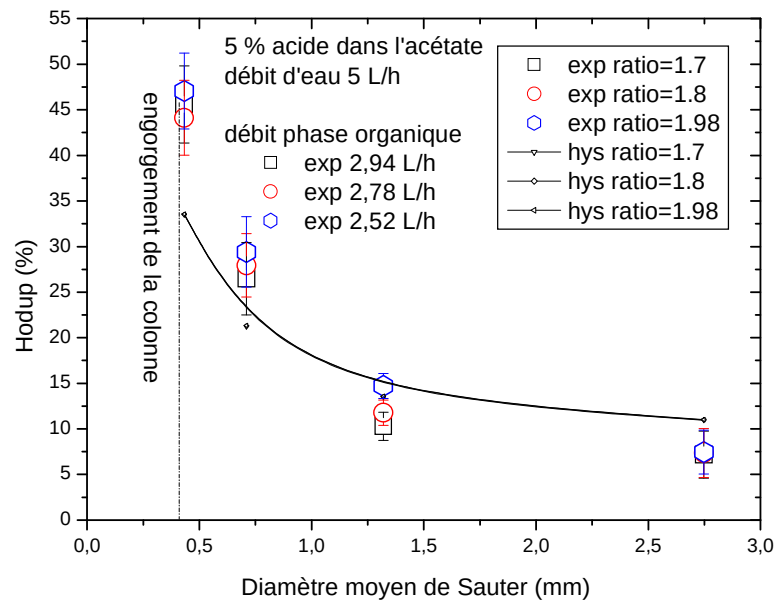
Ainsi l'équation 4.5 devient

$$\alpha = 1390 \exp [14,98 |z - z^*|] u_d^{1.02} u_c^{0.02} \Delta\rho^{-0.23} \mu_d^{0.52} d_0^{-0.3} e^{-0.4} H_c^{-0.4} \quad \text{eq-4.8}$$

#### 4.6.2. Résultats et interprétations

L'évolution du Holdup de la phase dispersée en fonction du diamètre moyen de Sauter est présentée sur la figure 4.13.

On constate pour des diamètres moyens de Sauter supérieurs à 0,71 mm que les valeurs de la fraction en volume du hold-up mesurée expérimentalement sont très proches de celles obtenues par simulation. Au-delà de cette valeur on remarque que les mesures expérimentales s'écartent des valeurs de prédiction (figure 4.13). Lorsque le diamètre moyen de Sauter est faible (forte agitation) on s'approche du régime d'engorgement de la colonne et la mesure du hold-up est moins précise.



**Figure 4.13.** Evolution du Holdup en fonction du diamètre moyen de Sauter

La technique utilisée pour mesurer le volume du hold-up suppose qu'à l'arrêt de la colonne toutes les gouttes migrent vers la partie supérieure de la colonne ce qui n'est pas le cas lorsque la taille des gouttes est trop petite, leur temps de séjour devient très long de telle sorte que certaines gouttes n'atteignent pas la tête de colonne. Ceci peut être à l'origine de l'écart entre le modèle et l'expérience pour des diamètres moyens de Sauter très faibles correspondant à un flux d'énergie transmis au système trop important.

## 4.7. Corrélation du coefficient volumique de transfert de matière (K a)

### 4.7.1. L'aire interfaciale par unité de volume (a)

L'aire interfaciale par unité de volume,  $a$ , (eq-4.9) est considérée comme la variable permettant d'estimer la surface offerte par la goutte lors d'un transfert de matière dans une colonne pulsée d'extraction liquide-liquide car elle tient compte du taux de rétention de la phase dispersée (Hold-up) et du diamètre moyen des gouttes ( $d_{32}$ ). Dans le chapitre 3 nous avons étudié ce paramètre en fonction de la vitesse de pulsation.

$$a = \frac{6 \times \alpha}{d_{32}} \quad \text{eq-4.9}$$

$\alpha$ , Holdup de la phase dispersée (%)

$d_{32}$ , diamètre moyen de Sauter (m)

$a$ , surface interfaciale par unité de volume ( $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ )

### 4.7.2. Coefficient de transfert de matière coté phase dispersée

Le transfert de matière entre la phase aqueuse et la phase organique est exprimé par le coefficient de transfert de matière en tenant compte de la non idéalité des solutions. Le coefficient de transfert de matière de la phase dispersée est déterminé expérimentalement à partir de l'équation bilan matière. Il peut être aussi estimé par la méthode graphique.

Le coefficient global de transfert de matière de la phase dispersée  $K_d$  ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) dépend des deux coefficients de transfert  $k_c$  et  $k_d$  et du coefficient de partage du soluté  $m$ .

$$\frac{1}{K_d} = \frac{1}{k_d} + m_i \frac{1}{k_c} \quad \text{eq-4.10}$$

Dans cette équation  $m_i/k_c$  peut être négligé en première approximation si  $k_c$  et  $k_d$  ont même ordre de grandeur. On a donc supposé que la diffusion du soluté dans la phase continue est suffisamment rapide de telle sorte qu'elle n'influe pas sur la vitesse globale de transfert de matière et donc seule la diffusion du soluté à l'intérieur de la goutte intervient. Alors le coefficient volumétrique de transfert de matière,  $k_d a$ , peut être s'exprimé sous cette forme.

$$k_d a = D_2^e (C_d^0 - C_d^s) / C_d^s V_{col} \quad \text{eq-4.11}$$

$C_d^s$ , est déterminé expérimentalement pour différentes vitesses de pulsation. ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),

$D_2^e$ , est le débit d'entrée de la phase dispersée ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ )

$V_{col}$ , le volume de la colonne situé dans la partie dite active ( $\text{m}^3$ )

$C_d^0$ , concentration d'acide acétique à l'entrée ( $\text{Kg.m}^{-3}$ )

$a$ , surface interfaciale par unité de volume ( $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$ )

Le coefficient de transfert de matière ainsi déterminé expérimentalement est ensuite comparé avec des modèles de corrélation du coefficient de transfert de matière. Nous avons utilisé la corrélation de Varma et al [Varma et al 1998], dont le coefficient de transfert de matière dépend de la vitesse de pulsation, de la vitesse superficielle de la phase dispersée et des paramètres géométriques de la colonne.

$$k_d a = k_3 e^{-0.44} d_0^{-0.21} (AF)^{0.84} u_d^{0.91} H_c^{-0.41} \quad \text{eq-4.12}$$

$k_d a$ , coefficient volumique de transfert de matière ( $\text{s}^{-1}$ )

$k_3$ , constante déterminée à partir des données expérimentales ( $\# \text{s.m}^{-1}$ )

$d_0$ , diamètre des trous des plateaux (m)

$u_d$ , vitesse superficielle de la phase dispersée ( $\text{m.s}^{-1}$ )

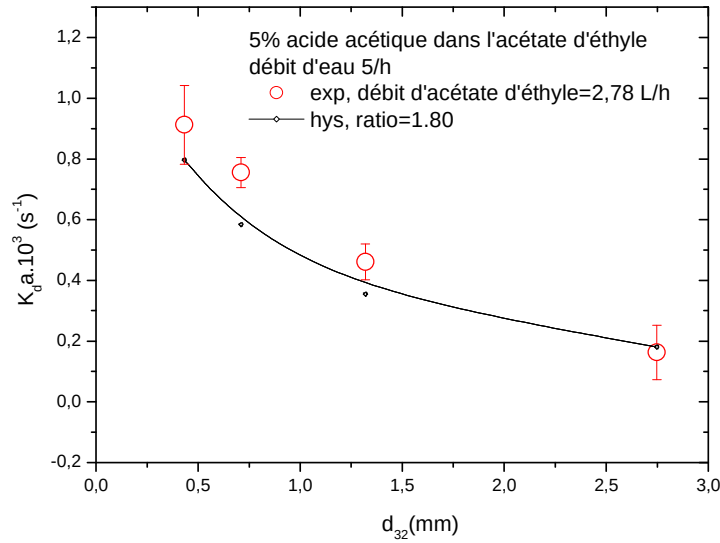
$H_c$ , hauteur entre deux plateaux (m)

$e$ , fraction de surface libre des plateaux perforés (%)

$AF$ , vitesse de pulsation ( $\text{m.s}^{-1}$ )

L'aire interfaciale ( $a$ ) qui apparaît dans l'expression du coefficient volumétrique ( $k_d a$ ), est la même que celle estimée à partir des mesures du volume du hold-up et du diamètre moyen de Sauter. L'équation 4.12 montre une dépendance du coefficient volumétrique en fonction de la vitesse de pulsation ( $AF$ ) donc du diamètre moyen de Sauter.

L'évolution du coefficient volumétrique de transfert de matière déterminé expérimentalement et par le modèle en fonction du diamètre moyen de Sauter est présentée sur la figure 4.14.



**Figure 4.14.** Corrélation du coefficient volumétrique de transfert de matière  $k_L a$  en fonction du diamètre moyen de Sauter

Le coefficient de transfert de matière augmente lorsque le diamètre moyen de Sauter diminue. On constate que les valeurs du  $K_d a$  estimées à partir du modèle sont assez proches des valeurs expérimentales pour un rapport de débit (ratio) de 1.8.

### 4.7.3. Détermination du nombre de Sherwood du système diphasique

Etant donné que le coefficient de transfert de matière,  $k$ , dépend des caractéristiques hydrodynamiques et diffusionnelles des phases, son utilisation est appropriée pour le calcul de l'efficacité des appareils, il est donc intéressant d'utiliser la forme adimensionnelle, en les rapportant au coefficient de transfert moléculaire pour obtenir le nombre de Sherwood (Sh).

#### 4.7.3.1. Calcul du coefficient de diffusion du soluté dans la phase légère fractionnée

Le coefficient de diffusion ( $D_{AAcAEt}$ ) de l'acide acétique dans l'acétate d'éthyle est estimé à partir de l'équation (eq-4.14) établie par Chang et Wilke [Wilke et Chang, 1955] et en utilisant les données du tableau 4.5.

$$D_{AAcAEt} = 7,4 \cdot 10^{-12} \frac{(\phi M_{AEt})^{0,5} T}{\mu_{AEt} V_{AAc}^{0,6}} \quad \text{eq-4.13}$$

$D_{AAc-AEt}$  ; coefficient de diffusion de l'acide acétique dans l'acétate d'éthyle dont la concentration est très faible dans celle-ci ( $m^2.s^{-1}$ ).

$M_{AEt}$ ; masse molaire de l'acétate d'éthyle (g/mol)

$T$ , température (K)

$V_{AEt}$ ; Volume molaire de l'acétate d'éthyle à la température normale d'ébullition ( $cm^3/g$ ) qui peut être déduit de la masse volumique,  $\rho$ , ( $Kg/m^3$ )

$\mu_{AEt}$ ; viscosité de l'acétate d'éthyle (cP)

$\Phi$  ; facteur d'association de l'acétate d'éthyle (-).

|                  |                          |                          |                                      |                                        |        |       |
|------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|--------|-------|
| $CH_3CO_2C_2H_5$ | $M_{AEt}$                | $\mu_{AEt}$              | $D_{AEt-Eau} 10^5$                   | $V_{AEt}$                              | $\Phi$ | $T$   |
|                  | 88.1 g.mol <sup>-1</sup> | 0.45 mPa.s <sup>-1</sup> | 1.0 m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>  | 106 cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> | 1      | 20 °C |
| $CH_3CO_2H$      | $M_{AAc}$                | $\mu_{AAc}$              | $D_{AAc-Eau} 10^5$                   | $V_{AAc}$                              | $\Phi$ | $T$   |
|                  | 60.0 g.mol <sup>-1</sup> | 1.20 mPa.s <sup>-1</sup> | 1.14 m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> | 64 cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>  | 1      | 20°C  |

**Tableau 4.5:** Paramètres physicochimiques des composés permettant de déterminer le coefficient de diffusion

A partir du tableau 4.5 et de l'équation 4.14 on a calculé le coefficient de diffusion de l'acide acétique dans l'acétate d'éthyle ( $D_{AAc-AEt}$ ) de l'ordre de  $3,69 \cdot 10^{-9} m^2.s^{-1}$ .

#### 4.7.3.2. Corrélation du nombre de Sherwood ( $Sh_d$ )

Le nombre de Sherwood autour d'une sphère rigide a été corrélé par Lochiel et al [Lochiel et al 1964] comme suit (eq-4.14):

$$Sh_d = 0.7 Re^{1/2} Sc_d^{1/3} \quad \text{eq-4.14}$$

Le nombre de Schmidt ( $Sc_d$ ) estimé (0,05) est indépendant du diamètre moyen de Sauter

$$Sc_d = \frac{\mu_d}{\rho_d D_d} \quad \text{eq-4.15}$$

Les mesures des vitesses des gouttes par ADL permettent de déterminer le nombre de Reynolds de la goutte comme suit :

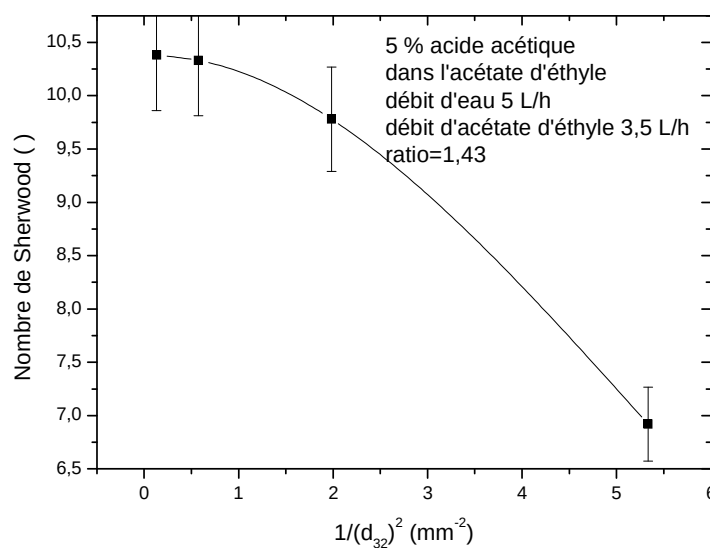
$$Re_g = \frac{\rho_d v_g d_{32}}{\mu_d} \quad \text{eq-4.16}$$

Le tableau 4.7 rassemble les valeurs du nombre de Reynolds de la goutte dans un processus de transfert de matière pour un système eau – acide acétique - acétate d'éthyle.

|                            |      |      |      |      |
|----------------------------|------|------|------|------|
| $D_{32}$ (mm)              | 2,51 | 2,24 | 1,53 | 0,83 |
| $V_{\text{moyenne}}$ (m/s) | 0,29 | 0,36 | 0,47 | 0,43 |
| $Re_g$ (u.a)               | 1621 | 1604 | 1444 | 720  |

**Tableau 4.7 :** Nombre de Reynolds de la goutte pour différents diamètres de Sauter et pour différentes vitesses moyenne des gouttes. Débit d'eau 5 L/h, Débit d'acétate d'éthyle 3,5 L/h, 5% acide acétique dans l'acétate d'éthyle

Le nombre de Sherwood calculé pour des gouttes correspondant à une sphère rigide selon la corrélation établie par Lochiel et al (eq-4.14) est représenté sur la figure 4.16.



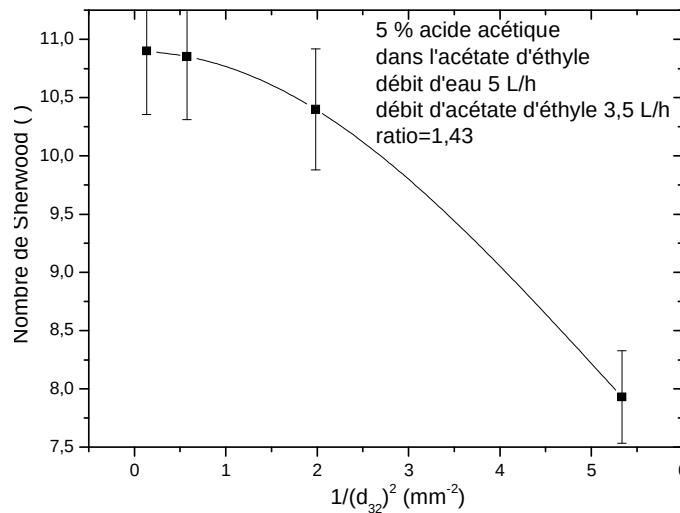
**Figure 4.16.** Variation du nombre de Sherwood en fonction de l'inverse du diamètre moyen de Sauter au carré (surface de la goutte).

On observe sur la figure 4.16 une décroissance du nombre de Sherwood lorsque la surface des gouttes diminue. La résistance au transfert de matière diminue par conséquent est meilleure l'extraction.

