

Fig.5.6.

Nous avons retenu l'Azote et l'Hélium comme gaz porteurs, parce que les coefficients de diffusion du CO_2 dans chacun de ces gaz sont notablement différents [23].

$$\text{CO}_2 - \text{N}_2 \quad 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{à } 290^\circ \text{K}$$

$$\text{CO}_2 - \text{He} \quad 6,00 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{à } 298,4^\circ \text{K}$$

Pour ces trois séries d'essais, la variation de la saturation moyenne du milieu poreux en fonction des débits est représentée sur la figure 5.3. Le décalage de cette courbe par rapport à celles des autres séries d'essais est sans doute dû au fait que la granulométrie utilisée pour ces essais est plus grande que pour les autres.

Sur la figure 5.6 sont représentées les variations de Δ en fonction des valeurs du rapport Q_G/Q_L pour les trois séries 151 - 152 - 153. Nous pouvons constater que pour des valeurs du rapport Q_G/Q_L supérieures à 5 les valeurs de Δ obtenues pour la série 152, série pour laquelle l'azote est le gaz porteur, sont nettement supérieures à celles obtenues pour les autres séries. Sur cette figure, la zone hachurée correspond à la plage observée pour les écoulements descendants des séries 154 et 156, séries pour lesquelles le seul composant de la phase gazeuse était du CO_2 , pour $Q_G/Q_L > 5$.

Le décalage observé des valeurs de Δ pour la série 152 illustre l'hypothèse "d'effet de film" que nous avons décrite au paragraphe 4.1.2. Pour la série 153, le même phénomène se développe dans les chenaux de gaz à l'interface liquide-gaz, mais le coefficient de diffusion du CO_2 dans l'hélium étant 4,4 fois plus grand que dans l'azote, l'influence de l'effet de film s'en trouve minimisée d'autant.

5.2. MILIEU POREUX CONSOLIDÉ - SERIE 91

Dans cette série d'essais, les fluides, IC_8 et CO_2 , s'écoulaient à co-courant ascendant dans un bloc parallélépipédique de grès de FONTAINEBLEAU. La longueur de ce bloc était de 0,87 m et sa section carrée était égale à $2,55 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$.

Ce milieu poreux présentait les caractéristiques pétrophysiques suivantes :

Perméabilité monophasique à l'air = 0,475 darcy = $0,469 (\mu\text{m})^2$

Porosité : 0,118.

Par examen au microscope d'une lame mince de ce matériau consolidé, nous avons estimé la taille moyenne des grains à environ 240 μm . Cette valeur est confirmée par les travaux de JACQUIN sur ce matériau [21].

