

THÈSE

PRÉSENTÉE DEVANT

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Jean-Marie MARTIN

Transfert de matière et répartition des phases lors d'un écoulement
diphasique au sein d'un milieu poreux divisé.

Soutenue le 19 Janvier 1979, devant la Commission d'Examen :

MM. P. LOUDETTE, Professeur *Président.*

J. C. CHARPENTIER, Maître de Recherche C.N.R.S., Nancy

M. COMBARNOUS, Professeur

J. NOUGARO, Professeur, Directeur de l'Institut de Mécanique des
Fluides de Toulouse

P. SOURIEAU, Chef de Département à l'Institut Français du Pétrole,
Rueil-Malmaison

P. TRAMBOUZE, Directeur Technique à l'Institut Français du Pétrole,
Solaize

Examinateurs.

Ce travail a été entrepris en septembre 1969 sous l'impulsion de M. B. CHOFFE dans la Division Gisements de l'Institut Français du Pétrole.

Il s'est poursuivi de septembre 1971 à septembre 1977 dans le cadre du Groupe d'Etude sur les milieux poreux, mis en place à l'E.N.S.E.E.I.H. de Toulouse, conjointement par l'I.F.P. et l'Institut de Mécanique des Fluides et à la direction duquel ont participé MM. S. BORIES, Maître de Recherche au C.N.R.S., et M. COMBARNOUS, Professeur à l'Université de Bordeaux I.

Nous sommes reconnaissant à la Direction de l'Institut Français du Pétrole et en particulier à M. P. SIMANDOUX, Directeur de la Division Gisements, de nous avoir permis de mener à bien ce travail.

M. le Professeur E.A. BRUN, Membre de l'Institut, qui a présidé le Comité Mixte, chargé de contrôler le Groupe d'Etude de Toulouse, nous a manifesté de constants encouragements auxquels nous avons été particulièrement sensible; qu'il en soit remercié tout spécialement ici.

Nous remercions M. le Professeur P. LOUDETTE, Directeur du Laboratoire de Mécanique Physique à l'Université de Bordeaux I, qui a bien voulu nous faire l'honneur de présider notre jury et a su nous stimuler dans l'ultime étape de notre travail.

MM. J.C. CHARPENTIER, Maître de Recherche au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique à Nancy, et P. TRAMBOUZE, Directeur Technique au Centre d'Etudes et de Développement Industriel (I.F.P.) à Solaize, ont bien voulu nous faire l'honneur de participer à notre jury et ont su aiguiller nos travaux de recherche de manière efficace; nous les en remercions très sincèrement.

Nous remercions M. le Professeur J. NOUGARO, Directeur de l'E.N.S.E.E.I.H.T., d'avoir bien voulu accepter d'être membre de notre jury après nous avoir offert à l'E.N.S.E.E.I.H.T. des conditions de travail dont nous conserverons toujours un bon souvenir.

MM. P. SOURIEAU, Chef de Département à l'I.F.P. et M. COMBARNOUS, qui ont suivi pas à pas l'évolution de notre travail, ont constitué pour nous un recours auquel nous avons souvent fait appel. Nous leur sommes reconnaissant de nous avoir fait bénéficier de leur expérience et nous les remercions d'avoir bien voulu accepter d'être membres de notre jury.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à M. C. MARLE, Professeur à l'Université de Paris VI, à MM. D. DEFIVES et B. CHOFFE avec lesquels nous avons eu de nombreuses occasions d'échange et dont le soutien a souvent constitué pour nous un élément d'équilibre indispensable.

La réalisation de l'ensemble du programme expérimental n'a été possible que grâce au concours amical et efficace du personnel technique de l'I.F.P. et de l'E.N.S.E.E.I.H.T., tout particulièrement de MM. M. LELEU, G. CROUZIL, à Toulouse, et de J. GRABIAS qui nous a aidé, à Rueil, à mettre au point certaines techniques de mesure. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre reconnaissance.

Nous tenons enfin à remercier tous les collègues qui, tant à l'I.F.P. qu'au sein du Groupe d'Etude de Toulouse, ont su par leur amitié nous redonner courage dans les moments difficiles.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

1. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

- 1.1. Influence du milieu poreux sur la constante d'équilibre
- 1.2. Transfert de matière et Génie Pétrolier
- 1.3. Transfert de matière et Génie Chimique

2. PROGRAMME EXPERIMENTAL

- 2.1. Principe des expériences de transfert
- 2.2. Description schématique des conditions expérimentales

3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- 3.1. Appareillage d'étude du transfert de matière
- 3.2. Conditions de fonctionnement
- 3.3. Détermination du coefficient d'équilibre
- 3.4. Détermination des saturations
- 3.5. Visualisation de certains écoulements

4. OBSERVATIONS GENERALES ET METHODES D'INTERPRETATION

- 4.1. Analyse semi-quantitative des conditions de transfert
- 4.2. Choix des paramètres quantitatifs

5. RESULTATS OBTENUS EN ECOULEMENTS A CO-COURANT

- 5.1. Milieux poreux non consolidés
- 5.2. Milieu poreux consolidé
- 5.3. Différentes formes d'écoulement

6. RESULTATS OBTENUS AVEC UNE PHASE LIQUIDE IMMOBILE

- 6.1. Ecoulements de gaz ascendants
- 6.2. Ecoulements de gaz descendants

7. DETERMINATION EXPERIMENTALE DES VALEURS DU COEFFICIENT D'ECHANGE

- 7.1. Coefficient global d'échange
- 7.2. Coefficients locaux de transfert

8. CONCLUSIONS

NOTATIONS

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

A.1. MESURE DES FRACTIONS MOLAIRES DE CO₂

- A.1.1. Mesure de y
- A.1.2. Mesure de x

A.2. PRECISION DES MESURES. CALCULS D'ERREUR

A.3. ESTIMATION DES EFFETS DE LA DISPERSION

A.4. CALCUL THEORIQUE DU COEFFICIENT GLOBAL D'ECHANGE

A.5. RESULTATS BRUTS DES EXPERIENCES

TABLEAUX DE VALEURS.

INTRODUCTION GENERALE

- Lors de l'exploitation d'un gisement d'hydrocarbures et généralement après la période de production dite primaire, par exemple par décompression naturelle, l'utilisation de certains procédés est envisageable pour accroître la récupération de l'huile encore en place dans la matrice poreuse.

Parmi ces procédés, nous citerons :

- le drainage de l'huile en place par injection de gaz riches ou par injection sous pression de gaz secs,
- le balayage du gisement par des "bouchons" de fluides partiellement miscibles avec l'huile en place.

Entre les fluides injectés et ceux se trouvant dans le gisement, des phénomènes de transfert de matière entre les phases se produisent. En effet, les concentrations des constituants présents dans chacune des phases, la phase liquide et la phase gazeuse, dans le cas de l'injection de gaz par exemple, ne sont pas toujours égales à celles qui correspondent à l'équilibre thermodynamique entre phases et qui pourraient être mesurées, avant l'injection, par des méthodes très précises mais en l'absence de milieu poreux.

Ces phénomènes de transfert sont très importants puisqu'ils entraînent une modification de la composition, donc des caractéristiques des fluides en place dans le gisement (viscosité, masse volumique, tension interfaciale...).

Aussi est-il intéressant de savoir dans quelles conditions l'équilibre thermodynamique est atteint dans le milieu poreux lorsque les fluides sont en écoulement, et de connaître la cinétique d'un tel phénomène. En Génie Pétrolier, très peu d'études, tant expérimentales que théoriques, ont porté sur ces problèmes de cinétique alors qu'en Génie Chimique une littérature abondante couvre ce domaine.

Si, du point de vue scientifique et technique, il est intéressant de savoir si l'équilibre est atteint rapidement ou non, les connaissances que l'on peut acquérir sur ce problème doivent être directement utilisables. Et, de même qu'en Génie Chimique les valeurs des paramètres déterminées en laboratoire servent à calculer ou optimiser des réacteurs industriels, en Génie Pétrolier elles devraient être prises en considération pour la prévision du comportement d'un gisement d'hydrocarbures.

Le principal outil dont disposent les ingénieurs de Production pour faire de telles prévisions sur les gisements qu'ils doivent gérer est la modélisation de ces gisements. Or dans les modèles les plus élaborés, où la variation de composition des fluides en écoulement est prise en compte, cette variation est représentée en utilisant une méthode qui, si elle traduit l'existence d'un transfert de matière entre les phases, ne décrit pas la cinétique de ce transfert. Cette lacune est liée au fait que la plupart des auteurs de modèles admettent en effet que l'équilibre thermodynamique est toujours atteint très rapidement alors que l'évolution d'autres paramètres, tels que les saturations, est lente.

- Dans cette étude consacrée à des écoulements au sein de milieux poreux relativement divisés, nous avons cherché à apporter par voie expérimentale une réponse aux questions posées dans les paragraphes précédents, à savoir :
 - L'hypothèse d'un équilibre thermodynamique entre phases, atteint quasi instantanément, est-elle acceptable dans tous les cas ?
 - Sinon, comment apprécier la cinétique des transferts de matière entre deux phases en écoulement ?

Une approche expérimentale possible consiste à effectuer, dans des conditions pétrophysiques et hydrodynamiques voisines de celles d'un gisement, des expériences de transfert de matière entre deux phases en respectant toutefois deux conditions :

- les transferts étudiés en laboratoire doivent être "comparables" à ceux qui se produisent dans les gisements,
- les quantités transférées dans le cadre de l'étude du laboratoire doivent pouvoir être déterminées avec précision.

La technique expérimentale la plus simple, qui a été retenue, consiste à réaliser dans un milieu poreux finement divisé des écoulements à co-courant de deux phases, l'une gazeuse l'autre liquide, et à mesurer les variations de la concentration du constituant qui passe d'une phase dans l'autre.

La première des conditions énoncées précédemment est vérifiée si :

- les milieux poreux utilisés en laboratoire sont analogues aux roches pétrolifères,
- les conditions hydrodynamiques sont voisines de celles du gisement,
- les caractéristiques thermodynamiques des fluides utilisés sont sensiblement équivalentes à celles des fluides de gisement.

La seconde condition est, quant à elle, satisfaite car le principe de la technique retenue permet la mesure en continu de la

concentration du constituant qui est transféré entre les deux phases, dans chacune d'elles et en deux points au moins du milieu siège des écoulements.

Notons dès à présent que les résultats nous ont conduit à nous intéresser, dès les premières expériences, à la répartition des fluides en écoulement au sein du milieu poreux et que nous avons donc, outre le programme principal de détermination de la cinétique des transferts, eu recours à des expériences complémentaires de visualisation des différentes formes d'écoulement.

- La distinction que nous avons été amenés à faire entre Génie Pétrolier et Génie Chimique peut paraître arbitraire, mais nous avons voulu différencier deux domaines d'applications du même ensemble de sciences et techniques. En effet, l'expression "Génie Pétrolier" correspond à un domaine dans lequel les transferts de matière se produisent dans un gisement, c'est-à-dire un milieu imposé qui ne peut subir aucune modification de l'extérieur et de plus est loin d'être toujours bien connu ; en outre, dans ce domaine, les vitesses d'écoulement des fluides sont relativement faibles, au plus égales à 2.10^{-5} m.s⁻¹ et les dimensions des particules constituant le milieu, qu'il soit consolidé ou non, sont petites, 500 μm étant la limite supérieure. Dans le cadre du "Génie Chimique", le milieu dans lequel se produisent les réactions est conçu pour répondre à certains objectifs et peut être modifié à volonté ; dans ce domaine, les vitesses des fluides peuvent atteindre des valeurs élevées et les garnissages ont des dimensions de l'ordre du millimètre.
- Les principaux résultats de l'étude présentée dans ce texte tendent à montrer que, dans certaines conditions d'écoulement diphasique, le transfert de matière entre les phases peut s'effectuer lentement. La "lenteur" des transferts peut être expliquée par l'analyse des structures d'écoulement en chenaux que nous avons observées.

Dans ce contexte, il était nécessaire de préciser la cinétique du transfert. C'est ce qui a été fait par le recours à des coefficients de transfert globaux, coefficients dépendant de l'aire des surfaces de contact entre phases. Ces coefficients sont fonction de la structure de l'écoulement et, par là même, des conditions hydrodynamiques dont un élément d'appréciation essentiel est le rapport des vitesses moyennes des phases.

CHAPITRE I
ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans le domaine du Génie Pétrolier, un certain nombre de travaux ont été consacrés au problème du transfert de matière entre phases. Ces travaux ont eu pour objectif principal les conséquences de ce transfert sans que des déterminations quantitatives de sa cinétique aient été publiées.

Par contre, le transfert de matière entre phases a fait l'objet d'études très abondantes en Génie Chimique, mais ces études ont été effectuées généralement dans des conditions hydrodynamiques différentes de celles qui ont suscité notre intérêt. Malgré l'utilisation des règles de similitude, il n'est pas possible de transposer directement les résultats obtenus en Génie Chimique aux problèmes rencontrés dans l'exploitation d'un gisement d'hydrocarbures. Les valeurs des variables adimensionnelles sont en effet situées, pour les deux domaines, dans des plages différentes. Cependant, des concepts ou des modèles schématiques utilisés par les chimistes doivent pouvoir être employés pour expliquer certains phénomènes se produisant dans un gisement.

L'analyse bibliographique est divisée en trois parties. La première partie regroupe les travaux les plus caractéristiques relatifs à l'influence possible du milieu poreux sur l'équilibre thermodynamique entre phases. Dans la seconde partie, sont exposées les études expérimentales en Génie Pétrolier qui ont mis en évidence l'influence du transfert de matière. Dans la troisième partie, nous présentons les concepts classiques utilisés en Génie Chimique pour caractériser le transfert.

1.1. INFLUENCE DU MILIEU POREUX SUR LA CONSTANTE D'EQUILIBRE

Il apparaît, dans certains cas, que les courbes d'équilibre thermodynamique liquide-vapeur diffèrent, lorsque les fluides saturent un milieu poreux, de celles observées hors milieu poreux.

1.1.1. TINDY-RAYNAL {40}

Ces auteurs ont étudié l'influence du milieu poreux sur la pression de bulle des huiles brutes. Ils ont choisi de mesurer la pression de saturation, dans des conditions isothermes, en adoptant une méthode voisine de la méthode différentielle couramment utilisée dans ce genre d'étude {39}.

Le mode opératoire était le suivant : une cellule contient un milieu poreux saturé par un mélange d'hydrocarbures dont la composition est contrôlée. Lorsque l'équilibre thermodynamique de l'ensemble est atteint, on soutire du fluide par le bas de la cellule. Les auteurs obtiennent ainsi les relations entre la pression et le volume soutiré.

A titre d'exemple, la figure 1.1 présente les résultats d'une expérience effectuée avec un massif de sable de granulométrie 160-200 μm : en l'absence de milieu poreux et à la même température que celle de l'essai décrit dans cette figure, la pression de bulle de l'huile étudiée était de 121 bar. Les auteurs pensent que l'écart de pression observé de l'ordre de quelques bars peut être dû à des phénomènes physico-chimiques.

On notera cependant certaines conclusions un peu surprenantes de ces auteurs : l'écart de pression est indépendant des caractéristiques géométriques du milieu dans une certaine gamme de granulométrie, il est indépendant de la composition chimique du milieu, mais dépend bien sûr fortement de la composition du fluide et, dans une moindre part, des conditions de mise en place.

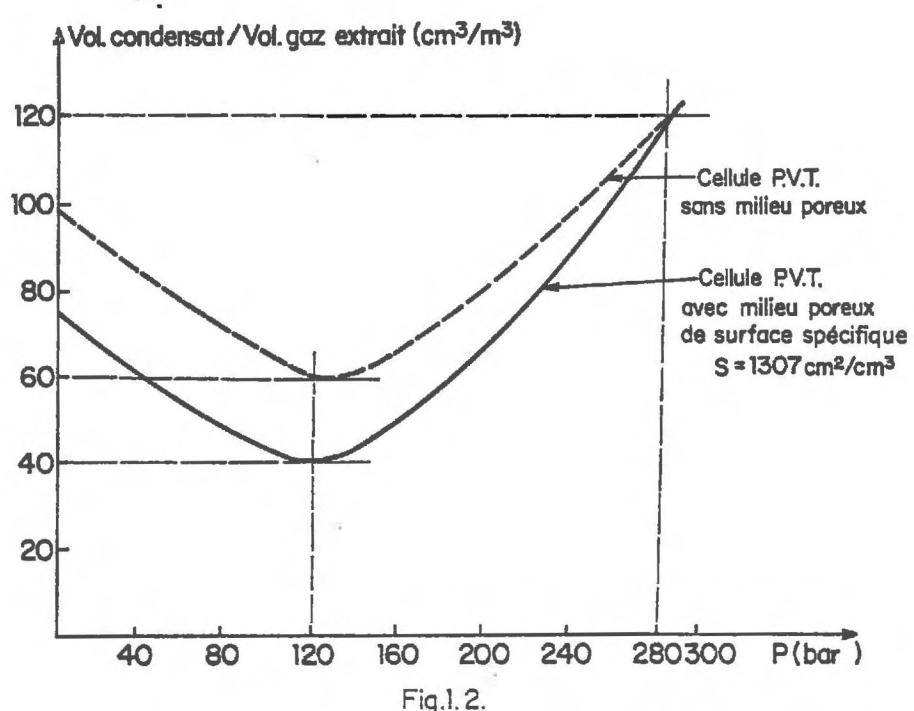
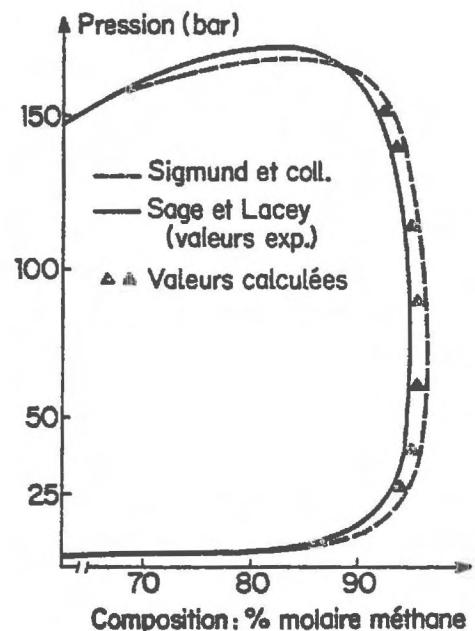
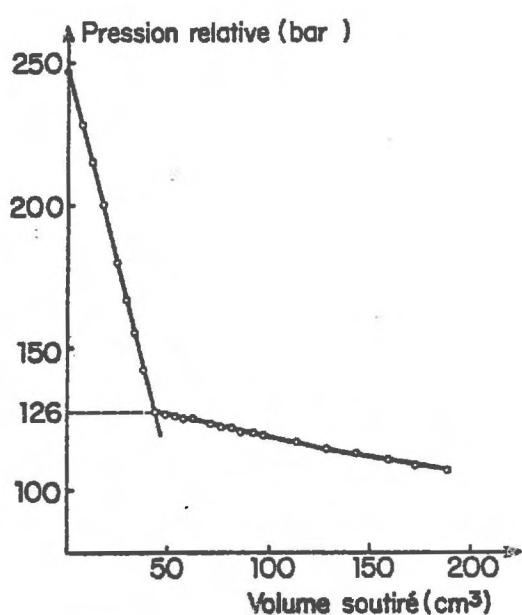
1.1.2 TREBIN-ZADORA [42]

Afin de mieux connaître l'influence des propriétés physiques du milieu poreux sur les changements de phase d'un gaz à condensat, TREBIN et ZADORA ont réalisé trois séries d'expériences :

- une série avec différents milieux poreux non consolidés de surfaces spécifiques variées, non mesurées, estimées à l'aide de la formule de KOZENY-CARMAN,
- une autre série avec des mélanges gazeux initiaux de compositions différentes, destinée à apprécier l'influence de la composition des fluides,
- enfin une troisième série à différents niveaux thermiques.

Toutes ces expériences ont été doublées par des mesures d'évolution de la composition en cellule d'essai sans milieu poreux.

Le mode opératoire retenu par les auteurs était le suivant : un gaz à condensat recombiné à partir des fluides recueillis dans les séparateurs sur un champ pétrolier et de composition connue est mis en place dans une cellule. Par soutirage, les auteurs assurent dans la cellule une baisse de pression de 4 bar par heure. Les fluides recueillis sont analysés pour déterminer compositions et répartition entre phases. Les courbes expérimentales obtenues pour les trois séries d'expériences sont semblables à celles de la figure 1.2 qui représente, pour un milieu poreux de surface spécifique donnée, la variation du volume "d'huile condensée" par unité de volume de "gaz extrait" en fonction de la pression. La teneur initiale de ce mélange en espèces condensables était de $120 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ (conditions standard).



Les conclusions tirées par les auteurs tendent à montrer que le diagramme d'équilibre thermodynamique des phases est modifié par la présence du milieu poreux. En effet, la quantité de condensat recueillie est plus faible en présence de milieu poreux. Une élévation de la température aurait pour effet de diminuer cette influence. Il a été également établi expérimentalement que la pression de rosée des mélanges étudiés est, dans les milieux poreux étudiés (sables quartzeux de granulométrie 215-300 μm), de 10 à 15 % supérieure à celle mesurée dans des cellules ne contenant pas de milieu poreux.

1.1.3. SIGMUND ET coll. {38}

Ces auteurs ont étudié l'influence de la courbure d'une interface sur l'équilibre entre phases pour des mélanges binaires d'hydrocarbures. Ils pensaient obtenir des précisions sur les mécanismes de condensation ou de revaporisation.

Le mode opératoire retenu par ces auteurs était nettement différent des précédents. Le mélange huile-gaz contenu initialement dans une cellule Pression-Volume-Température circulait simultanément dans deux autres cellules P.V.T. à hublot dont l'une contenait un milieu poreux composé de billes de verre ou d'acier. En soutirant le mercure dans la première cellule, ils obtenaient un déclin très lent de la pression en fonction du temps. Grâce à l'observation à travers les hublots, ils ont déterminé le point de bulle et le point de rosée des mélanges et comparé directement les valeurs hors milieu poreux et en présence du milieu poreux. L'installation expérimentale rendait également possible des mesures de saturation globale par photographie.

Des différents essais réalisés et par comparaison avec les calculs théoriques, les auteurs ont tiré les conclusions suivantes :

- dans des empilements de petites sphères de diamètre moyen inférieur à 500 μm , les points de bulle et de rosée ont la même valeur qu'hors milieu poreux (fig. 1.3),
- l'influence de la courbure de l'interface calculée pour divers types d'empilement, diverses valeurs de saturation et pour une gamme de tensions interfaciales a été trouvée négligeable, exceptée pour les grandes valeurs de cette courbure. Mais ils estiment que de grandes valeurs des courbures des interfaces n'existent vraisemblablement pas dans les réservoirs contenant de l'eau interstitielle immobile.

1.2: TRANSFERT DE MATIERE ET GENIE PETROLIER

1.2.1. ZABRODINE {46}

Cette étude expérimentale nous a semblé intéressante car elle met en évidence les transferts de matière entre phases en écoulement. Malheureusement, les données publiées sont insuffisantes pour calculer les transferts et la cinétique du phénomène.

Dans un tube de 50 m de long et de 3 cm de diamètre rempli de sable quartzeux (perméabilité du modèle: 7,7 darcy, porosité : 0,32), le pétrole brut qui sature partiellement le massif (16,2 % d'eau interstitielle en place) est déplacé par un bouchon de CO_2 liquide (80 bar, 20°C) suivi d'une injection d'eau.