En utilisant la corrélation établie par Ranz et Marchal [Ranz et Marchal, 1952] le transfert de matière pour une sphère rigide aboutit à l'expression suivante (eq-4.17)

$$Sh_c = 2 + 0,6R_e^{1/2} S_{C_c}^{1/3} \quad \text{eq-4.17}$$

Le nombre de Sherwood déterminé à partir des mesures des vitesses des gouttes par ADL en utilisant l'équation (eq-4.18) est montré sur la figure 4.17 suivante :



**Figure 4.17.** Variation du nombre de Sherwood en fonction de l'inverse du diamètre moyen de Sauter au carré (surface de la goutte).

On constate que le nombre de Sherwood calculé en utilisant ces deux modèles sont proches les uns des autres et décroît en fonction de l'inverse de la surface de la goutte. Ces deux modèles sont valables pour déterminer le nombre de Sherwood à partir du nombre de Reynolds de la goutte, déterminé par les mesures expérimentales de la vitesse moyenne des gouttes le long de la colonne pulsée d'extraction liquide-liquide.

## 4.8. Le rendement de l'extraction

### 4.8.1. Comparaison expérience et modèle

La fraction massique d'acide acétique sortant au premier plateau est déterminée à partir de l'équation de bilan matière. Cette équation fait intervenir le diamètre moyen de Sauter, le hold-up, l'aire interfaciale et le débit des deux phases. Les paramètres qui interviennent dans l'expression du coefficient de transfert de matière (eq-4-12) ont été corrélés avec ceux mesurés expérimentalement dans la colonne pulsée d'extraction liquide-liquide. L'efficacité globale de la colonne peut être déterminée par simulation sous Aspen statique.



A partir du bilan matière la concentration du soluté dans la phase aqueuse en sortie est calculée en supposant que la phase dispersée se présente comme un bilan de population de gouttes.

L'expression de la concentration massique d'acide acétique dans la phase aqueuse et organique en sortie de la colonne est donnée par les relations suivantes :

$$C_c^e = C_d^e \frac{1 - \exp(-k A)}{1 - \exp(-k A) D_1^e / D_2^e} \quad \text{eq-4.18}$$

$$C_d^s = C_d^e - C_c^s (D_1^e / D_2^e) \quad \text{eq-4.19}$$

Avec  $A = a(D_c^e - D_2^e) / D_1^e D_2^e$

$D_1^e$ ,  $D_2^e$  débit de la phase aqueuse et de la phase organique à l'entrée de la colonne respectivement ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$k$ , coefficient de transfert de matière coté phase dispersée ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$a$ , aire spécifique d'échange ( $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ )

$C_i^e$ , concentration d'acide acétique à l'entrée ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$C_i^s$ , concentration d'acide acétique en sortie ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$i=d$  phase organique;  $i=c$  phase aqueuse;  $e$ , entrée;  $s$ , sortie

Et finalement le rendement de la colonne est donnée par

$$\text{rendement} = \frac{C_c^s D_1^e}{C_d^e D_2^e} \quad \text{eq-4.20}$$

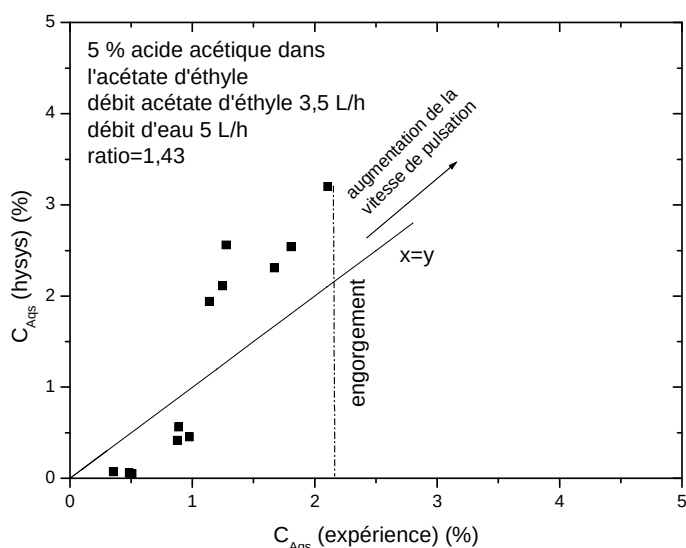
Les concentrations calculées en sortie du soluté (acide acétique) dans les deux phases sont illustrées dans le tableau 4.8 suivant :

|               |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $AF$ (m/s)    | 0.017 | 0.024 | 0.038 | 0.054 | 0.068 | 0.084 | 0.099 |
| $D_{32}$ (mm) | 2.50  | 1.84  | 1.14  | 0.75  | 0.57  | 0.45  | 0.37  |
| $C_d^s$ (%)   | 3,08  | 2,53  | 1,98  | 1,77  | 1,80  | 1,95  | 2,17  |
| $C_c^s$ (%)   | 0,18  | 01,03 | 1,89  | 2,22  | 2,18  | 1,93  | 1,59  |
| Rendement (%) | 5.25  | 29.42 | 54.14 | 63.42 | 62.28 | 55.28 | 62.28 |

**Tableau 4.8 :** L'efficacité globale calculée de l'extraction en fonction du diamètre moyen de Sauter pour une fraction massique d'acide acétique de 5% dans l'acétate d'éthyle.

La figure 4.18 présente la comparaison entre valeurs calculées et mesures expérimentales de la concentration en sortie du soluté dans la phase aqueuse en fonction de la vitesse de

pulsation. L'écart le plus important entre l'expérience et le modèle est observé pour des vitesses de pulsation élevées ou pour des diamètres moyens de Sauter très faibles. Dans l'expression du modèle établi par Kumar et Hartland, la tension superficielle de la phase dispersée est indépendante de la vitesse de pulsation. Cette distorsion entre le modèle et l'expérience peut être due au fait qu'on ne tient pas compte dans ce modèle de la variation de la tension superficielle en fonction de la vitesse de pulsation (AF).

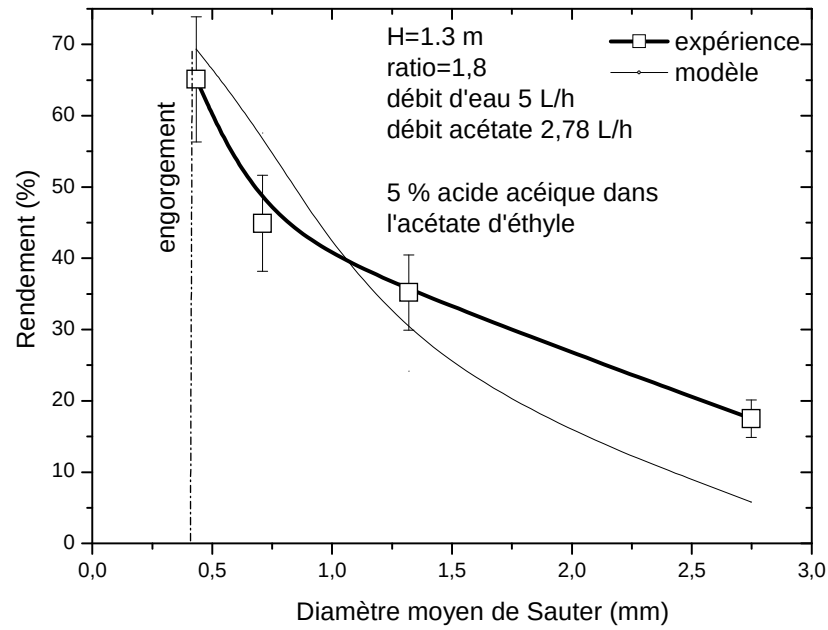


**Figure 4.18.** Comparaison expérience/modèle :

Si l'on ajuste dans l'équation du modèle les valeurs de la tension superficielle du liquide par un facteur correctif (voir section 4.4.2.3), on réduit l'écart entre le modèle et l'expérience de 15 % au lieu de 20%.

#### ❖ Rapport de débit (ratio) des deux phases faible (=1.43)

Le rendement de la colonne pulsée d'extraction liquide-liquide diminue lorsque le diamètre moyen de Sauter augmente (figure 4.19). La comparaison entre les valeurs prédictives et celles mesurées nous donne une erreur moyenne relative absolue de 16%.

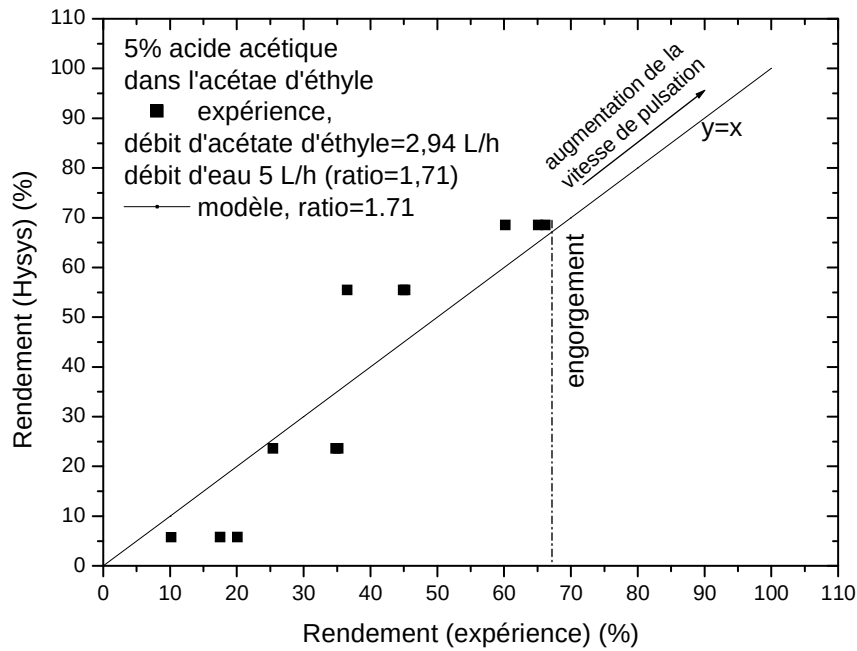


**Figure 4.19.** Evolution du rendement de la colonne en fonction du diamètre moyen de Sauter

Par régression linéaire en utilisant la fonction polynomiale nous obtenons une relation entre le rendement de la colonne et le diamètre moyen de Sauter avec un coefficient de régression de 0,97.

$$R_{col} = 15,75 + 80,12 \exp\left(-\frac{d_{32}}{0,82}\right) \quad \text{eq-4.21}$$

La figure 4.20 montre la comparaison entre le modèle et l'expérience en prenant comme paramètre d'action la vitesse de pulsation pour un rapport de débit entre phases de 1,8 (débit d'eau 5 L/h ; débit d'acétate 0,36 L/h).



**Figure 4.20.** Comparaison expérience/modèle sous Aspen hysys statique

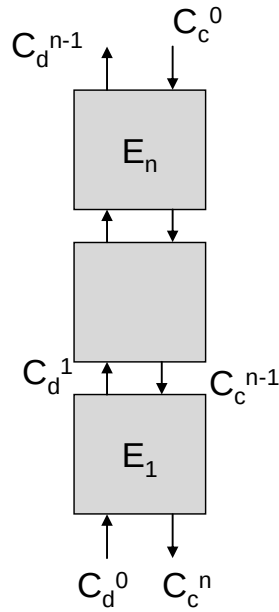
L'expérience et le modèle sont en bon accord ce qui montre que le modèle corrigé en utilisant non pas la tension superficielle de l'acétate d'éthyle mais celle corrigée par un facteur de  $\cos\theta+1$  près semble prédire d'une manière assez satisfaisante le comportement de la colonne pulsée en terme de transfert de matière vis-à-vis des paramètres opératoires, c'est-à-dire en tenant compte de l'énergie d'adhésion du liquide vis-à-vis des plateaux.

#### 4.8.2. Efficacité d'un étage

Pour déterminer l'efficacité d'un étage nous avons fait intervenir dans le sous-programme le nombre de plateaux, en considérant que l'espacement entre deux plateaux est considéré comme un étage. L'efficacité du premier étage est calculée en tenant compte de la hauteur équivalent à un étage de ce fait le volume de la colonne est réduit au volume équivalent à un étage ce qui n'est pas tout à fait le cas réel. L'efficacité du plateau supérieur est déterminée en faisant la différence entre l'efficacité globale du plateau  $i$  et celle du plateau  $i-1$ . L'efficacité globale de la colonne peut être écrite sous cette forme (eq-4.22) :

$$eff_{od} = \sum E_i \quad \text{eq-4.22}$$

$E_i$ , efficacité globale de l'étage  $i$  ( $i=1$  à  $29$ )



**Figure 4.21.** Modèle utilisé pour déterminer l'efficacité de chaque étage

L'efficacité globale de l'étage,  $i$ , ( $E_i$ ) basée sur la fraction massique d'acide acétique de la phase organique est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$E_i = \left( \frac{k_d a V_{col}}{D_2^e} \right) / \left( 1 + \left( \frac{k_d a V_{col}}{D_2^e} \right) \right) \quad \text{eq-4.23}$$

$k_d a$ , coefficient volumique de transfert de matière coté phase dispersée ( $s^{-1}$ )

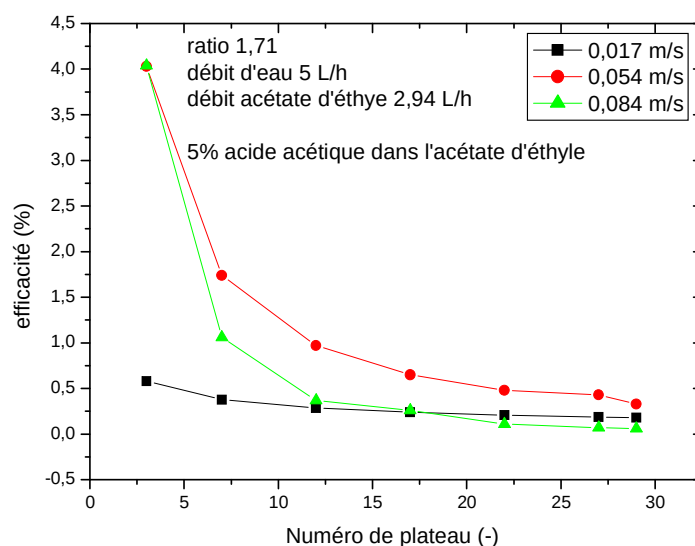
$a$ , surface interfaciale par unité de volume ( $m^2.m^{-3}$ )

$D_2^e$ , débit d'entrée de la phase organique ( $m^3.s^{-1}$ )

$V_{col}$ , volume de la colonne ( $m^3$ )

L'efficacité de la colonne plateau par plateau est obtenue en déterminant l'efficacité du premier plateau (eq-4.23) et les concentrations de sortie sont introduites à nouveau pour calculer l'efficacité du plateau supérieur. Le nombre d'étage est compté à partir du bas de la colonne.

La figure 4.22 présente le rendement de la colonne plateau par plateau pour trois vitesses de pulsation données.



**Figure 4.22** Calcul de l'efficacité de la colonne plateau par plateau en fonction de la pulsation.

On constate que le rendement est beaucoup plus important au plateau du bas qu'au plateau du haut. On remarque aussi que les performances de la colonne augmentent avec le flux d'énergie transmis au système. Plus ce dernier est important meilleure est l'efficacité. On remarque aussi que lorsque la vitesse de pulsation est très faible (0,017 m/s) ou flux d'énergie transmis au système presque nul, l'efficacité de l'extraction, est indépendante de la hauteur de la colonne et sa valeur reste constante d'un étage à l'autre. De plus le processus de transfert de matière reste limité aux plateaux inférieurs de la colonne (de 1 à 12 étages environ) au-delà, l'efficacité de la colonne tend vers 0. Ce phénomène observé ne nous permet pas de le généraliser puisque l'on n'a travaillé qu'à de faibles teneurs en acide acétique dans l'acétate d'éthyle ce qui fait qu'à un certain niveau d'étage (20) le transfert de matière devient trop faible.