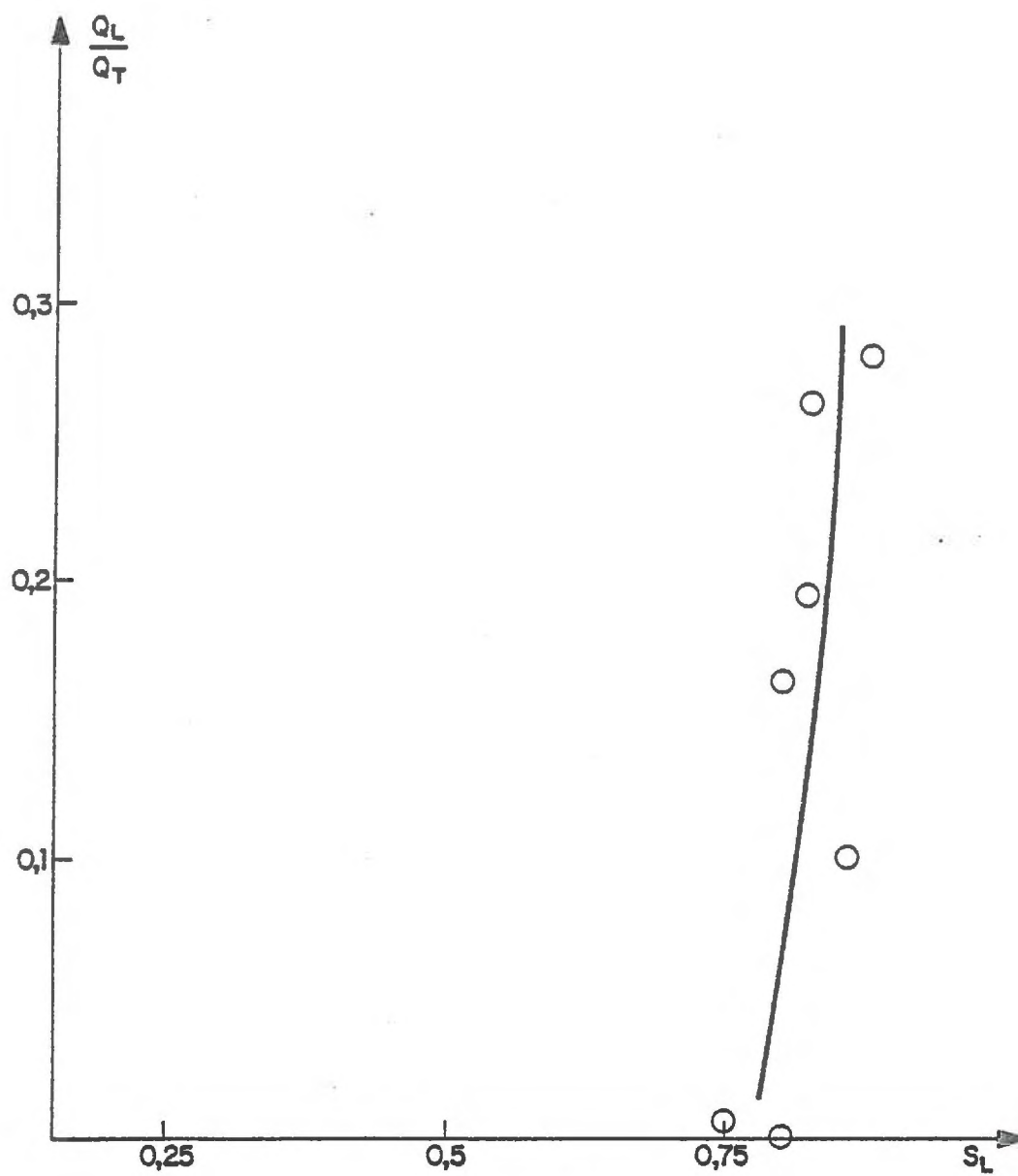


Fig.5.7.