Il mesure la saturation à l'aide d'un traceur (Iode 131 sous forme de composés, iodobenzène dans l'huile ou iodure de sodium dans l'eau). Le même déplacement est effectué trois fois en marquant chaque fois une phase différente, huile, eau initiale ou eau injectée, et l'appareillage permet de suivre la position du fluide marqué. Des mesures d'équilibre et de contrôle sont effectuées simultanément. A l'aval du massif, des échantillons sont prélevés pour déterminer la viscosité et la densité de l'huile, et les volumes des fluides produits sont mesurés.

La figure 1.4 schématise le déplacement de l'huile par le bouchon de CO_2 et indique les différents transferts de matière que l'on observe au cours de ces expériences :

- Il existe un front de CO_2 bien marqué en amont de l'huile vierge,
- Au niveau du bouchon de CO_2 , l'huile résiduelle se sature en CO_2 , et les fractions légères de l'huile passent dans le CO_2 liquide ; ce fractionnement de l'huile laisse un résidu très lourd, piégé dans le milieu,
- L'eau initiale se sature en CO_2 , mais ne semble être déplacée que par l'eau injectée après le bouchon de CO_2 ; il y a ainsi création d'un "front" d'eau carbonatée qui empêche la dilution du CO_2 vers l'arrière,
- L'eau injectée, en contact avec l'huile résiduelle se sature en CO_2 .

Par exemple, au cours d'un tel déplacement, le volume initial du bouchon de CO_2 représentant 24 % du volume des pores, le pourcentage d'huile récupérée était de 85 % environ alors que par un balayage à l'eau, la récupération n'excédait pas 72 % de l'huile mise en place.

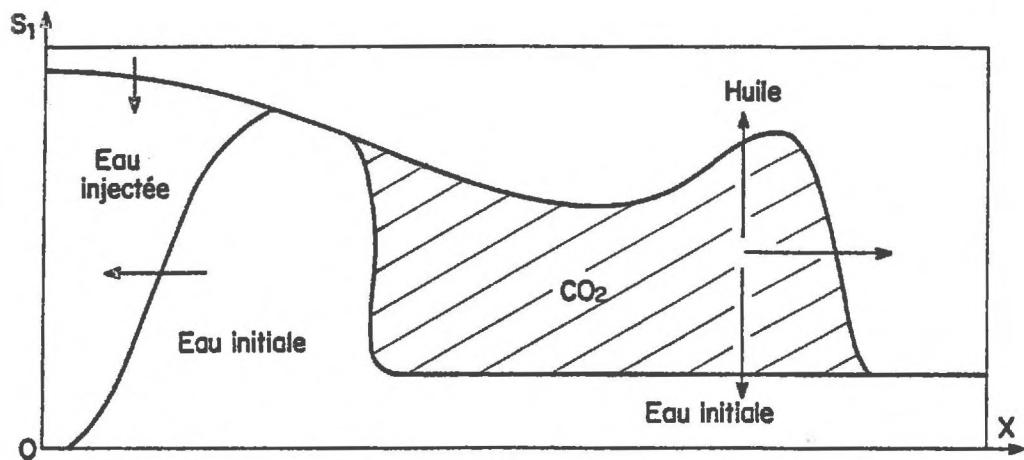
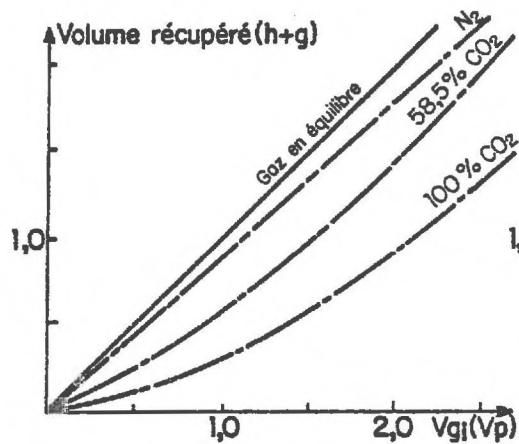
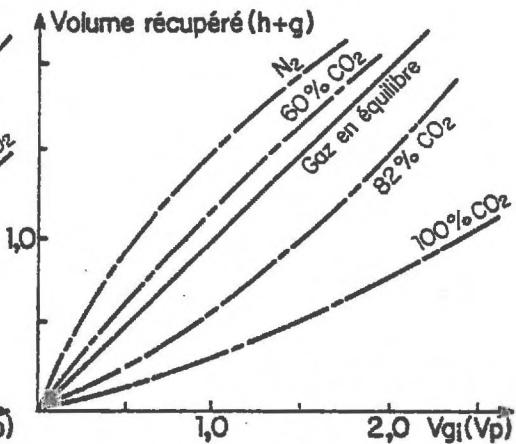


Fig. 1.4.



iC_g. CO₂+N₂ (\neq % CO₂)

Fig. 1.5.1



iC_g contenant 71% CO₂ (eq:87%)

Fig. 1.5.2

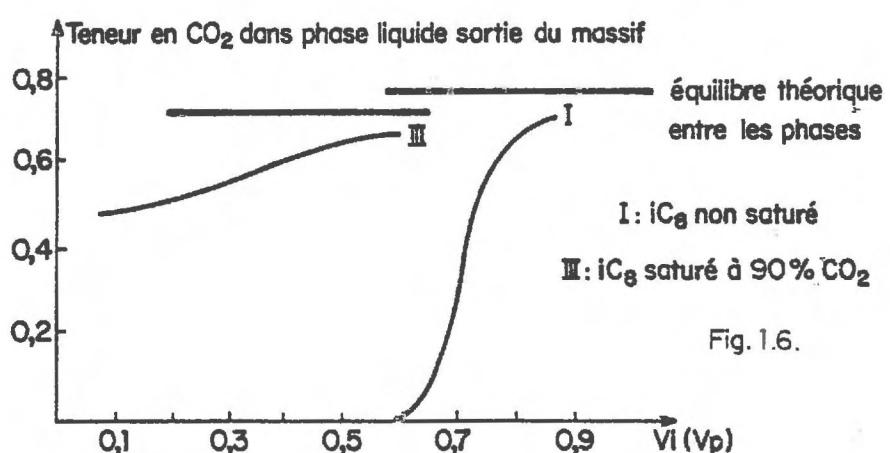


Fig. 1.6.

1.2.2. ALLAKHERDIEVA-KORNIENKO {1}

Ces auteurs ont étudié expérimentalement le déplacement d'une huile par un gaz dans des conditions de miscibilité limitée.

Le modèle utilisé était composé d'un tube long de 6 m, de diamètre 2,9 cm, rempli de sable. La perméabilité du modèle était de 1,75 darcy, sa porosité de 0,34. Les fluides utilisés étaient de l'isoctane pour la phase liquide et un mélange gazeux d'azote et de dioxyde de carbone. Le CO₂ est très soluble dans l'huile, alors que l'azote l'est comparativement très peu. Pour toutes les expériences effectuées à 22°C, la pression d'injection était maintenue constante et égale à 50 bar. La perte de charge moyenne était de 0,5 bar.

Les auteurs ont réalisé avec ces conditions quatre séries d'expérience.

- Dans une première série : un mélange de composition CO₂-N₂ variable, suivant les essais, déplace la phase liquide iC₈ pure
- Dans les trois autres, une phase gazeuse déplace une phase liquide contenant du CO₂ dissous. Les compositions des phases sont variables d'un essai à l'autre.

Les résultats concernent :

- Les variations du volume récupéré en fonction du volume injecté : la figure 1.5.1 regroupe les courbes de la première série, la figure 1.5.2 celles de la quatrième série. Par ces résultats, les auteurs montrent que lorsque le gaz injecté est un gaz pauvre, il y a libération de gaz depuis la phase liquide, ce qui entraîne une augmentation du volume total récupéré, alors que si le gaz injecté est un gaz riche, sa dissolution dans la phase liquide entraîne une diminution du volume récupéré. Dans les diagrammes 1.5.1 et 1.5.2, les écarts observés entre la courbe de récupération obtenue lorsque le gaz est en équilibre avec la phase liquide et celles obtenues pour diverses compositions en CO₂ de la phase gazeuse traduisent la création et le développement de la zone de mélange, c'est-à-dire la cinétique du transfert de matière entre les phases.
- Les variations de la composition des phases gazeuse et liquide : les premières bulles de gaz qui sortent du milieu poreux sont en équilibre avec la phase liquide, ensuite la composition du gaz tend progressivement vers celle du gaz injecté. Les résultats concernant l'évolution de la composition de la phase liquide dans deux séries d'essais sont regroupés sur la figure 1.6. Ces résultats semblent indiquer que l'équilibre thermodynamique entre les phases n'est pas atteint, mais les mesures ne portent que sur de très faibles volumes et il n'est pas possible de conclure sur ce point d'une manière catégorique.

- La récupération : en l'absence d'injection de CO_2 , la récupération finale en huile décroît systématiquement quand le G.O.R., paramètre qui représente le rapport du volume de gaz produit, ramené aux conditions normales, au volume d'huile de stockage, augmente. Après injection d'un volume de gaz représentant un demi-volume des pores, la récupération augmente, lorsque le G.O.R. augmente et ce d'autant plus que la phase gazeuse est plus riche en CO_2 .

L'ensemble des phénomènes mis en évidence par ces quatre séries d'expériences aurait pu, nous semble-t-il, être expliqué, entre autres, par la prise en compte des échanges entre phases.

1.2.3. Autres études expérimentales

Lors d'une étude sous contrat, effectuée à l'Institut Français du Pétrole (Division Gisements), et relative à l'amélioration de la récupération de l'huile d'un gisement par injection de CO_2 , les résultats suivants ont été obtenus :

La pression de miscibilité totale, pour le système CO_2 -huile considérée étant de 200 bar, un déplacement dans un milieu poreux naturel de cette huile par du CO_2 , avec des vitesses de la phase gazeuse correspondant à celles du gisement a été effectué à 140 bar. Lorsque 37,5 % du volume des pores d'huile vierge a été récupéré, il y a apparition d'une zone de diffusion à la sortie de l'échantillon. Le G.O.R. augmente jusqu'à la percée du gaz qui se produit après une récupération d'huile égale à 49 % du volume des pores. Lors de la percée du gaz, le G.O.R. correspond exactement à celui du CO_2 en équilibre thermodynamique avec l'huile. L'injection du CO_2 dans le milieu poreux est poursuivie jusqu'à ce que la récupération d'huile soit nulle. La saturation résiduelle en huile du milieu poreux est alors de 31 %.

Si le déplacement est effectué à 170 bar, la valeur de la saturation résiduelle obtenue est de 23 %.

Cette étude, comme les précédentes, illustre le fait que des transferts de matière importants existent entre les phases, mais en général les résultats accessibles ne permettent pas de mesurer la cinétique du phénomène.

Un nombre important d'études expérimentales, relatives aux écoulements diphasiques en milieu poreux, peut être trouvé dans la littérature. Ce type d'études n'est pas analysé ici car les auteurs ne donnent en général que des courbes de récupération globale de l'huile en fonction des différents paramètres de l'écoulement tels que la vitesse d'injection de l'une des phases, le volume du bouchon de gaz injecté ou la composition. Dans la plupart des cas, ces expériences avaient pour but de vérifier les résultats obtenus par modèle numérique. Parmi ces types d'études, nous trouvons celles d'ARNOLD et coll. {2} ou de CULHAM {9}.

1.3. TRANSFERT DE MATIERE ET GENIE CHIMIQUE

En Génie Chimique, il est fréquent, pour obtenir d'importants transferts de matière (adsorption, absorption des gaz ou extraction par solvants), de favoriser le contact entre deux phases fluides en accroissant leur aire interfaciale à l'aide de lits fixes, au sein desquels elles circulent. Lorsque les écoulements sont à co-courant dans des colonnes ou des appareils garnis de billes, les granulométries et les vitesses sont notamment différentes de celles rencontrées en Génie Pétrolier. Par exemple, parmi les travaux les plus récents [6], les granulométries sont comprises entre 6 et 350 mm, les vitesses sont de l'ordre de $0,20 \text{ m.s}^{-1}$. Le but des études de laboratoire [3], [11] dans cette discipline est de prévoir l'efficacité des appareils et de déterminer les paramètres principaux caractérisant les transferts.

Dans cette partie du chapitre, après avoir présenté une schématisation du transfert de matière, nous exposerons les principaux concepts utilisés : coefficients de transfert, efficacité, aire interfaciale... .

1.3.1. Schématisation du transfert de matière [10]

Au sein d'une phase fluide, les concentrations des différents constituants peuvent ne pas être uniformes, en particulier à cause du transfert à la frontière avec une seconde phase. La non uniformité des concentrations entraîne le transfert de matière. La densité de flux de chaque constituant entre deux points du milieu continu où les concentrations ne sont pas égales, tend à uniformiser, entre ces deux points, les potentiels chimiques du constituant considéré. Lorsque ces potentiels sont égaux, toujours pour le constituant considéré, le flux de matière devient nul, l'équilibre thermodynamique est atteint et la phase est homogène.

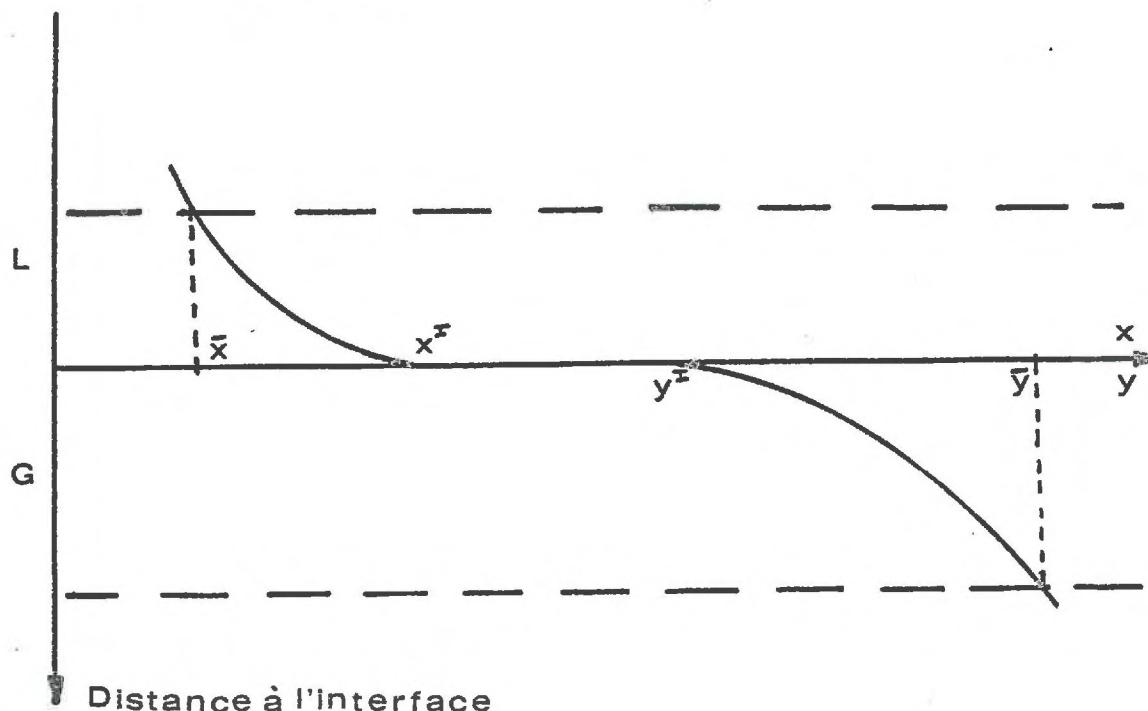
Lorsque deux phases fluides, initialement homogènes et non miscibles, sont mises en présence, il n'y a pas généralement égalité des potentiels chimiques d'un constituant donné dans l'une et l'autre phase et un transfert de matière entre ces phases peut alors s'établir suivant le schéma en trois étapes suivant :

- Transfert du constituant considéré au sein de la phase "riche" vers l'interface,
- Franchissement de la zone interfaciale,
- Transfert du constituant au sein de la seconde phase "pauvre" depuis l'interface.

1.3.2. Coefficient de transfert

Ce paramètre très classique relie la densité de flux d'un constituant qui traverse l'interface à une différence de concentrations de ce constituant dans chacune des phases. Le flux comme les concentrations peuvent être définis de différentes manières, ce qui conduit à des coefficients de dimensions physiques différentes. Nous admettrons qu'à proximité immédiate de l'interface, il y a équilibre thermodynamique, c'est-à-dire que, dans des zones ayant des épaisseurs de l'ordre de grandeur des molécules, les potentiels chimiques sont égaux. Avec cette hypothèse, les résistances principales au transfert se situent exclusivement dans l'une ou l'autre phase et le coefficient global de transfert entre phases tient compte de ces résistances. Nous noterons que les définitions que nous avons évoquées sont locales.

Pour définir ces coefficients, nous avons retenu, parmi les différentes théories, celle émise par LEWIS et WHITMAN en 1924 [28], car c'est la plus simple qui permette de rendre compte des résultats expérimentaux. Un constituant i peut être présent dans deux phases en écoulement L et G , avec des fractions molaires notées x_i et y_i . Lorsqu'il y a équilibre thermodynamique entre les phases, il existe une relation entre les fractions molaires de chaque constituant dans les deux phases, ce que l'on traduit par la relation : $y_i = E(x_i)$. En écoulement, de chaque côté de l'interface, le transfert s'effectue par diffusion moléculaire à travers une couche de fluide supposée immobile au voisinage de l'interface. Cette couche, couramment appelée film en Génie Chimique, peut être mise en relation avec la couche limite de diffusion qui a été définie plus tard. Dans chacun de ces films, la schématisation suivante peut être adoptée :



Le régime d'écoulement des fluides est supposé permanent et stationnaire : il n'y a pas d'accumulation et à l'interface, les phases sont supposées en équilibre. La densité surfacique de flux molaire d'une espèce à travers une interface est décrite par :

$$(1) \quad N = k_L(x^I - \bar{x}) = k_G(\bar{y} - y^I)$$

où l'exposant I indique l'interface et le symbole $\bar{\cdot}$ une valeur caractéristique de la phase considérée, la valeur d'une fraction molaire à l'infini ou une valeur moyenne, par exemple. Comme, en général, on ne connaît ni x_i^I ni y_i^I , il est commode de relier l'expression de la densité de flux à des concentrations opératoires mesurables ou/et d'utiliser un seul coefficient au lieu de deux.

Soit

$$(2) \quad N = K_L(x^* - \bar{x})$$

où x^* est la fraction molaire que l'on aurait dans la phase liquide si, pour l'espèce considérée, il y avait équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse où règne la fraction molaire y ; x^* est donc défini par :

$$(3) \quad \bar{y} = E(x^*)$$

De la même manière, à l'aide de y^* tel que :

$$(4) \quad y^* = E(\bar{x})$$

on peut écrire :

$$(5) \quad N = K_G(\bar{y} - y^*)$$

A l'interface, on a équilibre, c'est-à-dire :

$$(6) \quad y^I = E(x^I)$$

Les relations (1) à (6) permettent de préciser la dépendance entre les coefficients k_L et k_G d'une part et K_L et K_G d'autre part.

Introduisant (3) et (4) dans (1), nous avons :

$$(7) \quad N = k_L(x^I - \bar{x}) = k_G[E(x^*) - E(x^I)]$$

En comparant (1) et (2), il vient :

$$(8) \quad k_L x^I = k_L \bar{x} + K_L(x^* - \bar{x})$$

d'où par (7) et (8) :

$$(9) \quad K_L(x^* - \bar{x}) = k_G \{E(x^*) - E[\bar{x} + \frac{K_L}{k_L} (x^* - \bar{x})]\}$$

Cette relation permet le passage du couple de valeurs k_L , k_G à K_L puis à K_G puisque tous les autres paramètres y intervenant sont mesurés ou connus, y compris la fonction $E(x)$.

On remarquera que si la relation $E(x)$ est linéaire, le problème se simplifie. En effet alors :

$$(10) \quad y = E \cdot x$$

et l'équation (9) devient :

$$K_L(x^* - x) = E k_G \left[x^* - x - \frac{K_L}{k_L} (x^* - \bar{x}) \right]$$

et comme $x^* \neq \bar{x}$, on retrouve alors la relation classique :

$$K_L = k_G \left(1 - \frac{K_L}{k_L} \right) \quad \text{ou}$$

$$(11) \quad \frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{E k_G}$$

Si la relation $E(x)$ est parabolique, le problème peut encore être traité simplement. En posant alors :

$$(12) \quad y = E_1 x + E_2 x^2$$

l'équation (9) devient :

$$K_L(x^* - \bar{x}) = k_G \left[E_1 x^* + E_2 x^{*2} - E_1 \bar{x} - E_1 \frac{K_L}{k_L} (x^* - \bar{x}) - E_2 \bar{x}^2 - 2E_2 \bar{x} \frac{K_L}{k_L} (x^* - \bar{x}) - E_2 \left(\frac{K_L}{k_L} \right)^2 (x^* - \bar{x})^2 \right]$$

et comme $x^* \neq \bar{x}$

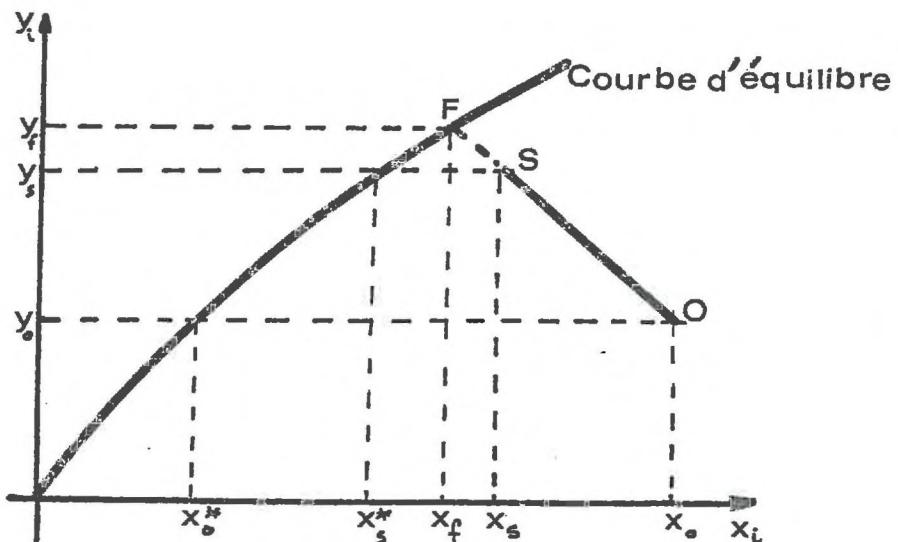
$$K_L = k_G \left[E_1 + E_2 (x^* + \bar{x}) - E_1 \frac{K_L}{k_L} - 2E_2 \frac{K_L}{k_L} \bar{x} - E_2 \left(\frac{K_L}{k_L} \right)^2 (x^* + \bar{x}) \right]$$

en divisant par $K_L k_G E_1$, on a finalement :

$$(13) \quad \frac{1}{K_L} \left\{ 1 + \frac{E_2}{E_1} \left[(x^* + \bar{x}) \left[1 - \left(\frac{K_L}{k_L} \right)^2 \right] - 2 \frac{K_L}{k_L} \bar{x} \right] \right\} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{E_1 k_G}$$

1.3.3. Efficacité {11}

Dans le diagramme x_i , y_i , on peut représenter le fonctionnement d'un appareil. A partir des coordonnées des points correspondant à l'entrée, soit o , et à la sortie, soit s , d'un appareil, MURPHREE et HAUSEN ont donné des définitions de l'efficacité d'un système.