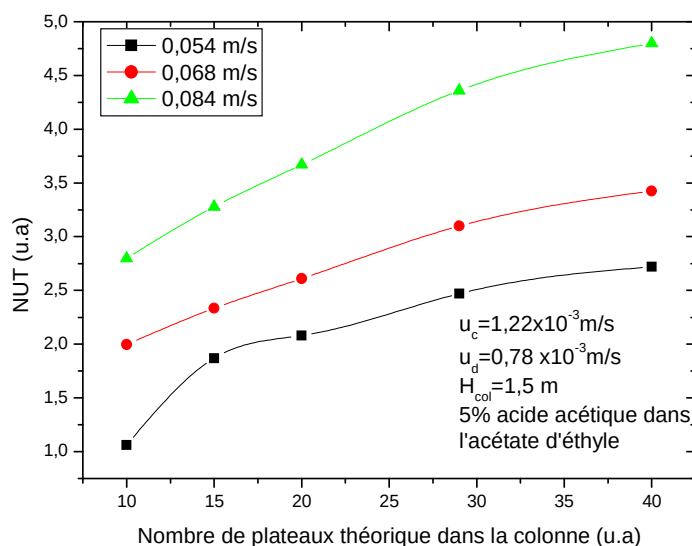
#### 4.9. Conception de colonnes pulsées

En se basant sur les mesures expérimentales effectuées sur la colonne pulsée d'extraction liquide-liquide et sur la corrélation des paramètres qui gouvernent le processus de transfert de matière, nous avons tenté de prédire le comportement de quelques types de colonnes (à 10, 15, 20, 40 plateaux) différents de la nôtre (29 plateaux). La hauteur de la colonne est maintenue fixe pour l'ensemble des colonnes étudiées seul l'espacement entre deux plateaux consécutifs change et par conséquent le nombre de plateaux change aussi (voir tableau 4.9).

| Géométrie de la colonne    | Type I | Type II | Type III | Type IV | Type VI |
|----------------------------|--------|---------|----------|---------|---------|
| Nombre de plateaux         | 10     | 20      | 15       | 29      | 40      |
| Hauteur (m)                | 1.5    | 1.5     | 1.5      | 1.5     | 1.5     |
| Diamètre des plateaux (mm) | 38     | 38      | 38       | 38      | 38      |
| Diamètre des trous (mm)    | 3      | 3       | 3        | 3       | 3       |

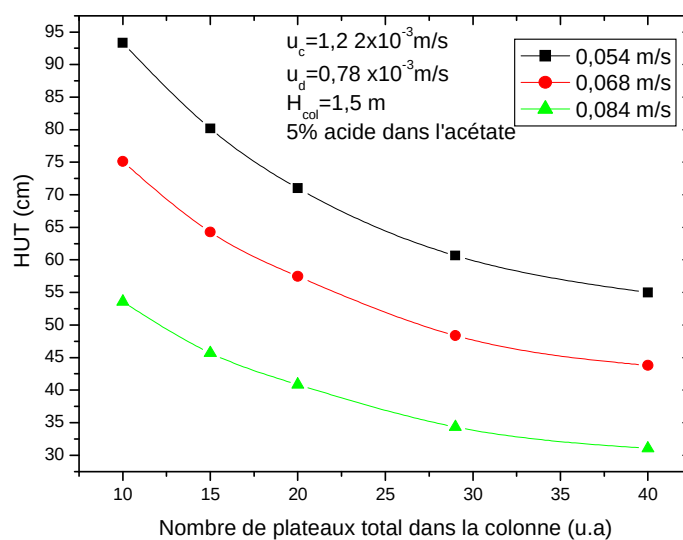
**Tableau 4.9 :** Paramètres géométriques des différents types de colonnes étudiées

L'efficacité de l'extraction peut être définie en terme de nombre d'étages théoriques ou nombre d'unités de transfert. Nous remarquons sur la figure 4.23 que plus le nombre de plateaux théoriques dans la colonne est grand (distance entre 2 plateaux faible) plus le nombre d'unités de transfert (NUT) augmente.



**Figure 4.23:** Variation du nombre d'unité de transfert en fonction du nombre total de plateaux dans la colonne.

Lorsque les plateaux sont moins espacés, la fragmentation des gouttes est plus importante et le HUT décroît (figure 4.23). Les performances de la colonne augmentent mais l'engorgement de la colonne sera atteint plus rapidement pour des vitesses de pulsations élevées. En effet une diminution de la taille des gouttes entraîne une baisse des valeurs de la HUT et donc les performances de la colonne augmentent. Ceci est valable pour n'importe quel type de colonne simulé dans ce travail



**Figure 4.24:** Evolution simulée de la HTU en fonction du nombre total de plateaux dans la colonne

Pour une colonne de 40 plateaux distincte de la nôtre (29) la HTU (figure 4.24) est plus faible ce qui correspond à une meilleure efficacité comparée à une colonne à 10, 20 ou 29 plateaux. Pour augmenter le rendement de notre colonne en agissant sur les paramètres géométriques de celle-ci, il suffit de diminuer l'espacement des plateaux sauf que la limite d'engorgement de la colonne est plus faible qu'avec des colonnes à plateaux plus espacés.



## 4.10. Conclusion

Le logiciel Aspen Hysys a permis de simuler le comportement hydrodynamique de la colonne pulsée d'extraction liquide-liquide. Nous avons montré dans le chapitre 3 que le contrôle de la colonne pulsée et l'optimisation du transfert de matière dépendent du flux d'énergie transmis au système. Le contrôle se fait à partir de la mesure en temps réel du rapport S/V en fonction des paramètres opératoires. La plupart des variables décrivant le processus de transfert de matière tel que le Hold-up, l'aire d'échange, le coefficient de transfert de matière, dépendent du diamètre moyen de Sauter qui dépend de la tension superficielle de la phase dispersée.

En absence de soluté dans la phase légère (acétate d'éthyle), le modèle proposé par Kumar et Hartland pour prédire le diamètre moyen de Sauter est celui le plus approprié pour valider nos résultats expérimentaux et nous avons constaté un bon accord entre les valeurs expérimentales et celles de prédiction.

En présence de soluté dans la phase légère, la corrélation proposée par Kumar et Hartland ne vérifie nos mesures que pour de faibles teneurs en acide acétique (5% en masse) dans la phase légère. Nous avons montré que l'ajustement du paramètre  $\gamma_{LV}$  (tension superficielle de l'acétate d'éthyle) par un facteur correctif  $\cos\theta+1$  qui représente le facteur lié au travail d'adhésion selon l'équation de Dupré Young a permis de réduire considérablement l'écart entre la mesure et la prédiction. A forte concentration d'acide acétique (10%) le modèle que nous avons choisi est corrélé avec le diamètre moyen de Sauter, et il est en bon accord avec nos valeurs expérimentales et présente un écart moyen de 14% en bas de la colonne et de 15% en haut de la colonne.

Par ailleurs, nous avons montré le rôle de la tension superficielle sur l'écart type entre  $d_{32}$  simulés et  $d_{32}$  expérimentaux. Les résultats expérimentaux sur la mesure du volume du hold-up sont très proches de ceux obtenus par simulation pour des flux d'énergie transmis au système assez faibles avec une discrétisation entre l'expérience et le modèle à des flux d'énergie très élevés (proche du régime d'engorgement). Cette discrétisation est due au fait qu'on s'approche du régime d'engorgement de la colonne pulsée ce qui limite le processus de transfert d'énergie au système c'est-à-dire le transfert de matière entre les deux phases.

Pour qualifier le transfert de matière dans la colonne, nous avons corrélé le coefficient volumique de transfert de matière aux valeurs déterminées à partir des mesures expérimentales. A partir de nos banques de données nous avons un bon accord entre l'expérience et le modèle. Les résultats issus de la simulation de l'efficacité ou rendement de la colonne montrent une augmentation du rendement de la colonne avec le flux d'énergie transmis au système et les valeurs expérimentales sont très proches de celles simulées. Le nombre d'unité de transfert déterminé à partir du modèle est de  $\approx 2$  à une vitesse de pulsation de 0.054 m/s et de  $\approx 5$  à 0.084 m/s. Nous avons montré que l'efficacité de la colonne n'est pas la même d'un plateau à l'autre. Elle diminue progressivement du bas vers le haut de la colonne.

Les modèles et les types de corrélations que nous avons établi, ont permis d'optimiser le flux d'énergie transmis au système et d'accroître l'efficacité de la colonne. La validation de ces modèles par les mesures expérimentales, nous a permis d'étendre notre étude à d'autres types de colonne en jouant sur l'espacement des plateaux et sur leurs perforations à partir de l'extension que nous avons développée. En modifiant la géométrie de la colonne on peut améliorer les performances de celle-ci en diminuant l'espacement des plateaux ce qui contribuerait à améliorer la quantité d'énergie transmis au système (gain en énergie) avec toutefois une limite liée au processus d'engorgement par formation d'une émulsion stable.

#### 4.11. Références

- [KUMAR, A. and HARTLAND, S., 1999] Correlations for prediction of mass transfer coefficients in single drop systems and liquid-liquid extraction columns, *Trans IChem*, **77**, Part A, pp. 372-383, july (1999).
- [LOCHIEL, A. C ., et CALDERBANK, P. H., 1964] Mass transfer in the continuous phase around axisymmetric bodies of revolution, *Chem. Eng. Sci.*, **19**, pp. 471-484, 1964.
- [MACKOWIAK, J; BILLET, R., 1986] New method of packed column design for Liquid-Liquid extraction processes with random and stacked packings. *German Chemical Engineering*, **16**, pp. 199-248, (1986)
- [RANZ, W. E., MARSHALL, W. R., 1952] "Evaporation from Drops," *Chem. Eng. Progr.*, **48**, 173–180(1952).
- [SMOOT, L. D., BABB, A. L., 1962] Mass transfer studies a pulsed extraction column. Longitudinal concentration profiles. *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*. **1**, pp. 93-103 (1962)
- [VENKATANARASIAH. D., VARMA, Y. B. G., 1998] Dispersed phase holdup and mass transfer in liquid pulsed column, *Bioprocess Engineering*, **18**, pp119-126, 1998.
- [WIKE, C. R., CHANG, P., 1955] WIKE, C.R, CHANG, P., Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, **1**: 264–270.

## **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Notre travail a consisté à associer les méthodes optiques et les logiciels de simulation pour qualifier le rôle des phénomènes physiques liés au processus d'extraction liquide-liquide dans une colonne pulsée à plateaux. Il est certain que les opérations unitaires de Génie des Procédés ont un besoin accru de méthodes de contrôle non intrusives afin d'assurer la gestion dynamique de l'unité en temps réel.

Ainsi avons-nous dans un premier temps qualifié ex situ les paramètres physiques des mélanges employés en terme de travail d'adhésion vis-à-vis des matériaux choisis pour réaliser la colonne, le PTFE ou Teflon dans notre cas. Cette banque de données met en valeur en particulier par l'équation de Young Dupré l'évolution de la tension de surface des mélanges en fonction des molécules polaires présentes (systèmes eau – acide acétique, acétate d'éthyle - acide acétique). L'approche conceptuelle de l'énergie de la goutte en phase légère vis-à-vis des processus de transfert d'énergie (adhésion, fragmentation, coalescence des gouttes) constitue un axe important sur lequel de nombreux travaux scientifiques ont déjà été effectués par des équipes de grande renommée.

A partir de cet acquis l'emploi de méthodes optiques non intrusives a été adapté à la colonne d'extraction liquide-liquide par une analyse temporelle disposant d'une caméra numérique et d'un logiciel d'analyse statistique pour qualifier les phénomènes de fragmentation de la phase légère couplée aux aspects vitesse de pulsation et transfert d'énergie. Cette étude a été effectuée sur l'ensemble de la colonne afin d'interpréter les processus sur une colonne caractérisée par une symétrie de conception mécanique (section des plateaux, nombre de perforations, espacement entre plateau) tandis que l'évolution des caractéristiques physicochimiques des émulsions du bas en haut sur l'ensemble des 29 plateaux dépend des processus d'échanges.

A ce niveau on note que la mesure du diamètre de Sauter et son calcul prédictif par plusieurs expressions physicochimiques démontrent le rôle de la tension superficielle et du travail d'adhésion vis-à-vis de la qualification de la base de données résultant de l'exploitation des variables d'action de la colonne (vitesse de pulsation, rapport de débit des deux phases,

flux de phase légère, nature des matériaux) et des variables physiques évolutives des phases (tension superficielle, hydrodynamique et convection)

Cette approche a été complétée par une mesure de la vitesse des gouttes par anémométrie laser Doppler (ALD) afin d'appréhender les cinétiques de transfert par la mesure de la vitesse des gouttes qui constitue une sonde pour identifier l'écart en vitesse réelle et vitesse théorique simulée sous Comsol 3.4.

La mesure par ALD de la vitesse identifie les vitesses positives et négatives des gouttes dans l'émulsion et exprime tout à la fois la relation entre les pulsations, la vitesse alternative du piston et les inerties des phases et l'apparition d'émulsion stable qui précède l'engorgement. Ainsi les relations vitesses des gouttes, efficacité de la colonne et Hold-up mesurés vont permettre d'aborder la dernière partie de notre travail par l'emploi du logiciel Hysys/ Aspen statique pour qualifier et prédire les propriétés des colonnes d'extraction liquide-liquide type pulsée.

La modélisation par code industriel montre l'importance des bases de données expérimentales établies dans la première partie de notre travail, en particulier nous avons complété le logiciel existant par une sous-routine qui corrige le diamètre de Sauter des connaissances acquises en matière de tension de surface. Ainsi avons amélioré les connaissances liées au rôle des variables physicochimiques de la phase légère des processus qui affectent chacun des plateaux ;

A partir de cet acquis, la modélisation de la colonne par les sous-routines introduites par notre banque de données, a permis d'extrapoler les résultats vis-à-vis des variables opératoires tel que nombre de plateaux, vitesse d'agitation et les contraintes d'exploitation Holdup et engorgement. Ces deux derniers points sont des contraintes fortes dans l'instrumentation d'un procédé, avec des variables cachées tel que le vieillissement du solvant et la formation de micelles.

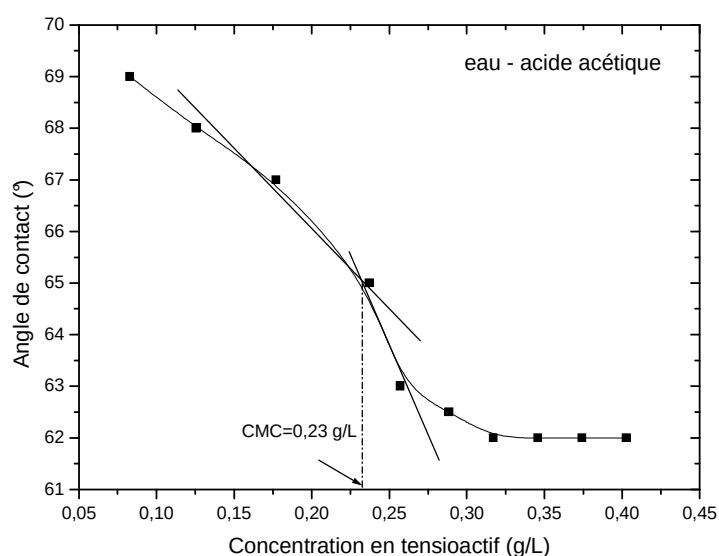
En conclusion notre démarche employant des méthodes optiques non intrusives de la colonne d'extraction liquide-liquide apparaît appropriée pour disposer tout à la fois d'une banque de données pour la modification de logiciel de simulation statique ou dynamique des colonnes d'extraction liquide-liquide. Ainsi cette dernière devient elle un concept approprié à la prévision et à l'exploitation des colonnes d'extraction liquide-liquide.

## **Annexes**

## Annexe 1 : Technique expérimentale de mesure de la CMC (Concentration Micellaire Critique)

L'appareil utilisé pour déterminer la CMC est le même que celui utilisé précédemment pour mesurer l'énergie de surface entre le liquide et le substrat; une autre méthode consiste à mesurer la conductivité de la solution en fonction de la concentration de NaDS afin de déterminer la CMC.

L'ajout de faible quantité de NaDS dans la phase aqueuse (eau - acide acétique) entraîne une modification structurale de la composition du mélange. En effet les molécules de tensioactifs viennent préférentiellement se substituer aux molécules d'acide acétique à la surface de l'eau. Par conséquent, l'introduction de molécules de tensioactifs présentes dans la solution donne lieu à une courbe spécifique de l'énergie de surface. Celle-ci se caractérise par une décroissance de l'énergie de surface en fonction de la concentration en tensioactif jusqu'à une concentration limite (CMC) où les molécules de tensioactifs ajoutées à la solution n'ont plus aucune influence sur l'énergie de surface.



**Figure 1.** Evolution de l'angle de contact avec la concentration en tensio-actif

On remarque sur la figure 1 que l'angle de contact diminue lorsqu'on augmente la concentration en tensioactif dans le système eau – acide acétique. Ce qui signifie que la quantité d'acide acétique solubilisé dans l'eau augmente avec la concentration en tensioactif et que la CMC est de l'ordre de 0,23 g/l.

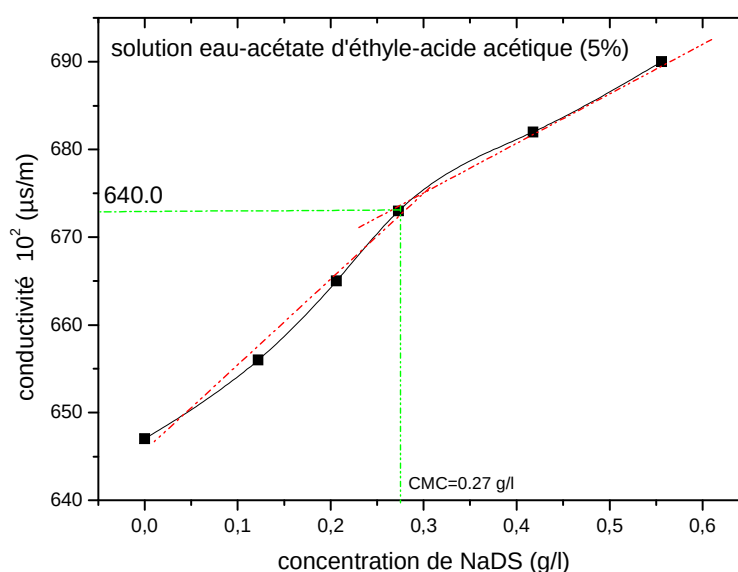


### ❖ Mesure par conductimétrie à la CMC

La préparation des solutions est la même que pour la détermination de la CMC par mesure de tension de surface mais la mesure emploie un conductimètre pour suivre la conductivité de la solution en fonction de la concentration de NaDS introduit dans la solution. La figure 2 montre qu'à partir d'une certaine quantité de tensioactif il y a formation de micelles ce qui correspond à la CMC.

|                                                   |     |      |      |      |      |      |
|---------------------------------------------------|-----|------|------|------|------|------|
| Concentration massique du NaDS ( $\text{g/m}^3$ ) | 0.0 | 0.12 | 0.21 | 0.27 | 0.42 | 0.55 |
| Conductivité ( $\mu\text{s/cm}$ )                 | 647 | 655  | 665  | 673  | 682  | 690  |

**Tableau 1 :** Evolution de la conductivité du mélange en fonction de la concentration en NADS



**Figure 2 :** Variation de la conductivité de la solution expérimentale avec la concentration en tensio-actif NaDS

La CMC déterminée à partir du point trouble correspond au fait que la décantation n'a plus lieu, dans nos expériences (figure 2). Elle correspond à l'intersection entre les deux droites des parties linéaires de la courbe et la valeur est estimée de 0.27 g/l

## **Annexe 2 : Qualification de la pureté des produits employés pour l'extraction liquide-liquide et analyse de leurs composés au cours des essais**

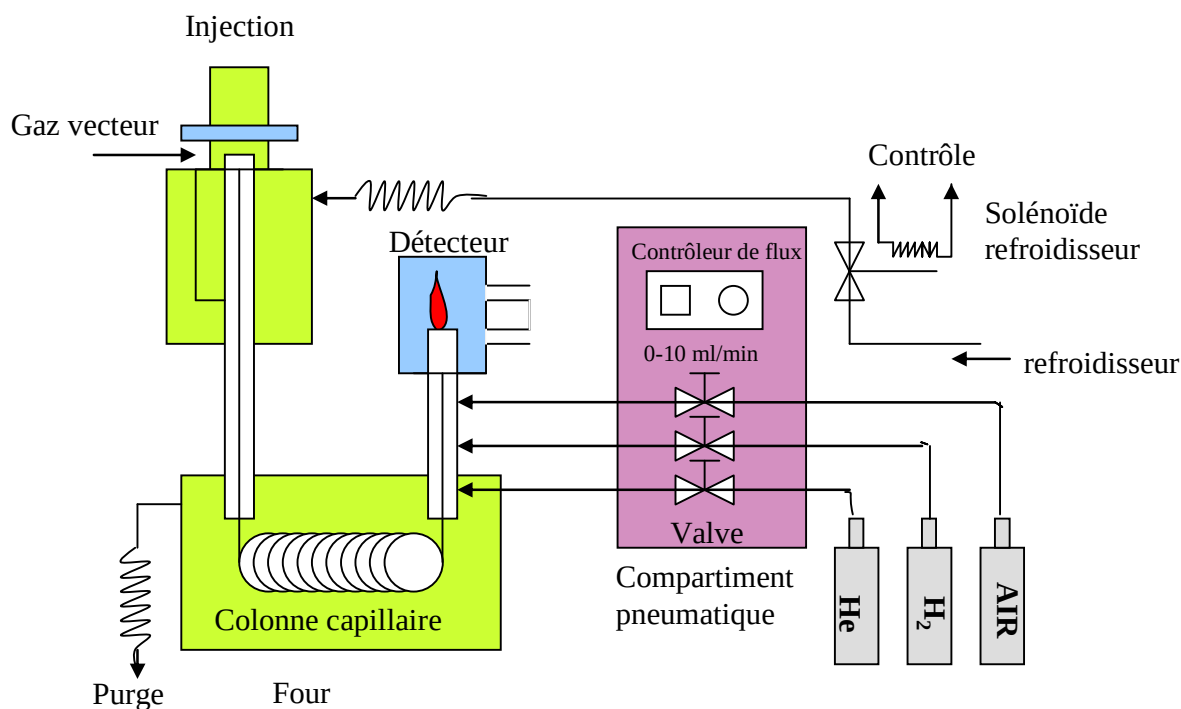
Le principe de l'extraction liquide-liquide repose sur la stabilité des produits employés ceux-ci devant assurer la stabilité des phases au cours du processus d'extraction. Toutefois la pureté des produits et leur évolution chimique au cours des essais d'extraction exige un contrôle de leur composition par analyse chimique

A partir de cette hypothèse les diagrammes de phases et, les concepts tel que la tension superficielle des phases, le coefficient de partage et la viscosité permettent d'accéder à la qualification du processus de transfert de matière et d'énergie qui qualifieront la colonne d'extraction.

Toutefois la stabilité chimique et temporelle des phases reste l'un des aspects les plus complexes de cette technique et nous avons choisi d'identifier par les techniques d'analyse type GC-FID et GC-MS de la pureté de la phase avant et après extraction. Cette démarche s'inscrit dans l'optique du recyclage des produits voire de rejets liés à l'instabilité des phases employées.

### **Appareillage**

La figure 3 présente le schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures par GC-FID de la composition du solvant. Le mélange à analyser a été prélevé à la sortie de la colonne d'extraction liquide-liquide.



**Figure 3.** Schéma du dispositif expérimental pour l'analyse par GC-FID

L'appareil de CG-FID comprend principalement trois éléments :

- La phase stationnaire de type BPX5 (5% phényle et 95% polysilphénylène-siloxane) (apolaire) d'épaisseur 0,25  $\mu\text{m}$ , est greffée sur la paroi interne de la colonne capillaire. Elle peut supporter des températures variant de  $-40^{\circ}\text{C}$  à  $370^{\circ}\text{C}$ . La phase stationnaire offre la possibilité de séparer d'une manière efficace et rapide des composés volatils et légers. La polarité de la phase stationnaire permet par modification des énergies d'adsorption d'assurer la discrétisation des différentes molécules en fonction de leur site actif et de leur poids moléculaires. Le choix de la phase stationnaire dépendra donc de la nature du composé à analyser. Une phase polaire a tendance à retenir d'autant plus les composés qu'ils sont polaires et laisse passer les composés apolaires. Le degré de polarité de la phase stationnaire et la nature des fonctions greffées est la clé du pouvoir séparateur de la colonne.
- L'injecteur permet l'introduction du mélange à analyser par vaporisation et son entraînement vers la colonne. L'échantillon à analyser est injecté à l'aide d'une microseringue (1 à 10  $\mu\text{l}$ ) à travers une membrane d'élastomère d'obturation. Le système d'injection utilisé est de type « splitless » (sans division) ; les espèces chimiques sont

volatilisées dans l'injecteur puis condensés au début de la colonne refroidie (par un solénoïde refroidisseur ; figure 3) sous forme d'une bande étroite puis transporter par le gaz vecteur.

- La colonne (forme spirale) contenant la phase stationnaire (type BPX5) est placée dans une enceinte thermostatée (four). Elle permet l'élution des composés, la source de température permettant de favoriser la discrétisation en fonction de leur poids moléculaires. Après chaque usage la colonne subit un balayage pour évacuer les restes d'impuretés. Les caractéristiques de la colonne apolaire sont les suivantes :
  - Longueur 30 m
  - Diamètre interne 0,25 mm
  - Epaisseur du film 0,25  $\mu\text{m}$
- Le détecteur à ionisation de flamme (FID) reçoit les composés qui sortent de la colonne et assure leur combustion. La technique détecte les ions produits proportionnellement au nombre de carbones de la molécule incidente, le courant amplifié est mesuré par l'électromètre. Les chromatogrammes enregistrés permettent la qualification du solvant employé et ses impuretés éventuelles.
- La phase mobile ou gaz vecteur (He) doit être inerte et sans interaction avec les autres composés.
- Le four est le dispositif à l'intérieur duquel se trouve la colonne capillaire. Grâce à ce système, la colonne est maintenue à une température qui dépend des propriétés thermodynamiques des composés organiques. Souvent un système de programmation est destiné au réglage de la température de la colonne à la consigne souhaitée. Le programme de la température du four est la suivante :
  - 78°C
  - Rampe de 20°C/min
  - 120°C/3min

### Conditions expérimentales

|                |      |                |     |
|----------------|------|----------------|-----|
| Gaz vecteurs   | He   | H <sub>2</sub> | Air |
| Débit (mL/min) | 27.7 | 27.4           | 284 |
| Pression (bar) | 3    | 3              | 3   |

| Temp initiale du détecteur (°C) | Temp initiale de la colonne (°C) | Temp du détecteur (°C) | Temps maintenu à la temp initial | Temp finale du programme (°C) |
|---------------------------------|----------------------------------|------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| 200                             | 78                               | 200                    | 3 min                            | 120                           |

**Tableau 2 :** Conditions opératoires retenues pour la mesure par GC-FID

Pour un mélange constitué de plusieurs composés, la détermination de la température du four est importante pour favoriser le transport de tous ces composés à travers la colonne. Nous avons choisi un programme de température qui permet l'élution de toutes les espèces présentes dans l'échantillon à analyser.

### Temps de rétention

Le temps de rétention est une caractérisation spécifique de chaque composant, il permet sa qualification et sa quantification si les conditions de séparation analytique ont été réalisées.

Les espèces présentes dans le mélange sont qualifiées du point de vue de leur stabilité, pureté, compositions etc.

La résolution des différents pics assure la qualité du chromatogramme c'est-à-dire du protocole analytique. Elle peut être calculée en connaissant la largeur à mi hauteur des deux pics et la hauteur correspondante à ces pics sous cette forme.

$$R = 1.18 \frac{T_{R1} - T_{R2}}{L_1 - L_2} \quad \text{eq-2.10}$$

$T_{Ri}$ , temps de rétention de l'espèce i

$L_i$ , largeur à mi-hauteur du pic i

| Solution à analyser | Propriétés des espèces chimiques |            |         | Conditions expérimentales |          |
|---------------------|----------------------------------|------------|---------|---------------------------|----------|
|                     | Solubilité                       | Viscosité  | Densité | Température               | Pression |
| H <sub>2</sub> O    |                                  | 10,0 mPa.s | 1.0     | 20°C                      | 1 atm    |

|                                                                 |             |            |       |       |       |
|-----------------------------------------------------------------|-------------|------------|-------|-------|-------|
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O | Totalement  | 1.22 mPa.s | 1.049 | 20°C  | 1 atm |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O | 8.3 g/100ml |            | 0.897 | 20° C | 1 atm |

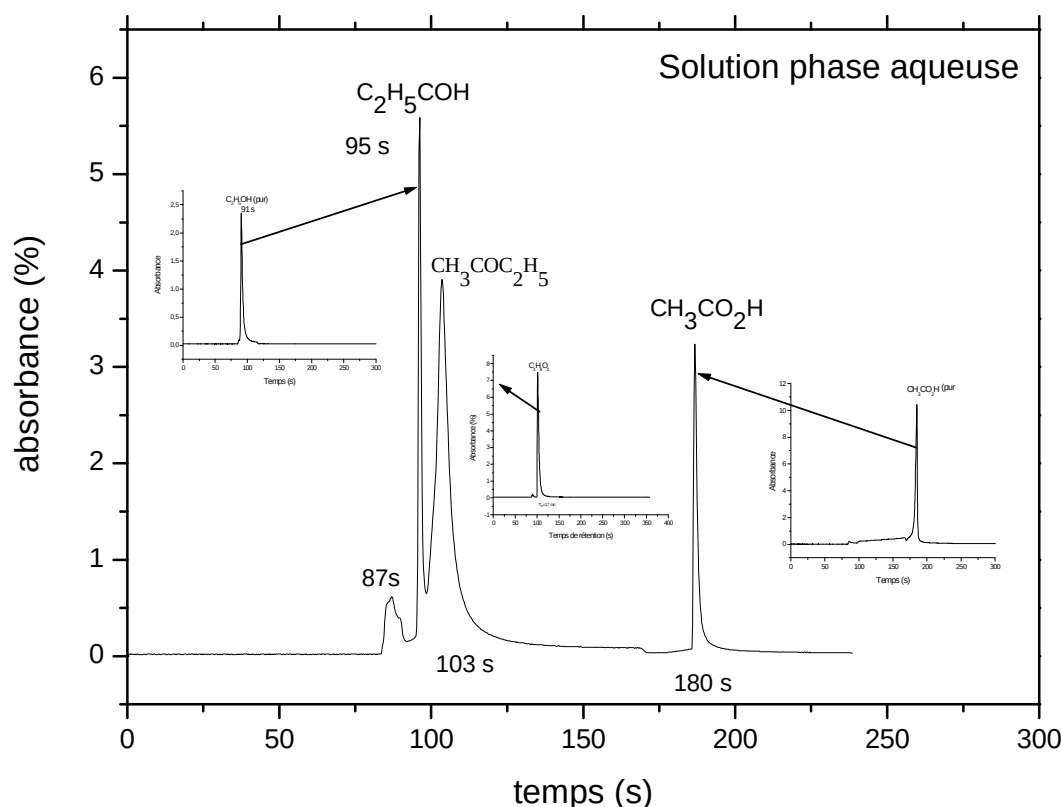
**Tableau 3 :** Propriétés des mélanges et conditions expérimentales

### **Etude du phénomène de dégradation des composés organiques employés dans un processus d'extraction liquide-liquide**

La découverte de certains éléments chimiques toxiques dans la nature, a suscité ces dernières années, une attention particulière en raison des problèmes causés par la dégradation de plus en plus important de la qualité de l'environnement due au rejet de solvants (dans notre cas un produit d'extraction liquide-liquide) provenant des installations industrielles. C'est dans ce contexte que nous avons étudié par chromatographie en phase gazeuse (GC/MS) la dégradation des composés chimiques utilisés lors d'un processus de séparation dans une colonne pulsée d'extraction liquide-liquide. Cette technique permettra d'identifier les éléments chimiques susceptibles de se former par phénomène de transformation chimique (réaction d'oxydation ou de décomposition) pour donner naissance à de nouvelles espèces polluantes.

### **Identification des espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse par GC/MS au cours des expériences.**

Pendant le processus d'extraction liquide-liquide, le flux de matière rentrant est égal au flux sortant si on suppose qu'il n'y a pas de réaction chimique. Comme le volume liquide de la colonne est maintenu constant durant toute l'expérience, à chaque instant, un liquide s'échappe du milieu par l'ouverture de l'électrovanne régulatrice du niveau de l'interface. Cette quantité de liquide (eau contenant des traces de phases organiques) est recueilli et stocké dans des bacs de récupération de solvant selon leur chronologie (date de stockage). Afin d'étudier leur évolution avec le temps, un échantillon de ce solvant est analysé par chromatographie en phase gazeuse (GC/MS) pour déterminer d'éventuelle traces de polluants lié au processus de transfert d'énergie et de matière ou par effet de contamination.