Efficacité de MURPHREE

Dans le diagramme x_i, y_i , la droite joignant les points O et S est appelée droite opératoire. Cette droite coupe la courbe d'équilibre au point F. Si les points F et S sont confondus, les phases L et G sortent de l'appareil en équilibre. MURPHREE définit l'efficacité d'un appareil pour une phase considérée, L par exemple, par le rapport :

$$E_{M_L} = \frac{x^0 - x^s}{x^0 - x_s^*}$$

x_s^* est la concentration fictive de i dans la phase liquide qui est en équilibre avec la phase gazeuse sortant. Pour la phase gazeuse, MURPHREE définit également une efficacité.

Efficacité de HAUSEN {19}

Cet auteur donne de l'efficacité une définition qui est indépendante des phases :

$$E_H = \frac{OS}{OF} = \frac{x^0 - x^s}{x^0 - x_f}$$

Pour calculer E_H , il faut connaître la pente de la droite opératoire.

Nous noterons que ces coefficients, directement accessibles par l'expérience contrairement aux coefficients de transfert, peuvent, par le calcul des bilans-matière, être reliés à ces derniers. En outre, ils sont liés entre eux et fournissent des informations de même nature.

1.3.4. Aire interfaciale

En Génie Chimique, la connaissance de deux paramètres fondamentaux est indispensable pour concevoir et construire des contacteurs gaz-liquide utilisés pour des réactions d'oxydation, d'hydrogénéation, de chloration, et des opérations d'absorption.

Ces paramètres sont :

- l'aire interfaciale
- les coefficients de transfert entre les phases.

Au cours des dernières années, de nombreuses expériences ont été faites pour déterminer la valeur de ces paramètres et, dans la synthèse de ces travaux présentée par CHARPENTIER { 6 }, ceux qui ont trait aux écoulements à co-courant ont retenu notre attention puisque ces conditions d'écoulement sont semblables aux nôtres.

Comme nous l'avons dit précédemment, les conditions hydrodynamiques de ces études sont généralement différentes de celles que nous avons choisies ; on notera en particulier que même dans le travail de GOTO et SMITH { 18 }, dont les conditions hydrodynamiques sont voisines des nôtres, les dimensions des sphères constituant le garnissage sont environ dix fois plus grandes que celles des particules constituant les milieux poreux sur lesquels nous avons travaillé.

Le produit du coefficient de transfert, soit en phase liquide de k_L , soit en phase gazeuse k_G , par l'aire volumique interfaciale est un paramètre utilisable directement en Génie Chimique. Comme la détermination expérimentale de ce paramètre est relativement aisée, de nombreuses valeurs de $k_L a$, $k_G a$ obtenues pour des conditions expérimentales assez différentes sont présentées dans la littérature. Pour regrouper ces valeurs, CHARPENTIER a choisi une corrélation classique : $k_L a = f(E_L)$ avec $E_L = (\Delta P/Z) \cdot V_L$. Cette grandeur, représentant le terme de dissipation d'énergie pour la phase liquide en écoulement, peut être calculée directement à partir des grandeurs mesurées au cours d'une expérience. La corrélation obtenue par l'auteur de la synthèse est représentée sur la figure 1.7.a.

La détermination des valeurs de l'aire de contact entre les deux phases en écoulement, par unité de volume du milieu poreux, ou aire volumique interfaciale, met en oeuvre des méthodes chimiques mises au point dans les laboratoires de Génie Chimique { 24 } et des valeurs de ce paramètre ont été publiées pour diverses configurations d'écoulements { 25 }.

Pour l'instant, ces méthodes ne sont pas directement applicables à notre étude puisque les résultats obtenus à partir de réactions chimiques irréversibles et rapides entre la phase liquide et le constituant qui est transféré ne sont pas transposables au cas où la phase liquide est un hydrocarbure.

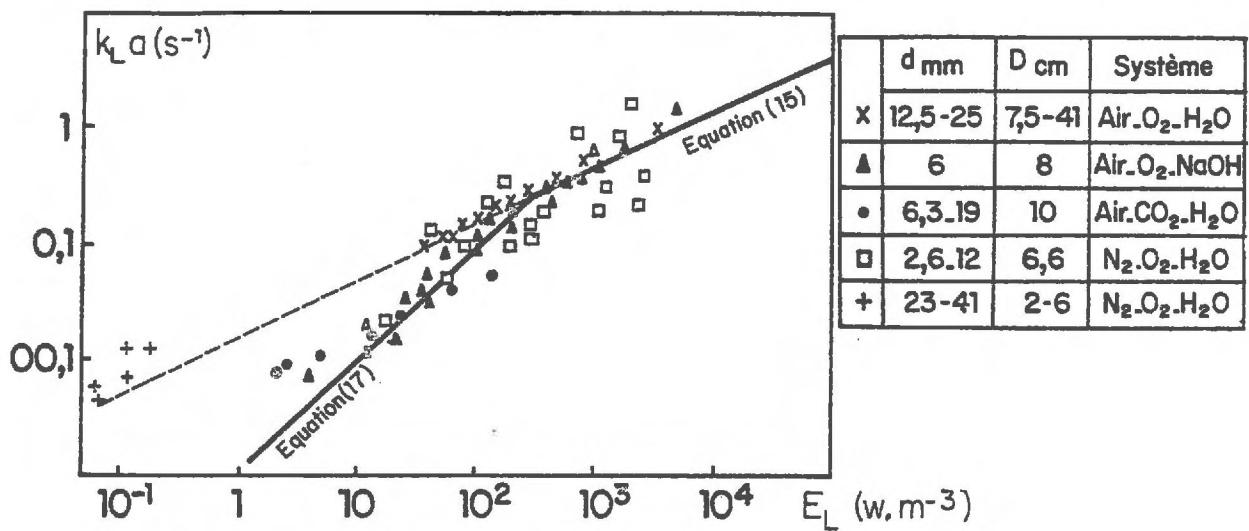


Fig.1.7a.

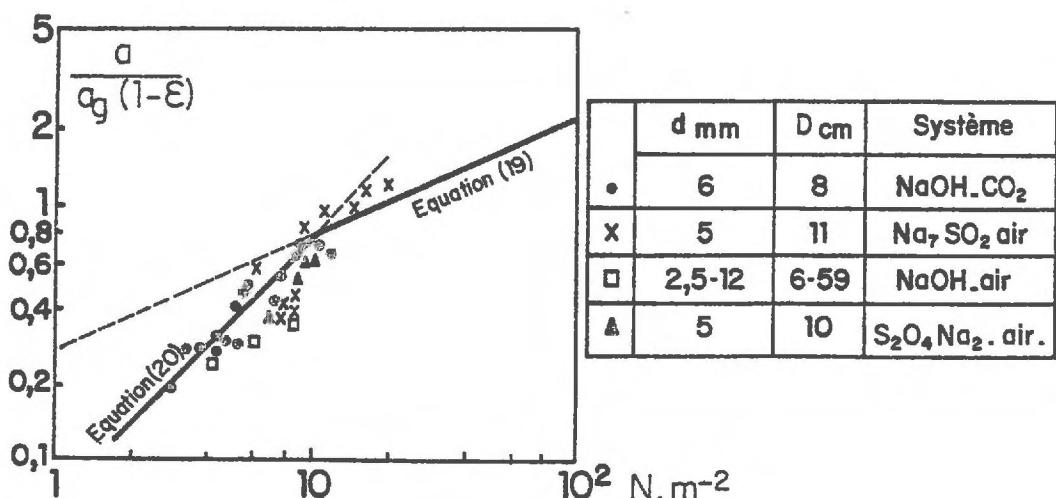


Fig.1.7b.

CHAPITRE 2

PROGRAMME EXPERIMENTAL

2.1. PRINCIPE DES EXPERIENCES DE TRANSFERT

Pour étudier la cinétique du transfert de matière entre phases, nous avons retenu la méthode classique, au demeurant la plus simple, qui consiste à mesurer le coefficient de transfert global. Ce coefficient, qui relie un écart de potentiels chimiques ou de fractions molaires entre phases au flux de matière échangée, dépend de différents paramètres :

- coefficients de diffusion moléculaire,
- structure des écoulements fluides.

Les coefficients de diffusion moléculaire sont des fonctions des variables d'état, pression et température, et la structure des écoulements dépend, quant à elle :

- de la texture du milieu poreux,
- des vitesses d'écoulement de chacune des phases,
- des propriétés physiques des fluides : masses volumiques, viscosités, tensions interfaciales,
- éventuellement des interactions solide-fluides : adsorption.

De l'ensemble de ces paramètres résultent les saturations et la répartition des phases.

Le principe de l'étude expérimentale consiste en l'analyse d'un régime stationnaire d'écoulement et de transfert de matière.

Une phase liquide et une phase gazeuse circulant au sein du milieu poreux, le transfert de matière concerne tout constituant dont la concentration dans chacune des phases, à l'injection dans le milieu poreux, est telle qu'il n'y a pas équilibre thermodynamique entre les phases.

Le flux de matière et le coefficient global de transfert se déduisent des valeurs de la fraction molaire du constituant considéré dans chacune des deux phases, à l'amont et à l'aval du modèle.

Une analyse aussi fine que possible sera faite des conditions dans lesquelles les deux phases se mettent rapidement en équilibre thermodynamique. Rappelons que si, compte tenu de la structure des écoulements, tel est le cas, les modèles numériques utilisés en Génie Pétrolier traduisent bien la réalité, sinon il convient de disposer d'éléments permettant d'apprécier la cinématique du transfert.

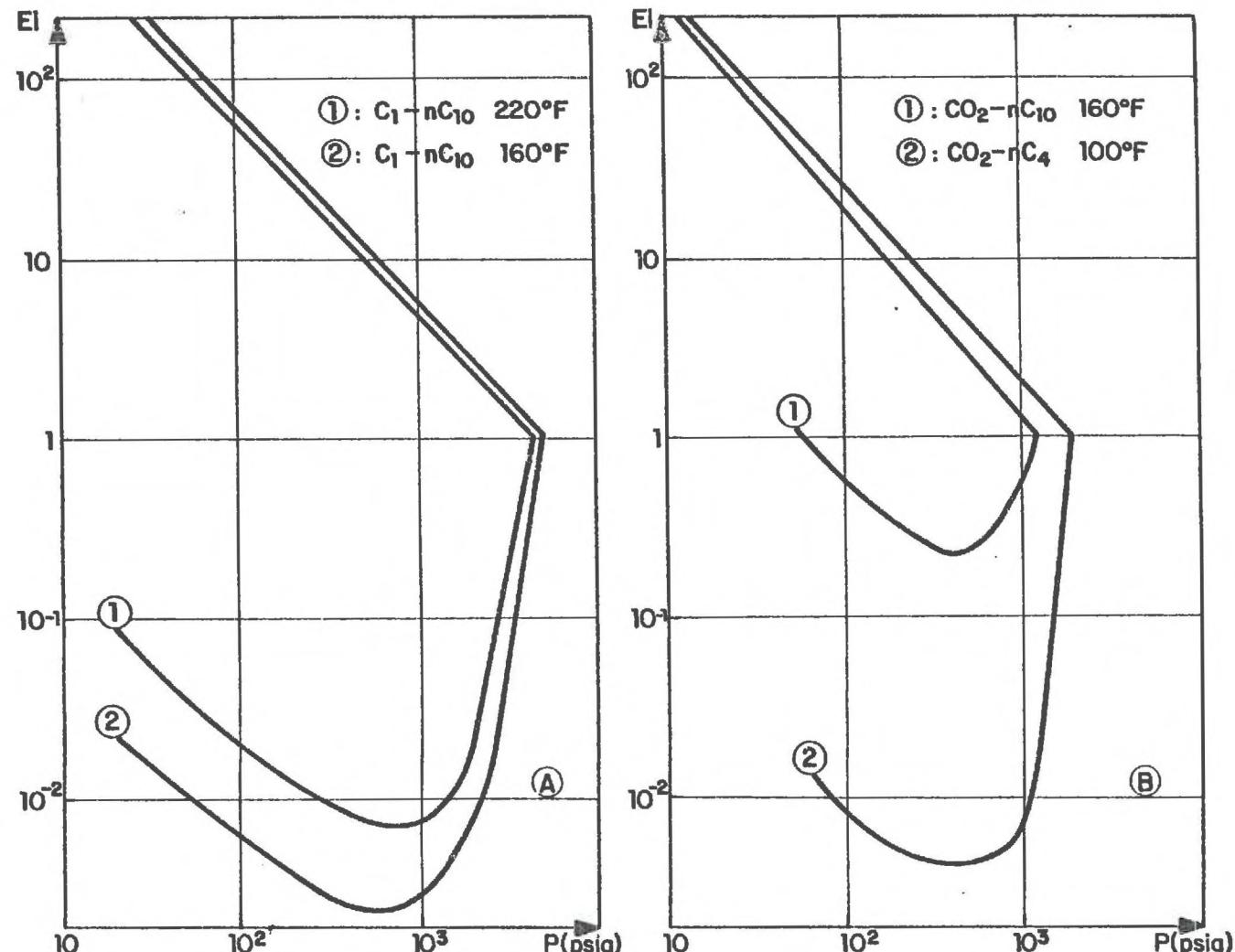


Fig. 2.1.

2.1.1. Choix des fluides

Cette étude ayant été motivée au départ par des problèmes d'exploitation de gisements pétrolifères, les fluides initialement prévus pour ces expériences devaient simuler le plus exactement possible des fluides de gisement. Cependant, pour simplifier le problème de mesures, nous avons décidé d'utiliser, au lieu de mélanges multicomposants, deux corps purs, l'un liquide l'autre gazeux. On aurait pu, par exemple, retenir le méthane et le décane-normal en choisissant des conditions de température et de pression analogues à celles régnant dans certains gisements ($T \approx 100^\circ\text{C}$ et $P \approx 200$ à 300 bar). Un tel choix eût nécessité la construction d'un important matériel. Par ailleurs, l'analyse en continu des fractions molaires de CH_4 dans chacune des phases posait des problèmes dont la solution était particulièrement délicate.

Pour pallier ces difficultés, nous avons donc choisi, dans un premier temps, d'effectuer les expériences les plus simples et les plus complètes possibles en recherchant un couple de fluides qui présente des caractéristiques thermodynamiques sensiblement équivalentes à celles du mélange $\text{C}_1\text{-nC}_{10}$ à température et pression élevées, mais pour des conditions de température et de pressions voisines des conditions normales, 25°C et pression atmosphérique. Ce couple de fluides serait donc plus facile à mettre en oeuvre expérimentalement.

Le choix a été fait en comparant les diagrammes d'équilibre : $\text{Log } E_i - \text{Log } P$, des différents mélanges binaires connus. De tels diagrammes regroupent les principales caractéristiques thermodynamiques des mélanges. La comparaison est facilitée si la composition des mélanges est repérée par le concept de "pression de convergence". La pression de convergence est définie comme étant la pression pour laquelle les coefficients d'équilibre E_i des constituants tendent simultanément vers 1 à une température donnée.

La figure 2.1.A présente le comportement thermodynamique (variations isothermes des coefficients d'équilibre) du mélange $\text{C}_1\text{-nC}_{10}$ dans les conditions de gisement. La figure 2.1.B, relative à deux couples $\text{CO}_2\text{-nC}_4$ et $\text{CO}_2\text{-nC}_{10}$ en conditions normales, nous permet de penser que le couple $\text{CO}_2\text{-iC}_8$ en conditions normales a un comportement thermodynamique proche de celui recherché. Nous avons donc retenu le couple dioxide de carbone-iso-octane, en remarquant d'ailleurs qu'un tel mélange binaire a déjà été utilisé dans l'étude expérimentale de ALLAKHERDIEVA [1].

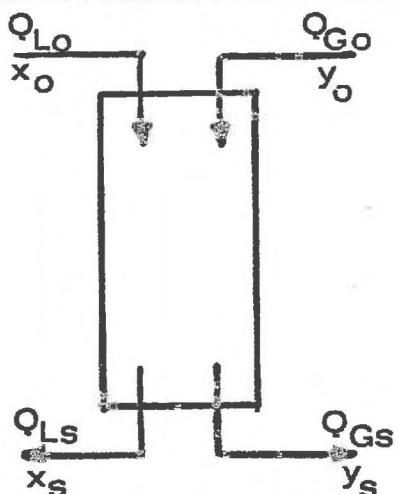
Pour certains types d'expériences, la concentration du CO_2 dans la phase gazeuse devait être différente de 1. Dans ce cas, l'azote et l'hélium ont été retenus comme autres constituants possibles de la phase gazeuse. En effet, ces gaz n'ont, dans les conditions normales, qu'une faible solubilité dans l'isoctane. Pour $T = 25^\circ\text{C}$ et $P = 1$ atmosphère, les fractions molaires dissoutes sont $1,5 \cdot 10^{-3}$ pour l'azote [29], et $3,1 \cdot 10^{-4}$ pour l'hélium [7].

2.1.2. Méthode expérimentale

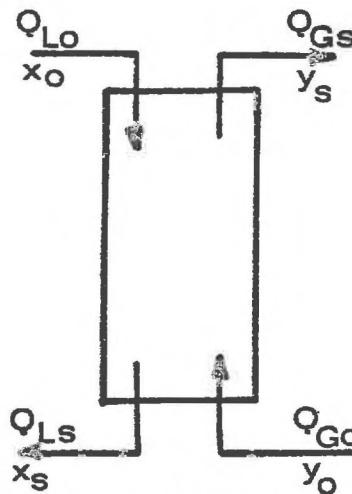
Le modèle expérimental a été défini de telle façon que l'influence du flux des molécules du constituant qui transfère d'une phase dans l'autre, par unité de volume du milieu poreux et par unité de temps, soit prépondérante dans les phénomènes étudiés.

Compte tenu des types d'écoulements rencontrés lors de l'exploitation des gisements, pour cette étude, les deux phases fluides s'écoulent à co-courant dans le milieu poreux. Il peut être intéressant de comparer ces écoulements à un écoulement à contre-courant dans les mêmes conditions.

Schématisation des écoulements



écoulement à co-courant



écoulement à contre-courant

Q_L : débit de la phase liquide, Q_G débit de la phase gazeuse,

x : fraction molaire dans la phase liquide du constituant qui est transféré,

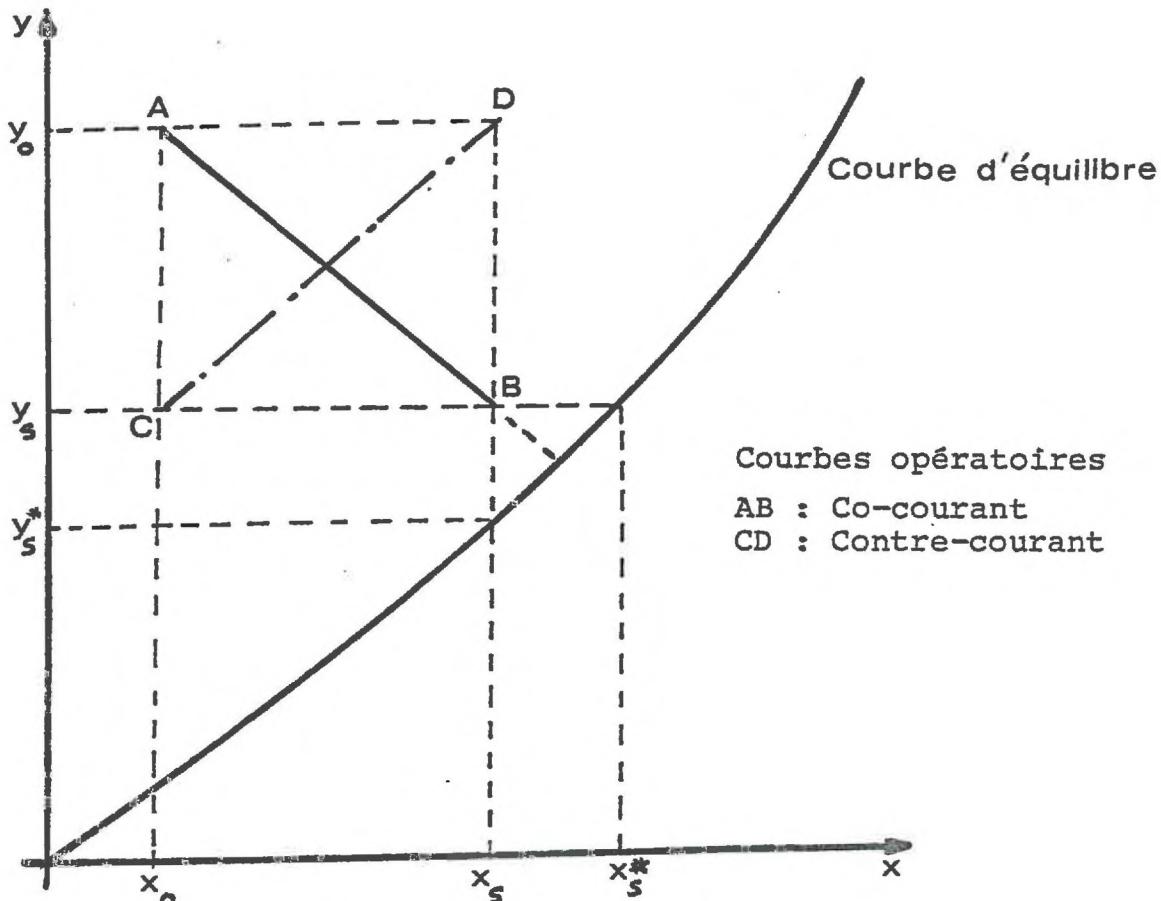
y : fraction molaire dans la phase gazeuse du constituant qui est transféré

les indices o : injection dans le milieu poreux

s : sortie du milieu poreux

l'exposant \pm indique l'équilibre thermodynamique.

Représentation graphique des éléments de transfert dans le cas d'expériences où, à l'injection, la phase gazeuse est plus "riche" que la phase liquide, et où les débits peuvent être considérés comme constants.



Comme nous devons mesurer l'évolution dans le temps des écarts de fraction molaire (ou de potentiel chimique) entre deux phases circulant dans un milieu poreux et que cette mesure doit être représentative de tous les phénomènes qui peuvent intervenir dans le milieu poreux, nous avons retenu la méthode qui consiste à mesurer en continu, à l'injection et à la sortie du milieu poreux, la concentration dans chacune des phases du constituant qui est transféré. Une autre méthode aurait consisté à effectuer des prélèvements ponctuels au sein du milieu poreux dans chacune des phases et à mesurer les concentrations molaires des différents constituants dans ces prélèvements, mais outre les perturbations qu'elle pouvait entraîner dans les écoulements, cette méthode nous a semblé beaucoup trop hasardeuse et difficile à mettre en oeuvre.

Les deux phases, non en équilibre thermodynamique, sont donc injectées séparément à l'une des extrémités d'un milieu poreux vertical ; cette position permet d'obtenir, aux effets d'extrême près, une distribution macroscopiquement homogène des phases dans le milieu poreux.

Dans une expérience type, lorsqu'un régime stationnaire d'écoulement et de transfert de masse est atteint (invariance en fonction du temps des débits et des concentrations à la sortie du milieu poreux), les mesures des quantités transférées entre les phases sont effectuées et les résultats de ces mesures sont comparés aux quantités que l'on aurait obtenues si les phases étaient en équilibre thermodynamique à l'aval du milieu poreux.

2.2. DESCRIPTION SCHEMATIQUE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le programme expérimental, décrit dans le paragraphe précédent, comprend différentes séries de mesures des quantités de CO_2 transférées de la phase gazeuse dans la phase liquide pour diverses valeurs du débit de chacune des phases et pour des milieux poreux de différentes textures.