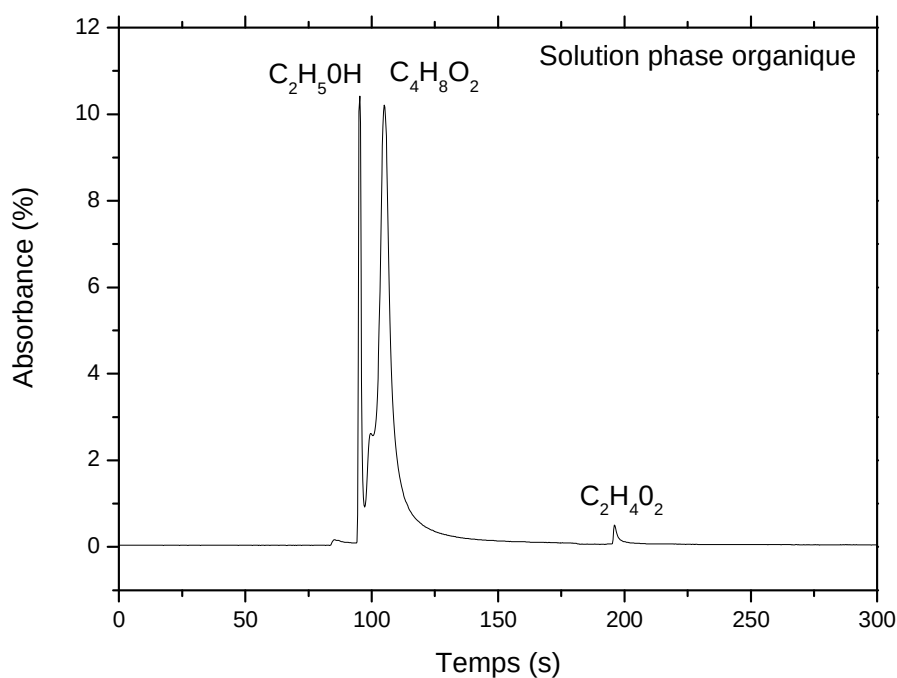
**Figure 4.** Chromatogramme obtenu par analyse GC/MS du solvant récupéré pendant le processus d'extraction liquide-liquide

Le chromatogramme du solvant résiduel (figure 4) montre trois pics identifiables à partir du temps de rétention des constituants à l'état pur. On observe sur la figure 4 que le pic à  $t_R \approx 95$  s correspond au pic de l'acétate d'éthyle et celui à  $t_R \approx 180$  s correspond à celui de l'acide acétique, le troisième pic correspond pour  $t_R \approx 95$  s à l'éthanol. On peut donc confirmer l'hypothèse que la formation de l'éthanol provient de la dégradation de l'acétate d'éthyle en acide acétique et en éthanol.

### Identification des espèces chimiques présentes dans la phase organique au cours du procédé

La solution organique recueillie en tête de colonne est analysée par l'appareil chromatographie gazeuse, on observe un pic correspondant à celui de l'acétate d'éthyle et un second pic correspondant à celui de l'éthanol (figure 5). Nous pouvons dire donc que pendant

la phase d'extraction il y a une petite dégradation de la phase dispersée pour donner de l'éthanol.

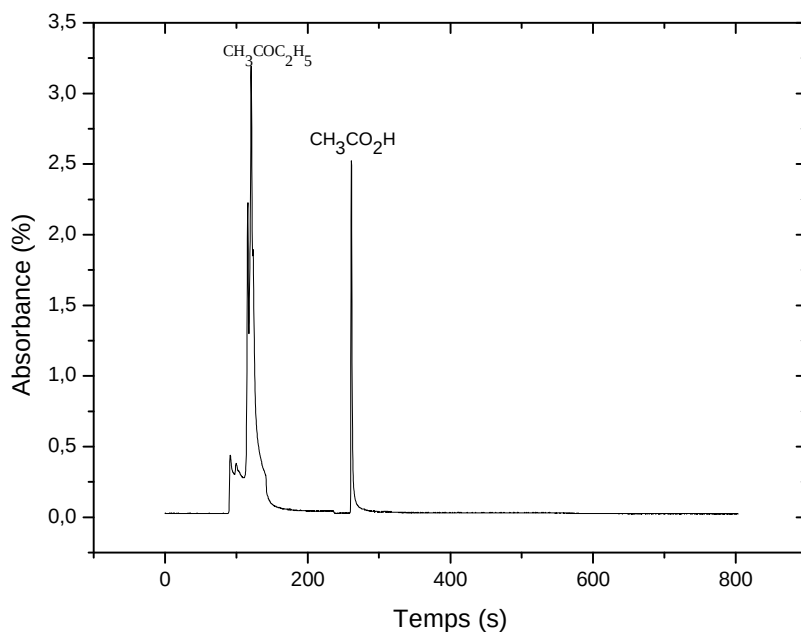


**Figure 5 :** Chromatogramme obtenu par analyse GC/MS de la phase organique recueillie en tête de colonne pendant l'expérience.

### Identification de la dégradation des espèces présentes dans la phase aqueuse

Un mélange d'acide acétique (10% en masse) dans l'acétate d'éthyle (90 % en masse) est placée dans une ampoule à décanter contenant 200 ml d'eau et exposée au rayon ultraviolet pendant plusieurs jours (15 j). La phase aqueuse diluée avec de l'eau bidistillée injectée dans la colonne chromatographique, montre deux pics identifiables à partir de leur temps de rétention (figure 6).

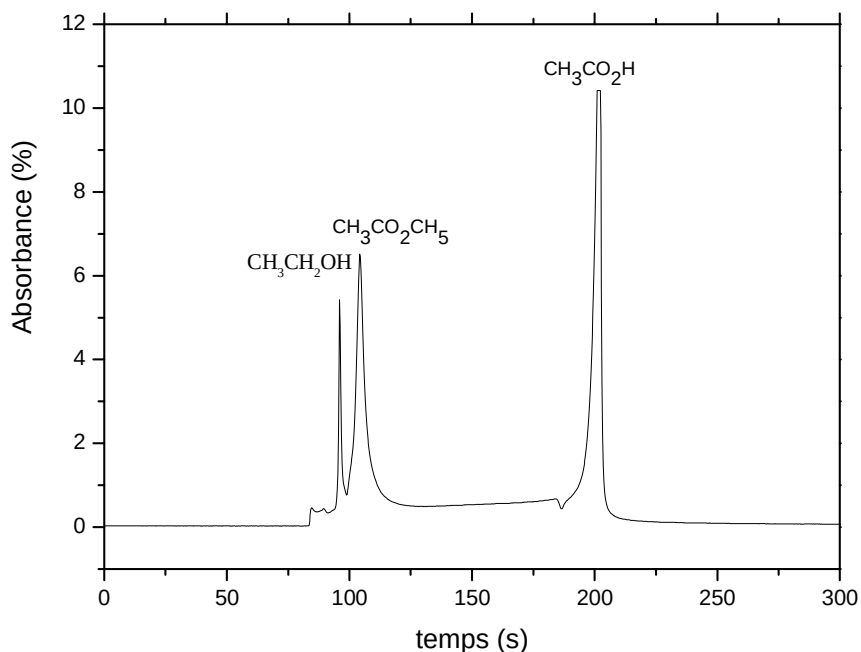




**Figure 6** : Chromatogramme obtenu par analyse GC/MS de la phase aqueuse prélevée au pied de colonne pendant l'expérience.

### Identification de la dégradation des espèces présentes dans la phase organique

L'acétate d'éthyle ou l'acide acétique est dilué avec de l'eau bidistillé pour éviter le phénomène de saturation dans la colonne. Cependant, l'acétate d'éthyle est partiellement miscible dans l'eau (8%) et par conséquent, selon la proportion d'acide acétique dans l'acétate d'éthyle ou dans l'eau on a tantôt un chromatogramme avec deux pics (monophasique) ou chromatogramme avec trois pics (biphasique).

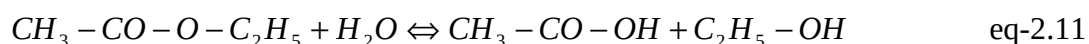


**Figure 7 :** Chromatogramme obtenu par analyse GC/MS de la phase organique recueillie en tête de colonne pendant l'expérience

Si on compare les deux figures 6 et Figure 7 on constate que le pic de l'acide acétique obtenu en analysant la phase aqueuse est largement supérieur au pic d'acide acétique dans la phase organique obtenue après décantation pour séparer les deux phases (aqueuse et organique). L'analyse par chromatographie GC/FID peut révéler le processus de transfert de matière entre deux phases à partir de la comparaison de l'aire des pics correspondant aux deux phases.

### Analyse de la phase aqueuse par titrage avec de la soude

Pour s'assurer que pendant la phase de séparation de l'acide acétique dans l'acétate d'éthyle par le solvant (eau) n'est pas perturbée par la réaction d'hydrolyse de l'acétate d'éthyle en milieu aqueux (eq-2.11).



C'est une réaction à une cinétique très lente (eq.2.11) et nous avons titré avec de la soude la phase aqueuse obtenue après décantation d'une solution d'acétate d'éthyle placé dans des récipients à des intervalles de temps différents. La solution titrée au bout de cinq heures environ ne présente aucune trace d'acide acétique contrairement à ce qu'on obtient lorsque

cette solution est analysée par GC/FID. Il semble donc que l'acide acétique ou l'acétate d'éthyle se dégrade tandis que la réaction d'hydrolyse de l'acétate d'éthyle n'a pas pendant l'extraction à température ambiante. En effet, la phase organique injectée dans la colonne chromatographique est vaporisée par chauffage à 250°C. Dans la zone centrale de la flamme les composés organiques sont craqués pour donner des radicaux libres et des ions. Néanmoins la même phase aqueuse exposée au rayon ultraviolet pendant plusieurs jours (4 jours) titrée avec de la soude présente quelques traces d'acide acétique (quantité très faible). Pour une solution de 150 ml d'eau et 100 ml d'acétate d'éthyle, la concentration d'acide acétique déterminée dans la phase aqueuse est de  $4 \cdot 10^{-3}$  mole/l. Soit un taux de décomposition de 2 %.

### Annexe 3 : Principe de la technique d'Anémométrie Laser Doppler (ADL)

L'hypothèse du comportement à la fois ondulatoire et corpusculaire de la lumière a été annoncée dès 1945 par Albert Einstein. C'est par la suite que L. De Broglie annonça la double nature ondulatoire et corpusculaire de la lumière pour décrire les principes physiques et les relations de bases permettant de comprendre le fonctionnement et le principe de la mesure des particules par anémométrie laser Doppler.

- (i) l'approche ondulatoire considérant le signal doppler comme la résultante d'un hétérodynamique optique entre deux rayonnements réfléchis à des fréquences différentes et liées à l'effet doppler
- (ii) l'approche corpusculaire permet de prendre en compte l'effet quantique dans la formation du signal Doppler

La fréquence de l'onde optique d'une particule en mouvement à la vitesse,  $V$ , éclairée par une source monochromatique cohérente de longueur d'onde  $\lambda_L$ , et de direction définie par le vecteur unitaire  $u_l$ , est donnée par :

$$F_L = \frac{c}{\lambda_L} \quad \text{eq-2.12}$$

$c$ , célérité de la lumière dans le vide ( $3 \cdot 10^8$  m/s)

$\lambda_L$ , longueur d'onde du rayonnement laser (m)

$F_L$ , fréquence de l'onde monochromatique (Hz)

La particule se déplaçant à la vitesse  $V$ , diffuse de la lumière dans toutes les directions de l'espace et vers le capteur optique définie par le vecteur unitaire  $u_d$ , de telle sorte que la fréquence émise ( $F_L$ ) par la source diffère très légèrement de la fréquence de la lumière ( $F_d$ ) reçue par le photodétecteur d'une quantité égale à :

$$\Delta F = F_d - F_L \quad \text{eq-2.13}$$

Le décalage entre la fréquence émise et celle reçue  $\Delta F$ , dépend de la vitesse de la particule ainsi que la direction d'observation.  $\Delta F$ , peut prendre des valeurs de l'ordre du Hz (convection naturelle) ou quelques MHz (vitesse supersoniques) alors que  $F_L$ , est de l'ordre de  $10^8$  MHz ce qui fait que la mesure directe de  $\Delta F$  est très difficile. Pour affranchir cette difficulté on utilise une méthode qui consiste à éclairer la particule non seulement avec un

seul faisceau mais avec deux faisceaux lumineux de longueur d'onde identiques  $\lambda_L$  et d'incidences respectives  $u_{i1}$ ,  $u_{i2}$ . Les rayonnements lumineux diffusés par les particules donnent naissance à deux fréquences (eq-2.14 et eq-2.15) dont leur superposition sur la surface du photomultiplicateur entraîne un phénomène de battement équivalent à une modulation de l'amplitude de l'intensité lumineuse.

$$F_{d1} = F_L + \frac{1}{\lambda_L} \vec{V} \cdot (\vec{u}_d - \vec{u}_{i1}) \quad \text{eq-2.14}$$

$$F_{d2} = F_L + \frac{1}{\lambda_L} \vec{V} \cdot (\vec{u}_d - \vec{u}_{i2}) \quad \text{eq-2.15}$$

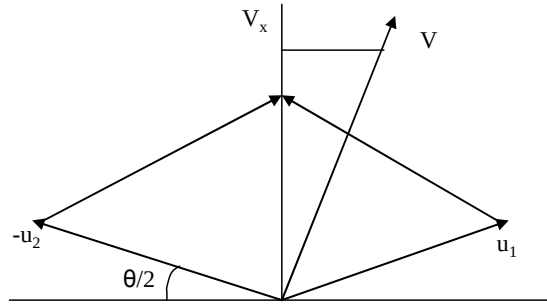
$F_d$ , fréquence de l'onde diffusé (Hz)

$\vec{V}$ , vitesse de la particule ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$\vec{u}_i$ , direction d'incidence l'onde monochromatique (-) ;  $\vec{u}_d$ , direction d'observation

$$F_D = \frac{\vec{V}}{\lambda_L} (\vec{u}_{d1} - \vec{u}_{d2}) \quad \text{eq-2.17}$$

$F_D$ , fréquence Doppler (Hz)



**Figure 2.8** : Approche géométrique des coordonnées de la vitesse des particules

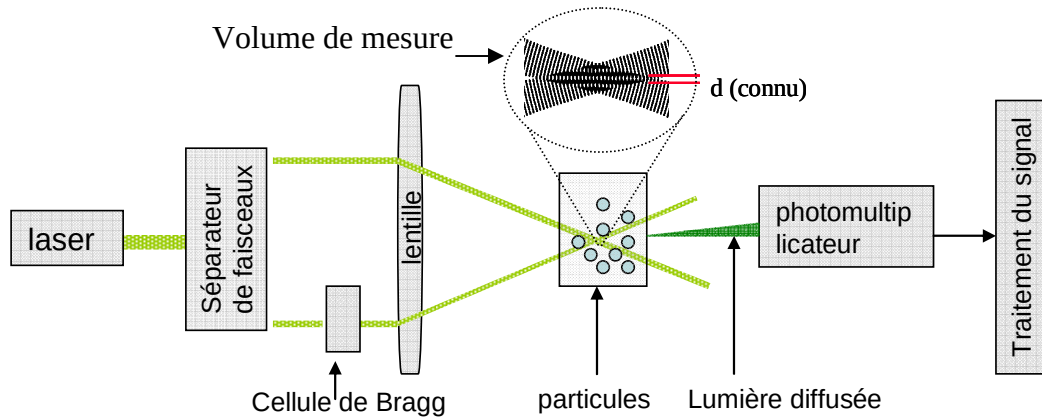
Ces deux ondes peuvent être représentées par une fonction  $s(t)$  dont l'intensité de la lumière ré-émise par la particule est donnée par l'expression suivante (eq-2.16).

$$S(t) = S_0 (1 + \cos(2\pi \cdot t (F_{d2} - F_{d1}))) \quad \text{eq-2.16}$$

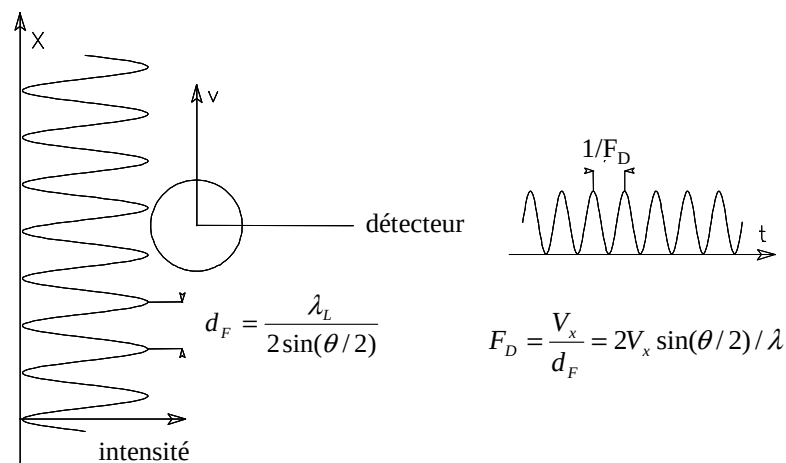
Le décalage de fréquence ( $F_{d2} - F_{d1}$ ) des ondes diffusées par la particule en déplacement dans le volume de croisement des deux faisceaux laser, noté  $F_D$ , est la fréquence Doppler. Elle est indépendante de la direction de la lumière et est proportionnelle à la vitesse de la particule  $\vec{V}$ .