Le tableau 2.1 présente les conditions expérimentales de ces différentes séries de mesure. D'une série à l'autre, les changements ont essentiellement concerné :

- le sens des écoulements qui sont :
 - . soit à co-courant ascendant ou descendant, les deux phases étant mobiles,
 - . soit avec une phase liquide immobile, une phase gazeuse étant injectée par le haut ou par le bas,
- la nature du milieu poreux :
 - . différentes granulométries utilisées,
 - . milieu soit consolidé (grès de FONTAINEBLEAU), soit non consolidé (billes de verre ou sable quartzeux de FISMES),
- la longueur de la cellule d'essai,
- la composition de la phase gazeuse qui est soit du dioxyde de carbone seul (CO_2 "qualité technique" : $y_0 > 0,99$), soit un mélange $\text{CO}_2\text{-N}_2$ ou $\text{CO}_2\text{-He}$.

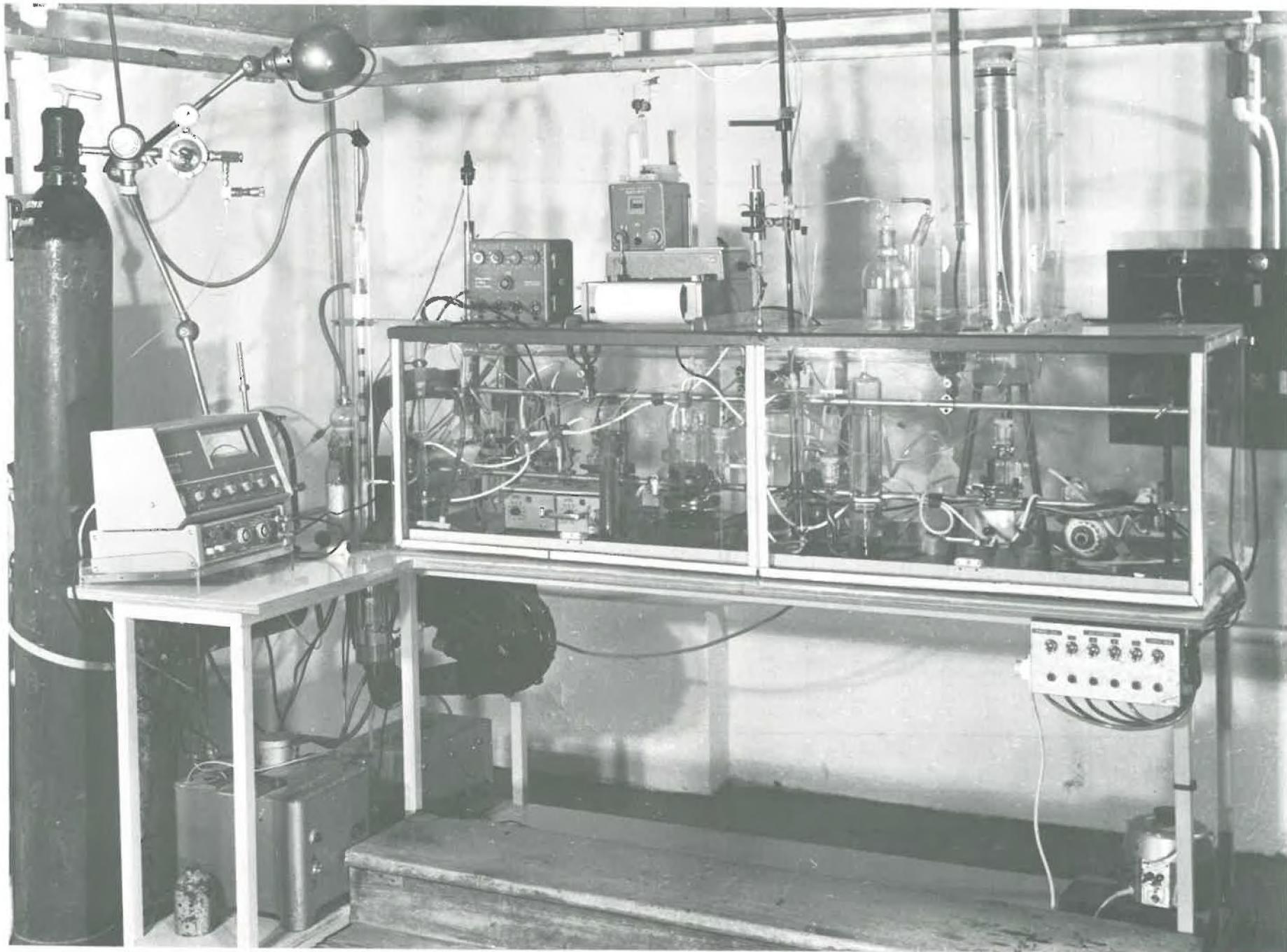
Dans le cas d'un mélange, la fraction molaire du CO_2 injecté est voisine de 0,5 sauf pour quatre essais de la série 152 et trois essais de la série 153 où l'effet de la dilution du CO_2 a plus spécialement été étudié.

Pour tous les essais réalisés, la phase liquide est constituée d'iso-octane ne contenant pas de CO_2 à l'injection ($x_0 = 0$).

TABLEAU 2.1

SERIE	Sens d'écoulement		MILIEU POREUX					PHASE GAZEUSE
20-	L	G	billles	\bar{d}_p (μm)	ϵ	$*K$ (μm^2) ²⁾	L (m)	
20-	↓	↓	billles	500-630	0,36	201,8	0,2	CO_2-N_2
50-	↓	↓	billles	500-630	0,36	201,8	0,5	CO_2-N_2
70-	↓	↓	billles	500-630	0,36	201,8	0,7	CO_2
151-	↓	↓	billles	500-630	0,38	247,5	1,5	CO_2
152-	↓	↓	billles	500-630	0,38	247,5	1,5	CO_2-N_2
153-	↓	↓	billles	500-630	0,38	247,5	1,5	CO_2-He
154-	↓	↓	billles	160-200	0,36 ₇	22,4	1,5	CO_2
155-	↑	↑	billles	160-200	0,36 ₇	22,4	1,5	CO_2
156-	↓	↓	sable	80-100	0,38 ₆	8,55	1,5	CO_2
157-	↑	↑	sable	80-100	0,38 ₆	8,55	1,5	CO_2
91-	↑	↑	grès	≈ 230	0,12	0,48	0,9	CO_2
92-	0	↑	grès	≈ 230	0,12	0,48	0,9	CO_2
93-	0	↓	grès	≈ 230	0,12	0,48	0,9	CO_2

*K est la perméabilité monophasique du milieu poreux, déterminée expérimentalement.



VUE GENERALE DE L'INSTALLATION

CHAPITRE 3

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous décrivons l'appareillage utilisé pour l'étude du transfert de matière (§ 3.1 et 3.2), les méthodes appliquées pour les déterminations annexes, nécessaires à l'interprétation des résultats, courbe d'équilibre d'une part (§ 3.3) et saturations au sein du milieu poreux d'autre part (§ 3.4). Enfin, les méthodes de visualisation des écoulements, auxquelles nous avons eu recours, sont détaillées (§ 3.5).

3.1. APPAREILLAGE D'ETUDE DU TRANSFERT DE MATIERE

3.1.1. Milieu poreux et cellule

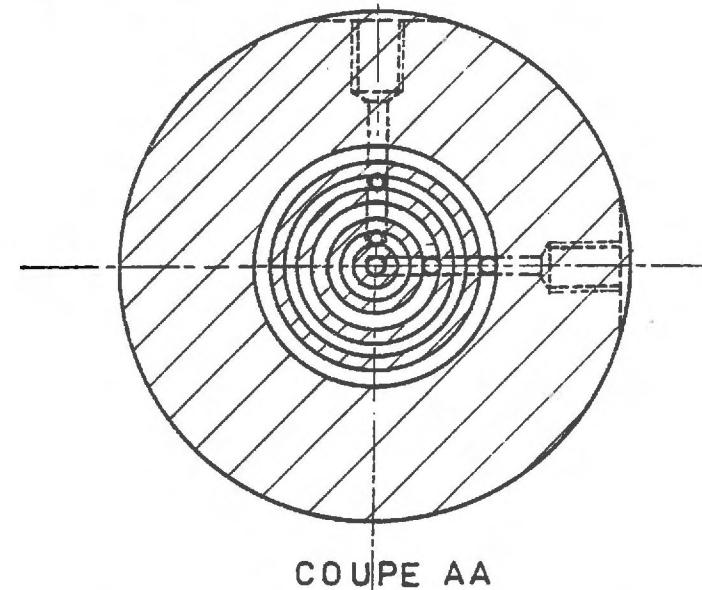
Comme nous l'avons indiqué dans le tableau du paragraphe 2.2, les milieux poreux sont soit non consolidés soit constitués d'un seul bloc de roche.

a) Milieu non consolidé. Le milieu poreux (billes de verre ou sable quartzzeux cristallin : S_iO_2 99,7 %) est contenu dans une cellule cylindrique de hauteur variable suivant les séries d'essais ; le diamètre intérieur constant égale 5 cm. Compte tenu de la dimension maximale des billes utilisées (diamètre moyen compris entre 500 et 630 μm), cette valeur du diamètre intérieur nous permet de supposer négligeables les écoulements préférentiels à la paroi latérale : rappelons qu'empiriquement on considère que de tels écoulements peuvent être négligés si le rapport entre le diamètre de la cellule et celui des billes est supérieur à 50 {17}.

La mise en place, dans la cellule, des particules constituant le milieu poreux est effectué à sec, et leur tassemement est assuré par vibrage. Cette méthode a été retenue car, dans notre cas, elle a permis d'obtenir de manière reproductible des valeurs de porosité relativement faibles ($\approx 0,36$).

b) Milieu consolidé. Le milieu est constitué d'un parallélépipède de grès de FONTAINEBLEAU, la "cellule d'essai" se réduisant à un simple enrobage des faces latérales par des couches successives d'une résine époxy (Araldite) afin de les rendre imperméables. Nous nous sommes cependant assurés, à l'aide d'observations sur lames minces, que la première couche de résine mise en place n'a pénétré dans le grès que d'une épaisseur très faible, égale à environ 350 μm .

PARTIE INJECTION DU MODELE



COUPE AA

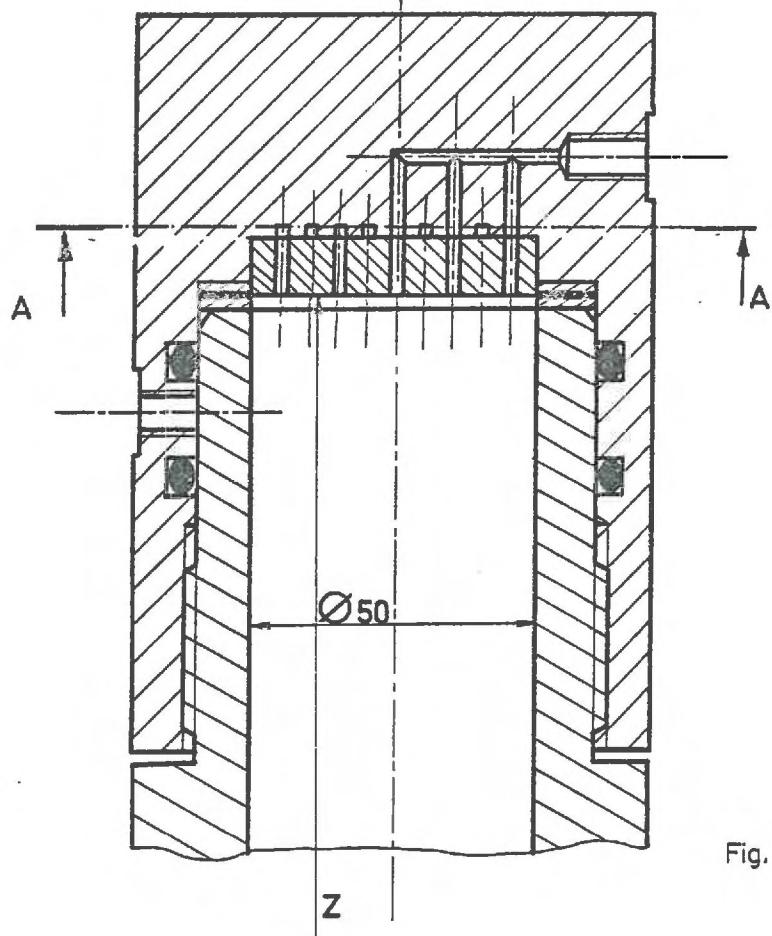


Fig. 3.1.1.

PARTIE SORTIE DU MODELE

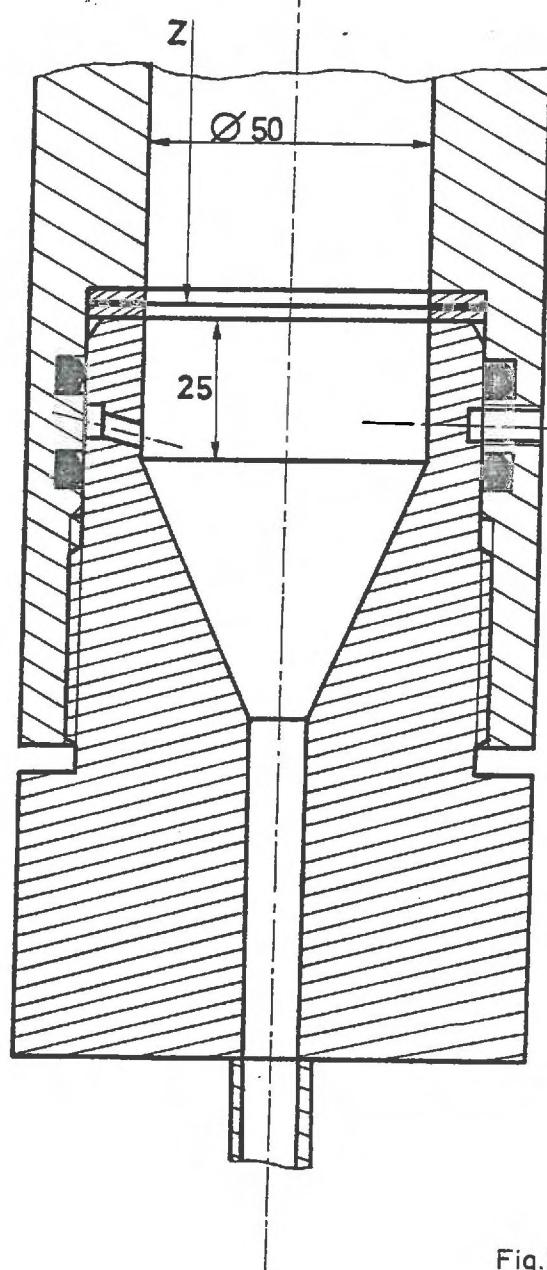


Fig.3.1.2.

c) Injection et production des fluides. Pour chaque type de modèle, cylindrique pour le milieu non consolidé ou parallélépipédique pour le milieu consolidé, l'extrémité par laquelle se fait l'injection des fluides, fig. 3.1, a été conçue de telle sorte que, d'une part les deux phases fluides ne soient pas en contact en dehors du milieu poreux, et que, d'autre part, au sein de celui-ci, elles soient bien dispersées. L'autre extrémité assure, quant à elle, un écoulement très rapide de l'effluent liquide afin que, hors du massif, le contact entre phases soit réduit au minimum.

3.1.2. Circuit des fluides

Le schéma de montage général est donné sur les figures 3.2 et 3.3. Trois circuits séparés assurent la circulation des différents fluides.

a) Phase liquide (Fig. 3.2). En amont de la cellule d'essai, l'iso-octane ne contenant pas de trace de CO₂, est stocké dans un flacon réservoir ; une pompe doseuse, étalonnée dans les mêmes conditions de charge que pour un écoulement, assure l'injection à débit constant dans le milieu poreux. A la sortie de celui-ci, un séparateur permet, par décantation, de récupérer après extraction du CO₂, une phase liquide "propre" et de la stocker à nouveau dans le flacon réservoir. Nous noterons qu'ainsi l'iso-octane dans sa quasi totalité évolue en circuit fermé, à l'exception de la quantité relativement faible qui est transférée dans la phase gazeuse.

b) Phase gazeuse (Fig. 3.3). A la sortie des bouteilles contenant les différents gaz utilisés, CO₂, N₂, He, sous pression, des détendeurs de précision et des vannes de laminage assurent un débit gazeux constant ; avec différents dispositifs, le débit (débitmètre à bulle) et la composition de la phase gazeuse sont contrôlés (Annexe A.1) avant l'injection dans le milieu poreux.

La phase gazeuse sortant du milieu poreux traverse un piège froid à 0°C qui retient l'iso-octane passé en phase vapeur. Après une dernière mesure de débit et de composition, par les mêmes techniques qu'en amont de la cellule, les gaz sont rejetés dans l'atmosphère.

c) Solution aqueuse de soude (Fig. 3.2 et 3.3). La solution aqueuse de soude utilisée pour la mesure de la fraction molaire du CO₂ dans la phase liquide (Annexe A.1.2) évolue suivant un circuit qui comprend essentiellement un mélangeur avec l'effluent liquide du milieu, un séparateur, une pompe puis un bac de neutralisation. La pompe assure un débit constant dans tout le circuit.

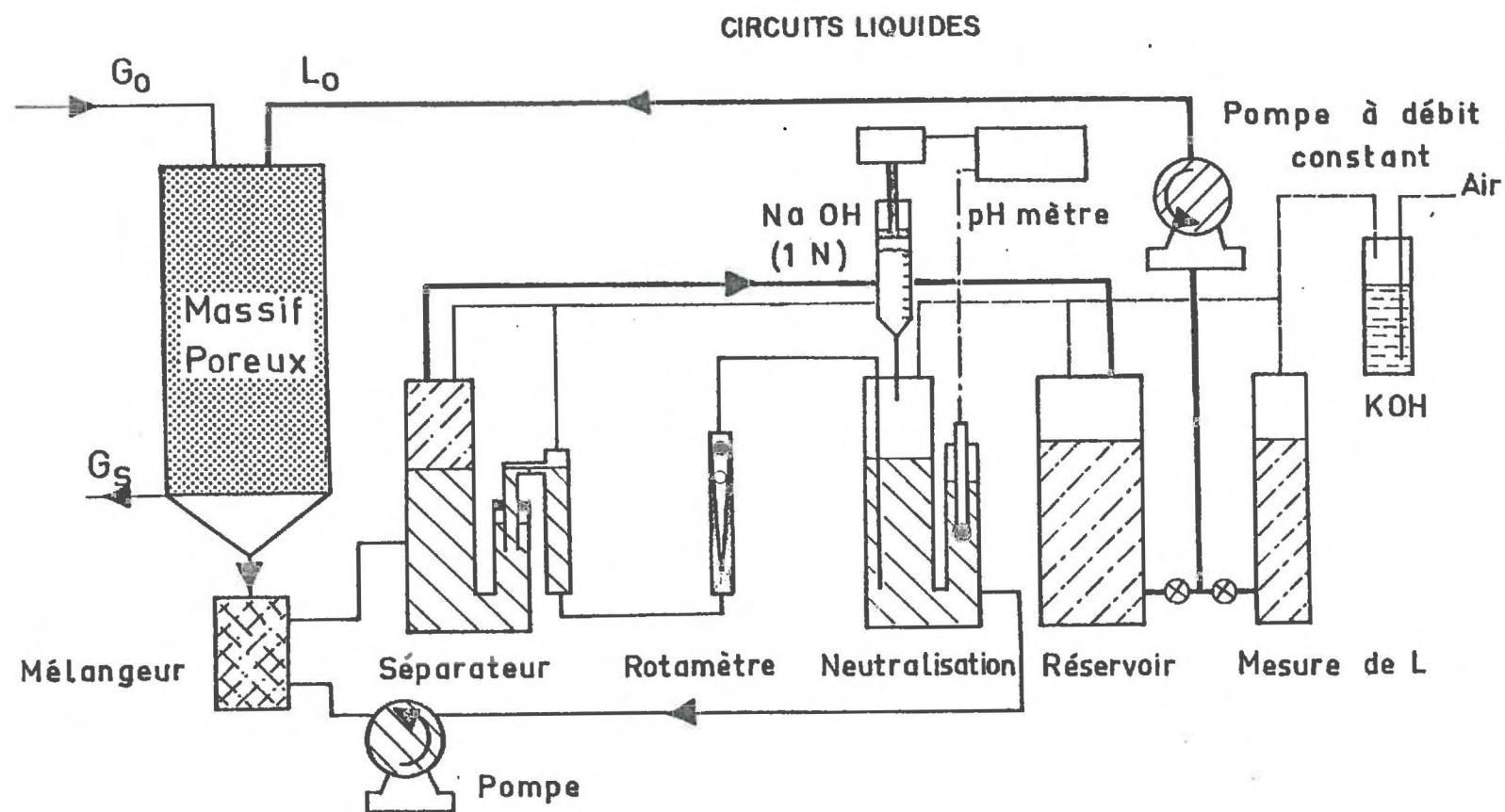


Fig.3.2.

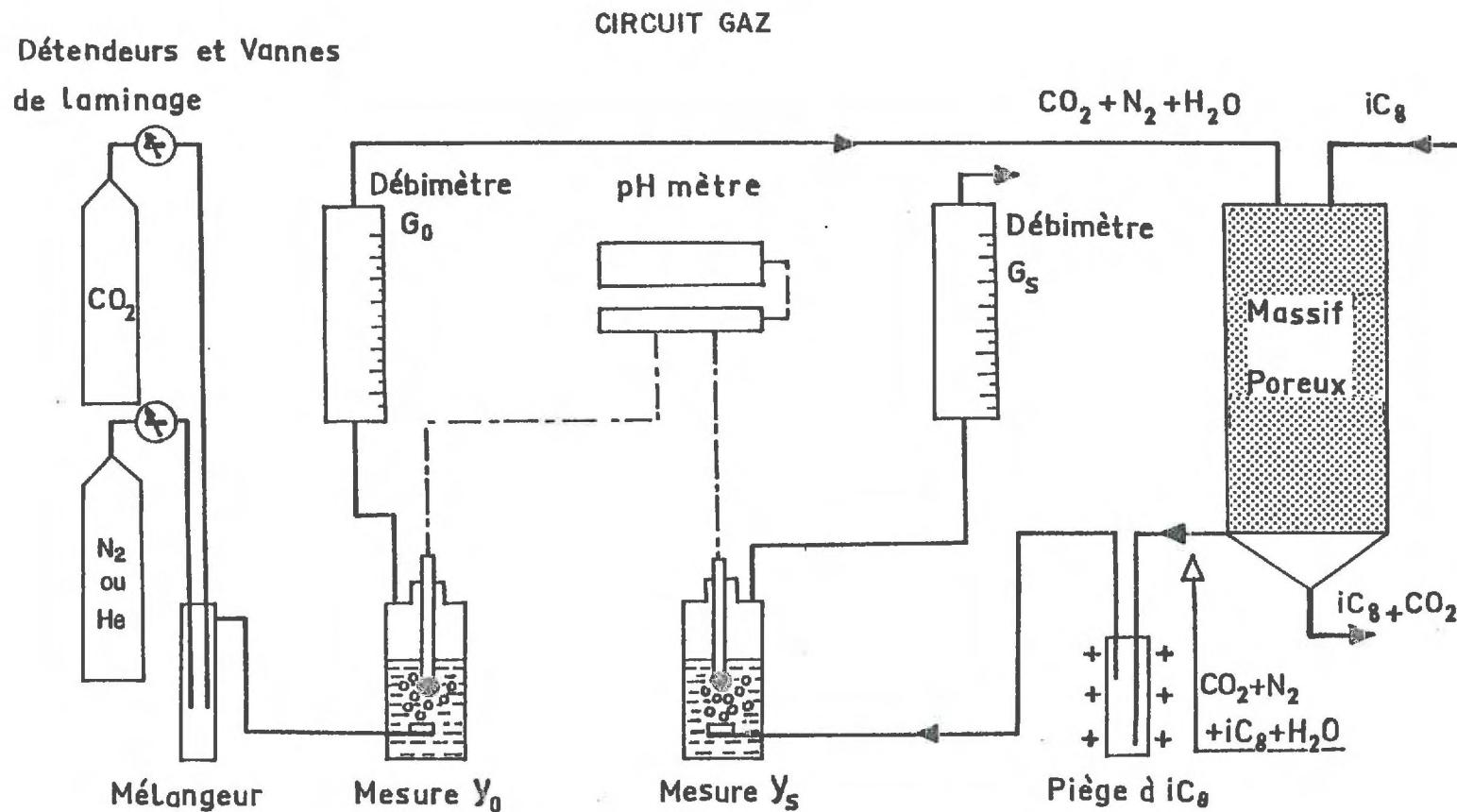


Fig. 3.3.

d) Nous noterons que tout l'air présent dans les différentes parties de ces circuits, au-dessus des différents réservoirs de liquide, iso-octane, solution de soude, ne contient aucune trace de CO_2 . L'air ne peut en effet pénétrer dans ces réservoirs qu'après barbotage dans une solution de potasse.

3.1.3. Mesures

Les grandeurs mesurées sont principalement les débits et les compositions des différentes phases ainsi que les pressions d'injection dans le milieu poreux.

a) Débits. Pour un essai, le débit de la phase liquide est choisi à l'aide de l'abaque d'étalonnage de la pompe doseuse. Cependant, au cours de l'expérience, sa valeur exacte est contrôlée en effectuant la vidange d'un réservoir secondaire, gradué, monté en parallèle sur le réservoir principal.

Les débits de la phase gazeuse à l'entrée et à la sortie de la cellule sont mesurés de la manière suivante : le courant gazeux circule dans un tube de verre calibré, à l'extrémité inférieure duquel se trouve un réservoir contenant une solution de tensio-actif. Le long du tube calibré, deux cellules photoélectriques, reliées à un chronomètre, délimitent un volume connu avec précision. En surélevant la surface libre de la solution de tensio-actif par rapport à la duse d'entrée de gaz, on forme au sein de cette solution une bulle qui, à sa sortie du liquide, donne dans le tube calibré un index liquide entraîné par le gaz. Le temps mis par cet index pour parcourir la distance comprise entre les deux cellules photoélectriques est directement proportionnel à la valeur du débit gazeux.

b) Composition. La mesure en continu des fractions molaires du CO_2 est, dans son principe, relativement aisée, compte tenu du fait que ce corps forme avec l'eau un acide.

Pour la détermination de x_s , le CO_2 est extrait de la phase iso-octane par mélange avec une solution aqueuse de soude, immiscible dans l'hydrocarbure et dont le pH est maintenu constant à une valeur de référence égale à 12. La quantité de soude normale (1N) ajoutée par unité de temps est directement proportionnelle à x_s . Cette méthode s'est révélée précise et reproductible.

Pour la détermination de y_o et y_s , dans un grand nombre d'essais, la phase gazeuse, préalablement débarrassée de toute trace d'iC₈ par passage dans un piège froid à 0°C, barboté dans une solution aqueuse de KCl dont le pH à l'équilibre est mesuré, d'où y_o ou y_s par l'intermédiaire d'un abaque préétabli. Cette méthode de détermination nous a conduit à des résultats parfois peu précis, les électrodes de mesure de pH s'étant révélées très sensibles à l'action du CO_2 (phénomènes

de dérive, etc...). C'est pour cette raison que, d'une part, une autre méthode de détermination a été mise en oeuvre dans certains essais (série 153), méthode utilisant un fil chaud dont la température d'équilibre dépend de la composition de la phase gazeuse au repos, et que, d'autre part, certaines séries d'essais ont été effectuées avec du CO_2 comme seul constituant initialement présent dans la phase gazeuse.

Ces différentes techniques de mesure font l'objet de descriptions plus complètes dans les annexes A.1.1 et A.1.2.

3.1.4. Conditions thermodynamiques

a) Température. L'ensemble de l'installation est placé dans une enceinte thermostatée par une circulation d'air pulsé. La température des fluides, du milieu poreux et des différents circuits, est ainsi maintenue à $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

b) Pression. La pression opératoire, pression de la phase gazeuse, est quasiment uniforme dans le milieu poreux compte tenu des faibles débits mis en jeu et est sensiblement égale à la pression de l'atmosphère extérieure. Celle-ci est mesurée à chaque essai et tous les résultats sont corrigés pour être représentatifs de la situation correspondant à une pression atmosphérique strictement égale à 760 mm de mercure.

3.2. CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT

La conduite d'une expérience est différente suivant que les deux phases s'écoulent à co-courant ou suivant que seul le gaz circule dans le milieu poreux, la phase liquide y étant immobile.

3.2.1. Expériences d'écoulements diphasiques à co-courant

Pour chaque expérience, que les écoulements soient ascendants ou descendants, le processus expérimental est le suivant : l'état initial de la cellule d'essai correspond à un état de saturation complète des pores par la phase iso-octane ($S = 1$) ; au début de l'expérience, un écoulement à débit constant d' iC_8 est réalisé, tandis que l'écoulement de la phase gazeuse est stabilisé à l'aide des vannes de laminage. Lorsque les valeurs des débits et des pressions pour chacune des phases, à l'injection, ne varient plus en fonction du temps, le régime d'écoulement peut être considéré comme permanent. Dans ces conditions, il apparaît qu'une saturation sensiblement uniforme se met en place dans le milieu poreux.

Les mesures de concentration en CO_2 dans chaque phase sont enregistrées et le régime de transfert est considéré comme stationnaire lorsque la valeur de la concentration en CO_2 dans la phase liquide à la sortie du milieu poreux est indépendante

du temps. Cette condition est généralement satisfaite au bout de 4 à 6 heures d'expérience ; nous avons poursuivi le processus opératoire pendant une durée supplémentaire de 2 à 3 heures suivant les essais pour nous assurer qu'aucun phénomène secondaire n'intervenait. Dès l'arrêt des écoulements des deux phases, marquant la fin d'une expérience, l'installation est préparée pour un autre essai : stabilisation des électrodes de mesure du pH, écoulement dans le milieu poreux de CO₂, puis d'iso-octane "lavé" jusqu'à obtention de la saturation complète du milieu en iso-octane pur.

3.2.2. Expériences avec phase liquide immobile

Pour chacune des expériences de ce type, effectuées uniquement avec le milieu consolidé, le bloc poreux est initialement saturé par la phase liquide ne contenant aucune trace de CO₂.

La phase gazeuse, en l'occurrence du CO₂ ("qualité technique" : $y_{CO_2} \geq 0,99$), est injectée à débit constant pendant une durée préalablement fixée. Le liquide déplacé par le gaz est recueilli au fond de l'appareil et son volume est mesuré avec précision, ce qui permet de déterminer l'état de saturation globale de l'échantillon après ce balayage.

On injecte ensuite dans le milieu poreux de l'iso-octane pur et l'effluent liquide est traité par la solution aqueuse de soude. Cette injection est poursuivie jusqu'à ce que l'effluent ne contienne plus aucune trace de CO₂, ce qui est indiqué par une consommation nulle de soude dans le bac de neutralisation.

3.3. DETERMINATION DU COEFFICIENT D'EQUILIBRE

Comme nous l'avons indiqué dans le tableau du paragraphe 2.2, la phase gazeuse mise au contact de l'iso-octane au sein du milieu poreux est constituée soit de CO₂ pur soit d'un mélange CO₂-Azote ou CO₂-Hélium. Dans ces derniers cas, la phase gazeuse comprend généralement trois espèces chimiques différentes : CO₂, iC₈ et N₂ ou He.

Le coefficient d'équilibre E est défini comme le rapport entre les fractions molaires du CO₂, y dans la phase gazeuse et x dans la phase liquide, quand l'équilibre thermodynamique est atteint : $E' = y/x$.

3.3.1. Méthode expérimentale

Les mesures sont faites pour un état stationnaire de transfert de matière, lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint dans les conditions normales (1 atm, 25°C). Dans une éprouvette graduée, contenant au début de l'expérience de l'iso-octane pur (Philips Petroleum ASTM iC₈), nous introduisons un mélange gazeux CO₂-N₂ ou CO₂-He, la fraction molaire du CO₂ dans cette

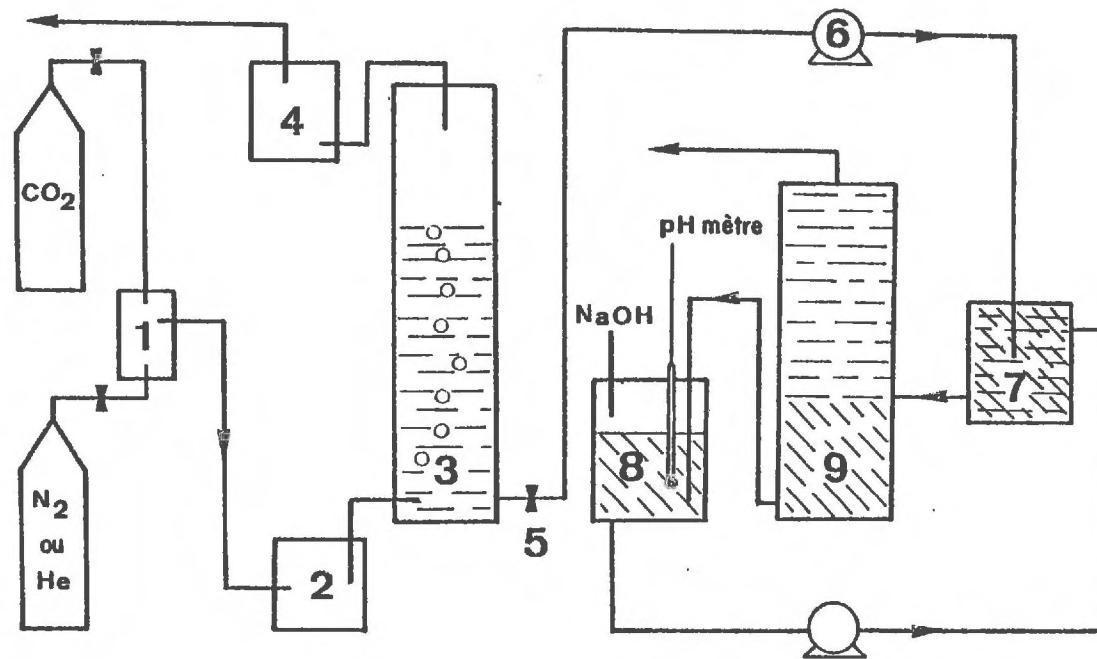


Fig. 3. 4.

phase étant y_o avant tout transfert. A la sortie de l'éprouvette, la fraction molaire du CO_2 est y_s . Les fractions molaires du CO_2 , y_o , y_s et x_s , sont mesurées en continu. Ainsi, pour les conditions normales, en régime stationnaire, la loi de RAOULT est applicable, puisqu'on peut assimiler la vapeur saturée à un gaz parfait. La tension de vapeur de l'iso-octane étant de 49,34 mm Hg [12], la pression partielle de l'iso-octane, lorsque x atteint la valeur maximale de $1,5 \cdot 10^{-2}$,

$$P_{iC_8} = 49,34 \times 0,985 \text{ mm Hg} \quad \text{d'où}$$

$$y_s^{\text{CO}_2} = \left(1 - \frac{49,34 \times 0,985}{760}\right) y_o^{\text{CO}_2} = 0,936 y_o^{\text{CO}_2}$$

Lorsque cette égalité est vérifiée, nous considérons que les valeurs de x et y mesurées correspondent à l'équilibre thermodynamique, d'où la valeur du coefficient $E' = y/x$.

3.3.2. Mesures et montage expérimental

Les méthodes de mesure des fractions molaires sont identiques à celles utilisées dans l'expérience principale, décrites au paragraphe 3.1.3.b.

Le montage expérimental est schématiquement représenté sur la figure 3.4. Il est placé dans une enceinte thermostatée à $25^\circ \pm 0,2^\circ\text{C}$. La pression opératoire, pratiquement uniforme, est très voisine de la pression atmosphérique.

Le mélange gazeux $\text{CO}_2\text{-N}_2$ ou $\text{CO}_2\text{-He}$ réalisé dans la chambre 1, traverse l'ensemble de mesure 2. Il barbote ensuite dans l'éprouvette graduée 3 où s'effectue le transfert de matière entre la phase gazeuse et la phase liquide, puis est rejeté dans l'atmosphère après avoir traversé l'ensemble de mesure 4. Les ensembles 2 et 4 sont identiques et mesurent respectivement y_o et y_s en appliquant soit la méthode du pH, soit la méthode du fil chaud.

Lorsque $y_s = 0,936 y_o$, la circulation du gaz à travers l'éprouvette est arrêtée, la vanne 5 est ouverte et une pompe doseuse 6 introduit la phase liquide dans le mélangeur 7. Au même instant, une circulation de solution aqueuse de soude est assurée entre ce mélangeur et le bac de neutralisation 8. Le mélange des deux phases liquides (iC_8 ; H_2O avec NaOH et CO_3Na_2) s'écoule de 7 vers le séparateur 9. La phase hydrocarbure flotte au-dessus de la phase aqueuse dont le pH est inférieur à 12 et qui est renvoyée dans le bac de neutralisation 8. Une solution normale de soude est ajoutée en permanence dans ce bac pour maintenir égal à 12 le pH de la solution aqueuse.

3.3.3. Résultats

Les tableaux 3.1 et 3.2 regroupent les résultats obtenus ; y_{CO_2} représente la fraction molaire du CO_2 dans la phase gazeuse, en équilibre avec l'iso-octane dans l'éprouvette : $y_{CO_2} = 1 - y_{N_2 \text{ ou He}} - y_{iC_8}$

TABLEAU 3.1

$N_2 - CO_2 - iC_8$

y_{CO_2}	$10^2 \cdot x_{CO_2}$	E'
0,205	0,44	46,6
0,250	0,50	50,0
0,315	0,60	52,5
0,380	0,68	55,9
0,535	0,90	59,4
0,615	1,00	61,5
0,765	1,17	65,4
0,890	1,30	68,5

TABLEAU 3.2

$He - CO_2 - iC_8$

y_{CO_2}	$10^2 \cdot x_{CO_2}$	E'
0,140	0,31	46,2
0,193	0,39	49,6
0,277	0,55	50,4
0,439	0,80	54,8
0,512	0,88	58,1
0,660	1,09	60,5

Ces résultats sont présentés sur la figure 3.5.

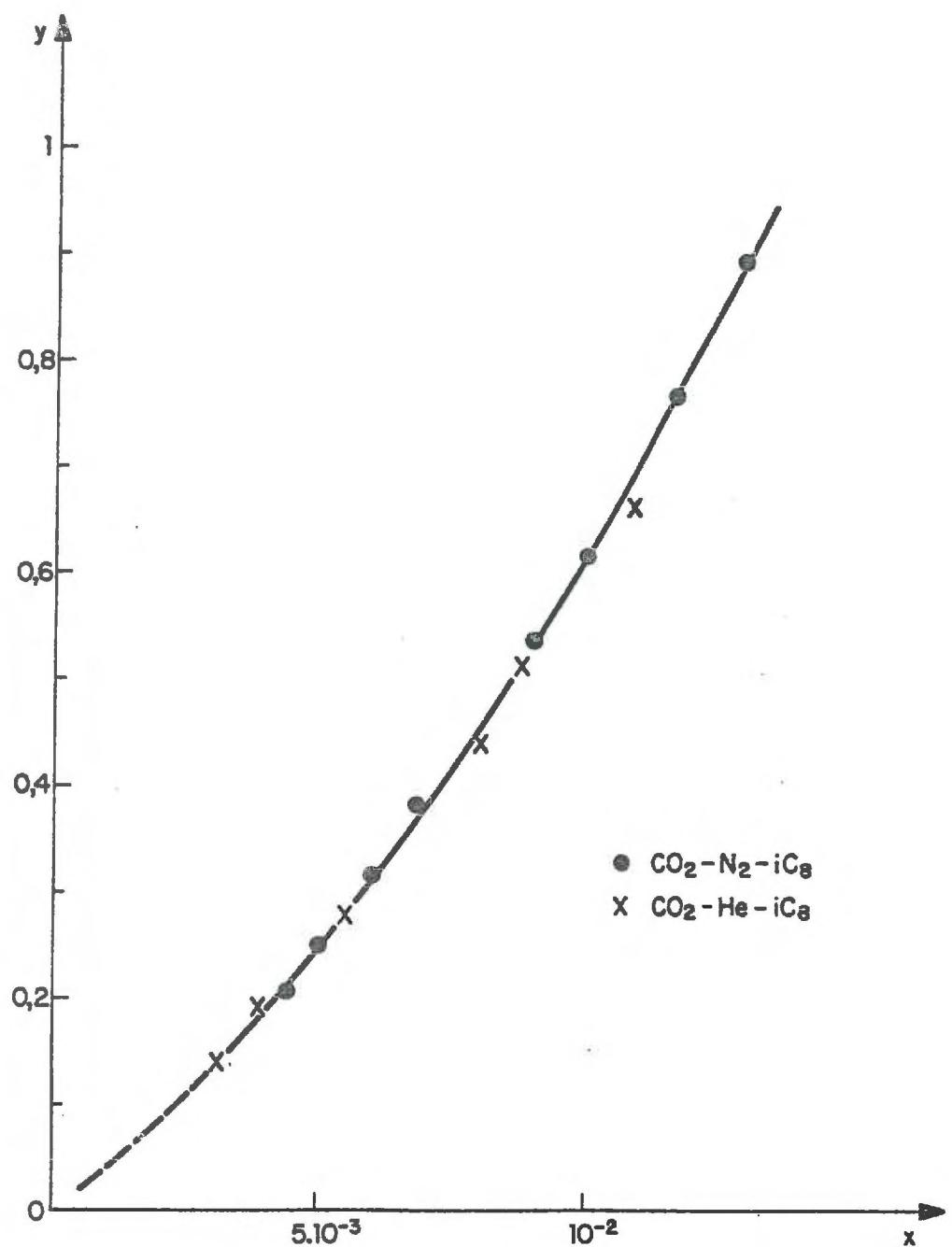
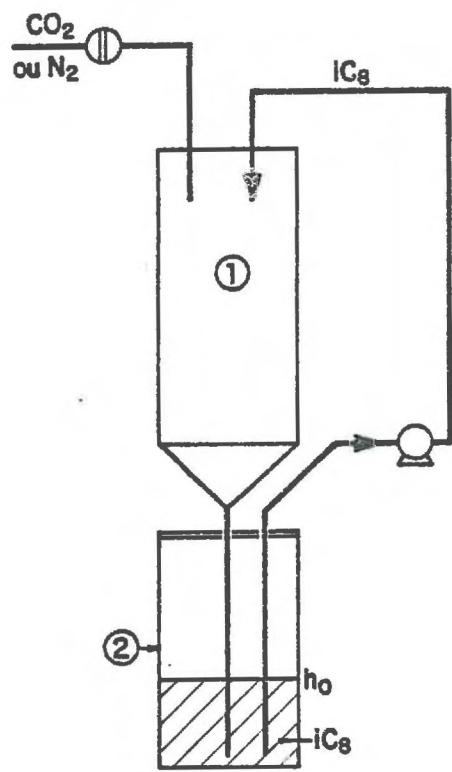
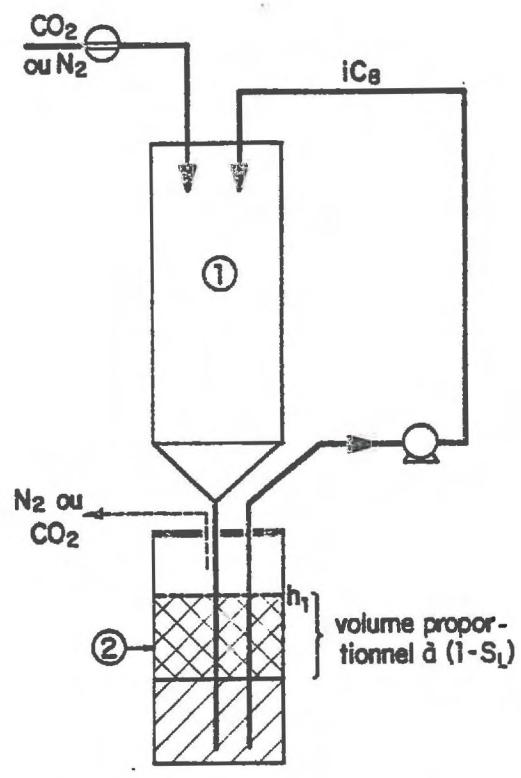


Fig. 3.5.



Etat initial



Régime d'écoulement diphasique permanent

Fig.3.6.

Un calcul d'erreur (Annexe A.2) a montré que les erreurs relatives de détermination des paramètres étaient respectivement :

$$\Delta x/x = 0,03$$

$\Delta y/y = 0,04$ avec la méthode du KC1 saturé,
0,03 avec la méthode du fil chaud.

L'erreur relative sur la valeur du coefficient d'équilibre varie donc de 0,07 à 0,06 suivant la méthode employée pour déterminer y . Dans le calcul de la fraction molaire d'iC₈ dans la phase gazeuse, le fait de prendre arbitrairement $P = 760$ mm Hg entraîne une erreur relative inférieure à 1%.

3.4. DETERMINATION DES SATURATIONS

Parmi les différents paramètres de l'écoulement diphasique en milieu poreux, les saturations de ce milieu par la phase gazeuse ou la phase liquide jouent un rôle important puisqu'elles peuvent être considérées comme une traduction de la répartition microscopique des fluides, qui est directement reliée à l'aire interfaciale.

Nous rappelons que la saturation d'un milieu poreux par une phase est le rapport du volume de cette phase contenue dans le milieu poreux à un instant donné au volume total des pores de ce même milieu ; ce paramètre est appelé taux de rétention en Génie Chimique.

Les relations entre les saturations et les débits de chacune des phases ont fait l'objet d'une détermination par bilan de volume sur la cellule d'essais à l'aide d'un montage expérimental annexe (fig. 3.6). Le milieu poreux (1) étant saturé en iso-octane, une circulation de ce fluide, en circuit fermé, entre le milieu poreux et le réservoir (2) est établie à débit constant en l'absence de toute phase gazeuse. Du gaz, N₂ ou CO₂, est alors injecté à débit constant. Lorsqu'un régime d'écoulement permanent est établi, caractérisé par l'invariance du niveau de liquide dans le réservoir (2), la comparaison des volumes liquides extérieurs au milieu poreux avant et après l'expérience donne la valeur de la saturation en liquide du milieu poreux pour des valeurs données des débits liquide et gazeux. Aucune correction correspondant à l'écoulement diphasique dans les canalisations de sortie n'est nécessaire compte tenu de leur faible volume.

Cette méthode ne donne pas entière satisfaction, dans la mesure où elle ne fournit que la valeur globale de la saturation en liquide pour des valeurs fixées des débits et ne permet pas l'accès au profil de saturation le long du milieu.