Il est possible de déterminer la vitesse de la particule à partir de la seule mesure de la fréquence Doppler en connaissant la valeur de l'angle  $\theta$  et de la longueur d'onde  $\lambda_L$ .

- les deux faisceaux lasers incidents convergent en un volume d'analyse de l'ordre de 1 mm<sup>3</sup>.
- Les particules qui passent dans ce volume entraînent une perturbation des interférences lumineuses ce qui provoque des signaux qui sont captés par une fibre lumineuse reliée à un photomultiplicateur.



**Figure 9.** Schéma de principe de l'Anémométrie Doppler Laser



**Figure 10.** Formation du signal Doppler

Les particules en traversant le réseau de franges d'interférence, diffusent de la lumière dont l'intensité varie avec la fréquence Doppler et est égale à la vitesse de la particule (V) divisée par l'espacement des franges ( $d_F$ ) (eq-2.20).

## Annexe 4 : Mesures d'énergie de surface par la méthode d'angle de contact

### Travail d'adhésion du liquide sur le matériau

Les tensions qui agissent lorsque trois phases sont en contact sont reliées entre elles par l'équation de Thomas Young comme suit

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad \text{eq-2.18}$$

Expérimentalement il est difficile de mesurer directement  $\gamma_{SV}$  ou  $\gamma_{SV}$  du fait que l'équilibre entre solide, liquide et vapeur est rarement atteint à cause des contraintes internes qui agissent fréquemment dans les couches superficielles externes du solide. Plusieurs modèles ont été développés pour mesurer ces deux paramètres :

Banghan et Ranzout tiennent compte de l'importance de l'adsorption de la vapeur du liquide sur la surface du solide. Ainsi l'équilibre est établi quand la vapeur est saturée

$$\gamma_{SV^0} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV^0} \cos \theta \quad \text{eq-2.19}$$

$\gamma_{SV^0}$  et  $\gamma_{LV^0}$  représentent la tension interfaciale solide vapeur et liquide vapeur lorsque l'équilibre est atteint respectivement.

Dans ce cas la pression d'étalement de la vapeur saturante à l'équilibre  $\Pi_e$  sur la surface du solide s'exprime sous cette forme :

$$\pi_e = \gamma_{S^0} - \gamma_{SV^0} \quad \text{eq-2.20}$$

$\gamma_{S^0}$ , est l'énergie libre de surface dans le vide

L'angle de contact du liquide sur le matériau est contrôlé par la variation de l'énergie libre d'adhésion du liquide sur le matériau. Le travail de séparation du liquide sur le matériau par unité de surface  $W_a$ , est égal à ce changement d'énergie libre par unité de surface de l'interface.

$$W_a = \gamma_{S^0} + \gamma_{SV^0} - \gamma_{SL} \quad (\text{équation Dupré}) \quad \text{eq-2.21}$$

La résolution de l'équation 3 et 4 conduit à :

$$W_a = \gamma_{LV^0} (1 + \cos \theta) + \pi_e \quad (\text{équation de Yong – Dupré}) \quad \text{eq-2.22}$$

Pour les matériaux de faible énergie de surface comme le PTFE la pression d'étalement  $\Pi_e$  est négligeable sur le travail d'adhésion

Le modèle de Neumann ne tient pas compte de la distinction entre les différentes composantes de l'énergie de surface ni de les relier aux propriétés physico-chimiques du matériau. Les composantes de l'angle de contact sont données sous cette forme

$$\cos \theta \gamma_{LS} \gamma_L (0.015 \sqrt{\gamma_S \gamma_L} - 1) = (0.015 \gamma_S - 2) \sqrt{\gamma_S \gamma_L} + \gamma_L \quad \text{eq-2.23}$$

Cette équation est valable pour des systèmes qui ne sont pas trop polaires

D'autres modèles comme celui de Owens et Wendt considère que l'énergie de surface s'exprime sous la forme

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_S^d} \sqrt{\gamma_L^d} + 2 \sqrt{\gamma_S^p} \sqrt{\gamma_L^p} \quad \text{eq-2.24}$$

En déterminant l'angle de contact de trois liquides différents dont les composantes dispersives et polaires sont connues, on peut calculer l'énergie de surface du solide.



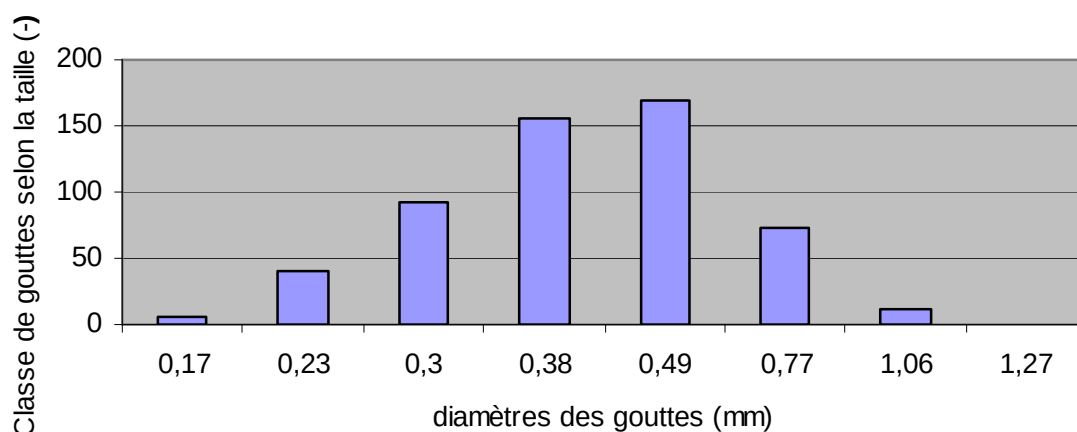
## Annexe 5 : Distribution de la taille des gouttes

| Vitesse de pulsation 0,054 m/s |       |         |             |                  |         |             |                  |           |
|--------------------------------|-------|---------|-------------|------------------|---------|-------------|------------------|-----------|
| $d_i$                          | $n_i$ | $d_i^3$ | $n_i d_i^3$ | $\sum n_i d_i^3$ | $d_i^2$ | $n_i d_i^2$ | $\sum n_i d_i^2$ | $d_{32}$  |
| 0,23                           | 6     | 0,0529  | 0,3174      | 238,6872         | 0,0529  | 0,3174      | 258,042          | 0,9249936 |
| 0,3                            | 41    | 0,09    | 3,69        |                  | 0,09    | 3,69        |                  |           |
| 0,38                           | 92    | 0,1444  | 13,2848     |                  | 0,1444  | 13,2848     |                  |           |
| 0,49                           | 156   | 0,2401  | 37,4556     |                  | 0,2401  | 37,4556     |                  |           |
| 0,77                           | 170   | 0,5929  | 100,793     |                  | 0,5929  | 100,793     |                  |           |
| 1,06                           | 74    | 1,1236  | 83,1464     |                  | 1,1236  | 83,1464     |                  |           |
| 1,27                           | 12    | 1,6129  | 19,3548     |                  | 1,6129  | 19,3548     |                  |           |

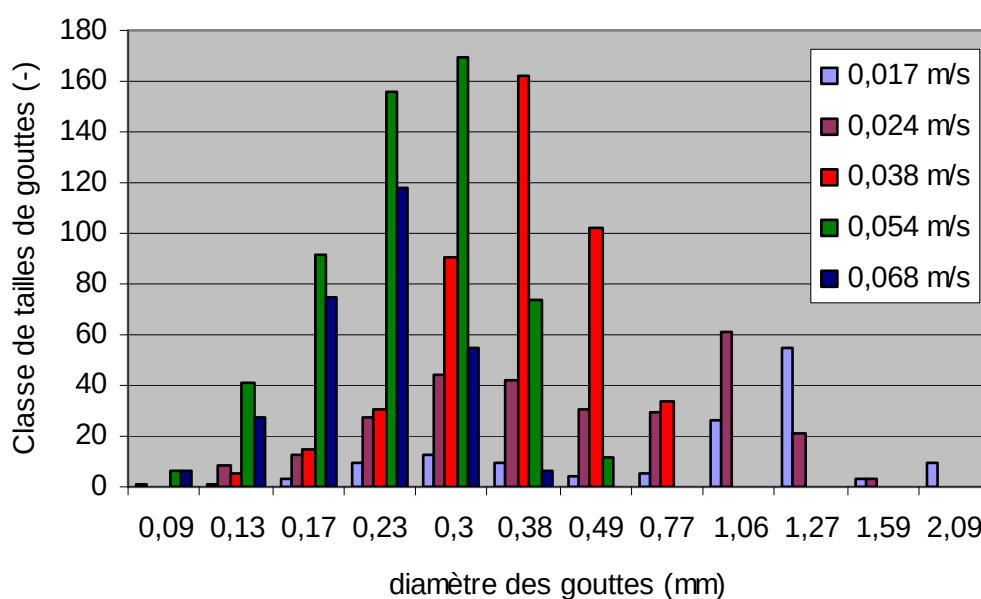
**Tableau 4 :** Calcul du diamètre moyen de Sauter ( $d_{32}$ ) (copie feuille Excel)

(\*) Visilog 5.4 nous donne directement le nombre de gouttes ( $n_i$ ) par calasse de tailles ( $d_i$ )

Le tracé de  $n_i$  en fonction de  $d_i$  (voir tableau 4) donne l'histogramme 2.11

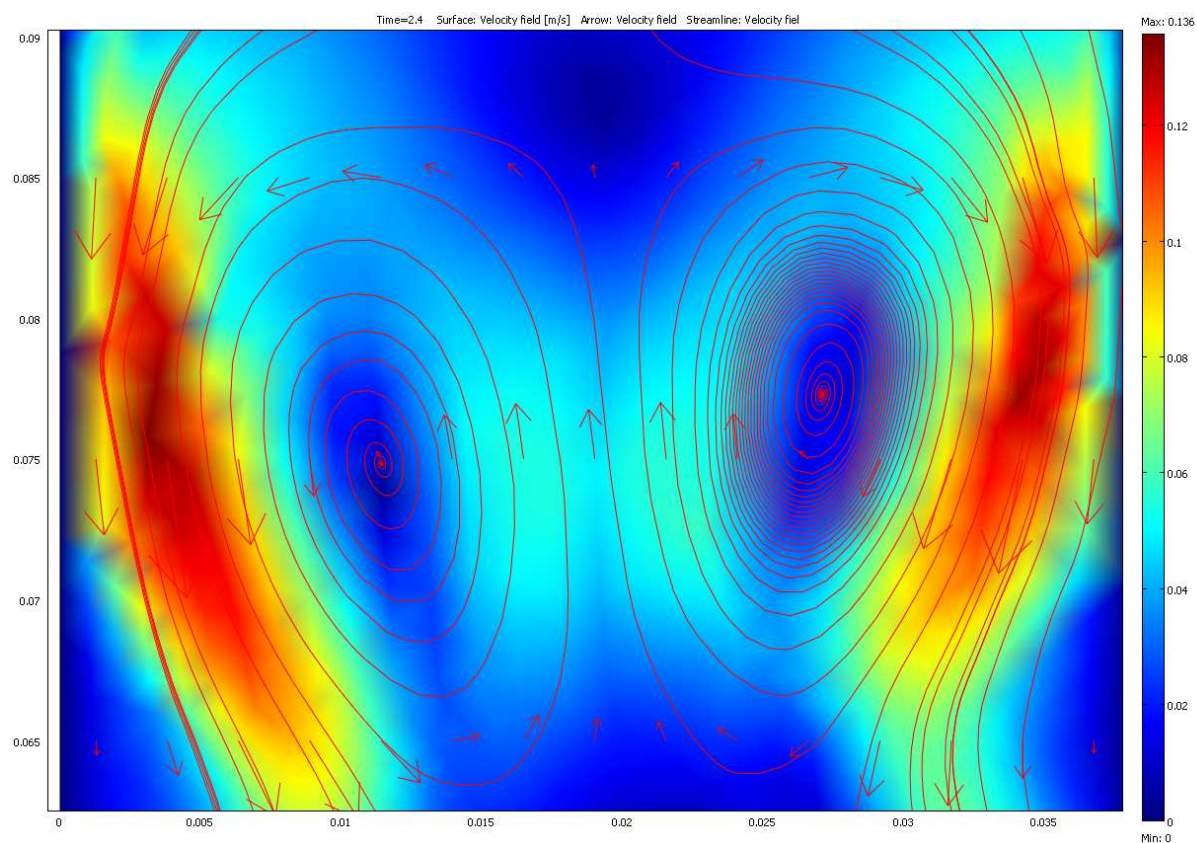


**Figure 2.11.** Histogramme de distribution de la taille des gouttes pour une vitesse de pulsation de 0,054 m.s<sup>-1</sup>

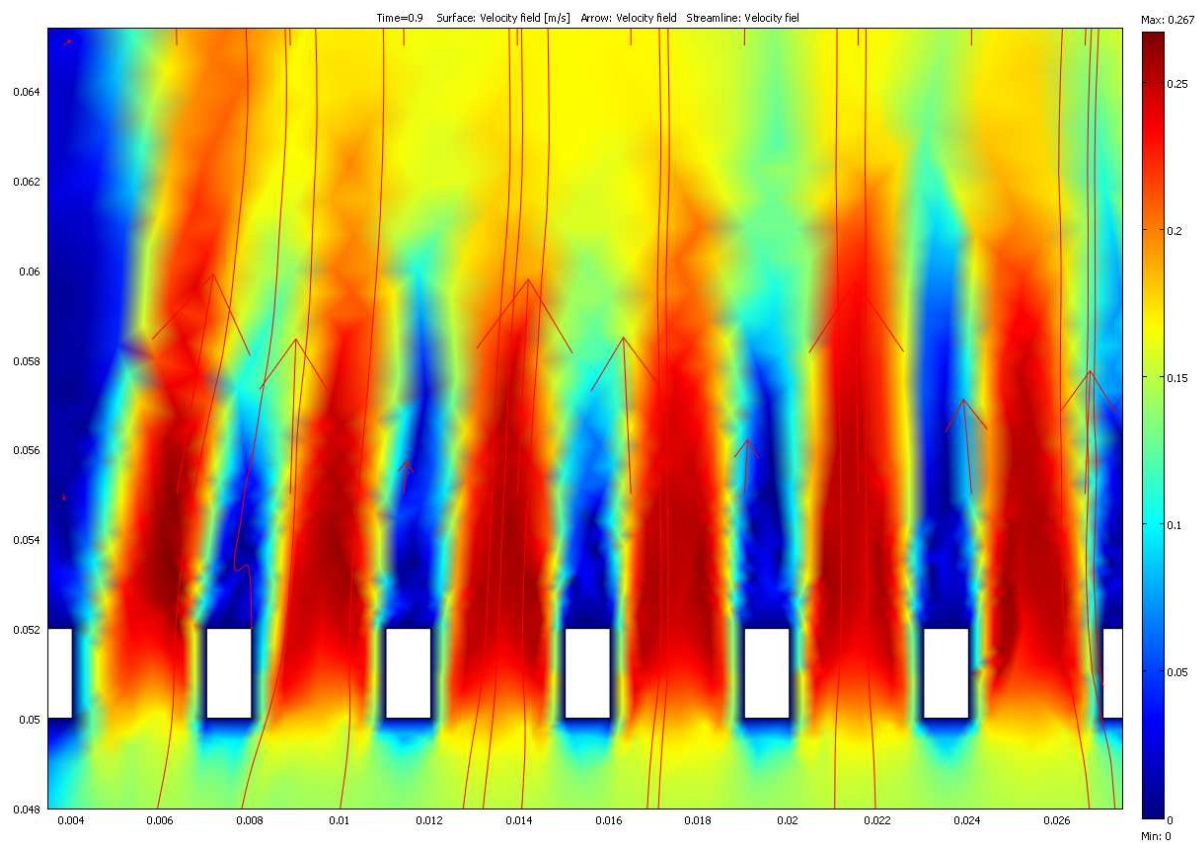


**Figure 2.12.** Histogramme de distribution des gouttes selon leur taille pour différentes vitesses de pulsation (0,017 à 0,068 m/s)

## Annexe 6. Phénomène de recirculation lié à l'inversion de la direction de l'écoulement



**Figure 13.** Phénomène de recirculation du liquide à travers les inter-plateaux



**Figure 13.** Expansion des vitesses au niveau des perforations (accélération du liquide

## Annexe 7 : Code d'extension utilisé dans Hysys/ Aspen

```
<Microsoft.VisualBasic.ComClass(> Public Class ExtractionDef
    Dim hyContainer As ExtnUnitOperationContainer

    Dim hyAqe As Object
    Dim hyAqs As Object
    Dim hyOrge As Object
    Dim hyOrgs As Object

    Dim hyAgitation As Object
    Dim hyPlateau As Object
    Dim hyTrou As Object
    Dim hyNbreTrou As Object
    Dim hyHauteur As Object
    Dim hyAmplitude As Object

    Dim hyNbrePlateau As Object

    'Declaration des objets utilisés dans ce programme
    Dim Components As Object
    Dim Component As Object

    Dim myOp As Object

    'Declaration des variable utilisés ans ce programme
    Dim H2OPresent As Boolean
    Dim AEPresent As Boolean
    Dim AAPresent As Boolean

    Dim H2O As Integer
    Dim AE As Integer
    Dim AA As Integer

    Dim OrgeMassFrac As Object
    Dim AqsMassFrac(0 To 2) As Double
    Dim OrgsMassFrac(0 To 2) As Double

    Dim Z As Double
    Dim e As Double
    Dim d32 As Double
    Dim d322 As Double
    Dim Zstar As Double
    Dim K As Double
    Dim A As Double
    Dim D1 As Double
    Dim D2 As Double
    Dim NUT As Double
    Dim HUT As Double
    Dim c2 As Double
    Dim c3 As Double
    Dim c4 As Double
    Dim Ka As Double
    Dim eff As Double
    Dim efff As Double
    Dim ALPHA As Double
    Dim Vcol As Double
    Dim Uc As Double
    Dim Ud As Double
    Dim coeff As Double
```

```

Dim Taq As Double
Dim Paq As Double
Dim Torg As Double
Dim Porg As Double
Dim ener As Double
Const Tension As Single = 0.03652
Const g As Single = 10
Const s As Single = 29
Const Hmax As Single = 1.5
Const DensityAQ As Integer = 997
Const DELTAd As Integer = 89.5
Const ViscosityAE As Single = 0.00045

Dim IsKnownFeedArray As Object
Dim CalcError(0 To 1) As Boolean
Dim IsIgnoredBool As Boolean
'-32767 est utilisé par HYSYS pour représenter une valeur non remplie
Const conEmpty As Integer = -32767

'Cette Fonction est appelée quand l'extension est chargée pour la
première fois
Public Function Initialize(ByVal Container As Object, ByVal IsRecalling
As Boolean) As Long

    'Permettre de détecter une erreur
    On Error GoTo ErrorTrap

    'Cette référence permet à l'extension d'interagir avec HYSYS
    Initialize = HYSYS.CurrentExtensionVersion_enum.extnCurrentVersion

    hyContainer = Container
    myOp = hyContainer.ExtensionInterface

    Components = hyContainer.Flowsheet.FluidPackage.Components
    H2OPresent = False
    AAPresent = False
    AEPresent = False
    For Each Component In Components
        If Component.Name = "H2O" Then H2OPresent = True
        If Component.Name = "E-Acetate" Then AEPresent = True
        If Component.Name = "AceticAcid" Then AAPresent = True
    Next
    If H2OPresent Then H2O = Components.Index("H2O")
    If AEPresent Then AE = Components.Index("E-acetate")
    If AAPresent Then AA = Components.Index("AceticAcid")

    'Definition des objets et des variables introduits dans le fichier
EDF sous forme "Attachement"
    hyAqe = hyContainer.FindVariable("Aq_e").Variable.object
    hyAqs = hyContainer.FindVariable("Aq_s").Variable.object
    hyOrge = hyContainer.FindVariable("Org_e").Variable.object
    hyOrgs = hyContainer.FindVariable("Org_s").Variable.object

    hyAgitation = hyContainer.FindVariable("Agitation").Variable
    hyPlateau = hyContainer.FindVariable("Plateau").Variable
    hyTrou = hyContainer.FindVariable("Trou").Variable
    hyNbTrou = hyContainer.FindVariable("NbTrou").Variable
    hyNbPlateau = hyContainer.FindVariable("NbPlateau").Variable
    hyHauteur = hyContainer.FindVariable("Hauteur").Variable
    hyAmplitude = hyContainer.FindVariable("Amplitude").Variable

```

```

        If IsRecalling = False Then
        End If

ErrorTrap:

    End Function

    'Cette fonction est appelée à chaque fois que l'extension est exécutée

    <System.Runtime.InteropServices.DispId(1)> Public Sub Execute(ByVal
Forgetting As Boolean)

        On Error GoTo ErrorTrap
        If Not Forgetting Then

            'Determiner si certains composants sont presens dans le
"FluidPackage"
            Components = hyContainer.Flowsheet.FluidPackage.Components
            H2OPresent = False
            AEPresent = False
            AAPresent = False
            For Each Component In Components
                If Component.Name = "H2O" Then H2OPresent = True
                If Component.Name = "E-Acetate" Then AEPresent = True
                If Component.Name = "AceticAcid" Then AAPresent = True
            Next Component
            If Not H2OPresent Then GoTo ErrorTrap
            If Not AEPresent Then GoTo ErrorTrap
            If Not AAPresent Then GoTo ErrorTrap

            'Enregistrer l'indexe de certains composants
            H2O = Components.Index("H2O")
            AE = Components.Index("E-acetate")
            AA = Components.Index("AceticAcid")

            hyAqe = hyContainer.FindVariable("Aq_e").Variable.object
            hyAqs = hyContainer.FindVariable("Aq_s").Variable.object
            hyOrge = hyContainer.FindVariable("Org_e").Variable.object
            hyOrgs = hyContainer.FindVariable("Org_s").Variable.object

            hyAgitation = hyContainer.FindVariable("Agitation").Variable
            hyPlateau = hyContainer.FindVariable("Plateau").Variable
            hyTrou = hyContainer.FindVariable("Trou").Variable
            hyNbreTrou = hyContainer.FindVariable("NbreTrou").Variable
            hyNbrePlateau =
hyContainer.FindVariable("NbrePlateau").Variable
            hyHauteur = hyContainer.FindVariable("Hauteur").Variable
            hyAmplitude = hyContainer.FindVariable("Amplitude").Variable

            If hyAqe Is Nothing Then GoTo ErrorTrap
            If hyAqs Is Nothing Then GoTo ErrorTrap
            If hyOrge Is Nothing Then GoTo ErrorTrap
            If hyOrgs Is Nothing Then GoTo ErrorTrap

            If hyAgitation Is Nothing Then GoTo ErrorTrap
            If hyPlateau Is Nothing Then GoTo ErrorTrap
            If hyTrou Is Nothing Then GoTo ErrorTrap
            If hyNbreTrou Is Nothing Then GoTo ErrorTrap
            If hyHauteur Is Nothing Then GoTo ErrorTrap
            If hyAmplitude Is Nothing Then GoTo ErrorTrap

```

```

'Determiner si les flux d'entree ont les informations requises
If hyAqe.MassFlowValue = conEmpty Then GoTo ErrorTrap
If hyAqe.TemperatureValue = conEmpty Then GoTo ErrorTrap
If hyAqe.PressureValue = conEmpty Then GoTo ErrorTrap

If hyOrge.MassFlowValue = conEmpty Then GoTo ErrorTrap
If hyOrge.TemperatureValue = conEmpty Then GoTo ErrorTrap
If hyOrge.PressureValue = conEmpty Then GoTo ErrorTrap

'Calculer le diametre de Sauter
If hyAgitation.Value = 0 Then
    Z = 0.153 * 2 * (hyAmplitude.Value)
End If

If hyAgitation.Value = 1 Then
    Z = 0.217 * 2 * (hyAmplitude.Value)
End If

If hyAgitation.Value = 2 Then
    Z = 0.342 * 2 * (hyAmplitude.Value)
End If

If hyAgitation.Value = 3 Then
    Z = 0.49 * 2 * (hyAmplitude.Value)
End If

If hyAgitation.Value = 4 Then
    Z = 0.619 * 2 * (hyAmplitude.Value)
End If

If hyAgitation.Value = 5 Then
    Z = 0.765 * 2 * (hyAmplitude.Value)
End If

If hyAgitation.Value = 6 Then
    Z = 0.896 * 2 * (hyAmplitude.Value)
End If

e = (hyNbreTrou.Value) * ((hyTrou.Value / hyPlateau.Value)) ^ 2

ener = (2 * 3.1416 ^ (2) * (1 - e ^ (2)) * Z ^ (3)) / (3 *
hyHauteur.Value * 0.6 ^ (2) * (e) ^ (2))

d32 = 1.48 * e ^ (0.5) / ((0.75 * ((DELTA d * g) / Tension) ^
(0.5)) ^ (2) + (2.25 * ener ^ (0.8) * (DensityAQ / Tension) ^ (1.2))) ^
(0.5)

'Calculer le volume hold-up2

D1 = hyAqe.MassFlowValue
D2 = hyOrge.MassFlowValue

Zstar = 0.00969 * (DELTA d ^ (0.25) * Tension * e / (ViscosityAE
^ 0.75)) ^ (1 / 3)
Ud = 0.001 * (4 * D2) / (3.1416 * (hyPlateau.Value) ^ (2))
Uc = 0.001 * (4 * D1) / (3.1416 * (hyPlateau.Value) ^ (2))

ALPHA = 3170.89 * Math.Exp(14.865 * Math.Abs(Z - Zstar)) * Ud ^
1.02 * Uc ^ 0.02 * DELTA d ^ (-0.23) * ViscosityAE ^ 0.52 * (hyTrou.Value) ^
(-0.3) * e ^ (-0.4) * (hyNbrePlateau.Value * hyHauteur.Value) ^ (-0.4)

```



```

'calculer la surface totale d'echange
Vcol = (3.1416 * (hyPlateau.Value) ^ (2) * (hyNbrePlateau.Value
* hyHauteur.Value)) / 4

A = 6 * ALPHA * Vcol / d32

'calculer le coefficient de transfert de masse

K = 0.6 * Z ^ (0.84) * (hyPlateau.Value) ^ (-0.21) * e ^ (-
0.44) * (hyHauteur.Value) ^ (-0.41) * Ud ^ (0.91)

'Calculer la concentration de sortie

OrgeMassFrac = hyOrge.ComponentMassFractionValue

c2 = OrgeMassFrac(AA)
coeff = K * A * (D1 - D2) / (D1 * D2)
c4 = c2 * (1 - Math.Exp(coeff)) / (1 - (Math.Exp(coeff) * (D1 /
D2)))
c3 = c2 - c4 * D1 / D2

'calculer le nombre d'unité de transfert et la hauteur d'une
unité de transfert

HUT = Ud / (coeff)
NUT = coeff * hyNbrePlateau.Value * hyHauteur.Value / Ud

'Ecrire les resultats
Taq = hyAqe.TemperatureValue
Paq = hyAqe.PressureValue

AqsMassFrac(AA) = c4
AqsMassFrac(AE) = 0
AqsMassFrac(H2O) = 1 - c4

With hyAqs
    .Temperature.Erase()
    .Temperature.Calculate(K)
    .Pressure.Erase()
    .Pressure.Calculate(coeff)
    '.MassFlow.Erase()
    .MassFlow.Calculate(D1)
    '.ComponentMassFraction.Erase()
    .ComponentMassFraction.Calculate(AqsMassFrac)

End With

Torg = hyOrge.TemperatureValue
Porg = hyOrge.PressureValue

OrgsMassFrac(AA) = c3
OrgsMassFrac(H2O) = 0
OrgsMassFrac(AE) = 1 - c3

eff = 100 * (D1 / D2) * (c4 / c2)
'efff = 100 * coeff / (1 + coeff)

```

```

        With hyOrgs
            .Temperature.Erase()           'les parenthèses à supprimer
            .Temperature.Calculate(d32)
            .Pressure.Erase()
            .Pressure.Calculate(NUT)
            '.MassFlow.Erase()
            .MassFlow.Calculate(D2)
            '.ComponentMassFraction.Erase()
            .ComponentMassFraction.Calculate(OrgsMassFrac)

        End With

        hyContainer.SolveComplete()

    End If

ErrorTrap:

    End Sub

    'Utilisée pour delivrer des messages appropriés à l'utilisateur à
    travers le fichier EDF
    Public Sub StatusQuery(ByVal hyStatus As HYSYS.ObjectStatus)

        Dim OK As Boolean
        OK = True

        If H2OPresent = False Then
            Call
hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slMissingRequiredInformation,
1, "H2O is required as component")
            OK = False
        End If

        If AEPresent = False Then
            Call
hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slMissingRequiredInformation,
2, "E-Acetate is required as component")
            OK = False
        End If

        If AAPresent = False Then
            Call
hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slMissingRequiredInformation,
3, "Acetic Acid is required as component")
            OK = False
        End If

        If hyAqe Is Nothing Then
            Call
hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slMissingRequiredInformation,
4, "Aq_e required")
            OK = False
        End If

        If hyAqs Is Nothing Then

```



```

        Call
hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slMissingRequiredInformation,
5, "Aq_s required")
        OK = False
    End If

    If hyOrge Is Nothing Then
        Call
hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slMissingRequiredInformation,
6, "Org_e required")
        OK = False
    End If

    If hyOrgs Is Nothing Then
        Call
hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slMissingRequiredInformation,
7, "Org_s required")
        OK = False
    End If

    If hyAgitation.Value = conEmpty Then
        Call
hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slMissingRequiredInformation,
8, "Niveau d'agitation Required")
        OK = False
    End If

    If hyPlateau.Value = conEmpty Then
        Call
hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slMissingRequiredInformation,
9, "Diametre de plateau Required")
        OK = False
    End If

    If hyTrou.Value = conEmpty Then
        Call
hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slMissingRequiredInformation,
10, "Diametre de Trou Required")

        OK = False
    End If

    If hyNbreTrou.Value = conEmpty Then
        Call
hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slMissingRequiredInformation,
11, "Nombre de Trous Required")
        OK = False
    End If

    If hyNbrePlateau.Value = conEmpty Then
        Call
hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slMissingRequiredInformation,
11, "Nombre de Plateaux Required")
        OK = False
    End If

    If hyHauteur.Value = conEmpty Then
        Call
hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slMissingRequiredInformation,
12, "Hauteur entre 2 plateaux Required")

```

```

        OK = False
    End If

    If hyAmplitude.Value = conEmpty Then
        Call
hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slMissingRequiredInformation,
13, "Amplitude du piston Required")
        OK = False
    End If

    If myOp.IsIgnored = True Then
        Call hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slWarning,
14, "Ignored")
        OK = False
    End If

    If OK = False Then Exit Sub

    If Not hyAqe.MassFlowValue.IsKnown Then
        Call
hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slMissingOptionalInformation,
15, "Unknown Aq_e Mass Flow")
        OK = False
    End If

    If Not hyOrge.MassFlowValue.IsKnown Then
        Call
hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slMissingOptionalInformation,
16, "Unknown Org_e Mass Flow")
        OK = False
    End If

    If Not hyAqe.ComponentMassFraction.IsKnown Then
        Call
hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slMissingOptionalInformation,
17, "Unknown Aq_e Component Mass Fraction")
        OK = False
    End If

    If Not hyOrge.ComponentMassFraction.IsKnown Then
        Call
hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slMissingOptionalInformation,
18, "Unknown Org_e Component Mass Fraction")
        OK = False
    End If

    If Not hyAqe.Temperature.IsKnown Then
        Call
hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slMissingOptionalInformation,
19, "Unknown Aq_e Temperature")
        OK = False
    End If

    If Not hyOrge.Temperature.IsKnown Then
        Call
hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slMissingOptionalInformation,
20, "Unknown Org_e Temperature")
        OK = False
    End If

    If Not hyAqe.Pressure.IsKnown Then

```

```

        Call
hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slMissingOptionalInformation,
21, "Unknown Aq_e Pressure")
        OK = False
    End If

    If Not hyOrge.Pressure.IsKnown Then
        Call
hyStatus.AddStatusCondition(StatusLevel_enum.slMissingOptionalInformation,
22, "Unknown Org_e Pressure")
        OK = False
    End If

End Sub

Protected Overrides Sub Finalize()
    MyBase.Finalize()
End Sub
End Class