L'analyse de nombreux travaux expérimentaux [20] montre en effet que la saturation n'est pas uniforme, car, avec les types

d'écoulements étudiés, le liquide a tendance à s'accumuler dans la partie basse du massif. La valeur de l'extension h de cette "frange capillaire" peut être appréciée en écrivant l'égalité des forces de gravité et des forces capillaires : $\Delta\rho.g.h = 2\sigma/R$. La forme exacte de cette "frange" peut être approchée analytiquement ; sa détermination expérimentale, quant à elle, nécessite des mesures locales de saturation, par absorption de rayons X par exemple.

Nous noterons que, dans la zone du milieu poreux où la saturation peut être considérée théoriquement comme uniforme, la visualisation des écoulements indiquerait qu'en fait la valeur ponctuelle de la saturation fluctue autour d'une valeur moyenne.

3.5. VISUALISATION DE CERTAINS ECOULEMENTS

Pour faciliter l'interprétation des expériences principales, il nous est apparu très tôt qu'il était intéressant d'apprécier la façon dont se répartissaient les deux phases liquide et gaz au sein du milieu poreux.

Nous avons fait appel à plusieurs techniques de visualisation. Dans la mise en oeuvre de ces techniques, les fluides et le milieu poreux utilisés sont différents de ceux utilisés dans les expériences de transfert, mais les différences ne nous semblent pas suffisamment notables pour que les indications qualitatives recueillies n'aient pas une valeur générale.

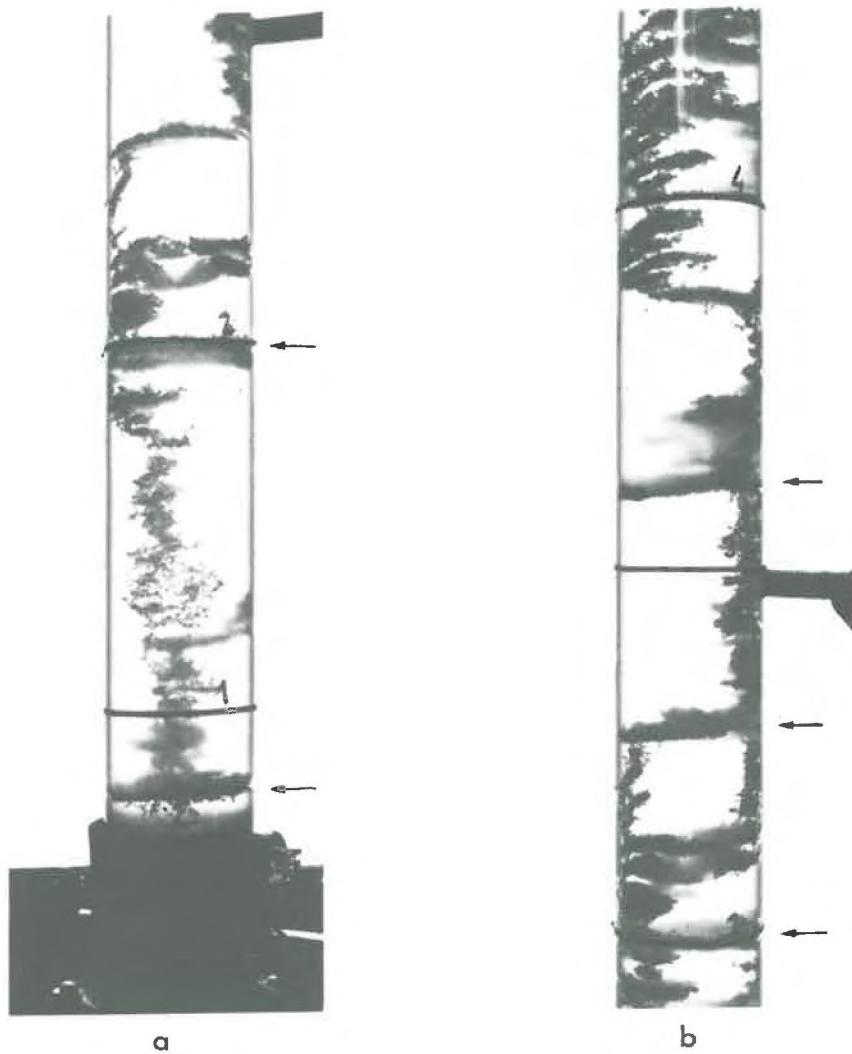
- 3.5.1. Deux méthodes chimiques ont tout d'abord été mises en oeuvre. Elles consistaient toutes deux à mettre en place, en différentes sections du milieu poreux non consolidé, de minces couches de billes d'alumine microporeuses contenant un sel chimique réagissant à un constituant de la phase gazeuse [31].

Ces techniques ne nous ayant pas permis une observation complète des écoulements, nous avons alors eu recours à une adaptation [32] de la méthodologie décrite par LELIEVRE [26].

- 3.5.2. L'indice de réfraction de la phase liquide est ajusté de manière à être égal à celui des grains solides constituant le milieu. Ainsi, le milieu poreux saturé par ce seul liquide est optiquement transparent. En écoulement diphasique, la phase gazeuse peut donc être observée au sein du milieu poreux parce que non transparente par suite de la dispersion de la lumière due à la réfraction à chaque interface solide-gaz, l'indice de réfraction du gaz étant très différent de celui des deux autres phases.

Pour appliquer cette méthode, nous avons choisi un milieu poreux cylindrique vertical (diamètre = 5 cm ; longueur = 120 cm) constitué par de la poudre de pyrex (coupe de granulométrie

fig. 3.7.



-Photographies de l'écoulement gazeux dans deux cas :

a. Débit liquide : $260 \text{ cm}^3/\text{h}$; débit gazeux : $150 \text{ cm}^3/\text{h}$;

b. Débit liquide : $280 \text{ cm}^3/\text{h}$; débit gazeux : $1400 \text{ cm}^3/\text{h}$.

Les stratifications horizontales les plus importantes sont indiquées par une flèche. On remarquera, en comparant les deux clichés pour la zone commune aux deux essais au-dessus du repère 2, une certaine ressemblance entre les deux écoulements présentés.

assez large entre 400 et 800 μm) tassée à sec dans un tube de verre. Ce milieu poreux est saturé sous vide par une solution aqueuse de chlorure de zinc (concentration massique : 0,616 g/g de solution, masse volumique = 1,748 g.cm^{-3} , viscosité : 7,49 cP à 25°C).

Une pompe assure la circulation de la phase liquide et lorsqu'un régime monophasique ascendant permanent est établi, la phase gazeuse, de l'azote, est injectée à l'extrémité inférieure du modèle.

Les structures d'écoulement sont alors enregistrées photographiquement, le milieu étant éclairé par transparence en lumière blanche artificielle.

Les photographies présentées sur la figure 3.7 montrent un exemple des résultats obtenus : on y constate que le gaz ne s'écoule qu'à travers un domaine très réduit du milieu poreux. Les stratifications horizontales qui apparaissent sur ces photographies sont dues au fait que, la granulométrie de la poudre constituant le milieu étant assez large, un effet de ségrégation par gravité dû au mode de tassage entraîne l'existence de strates constituées essentiellement de particules de grand diamètre ; dans ces strates, les conditions d'écoulement sont différentes de celles régnant dans l'ensemble du massif.

En ce qui concerne la position des "chenaux" dans les zones situées entre les strates, on notera que, contrairement à ce que pourraient éventuellement laisser supposer les photographies présentées, l'écoulement du gaz ne s'effectue pas nécessairement au voisinage de la paroi du tube ; on peut se rendre compte de cette réalité physique par observation directe ou par cinématographie avec point d'observation mobile.

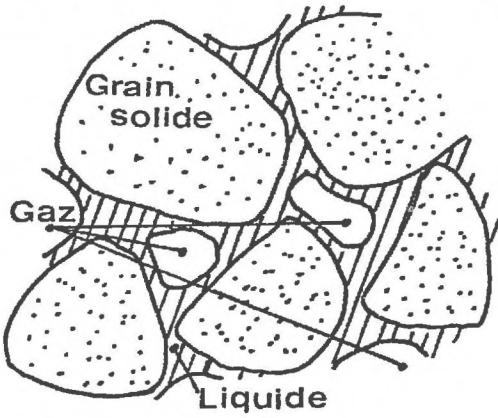
CHAPITRE 4

OBSERVATIONS GENERALES ET METHODES D'INTERPRETATION

4.1. ANALYSE SEMI-QUANTITATIVE DES CONDITIONS DE TRANSFERT

Plusieurs séries d'essais ont été réalisées (Tableau 2.1) en régime stationnaire de transfert. Tous les essais retenus (Annexe 5) pour une interprétation physique des phénomènes présentent des bilans matière satisfaisants et ont subi les épreuves de validité (Annexe 2).

Le fait qu'à l'aval du milieu poreux, dans les conditions d'essais, l'équilibre thermodynamique entre les phases sortant du milieu poreux ne soit jamais observé, c'est-à-dire que nous n'avons jamais vérifié l'égalité : $y_s = E(x_s)$, ne peut être imputé à des erreurs de mesure, compte tenu de la précision des déterminations.



Une première conclusion relative à la distribution des phases au sein des pores du milieu peut être dégagée de cette constatation. En effet, si nous admettons que dans un milieu finement divisé, suivant l'hypothèse de LEVERETT {27}, les phases fluides sont uniformément réparties dans chacun des pores du milieu, c'est-à-dire qu'en chaque pore coexistent phase liquide et phase gazeuse, des estimations rapides, dont le principe de calcul

est analogue à celui présenté en Annexe 3, permettent de conclure que, compte tenu des échanges intenses entre phases (grande aire interfaciale et faible épaisseur du film liquide), l'équilibre thermodynamique doit être atteint à l'aval du milieu poreux. Dans ce contexte, le fait que la relation $y_s = E(x_s)$ ne soit pas vérifiée ne nous paraît pouvoir être imputé qu'à deux causes agissant indépendamment ou simultanément :

- l'influence, par sa granulométrie, du milieu poreux sur la "relation" d'équilibre thermodynamique,
- le fait que la répartition des phases au sein du milieu n'est pas aussi intime que le prévoit l'hypothèse de LEVERETT.

4.1.1. Influence de la granulométrie sur l'équilibre thermodynamique

Une première interprétation possible du fait que les valeurs observées y_s et x_s ne satisfont pas à la relation $y = E(x)$ consiste à envisager que le milieu poreux a une influence sensible sur les conditions d'équilibre thermodynamique. En effet,

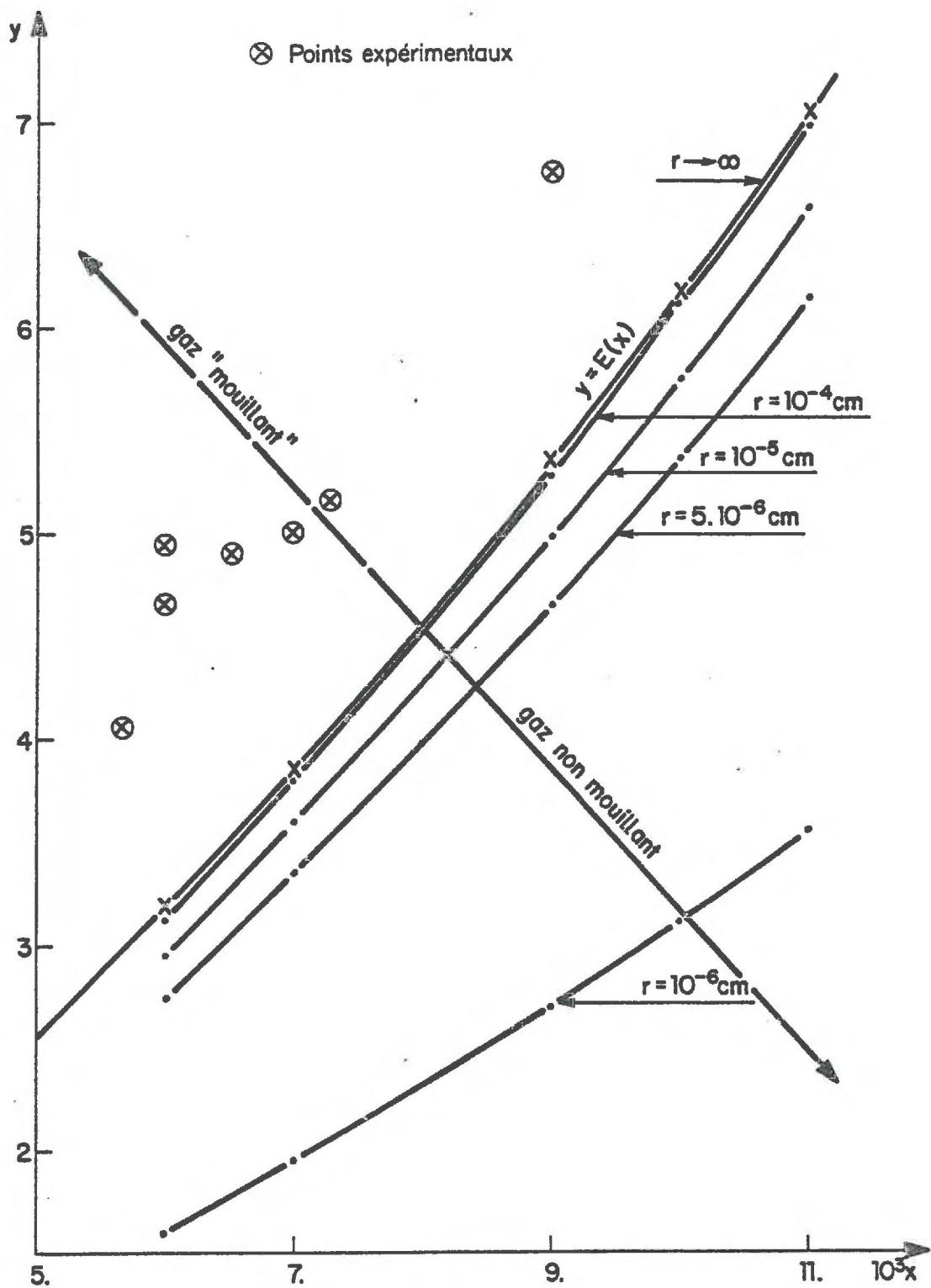


Fig. 4.1.

l'existence d'une interface courbe entre deux phases peut entraîner, par rapport au cas de l'interface plane, un décalage des valeurs du coefficient d'équilibre [40],[44]. Compte tenu de ce que, dans le cas étudié, la phase liquide mouille les parois des pores, supposés cylindriques et de rayon r , l'application de la loi de KELVIN conduit à déterminer l'influence de la granulométrie du milieu sur la relation entre les fractions molaires dans les deux phases en équilibre [35]. On remarquera que ces résultats théoriques sont en bon accord avec les mesures de SIGMUND et coll. [38] qui précisent que les décalages qu'ils ont mesurés ne sont significatifs que pour des écoulements ayant lieu dans des milieux argileux ou des milieux poreux présentant des seuils de dimensions analogues à ceux rencontrés dans les argiles.

La figure 4.1 montre que les observations que nous avons faites ne peuvent être expliquées par un décalage des conditions d'équilibre dû à la géométrie des milieux. Il faudrait en effet admettre que :

- d'une part, le gaz joue le rôle de la phase mouillante, (inversion de la courbure de l'interface), ce qui n'est pas le cas,
- d'autre part, le diamètre des seuils des pores soit de l'ordre de $4,5 \cdot 10^{-6}$ cm, ce qui n'est pas.

Le fait qu'il n'y ait pas, dans les expériences réalisées, d'influence sensible de la granulométrie sur les conditions d'équilibre thermodynamique a été confirmé par des essais de très longue durée sur des phases au repos, essais qui nous ont permis de retrouver en milieu poreux les valeurs du coefficient d'équilibre obtenues hors milieu poreux.

4.1.2. Distribution des phases : écoulements en chenaux

L'hypothèse selon laquelle la géométrie de l'espace des pores des milieux utilisés aurait une influence sur l'équilibre thermodynamique entre les phases ayant donc été écartée, nous avons alors tenté d'expliquer les écarts aux valeurs d'équilibre observés à l'aval des échantillons par les seuls effets retardateurs de la diffusion moléculaire, même combinée avec la dispersion hydrodynamique (vitesses différentes dans des tubes de courant voisins), sur le transfert tant dans la phase liquide que dans la phase gazeuse. Cette approche qui sous-entend qu'en première approximation, les phénomènes de résistance à l'interface peuvent être considérés comme négligeables, nous conduit à préciser, avant toute estimation quantitative, la distribution des phases fluides en présence, lorsqu'un régime stationnaire d'écoulement est établi.

L'hypothèse de LEVERETT ne pouvant être retenue, nous avons envisagé que la répartition des phases n'était pas uniforme au sein du milieu poreux et que la phase gazeuse non mouillante

circule au sein de ce milieu dans des "chenaux". Pour des conditions hydrodynamiques différentes, on notera que des écoulements de ce type ont déjà été observés [13]. A l'aide de techniques décrites au paragraphe 3.5, de telles configurations d'écoulements ont pu être observées, et les distances à l'interface gaz-liquide de certains éléments de la phase liquide ont été évaluées à plus d'une dizaine de millimètres.

On conçoit alors que, pour une distribution relativement lâche de ces chenaux, le transfert de matière entre phases ne soit pas instantané, limité qu'il est principalement par la diffusion moléculaire dans l'une des phases au moins, dont certains éléments de volume sont relativement éloignés de l'interface gaz-liquide.

Cet effet peut être schématisé de la façon suivante :

Considérons, pour simplifier, une phase 1 contenant le constituant i , et une phase 2 n'en contenant pas. Supposons que le coefficient de diffusion moléculaire de ce constituant soit relativement faible dans la phase 2 et suffisamment élevé dans la phase 1 pour être considéré comme pratiquement infini. Lorsque les phases 1 et 2 sont mises en présence, le transfert du constituant i de 1 vers 2 à travers l'interface créée, dans la phase 2, sur cette interface, une zone plus riche en constituant i que dans le reste de la phase. La fraction molaire moyenne dans la phase 2 reste, compte tenu du faible coefficient de diffusion du constituant i dans cette phase, plus faible que celle qui règne au voisinage de l'interface.

Une estimation simple, présentée dans l'Annexe 3, permet de constater que si, pour le milieu étudié, la distance entre les chenaux de gaz est de l'ordre de grandeur du centimètre, la diffusion moléculaire au sein de la phase liquide constitue, pour le transfert du CO_2 , dans cette phase, un frein tel qu'il suffit à rendre compte des résultats expérimentaux.

Il convient cependant de noter que la diffusion moléculaire en phase liquide n'est pas le seul facteur limitatif des phénomènes de transfert. Lorsque le composant qui est transféré n'est pas l'unique constituant de la phase gazeuse, la diffusion dans cette phase a également une influence, mais celle-ci est négligeable dans l'étude présentée ici du fait que, d'une part le gaz est peu soluble et que d'autre part, dans la phase gazeuse, la diffusion est plus importante que dans la phase liquide.

4.2. CHOIX DES PARAMETRES QUANTITATIFS

L'observation qualitative des phénomènes se produisant lors d'un écoulement diphasique dans un milieu poreux n'est pas suffisante pour apporter une réponse aux différents problèmes qui avaient, au départ, motivé cette étude. Nous devons d'une part

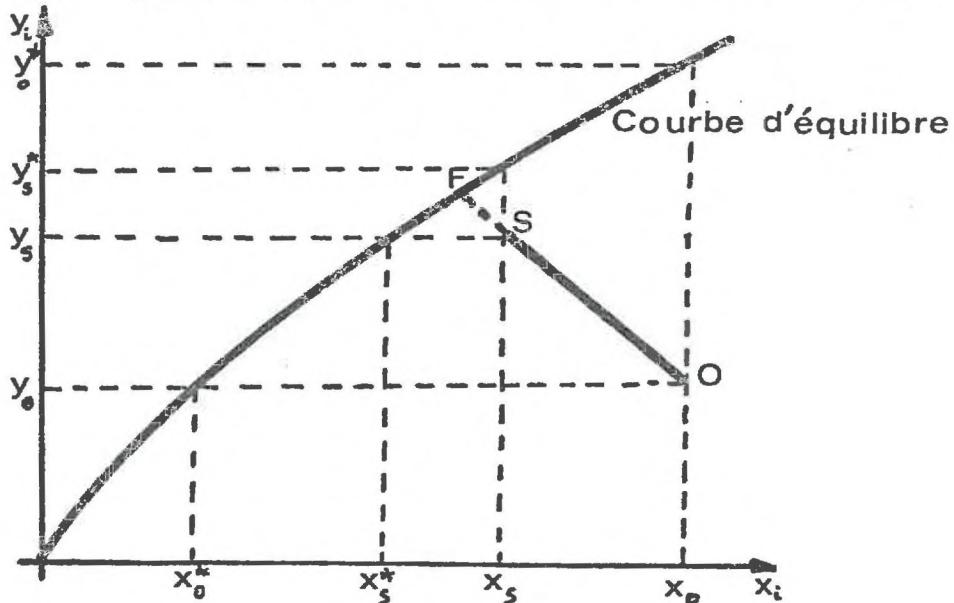
apprécier les conditions de transfert en fonction des conditions hydrodynamiques de l'écoulement, d'autre part essayer de traduire la cinétique du phénomène pour qu'elle puisse être prise en compte dans les modèles mathématiques.

4.2.1. Ecarts aux valeurs d'équilibre

Pour connaître les conditions de transfert entre phases et décrire quantitativement, dans nos essais, les écarts aux valeurs d'équilibre, nous avons utilisé un paramètre analogue à l'un de ceux habituellement employés en Génie Chimique pour caractériser notamment les mélangeurs ou les appareils de séparation.

Nous avons choisi l'efficacité telle que la définit HAUSEN, d'un formalisme apparent plus compliqué que celui retenu par MURPHREE, mais exprimant plus fidèlement l'évolution des compositions dans les deux phases.

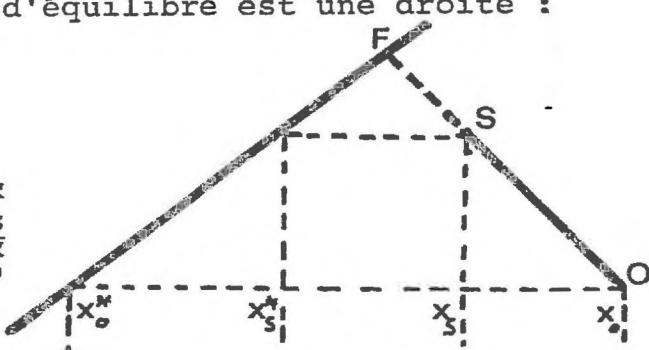
Les écarts aux valeurs d'équilibre entre les deux phases sont décrits à partir du coefficient de HAUSEN par la relation



$$1 - E_H = 1 - \frac{OS}{OF} = \frac{FS}{OF}$$

Soit dans le cas où la courbe d'équilibre est une droite :

$$1 - E_H = \frac{x_s - x_s^*}{x_o - x_o^*} = \frac{y_s - y_s^*}{y_o - y_o^*}$$



Par analogie dans le cas d'une courbe d'équilibre non linéaire, nous apprécierons les écarts aux valeurs d'équilibre entre les deux phases à l'aide d'un paramètre Δ défini comme dans la relation précédente par

$$\Delta = \frac{y_s - y_s^*}{y_o - y_o^*}$$

Cette grandeur, simple à calculer, traduit pour le transfert du constituant considéré le rapport entre les forces motrices à la sortie aux forces motrices à l'entrée de l'appareil.