```

## **Nomenclature**

## Nomenclature chapitre 1

|                                                                        |                |
|------------------------------------------------------------------------|----------------|
| a : Aire interfaciale                                                  |                |
| $[m^2/m^3]$                                                            |                |
| A : Amplitude de la pulsation                                          |                |
| [m]                                                                    |                |
| $A_i$ : Surface de la goutte                                           | $[m^2]$        |
| AF : Vitesse de pulsation                                              | $[m.s^{-1}]$   |
| AF* : Vitesse de pulsation transitoire                                 | $[m.s^{-1}]$   |
| $B_n$ : Coefficient adimensionnel                                      | [-]            |
| C : Concentration de soluté                                            | $[kg.m^{-3}]$  |
| $C^*$ : Concentrations de soluté en équilibre dans les deux phases     | $[kg.m^{-3}]$  |
| $C_{di}$ ou $C_{ci}$ : Concentration de soluté à coté de l'interface   | $[kg.m^{-3}]$  |
| $C^0$ : Concentration initiale en soluté                               | $[kg.m^{-3}]$  |
| $C_d(t)$ : Concentration instantanée du soluté dans la phase dispersée | $[kg.m^{-3}]$  |
| $C_d^H$ : Concentration limite de la phase dispersée                   | $[kg.m^{-3}]$  |
| $C_2$ : Constante                                                      | [-]            |
| $C_3$ : Constante                                                      | [-]            |
| $C_4$ : Constante                                                      | [-]            |
| $C_s$ : Facteur caractéristique                                        | [-]            |
| $C_0$ : Coefficient de décharge du fluide à travers l'orifice          | [-]            |
| $C_\psi$ : Coefficient de transfert de matière                         | [-]            |
| $d_{max}$ : Diamètre maximal stable                                    | [m]            |
| $d_{min}$ : Diamètre minimal stable                                    | [m]            |
| dz: Déplacement infinitésimal suivant la position axiale               | [m]            |
| $d_0$ : Diamètre des trous                                             | [m]            |
| $d_{32}$ : Diamètre moyen de Sauter                                    | [m]            |
| $D_d$ : Coefficient de diffusion du soluté                             | $[m^2.s^{-1}]$ |
| d : Diamètre de la goutte                                              | [m]            |
| $d_i^v$ : Diamètre équivalent en volume                                | [m]            |
| $d_i^s$ : Diamètre équivalent en surface                               | [m]            |
| $d_a$ , Diamètre de l'agitateur                                        | [m]            |
| $d_\theta$ : Diamètre de la ligne de contact                           | [m]            |

|                                                                              |                                          |
|------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| e : Fraction de surface libre des plateaux perforés                          | [-]                                      |
| Eff : Efficacité                                                             | [%]                                      |
| F <sub>ad</sub> : Force d'adhésion                                           | [N]                                      |
| F <sub>d</sub> : Flux molaire                                                | [mole.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ] |
| F : Fréquence de pulsation                                                   | [Hz]                                     |
| g : champ de pesanteur                                                       | [m.s <sup>-2</sup> ]                     |
| H <sub>c</sub> : Hauteur d'un compartiment ou distance entre deux plateaux   | [m]                                      |
| k: Coefficients de transfert de matière                                      | [m.s <sup>-1</sup> ]                     |
| K: Coefficient globale de transfert de matière                               | [m.s <sup>-1</sup> ]                     |
| $\bar{k}_{di}$ : Coefficient moyen de transfert de matière instantanée       | [m.s <sup>-1</sup> ]                     |
| k <sub>v</sub> : Constante                                                   | [-]                                      |
| k <sub>di</sub> : Coefficient de transfert de matière instantané             | [m.s <sup>-1</sup> ]                     |
| k <sub>a</sub> : Coefficient volumique de transfert de matière               | [s <sup>-1</sup> ]                       |
| M : Masse molaire                                                            | [Kg/mole]                                |
| m <sub>i</sub> : Coefficient de partage des deux phases à l'équilibre        | [-]                                      |
| n <sub>i</sub> : Nombre de gouttes ayant le même diamètre dans la dispersion | [-]                                      |
| N <sub>comp</sub> : Nombre de compartiment ou distance entre deux plateaux   | [-]                                      |
| NET : Nombre d'Etages Théoriques                                             | [-]                                      |
| n : Nombre de trous par plateaux perforés                                    | [-]                                      |
| R: Rendement                                                                 | [%]                                      |
| T : Période                                                                  | [s]                                      |
| t <sub>c</sub> : Temps de contact entre la goutte et le milieu continu       | [s]                                      |
| t <sub>s</sub> : Temps de séjour de la goutte                                | [s]                                      |
| ts : Temps de séjour                                                         | [s]                                      |
| <t> : Temps de séjour moyen                                                  | [s]                                      |
| U <sub>d</sub> : Vitesse terminale des gouttes                               | [m.s <sup>-1</sup> ]                     |
| u : Vitesse superficielle                                                    | [m.s <sup>-1</sup> ]                     |
| V <sub>goutte</sub> : Volume de la goutte                                    | [m <sup>3</sup> ]                        |
| V : Vitesse des gouttes                                                      | [m]                                      |
| W <sub>LS</sub> : Travail d'adhésion du liquide sur le matériau des plateaux | [N.m <sup>-1</sup> ]                     |

## Nombres adimensionnels

|                                                    |     |
|----------------------------------------------------|-----|
| Pe : Nombre de Péclet                              | [-] |
| Sh : Nombre de Sherwood                            | [-] |
| S <sub>c</sub> : Nombre de Schmidt                 | [-] |
| Re : Nombre de Reynolds                            | [-] |
| Re <sub>0</sub> : Nombre de Reynolds d'oscillation | [-] |
| We : Nombre de Weber                               |     |
| [-]                                                |     |

## Lettres grecques

|                                                                     |                       |
|---------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| $\varepsilon$ , puissance dissipée par unité de masse               | [W.kg <sup>-1</sup> ] |
| $\alpha$ : Holdup de la phase dispersée                             | [%]                   |
| $\sigma$ : Tension superficielle                                    | [N.m <sup>-1</sup> ]  |
| $\gamma_L$ , Tension interfaciale entre la goutte et le fluide      | [N.m <sup>-1</sup> ]  |
| $\gamma_{LV}$ : Tension superficielle entre le liquide et la vapeur | [N.m <sup>-1</sup> ]  |
| $\mu$ : Viscosité dynamique                                         | [Pa.s <sup>-1</sup> ] |
| $\rho$ : Masse volumique                                            | [kg.m <sup>-3</sup> ] |
| $\Delta\rho$ : Différence de masse volumique entre les deux phases  | [kg.m <sup>-3</sup> ] |
| $\theta$ : Angle de contact                                         | [°]                   |
| $\theta_A$ : Angle de contact d'avancement                          | [°]                   |
| $\theta_R$ : Angle de contact de recul                              | [°]                   |
| $\lambda$ : Longueur d'onde                                         | [m]                   |
| $\lambda_n$ : Coefficient adimensionnel                             | [-]                   |
| $\lambda_k$ : Longueur d'onde de la microturbulence de Komogoroff   | [m]                   |
| $\Lambda$ : Longueur d'onde de la macroturbulence                   | [m]                   |

## Nomenclature chapitre 2

|                                                                                            |              |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| B: Inverse de la demi-dimension du volume de mesure dans la direction x                    | $[m^{-1}]$   |
| $D_x$ : Dimension du volume de mesure dans la direction x                                  | $[m]$        |
| $d_1$ : Distance entre la lampe et le point de mesure de la goutte                         | $[m]$        |
| $d_2$ : Distance entre la caméra et le point de mesure de la goutte                        | $[m]$        |
| $F_D$ : Fréquence Doppler                                                                  | $[s^{-1}]$   |
| $\Delta F_D$ : Erreur sur la fréquence Doppler est fournie                                 | $[s^{-1}]$   |
| $H_i$ : Hauteur d'un compartiment                                                          | $[m]$        |
| K: Amplitude maximum du signal Doppler                                                     | $[-]$        |
| $n_i$ , nombre de gouttes totale pour une acquisition à une position $H_i$ donnée          | $[-]$        |
| $s(t)$ : Signal Doppler                                                                    | $[-]$        |
| $t_0$ : Instant de passage de la particule au centre du volume de mesure                   | $[s]$        |
| $\langle t \rangle$ : Temps de séjour moyen total dans la partie dite active de la colonne | $[s]$        |
| $\langle t \rangle_i$ : Temps de séjour moyen de la goutte dans le compartiment            | $[s]$        |
| $V_x$ : Projection du vecteur vitesse de la particule sur l'axe des x                      | $[m.s^{-1}]$ |
| $\Delta V_{goutte}$ : Erreur sur la vitesse des gouttes                                    | $[m]$        |
| $V_i$ : Vitesse moyenne de montée de la goutte                                             | $[m.s^{-1}]$ |

## Lettres grecques

|                                                                    |              |
|--------------------------------------------------------------------|--------------|
| $v$ : Représente la projection du vecteur vitesse                  | $[m.s^{-1}]$ |
| $\theta$ : Angle d'incidence des deux faisceaux laser              | $[^\circ]$   |
| $\lambda_i$ : Longueur d'onde du rayonnement laser                 | $[m]$        |
| $\Delta \lambda$ : Erreur sur la longueur d'onde $\lambda$         | $[m]$        |
| $\Delta \theta_i$ : Erreur sur l'angle $\theta_i$                  | $[^\circ]$   |
| $\theta$ : Angle de contact entre la goutte et le téflon           | $[^\circ]$   |
| $\gamma_{LV}$ : Tension superficielle entre le téflon et l'air     | $[N.m^{-1}]$ |
| $\gamma_{LS}$ : Tension superficielle entre la goutte et le téflon | $[N.m^{-1}]$ |
| $\gamma_{LV}$ : Tension superficielle entre la goutte et l'air     | $[N.m^{-1}]$ |
| $\phi_0$ : Phase initiale du signal Doppler                        | $[^\circ]$   |



## Nomenclature chapitre 3

|                                                                        |                                   |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| A : Amplitude de l'oscillation du piston                               | [m]                               |
| a : Surface spécifique interfaciale par unité de volume                | [m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ] |
| d <sub>32</sub> : Diamètre moyen de Sauter                             | [m]                               |
| Dcol : Diamètre de la colonne                                          | [m]                               |
| d0 : Diamètre des trous                                                | [m]                               |
| d <sub>i</sub> : Diamètre d'une classe de taille de gouttes            | [m]                               |
| F : Fréquence d'oscillation du piston                                  | [Hz]                              |
| f(t), Vitesse superficielle de l'écoulement pulsé en fonction du temps | [m.s <sup>-1</sup> ]              |
| ni : Nombre de gouttes dans chaque classe de taille de gouttes         | [-]                               |
| ΔPglobale : Perte de charge globale                                    | [Pa]                              |
| ΔPmax : Perte de charge maximale                                       | [Pa]                              |
| S <sub>p</sub> : Section du piston, 1,96 10 <sup>-3</sup>              | [m <sup>2</sup> ]                 |
| S <sub>col</sub> : Section de la colonne, 1,13                         | [m <sup>2</sup> ]                 |
| t:Temps caractéristique de l'oscillation                               | [s]                               |
| V <sub>T</sub> : Volume total de la partie active de la colonne        | [m <sup>3</sup> ]                 |
| W <sub>LS</sub> : Travail d'adhésion                                   | [N.m <sup>-1</sup> ]              |

## Lettres grecques

|                                                                      |                      |
|----------------------------------------------------------------------|----------------------|
| α : Représente la fraction en volume de la phase dispersée (Hold-up) | [-]                  |
| θ : Angle de contact entre la goutte et la surface du plateau [°]    |                      |
| γ <sub>LV</sub> : Tension interfaciale entre le liquide et la vapeur | [N.m <sup>-1</sup> ] |
| γ <sub>LS</sub> : Tension interfaciale entre le liquide et le solide | [N.m <sup>-1</sup> ] |
| γ <sub>SV</sub> : Tension interfaciale entre le solide et la vapeur  | [N.m <sup>-1</sup> ] |

## Abréviation

|                                                   |
|---------------------------------------------------|
| ADL : Anémométrie Doppler Laser                   |
| BPX5: 5% phényle et 95% polysilphenylene-siloxane |
| CCD : Charge Coupled Device                       |
| CMC: Concentration micellaire critique            |
| GC/MS, GC/FID Chromatographie en phase gazeuse    |
| PTFE : Polytétrafluoroéthylène                    |

NaDS : Dodécyl Sulfate de Sodium

NET : Nombre d'Etages Théoriques

S/V : Surface/Volume

## Nomenclature chapitre 4

|                                                                                               |                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| A : Amplitude de la pulsation                                                                 | [m]                                |
| a : Aire interfaciale                                                                         | [m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]  |
| AF ou z : Vitesse de pulsation                                                                | [m.s <sup>-1</sup> ]               |
| AF* : Vitesse de pulsation transitoire                                                        | [m.s <sup>-1</sup> ]               |
| C <sub>d</sub> <sup>0</sup> : Concentration d'acide acétique à l'entrée                       | [kg.m <sup>-3</sup> ]              |
| C <sub>d</sub> <sup>s</sup> : Concentration d'acide à la sortie                               | [kg.m <sup>-3</sup> ]              |
| C <sub>ψ</sub> : Coefficient de transfert de matière                                          | [-]                                |
| C <sub>0</sub> , coefficient de décharge du fluide à travers les perforations des plateaux    |                                    |
| d: Hauteur entre deux plateaux                                                                | [m]                                |
| D <sub>1</sub> <sup>e</sup> : Débit d'entrée phase organique                                  | [m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ] |
| D <sub>2</sub> <sup>e</sup> : Débit d'entrée phase aqueuse                                    | [m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ] |
| D <sub>1</sub> <sup>s</sup> : Débit de sortie phase organique                                 | [m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ] |
| D <sub>2</sub> <sup>s</sup> : Débit de sortie phase aqueuse                                   | [m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ] |
| d <sub>0</sub> : Diamètre des trous                                                           | [m]                                |
| d <sub>32</sub> : Diamètre moyen de Sauter                                                    | [m]                                |
| D <sub>AAc-AEt</sub> ; Coefficient de diffusion de l'acide acétique dans l'acétate d'éthyle   | [m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ] |
| e: Fraction de surface libre des plateaux                                                     | [-]                                |
| g : Champ de pesanteur                                                                        | [m.s <sup>-2</sup> ]               |
| H <sub>col</sub> : Hauteur de la colonne                                                      | [m]                                |
| H <sub>c</sub> : Hauteur entre deux plateaux [m]                                              |                                    |
| M <sub>AEt</sub> : Masse molaire de l'acétate d'éthyle                                        | [kg/mole]                          |
| N <sub>p</sub> : Nombre de plateaux                                                           | [-]                                |
| n <sub>p</sub> : Nombre de trous                                                              | [-]                                |
| V <sub>col</sub> : Volume de la colonne                                                       | [m <sup>3</sup> ]                  |
| V <sub>AEt</sub> : Volume molaire de l'acétate d'éthyle à la température normale d'ébullition | [m <sup>3</sup> /kg]               |
| u <sub>c</sub> : Vitesse superficielle de la phase continue                                   | [m.s <sup>-1</sup> ]               |
| u <sub>d</sub> : Vitesse superficielle de la phase dispersée                                  | [m.s <sup>-1</sup> ]               |
| Z : Vitesse de pulsation                                                                      | [m.s <sup>-1</sup> ]               |
| Z* :Vitesse de pulsation transitoire                                                          | [m.s <sup>-1</sup> ]               |
| T : Température                                                                               | [K]                                |
| P : pression                                                                                  | [Pa]                               |

## Nombres adimensionnels

|                                                    |     |
|----------------------------------------------------|-----|
| Pe : Nombre de Péclet                              | [-] |
| Sh : Nombre de Sherwood                            | [-] |
| S <sub>c</sub> : Nombre de Schmidt                 | [-] |
| Re : Nombre de Reynolds                            | [-] |
| Re <sub>0</sub> : Nombre de Reynolds d'oscillation | [-] |
| We : Nombre de Weber                               | [-] |

## Lettres grecques

|                                                                     |                       |
|---------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| $\alpha$ : Holdup de la phase dispersée                             | [%]                   |
| $\mu_d$ : Viscosité dynamique de la phase dispersée                 | [Pa.s <sup>-1</sup> ] |
| $\Delta\rho$ : Différence de masse volumique entre les deux phases  | [kg.m <sup>-3</sup> ] |
| $\varepsilon$ , Puissance dissipée par unité de masse               | [W.kg <sup>-1</sup> ] |
| $\alpha$ : Holdup de la phase dispersée                             | [%]                   |
| $\sigma$ : Tension superficielle                                    | [N.m <sup>-1</sup> ]  |
| $\gamma_L$ , Tension interfaciale entre la goutte et le fluide      | [N.m <sup>-1</sup> ]  |
| $\gamma_{LV}$ : Tension superficielle entre le liquide et la vapeur | [N.m <sup>-1</sup> ]  |
| $\gamma$ , tension interfaciale de l'acétate d'éthyle               | [Nm <sup>-1</sup> ]   |
| $\mu$ : Viscosité dynamique                                         | [Pa.s <sup>-1</sup> ] |
| $\rho$ : Masse volumique                                            | [kg.m <sup>-3</sup> ] |
| $\theta$ : Angle de contact                                         | [°]                   |
| $\mu_{AEG}$ : Viscosité de l'acétate d'éthyle                       | [Pa.s]                |
| $\Phi$ ; Facteur d'association de l'acétate d'éthyle                | [-]                   |