Toutes les valeurs du paramètre Δ sont accessibles expérimentalement, puisque :

$$y_o^* = E(x_o) \text{ et } y_s^* = E(x_s)$$

La fonction $E(\cdot)$ représentant l'équilibre thermodynamique du mélange $\text{CO}_2 - \text{iC}_6$, Δ est compris entre 0 et 1. Il est égal à l'unité s'il n'y a pas de transfert entre les phases et il est nul si le transfert a été complet, c'est-à-dire si, à l'aval du massif, les fractions molaires correspondent à l'équilibre thermodynamique : $y_s = E(x_s)$.

4.2.2. Concept de coefficient de transfert

L'analyse physique, semi-quantitative, que nous avons présentée dans le paragraphe 4.1 constitue une explication des mécanismes de transfert. Dans une approche à grande échelle d'une description quantitative de la cinétique d'un tel phénomène (échelle des chenaux de gaz), il apparaît raisonnable

d'avoir recours aux concepts traditionnels de coefficients globaux de transfert qui sont reliés à la densité surfacique de flux molaire N , en un point de l'interface, du constituant qui est transféré par les relations :

$$N = K_G (C_G^* - C_G^*) = K_L (C_L^* - C_L)$$

C_G et C_L sont respectivement les concentrations molaires du constituant dans la phase gazeuse et dans la phase liquide : l'astérisque est relatif aux concentrations d'équilibre. Dans ce cas, K_G et K_L ont pour dimensions $L \cdot T^{-1}$. Des coefficients analogues peuvent être définis à partir des fractions molaires du constituant qui est transféré, qui ont alors pour dimensions $mole \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}$. (formules (1) et (2) de la page 15).

En utilisant la notion d'aire interfaciale volumique a , on peut introduire le flux $N \cdot a$ par unité de volume de milieu poreux et définir des coefficients globaux d'échange Γ_G ou Γ_L par les relations :

$$N \cdot a = \Gamma_G (y^* - y) = \Gamma_L (x^* - x)$$

Dans ce cas, Γ_G et Γ_L ont pour dimensions : $mole \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}$. Ces coefficients volumiques globaux peuvent encore être définis à partir des concentrations en masse par volume du constituant considéré en utilisant les relations suivantes qui relient ces concentrations aux fractions molaires.

Soit : ϱ_{iL} et ϱ_{iG} les concentrations en masse par volume ou les masses volumiques du constituant i ,

\mathcal{M}_i la masse molaire du constituant i ,

ρ_L et ρ_G les masses volumiques des phases liquide et gazeuse,

\mathcal{M}_L et \mathcal{M}_G les masses molaires moyennes des phases liquide et gazeuse,

$$\frac{\varrho_{iG}}{\mathcal{M}_i} = y_i \frac{\rho_G}{\mathcal{M}_G} \quad \text{ou} \quad \frac{\varrho_{iG}}{\rho_G} = y_i \frac{\mathcal{M}_i}{\mathcal{M}_G}$$

$$\text{et} \quad \frac{\varrho_{iL}}{\mathcal{M}_i} = x_i \frac{\rho_L}{\mathcal{M}_L} \quad \text{ou} \quad \frac{\varrho_{iL}}{\rho_L} = x_i \frac{\mathcal{M}_i}{\mathcal{M}_L}$$

$$\text{avec } \mathcal{M}_G = \sum_i y_i \mathcal{M}_i \quad \text{et} \quad \mathcal{M}_L = \sum_i x_i \mathcal{M}_i$$

Dans l'interprétation des essais et l'exploitation des informations quantitatives recueillies sur le coefficient de transfert, on ne perdra jamais de vue que la prise en compte des

échanges entre phases à l'aide d'un tel coefficient suppose qu'en chaque point "géométrique" du milieu soient définies des concentrations en fractions molaires moyennes relatives à chacune des phases.

Cette démarche n'est d'ailleurs pas spécifique de ce type de problème, puisqu'elle relève de la méthodologie classiquement utilisée en milieu poreux [15]. Toute grandeur, telle que la porosité ou la vitesse interstitielle en écoulement monophasique, pour ne citer que les plus simples, est le résultat d'une moyenne dans un volume dit "volume élémentaire représentatif". D'une part, ce volume élémentaire représentatif est suffisamment petit par rapport à l'échelle du milieu poreux tout entier pour que les équations utilisées dans la description des phénomènes soient du même type que celles utilisées en mécanique des Milieux Continus. D'autre part, il est suffisamment grand pour que les grandeurs moyennes soient indépendantes des fluctuations locales à l'échelle des pores.

On remarquera que c'est au niveau de ces changements d'échelles que se situent les principales difficultés rencontrées dans l'établissement des équations de description des phénomènes en milieu poreux.

4.2.3. Equation de conservation d'un constituant dans une phase

Considérons, d'une manière usuelle, un domaine \mathcal{V} fixe, limité par une surface Σ sur lequel nous avons défini un vecteur normal unitaire dirigé vers l'extérieur. Nous déduirons l'équation de conservation pour une phase gazeuse (G) ou liquide (L) de la prise en compte dans le bilan général en masse des termes suivants que nous explicitons dans le cas où la phase considérée est la phase gazeuse.

- la vitesse d'accumulation du constituant i dans la phase soit :

$$(1) \int_{\mathcal{V}} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon s_G \mathcal{C}_{iG}) d\mathcal{V}$$

où ε est la porosité du milieu, s_G la saturation en gaz et \mathcal{C}_{iG} la concentration en masse par volume du constituant i dans la phase gazeuse.

- le bilan du flux $\vec{\Psi}_c$ rentrant par convection dans \mathcal{V} à travers Σ , soit :

$$(2) \int_{\Sigma} -\vec{\Psi}_c \cdot \vec{n} d\Sigma \text{ avec } \vec{\Psi}_c = \varepsilon s_G \vec{U}_G \mathcal{C}_{iG}$$

où \vec{U}_G est la vitesse barycentrique de la phase gazeuse.

- le bilan des flux $\vec{\Psi}_D$ rentrant par dispersion hydrodynamique ou diffusion moléculaire dans \mathcal{V} à travers Σ

$$(3) \quad \int_{\Sigma} -\vec{\Psi}_D \cdot \vec{n} \, d\Sigma$$

Par analogie avec la loi de FICK {14 et 16} décrivant les transferts par diffusion moléculaire seule, dans le cas d'un mélange idéal, le terme $\vec{\Psi}_D$ est souvent écrit sous la forme :

$$\vec{\Psi}_D = -\rho_G \bar{K}_G \cdot \nabla (\mathcal{C}_{iG}/\rho_G)$$

Dans cette relation approchée, où ρ_G représente la masse volumique de la phase gazeuse, le tenseur de dispersion \bar{K}_G est fonction de la vitesse \vec{U}_G et de la répartition des phases, en particulier de ϵ et S_G .

- la masse du constituant i transférant par unité de temps de la phase G à la phase L , soit en utilisant le concept de coefficient global d'échange $\Gamma_{G \rightarrow L}$

$$(4) \quad \int_{\mathcal{V}} \frac{\mathcal{M}_G}{\rho_G} \cdot \Gamma_{G \rightarrow L} (\mathcal{C}_{iG} - \mathcal{C}_{iG}^*) \, d\mathcal{V}$$

où \mathcal{M}_G est la masse molaire de toute la phase gazeuse.

Le bilan général s'écrit alors :

$$(1) = (2) + (3) - (4).$$

Avant de l'expliciter, transformons les termes (2) et (3) en intégrales de volume à l'aide du théorème de la divergence :

$$\int_{\Sigma} \vec{A} \cdot \vec{n} \, d\Sigma = \int_{\mathcal{V}} \nabla \cdot \vec{A} \, d\mathcal{V}$$

La relation entre les intégrales de volume, toutes prises sur \mathcal{V} , étant valable quel que soit \mathcal{V} , conduit donc, en supposant toutes les fonctions continues, à l'équation de conservation valable en tout point :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon S_G \mathcal{C}_{iG}) = \nabla \cdot [\rho_G \bar{K} \cdot \nabla (\mathcal{C}_{iG}/\rho_G) - \epsilon S_G \vec{U}_G \mathcal{C}_{iG}] - \frac{\mathcal{M}_G}{\rho_G} \Gamma_{G \rightarrow L} (\mathcal{C}_{iG} - \mathcal{C}_{iG}^*)$$

Un raisonnement identique pour la phase liquide conduit à :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon S_L \mathcal{C}_{iL}) = \nabla \cdot [\rho_L \bar{K}_L \cdot \nabla (\mathcal{C}_{iL}/\rho_L) - \epsilon S_L \vec{U}_L \mathcal{C}_{iL}] - \frac{\mathcal{M}_L}{\rho_L} \Gamma_{L \rightarrow G} (\mathcal{C}_{iL} - \mathcal{C}_{iL}^*)$$

Les vitesses interstitielles de chacune des phases \vec{U}_L ou \vec{U}_G [$L \cdot T^{-1}$] en régime permanent peuvent être déduites de relations phénoménologiques telles que la loi de DARCY généralisée.

4.2.4. Grandeur adimensionnelles

Afin de nous guider dans la conduite de l'interprétation des expériences, ainsi que pour donner une plus grande généralité à nos résultats, il est avantageux d'écrire le système d'équations précédent sous forme adimensionnelle.

Les grandeurs suivantes sont choisies comme grandeurs de référence :

- longueur : D = diamètre du milieu poreux

- vitesses : U_{OL} = vitesse interstitielle de la phase liquide à l'injection

U_{OG} = vitesse interstitielle de la phase gazeuse à l'injection

$$U_{OL} = Q_L / S_L \varepsilon \Delta ; \quad U_{OG} = Q_G / S_G \varepsilon \Delta \quad \text{avec} \quad \Delta = \pi D^2 / 4$$

- temps : $t_o = D / U_{OL}$

- concentration : ϱ_{OG} : concentration en masse par volume dans la phase gazeuse à l'injection du constituant qui est transféré

- diffusion moléculaire : \mathcal{D}_L et \mathcal{D}_G : coefficients de diffusion moléculaire du constituant dans chacune des phases.

Effectuons alors un changement de variables destiné à une présentation adimensionnelle des équations :

$$x' = x/D \quad (\text{d'où} \quad \frac{\partial}{\partial x} = \frac{dx'}{dx} \cdot \frac{\partial}{\partial x'} \quad \text{soit} \quad \nabla = \frac{1}{D} \nabla')$$

$$t' = t/t_o \quad (\text{d'où} \quad \frac{\partial}{\partial t} = (1/t_o) \frac{\partial}{\partial t'})$$

$$U'_L = U_L / U_{OL} \quad , \quad U'_G = U_G / U_{OG}$$

$$C'_L = \varrho_L / \varrho_{OL} \quad , \quad C'_G = \varrho_G / \varrho_{OG}$$

$$\bar{\mathcal{K}}'_G = \bar{\mathcal{K}}_G \mathcal{D}_G \quad \text{et} \quad \bar{\mathcal{K}}'_L = \bar{\mathcal{K}}_L / \mathcal{D}_L$$

En utilisant ces nouvelles variables, les masses volumiques de chacune des phases ρ_L et ρ_G étant considérées comme constantes, les équations du paragraphe précédent s'écrivent :

$$\begin{aligned} \varepsilon S_i \frac{U_{OL}}{D} \varrho_{OG} \frac{\partial}{\partial t'} (C'_i) &= \varepsilon \frac{S_i}{D^2 \rho_i} \mathcal{D}_i \frac{\varrho_{OG}}{\rho_i} \nabla' \cdot [\rho_i \bar{\mathcal{K}}'_i \cdot \nabla' \frac{C'_i}{\rho_i}] \\ &- \varepsilon \frac{S_i}{D} \frac{U_{OL}}{D} \varrho_{OG} \nabla' \cdot [\bar{\mathcal{K}}'_i C'_i] - \frac{\mathcal{M}_i}{\rho_i} \varrho_{OG} \Gamma_i (C'_i - C'^{*}_i) \end{aligned}$$

Dans cette équation, l'indice i est égal à L ou G .

Sous forme explicite, après simplification, on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial t} (C'_G) = \frac{\mathcal{D}_G}{U_{OG} D} \nabla' \cdot [\rho'_G \bar{K}'_G \cdot \nabla' \frac{C'_G}{\rho'_G}] - \nabla' \cdot [\vec{U}'_G C'_G] - \frac{D \mathcal{M}_G \Gamma_G}{\epsilon S_G \rho_G U_{OG}} (C'_G - C'^*_G)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (C'_L) = \frac{\mathcal{D}_L}{U_{OL} D} \nabla' \cdot [\rho'_L \bar{K}'_L \cdot \nabla' \frac{C'_L}{\rho'_L}] - \nabla' \cdot [\vec{U}'_L C'_L] - \frac{D \mathcal{M}_L \Gamma_L}{\epsilon S_L \rho_L U_{OL}} (C'^*_L - C'_L)$$

Les conditions aux limites amont du seul problème unidirectionnel étudié dans le cadre de ce travail s'écrivent, quant à elles, compte tenu du choix des grandeurs de référence, sous la forme :

$$x' = 0 \quad C'_G = 1 \quad C'_L = 0$$

$$U'_G = U'_L = 1$$

En tenant compte de la relation $S_G = 1 - S_L$, toute solution du système précédent sera donc fonction des groupes adimensionnels :

$$t', \frac{\mathcal{D}_L}{U_{OL} D}, \frac{\mathcal{D}_G}{U_{OG} D}, \frac{D \mathcal{M}_L \Gamma_L}{\epsilon S_L \rho_L U_{OL}}, \frac{D \mathcal{M}_G \Gamma_G}{\epsilon S_G \rho_G U_{OG}}, \bar{K}'_G, \bar{K}'_L$$

A partir de ces groupes, il est aisément de dégager les nombres adimensionnels couramment rencontrés dans la littérature. En effet, si d_p représente le diamètre des particules, on peut écrire :

$$\frac{\mathcal{D}_L}{U_{OL} D} = \frac{\mathcal{D}_L}{U_{OL} d_p} \cdot \frac{d_p}{D} = \frac{1}{Pe_L} \cdot \frac{d_p}{D}$$

$$\frac{\mathcal{D}_G}{U_{OG} D} = \frac{\mathcal{D}_G}{U_{OG} d_p} \cdot \frac{d_p}{D} = \frac{1}{Pe_G} \frac{d_p}{D}$$

faisant ainsi apparaître Pe_G et Pe_L nombres de PECLET relatifs aux phases gazeuse et liquide, tels qu'ils sont généralement définis en milieu poreux.

d_p/D est une grandeur adimensionnelle qui rend compte de l'état de division du milieu poreux.

Une transformation similaire effectuée sur les deux derniers groupes conduit à :

$$\frac{d_p}{\epsilon S_L} \cdot \frac{\mathcal{M}_L \Gamma_L}{\rho_L} \cdot \frac{D}{\mathcal{D}_L} \cdot \frac{1}{Pe_L} \quad \text{et} \quad \frac{d_p}{\epsilon S_G} \cdot \frac{\mathcal{M}_G \Gamma_G}{\rho_G} \cdot \frac{D}{\mathcal{D}_G} \cdot \frac{1}{Pe_G}$$

Cette transformation permet ainsi de dégager les groupements adimensionnels :

$$\frac{K_L^* D}{D_L} \text{ et } \frac{K_G^* D}{D_G} \text{ avec } K_L^* = \frac{d_p \mathcal{M}_L}{\epsilon S_L \rho_L} \Gamma_L \text{ et } K_G^* = \frac{d_p \mathcal{M}_G}{\epsilon S_G \rho_G} \Gamma_G$$

Ces groupements sont analogues au nombre de SHERWOOD, $Sh = (kD)/D$ où k de dimension $[k] = L \cdot T^{-1}$ représente le coefficient de transfert dans une phase, défini de manière classique. Compte tenu des différents termes qui interviennent dans les expressions de K^* , il est facile de montrer que l'équation aux dimensions de ce paramètre est en effet identique à celle d'un coefficient de transfert :

$$[K^*] = \frac{L \cdot \text{mole}^{-1} M \cdot \text{mole} \cdot L^{-1} T^{-1}}{M \cdot L^{-3}} = L \cdot T^{-1}$$

Dans cette approche, on remarquera que le produit $\frac{K_D^*}{D} \frac{1}{Pe} = \frac{Sh^*}{Pe}$ est équivalent au nombre de MARGOULIS Ma^* .

Par ailleurs, étant donné que :

- d'une part, la somme des termes sources, qui rendent compte du transfert à l'interface dans chacune des phases, doit être, pour l'ensemble de ces phases, égale à zéro, ce qui conduit à :

$$D \frac{\mathcal{M}_G}{\rho_G} \Gamma_G (C'_G - C'^*_G) = D \frac{\mathcal{M}_L}{\rho_L} \Gamma_L (C'_L - C'^*_L)$$

- d'autre part, il existe dans le cas où la courbe d'équilibre est une droite entre les concentrations dans chacune des phases, la relation :

$$C'_G \frac{\mathcal{M}_G}{\rho_G} (C'_G - C'^*_G) = - E C'_L \frac{\mathcal{M}_L}{\rho_L} (C'_L - C'^*_L)$$

il vient dans ce cas :

$$E \cdot \Gamma_G = \Gamma_L$$

Le nombre de MARGOULIS relatif à la phase gazeuse peut alors s'écrire :

$$\frac{d_p}{\epsilon S_G} \frac{\mathcal{M}_G}{\rho_G} \frac{L}{D_G} \frac{1}{Pe_G} \frac{1}{E'} \quad \text{soit encore}$$

$$\frac{d_p}{\epsilon S_L} \frac{\mathcal{M}_L}{\rho_L} \frac{L}{D_L} \frac{\mathcal{M}_G}{\rho_G} \frac{\rho_L}{U_{OG}} \frac{U_{OL}}{U_{OG}} \frac{1}{Pe_L} \frac{1}{E'} \frac{S_L}{S_G}$$

$$\text{soit } Sh_L \frac{1}{Pe_L} \frac{U_{OL}}{U_{OG}} \frac{S_L}{S_G} \frac{M_G}{M_L} \frac{\rho_L}{\rho_G} \frac{1}{E'}$$

Le groupement adimensionnel relatif au terme source de la phase gazeuse fait donc apparaître les termes complémentaires suivants :

$\frac{U_{OL}}{U_{OG}}$: rapport des vitesses interstitielles dans la phase liquide et gazeuse

$\frac{M_G}{M_L}$ et $\frac{\rho_L}{\rho_G}$: rapport des masses molaires et des masses volumiques de chacune des phases

E' : fonction caractérisant l'équilibre thermodynamique des phases en présence

S_L : saturation du milieu poreux par la phase liquide

$$(S_L = 1 - S_G)$$

Compte tenu des calculs et des remarques qui précèdent, toute grandeur adimensionnelle caractéristique du transfert, et en l'occurrence la concentration, sera donc définie en régime stationnaire par une relation de la forme :

$$C' (x = x'_s) = f(\epsilon, S_L, Pe_L, Pe_G, \frac{U_{OL}}{U_{OG}}, Sh_L, E', \frac{M_G}{M_L}, \frac{\rho_L}{\rho_G}, \frac{1}{E'}, \frac{S_L}{S_G}, \frac{U_L}{U_G})$$

Simplifications liées aux conditions expérimentales

Les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons travaillé (voir tableau 2.1) sont définies comme suit :

- milieux poreux :

- artificiels non consolidés (sables de FISMES, billes de verre)
- porosité $\epsilon \approx 0,37$ sensiblement constante pour l'ensemble de l'étude
- granulométrie faible : $\frac{d_p}{D_p} \approx 10^{-3}$ sensiblement constant pour l'ensemble de l'étude.

- fluides :

- un seul couple $CO_2 - iC_6$ a été retenu, ce qui conduit à ne prendre en considération :

- Soit seulement le rapport $\frac{U_{OL}}{U_{OG}}$ puisque les coefficients de diffusion dans chacune des phases étant fixés et constants pour l'ensemble de l'étude, les nombres de PECLET ne dépendent plus que des vitesses.

- Soit seulement les nombres de PECLET puisque, pour la même raison, se fixer ces nombres revient à se fixer le rapport U_{oL}/U_{oG} .

- géométrie du système :

- La même pour toute l'étude (tube de section droite circulaire de diamètre D et de longueur $L \gg D$), elle introduirait la grandeur L/D .

- écoulements :

- Unidirectionnels. Compte tenu de la géométrie du système, cette condition entraîne $\partial C/\partial x \ll \partial C/\partial y$. Elle permet de considérer la diffusion longitudinale comme nettement plus faible que la diffusion transversale et masquée par la convection, et par voie de conséquence, de négliger les termes en $\bar{K}_i \cdot \nabla' C_i / \rho_i$ intervenant dans les équations générales, étant entendu que la dispersion transversale est, quant à elle, prise en compte implicitement dans le coefficient global d'échange Γ .

Compte tenu des conditions expérimentales, les grandeurs adimensionnelles : ϵ , $\frac{dp}{D}$, \bar{K}_L , \bar{K}_G , E' , H_G/H_L , ρ_L/ρ_G n'interviendront pas dans la cinétique du transfert.

Par suite : C' ou Δ' ($x' = x'_s$) = $f(Pe_L, Pe_G, S_L, Sh_L^*)$

ou bien encore : C' ou Δ' ($x' = x'_s$) = $f(\frac{Q_G}{Q_L}, S_L, Sh_L^*, Q_G \text{ ou } Q_L)$

avec : $Q_L = U_{oL} \cdot S_L \epsilon$ et $Q_G = U_{oG} \cdot (1 - S_L) \epsilon$

CHAPITRE 5

RESULTATS OBTENUS EN ECOULEMENT A CO-COURANT

Onze séries d'écoulements simultanés à co-courant descendants ou ascendants ont été réalisées. Pour chaque essai retenu, après nous être assuré que le régime de transfert était stationnaire et que les bilans matières étaient satisfaisants, nous avons présenté les résultats sous la forme :

Variation du retard à l'équilibre	en fonction des	Conditions hydrodynamiques des écoulements
--------------------------------------	-----------------	---

Rappelons ici qu'il est bien clair que, pour nos conditions d'expériences (granulométrie des milieux, fluides), l'obtention d'un retard à l'équilibre correspond au fait que l'expérience est réalisée sur un milieu d'extension limitée dans le sens de l'écoulement.

Nous avons vu que le coefficient Δ , défini par $\Delta = (y_s^* - y_s) / (y_o^* - y_o)$, varie entre 0 et 1 : il est égal à l'unité s'il n'y a pas de transfert entre les phases et il est nul si le transfert est complètement réalisé. Les valeurs y_o^* et y_s^* sont définies par

$y_o^* = E(x_o)$ et $y_s^* = E(x_s)$, la fonction $E(x)$ représentant l'équilibre thermodynamique du mélange pseudo-binaire $\text{CO}_2\text{-iC}_8$. Pour la restitution des fractions molaires y_o et y_s , nous avons tenu compte de la présence, dans la phase gazeuse, de vapeur d'eau et d'iso-octane.

L'analyse dimensionnelle du problème, présentée au chapitre 4, indique que Δ est fonction, en plus des éléments difficiles à décrire quantitativement tels que la texture des milieux et la répartition des phases :

- du rapport des débits d'injection de chaque phase Q_G/Q_L ou des nombres de PECLET de chaque phase,
- de la saturation en liquide S_L du milieu poreux,
- du nombre de SHERWOOD équivalent Sh_L^* .

L'ensemble de ces paramètres est pris en compte pour l'analyse détaillée des résultats obtenus présentée dans le paragraphe 5.3,

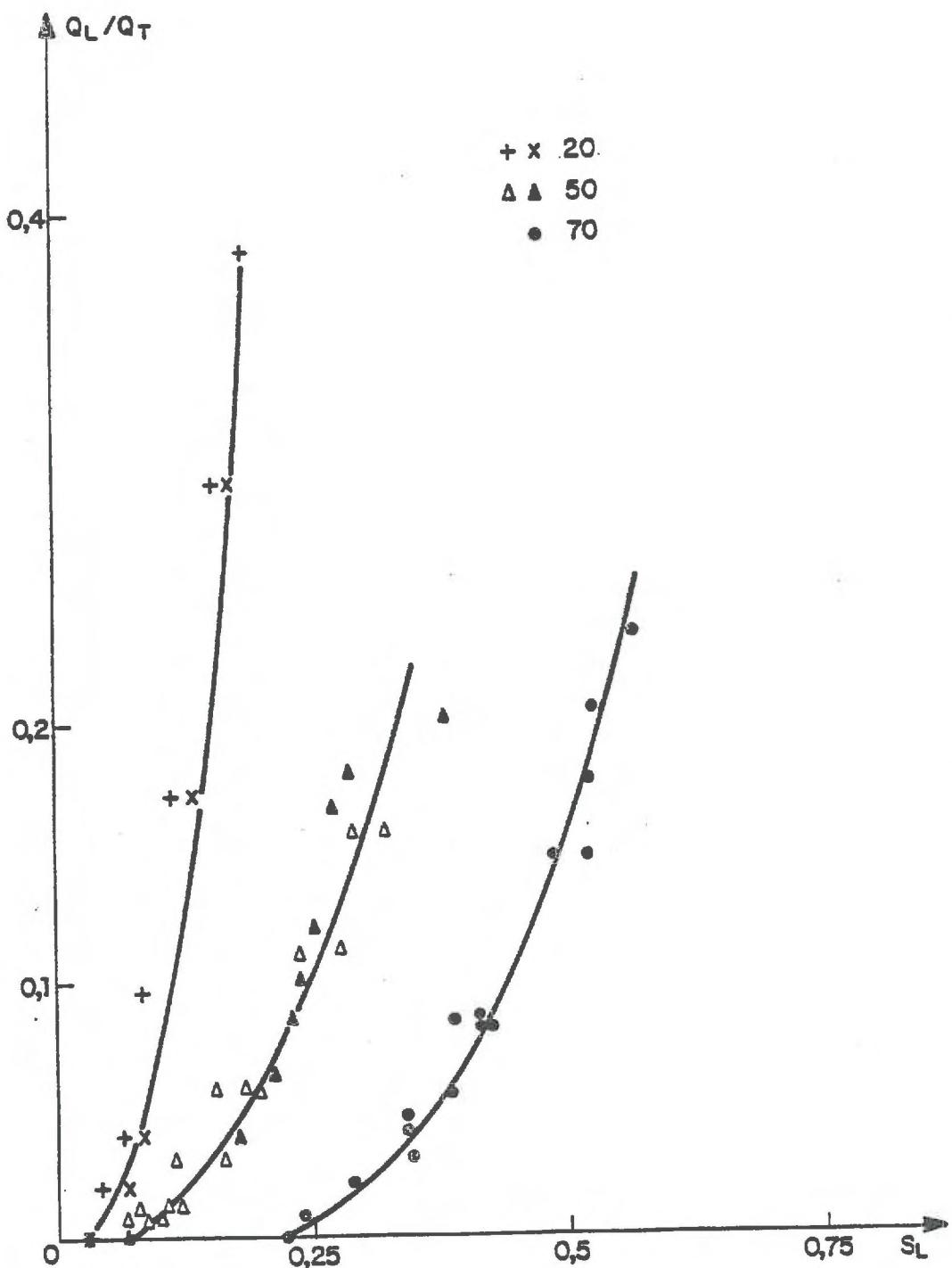
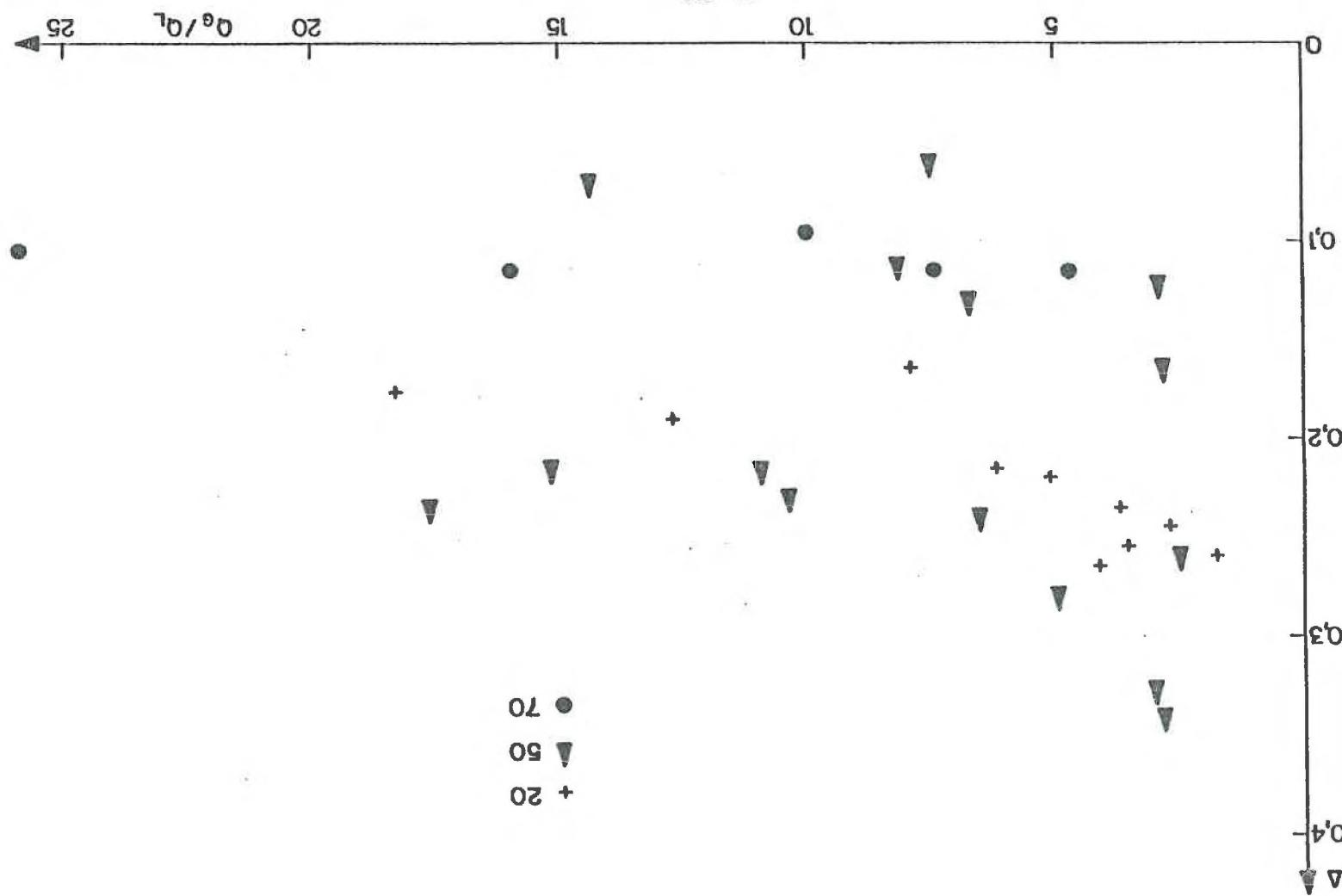


Fig. 5.1.

Fig. 5.2.



mais dans les paragraphes 5.1 et 5.2, les résultats de chaque série d'essais sont d'abord présentés sous la forme de deux relations :

- a) Saturation moyenne en fonction des débits des phases ou plus exactement de $Q_L/(Q_L+Q_G)$
- b) Δ en fonction de Q_G/Q_L .

5.1. MILIEUX NON CONSOLIDÉS

5.1.1. Séries 20 - 50 - 70

Les écoulements diphasiques à courant descendant relatifs à ces séries ont eu lieu dans des milieux poreux relativement courts : $L = 0,20$ m, $0,50$ m et $0,70$ m. Le diamètre moyen des billes constituant le milieu poreux était compris entre 500 et $630 \mu\text{m}$.

Pour ces essais, les relations entre la saturation liquide moyenne et les débits des phases sont présentées sur la figure 5.1. On constate que la valeur de la saturation en liquide est relativement faible et que cette valeur croît avec la longueur.

La figure 5.2 regroupe les points expérimentaux représentant la variation de Δ en fonction de Q_G/Q_L . On remarquera la dispersion relativement importante de résultats obtenus sur les milieux courts, pour $L = 0,20$ et $0,50$ m, pour lesquels l'influence des effets d'extrémités, phénomènes mal reproductibles, est importante. En effet, la hauteur h de la frange capillaire peut être appréciée en écrivant l'égalité

$$P_C = \Delta \rho g h \quad \text{avec } P_C = \frac{2\sigma \cos\theta}{r}$$

En posant $\sigma = 35$ dyne/cm, $\cos\theta = 1$ et $r = 0,085 d_p$

on trouve $h \approx 0,2$ m.

On notera, cependant, que pour l'ensemble de ces résultats, Δ n'est pas nul, indiquant ainsi le caractère incomplet du transfert du CO_2 de la phase gazeuse vers la phase liquide.

5.1.2. Séries 154 à 157

Pour ces séries d'essais, les écoulements ont été soit descendants (154-156), soit ascendants (155, 157). Le milieu poreux long de 1,5 m était constitué :

- soit par des billes de verre de granulométrie comprise entre 160 et $200 \mu\text{m}$ (154-155)

- soit par du sable de FISMES de granulométrie comprise entre 80 et 100 μm (156-157).

Les relations entre la saturation liquide moyenne et les débits des phases (fig. 5.3) montrent que, d'une part, la valeur de la saturation en liquide varie en sens inverse de la granulométrie moyenne du milieu poreux et que, d'autre part, pour les granulométries faibles et surtout pour des écoulements ascendants, la valeur relativement élevée de la saturation en liquide semble indépendante de la valeur des débits.

Au cours de l'établissement de la relation entre la saturation moyenne et les débits des phases pour la série 154, nous avons mesuré la pression dans chacune des phases à l'injection dans le milieu poreux et à la sortie de celui-ci. Nous avons calculé, les deux phases étant en écoulement permanent dans le milieu poreux, les perméabilités relatives à chaque phase pour différentes valeurs de la saturation en gaz. Les résultats représentés sur la figure 5.4 sont tout à fait comparables aux résultats généralement obtenus en laboratoire.

Sur la figure 5.5, nous avons représenté la variation de Δ en fonction du rapport Q_G/Q_L pour l'ensemble de ces 4 séries d'essais. Ces résultats montrent en particulier que :

- pour des valeurs du rapport Q_G/Q_L inférieures à 5 environ, dans nos conditions expérimentales, les valeurs du "retard" à l'équilibre sont importantes, supérieures même à 0,50 pour les très faibles valeurs de Q_G/Q_L . On notera que pour les valeurs des débits correspondant à ces fortes valeurs de Δ , la saturation en liquide semble peu dépendre des débits,
- pour des valeurs du rapport Q_G/Q_L plus importantes, un écart à l'équilibre subsiste, indiquant un transfert incomplet, et cet écart, s'il est légèrement influencé par le sens de l'écoulement (les valeurs de Δ obtenues pour des écoulements ascendants sont systématiquement supérieures d'environ 5 % à celles obtenues pour des écoulements descendants), ne semble pas sensiblement affecté ni par la granulométrie, ni par les vitesses.

5.1.3. Séries 151 - 152 - 153

Dans ces séries, le milieu poreux long de 1,5 m était constitué par des billes de verre de granulométrie comprise entre 500 et 630 μm . L'écoulement des deux phases était à co-courant descendant. Pour chacune des séries d'essais, la composition de la phase gazeuse était différente.

Série 151	y_O	= 0,99	CO ₂ pur
152	y_O	$\approx 0,5$	gaz porteur Azote
153	y_O	$\approx 0,5$	gaz porteur Hélium.

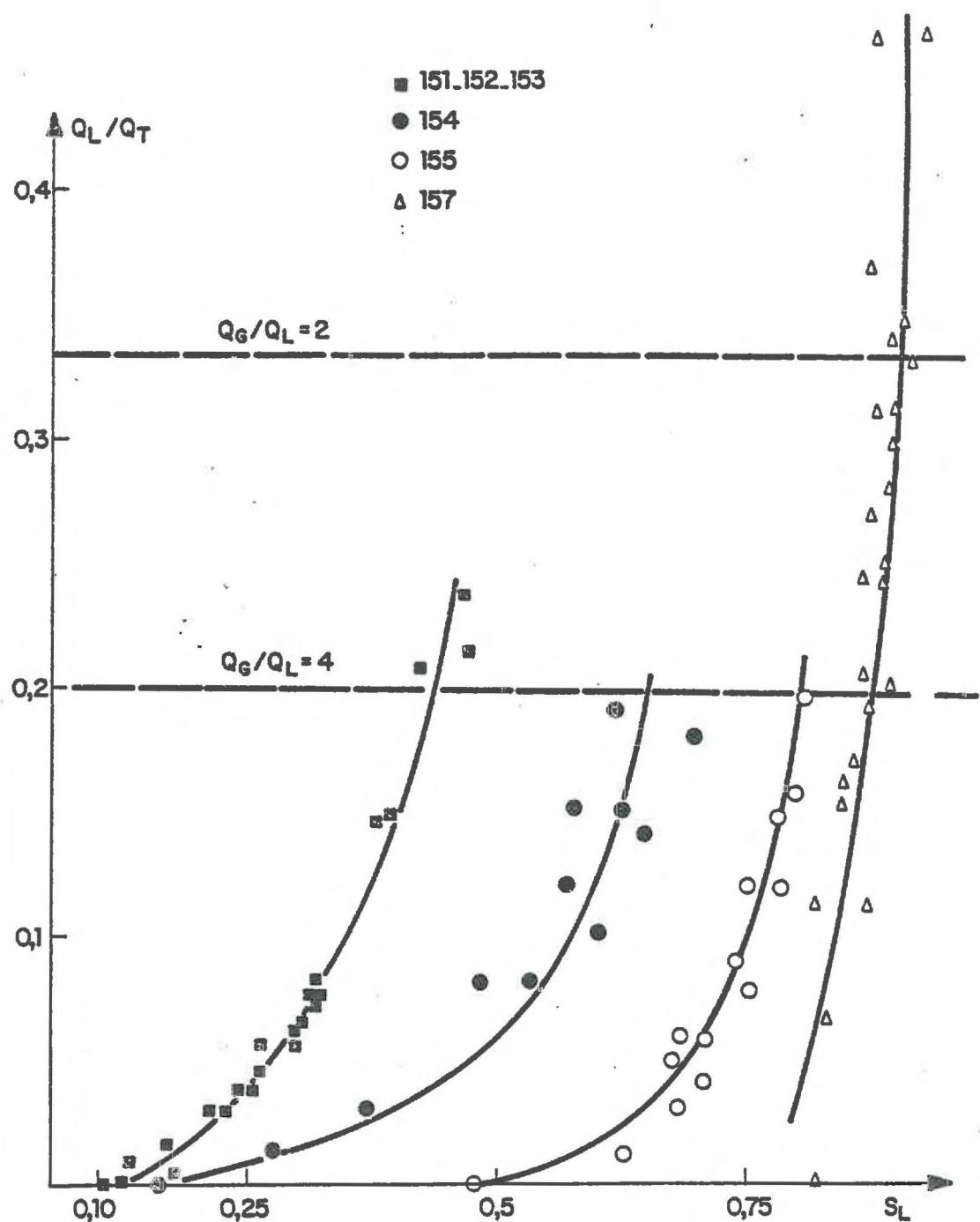


Fig.5.3.

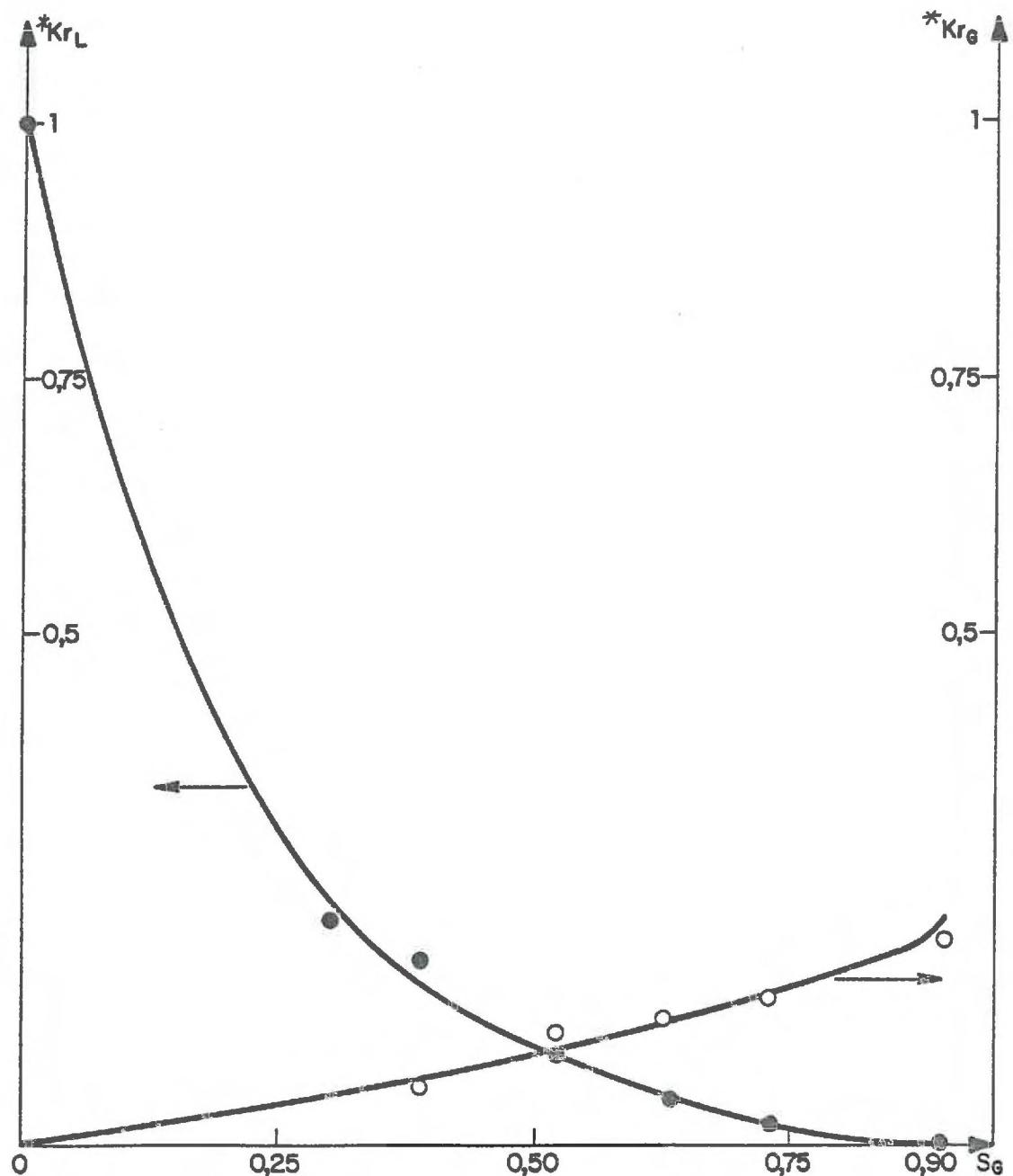


Fig. 5.4.

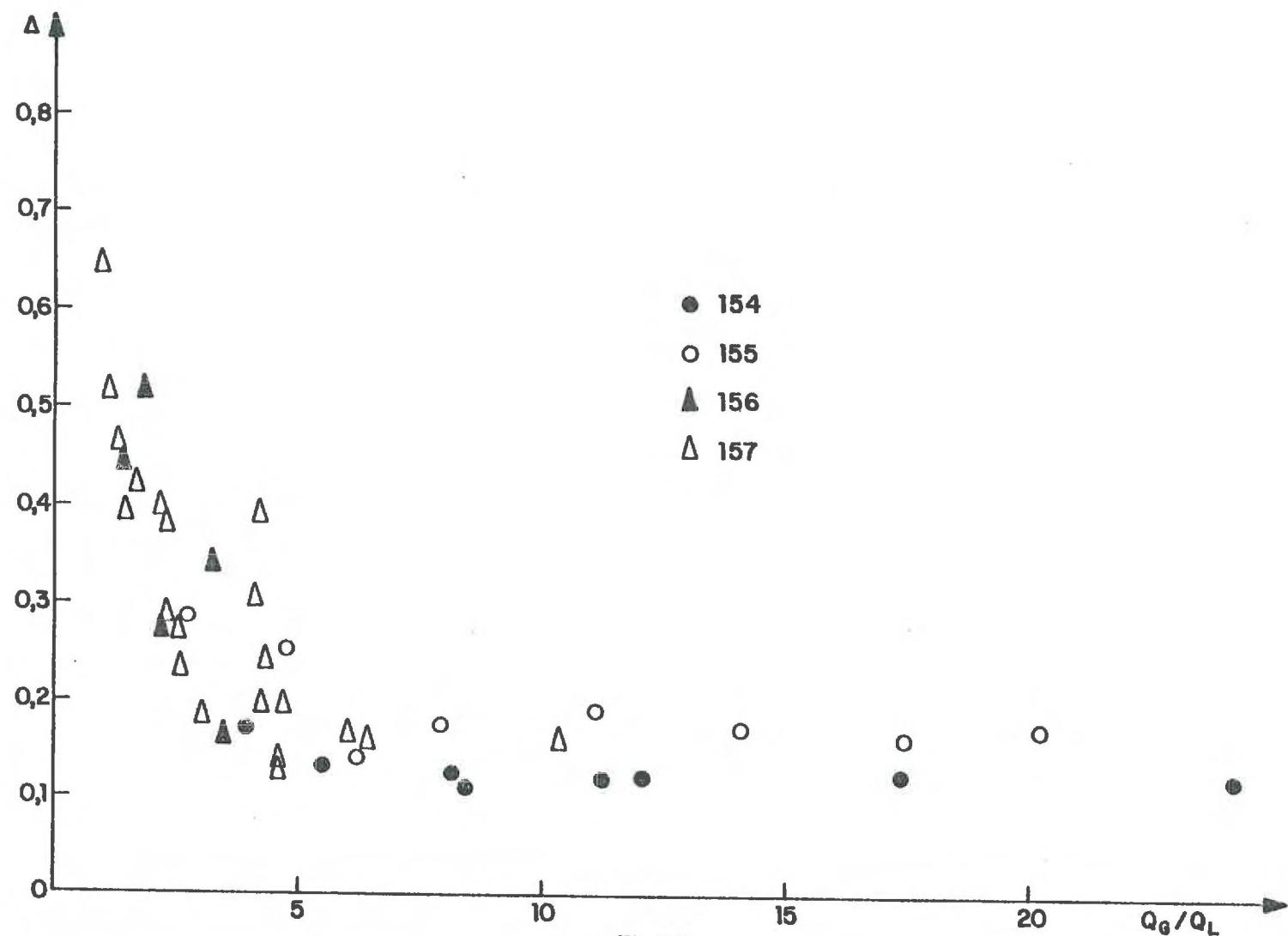


Fig.5.5.