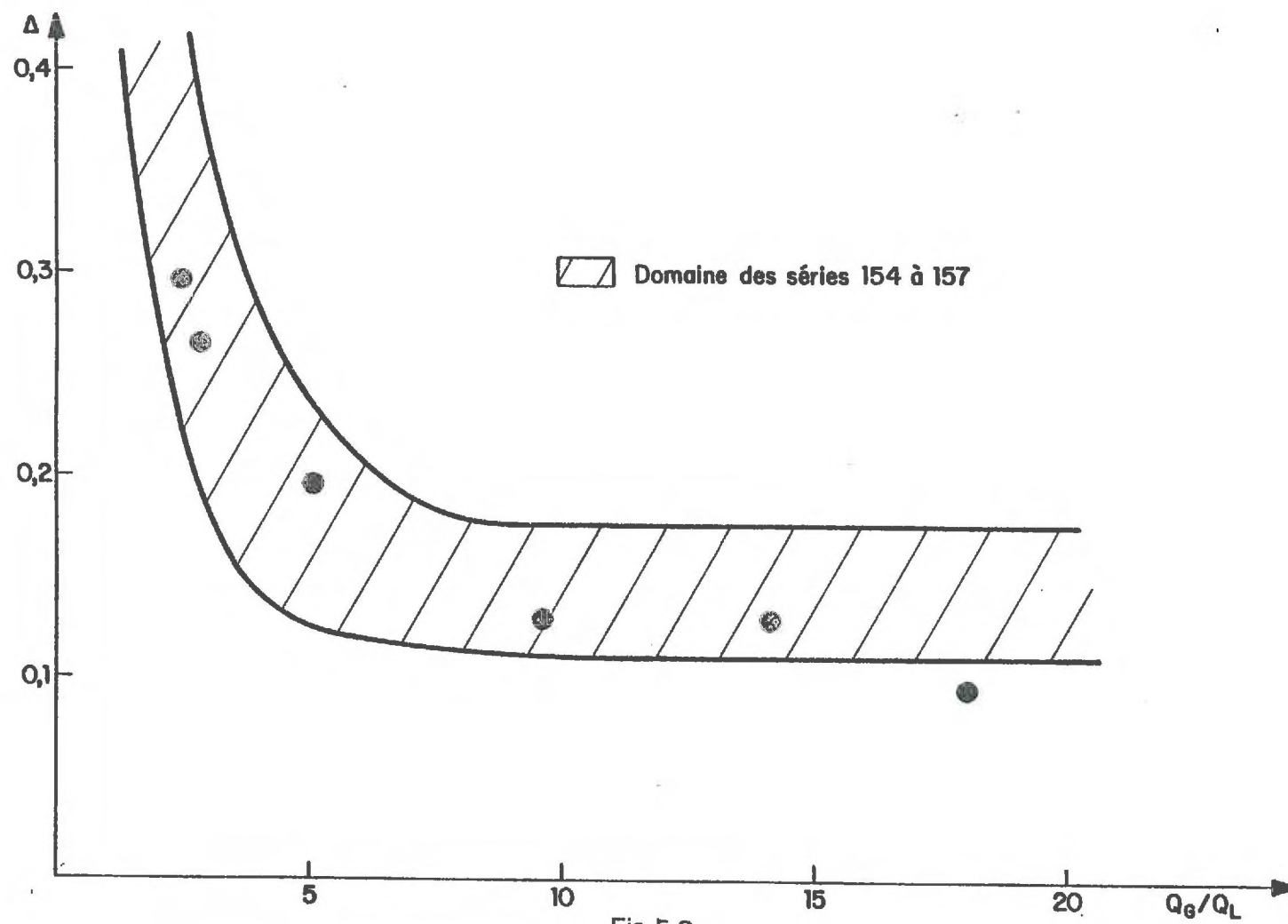


Fig. 5.8.

La relation entre la saturation liquide moyenne et les débits des phases (fig. 5.7) pour cette série d'écoulements est comparable à celles obtenues avec du sable de FISMES ou des billes de verre de granulométrie 160-200 μm .

Sur la figure 5.8, nous avons porté, pour les six essais retenus de cette série, les valeurs de Δ obtenues pour différentes valeurs du rapport Q_G/Q_L . On constate que ces points expérimentaux sont dans le domaine limité par les courbes enveloppes des points expérimentaux des séries 154 à 157, bien que les débits des deux phases liquide et gazeuse soient pour la série 91 nettement inférieurs à ceux des autres séries.

5.3. DIFFERENTES FORMES D'ECOULEMENT

Une présentation différente et une analyse plus détaillée des résultats obtenus pour la série 157 nous permettent d'interpréter le brutal accroissement du retard à l'équilibre, observé lorsque les valeurs du rapport Q_G/Q_L sont inférieures à 5.

L'analyse dimensionnelle montre que Δ est fonction de plusieurs paramètres :

$$\Delta = f(\text{Pe}_G, \text{Pe}_L, \text{Sh}_L^*, S_L)$$

ou
$$\Delta = f(Q_G/Q_L, \text{Sh}_L^*, S_L, Q_G \text{ ou } Q_L)$$

Afin de limiter le nombre de ces paramètres, nous avons voulu nous assurer que, quelles que soient les conditions de débit des phases liquide et gazeuse comprises dans nos limites expérimentales, la valeur moyenne de la saturation était pratiquement constante pour des écoulements ascendants. Pour ce faire, des mesures répétées de S_L ont été effectuées pour différentes valeurs du débit liquide, le débit gazeux étant maintenu rigoureusement constant. Les résultats sont présentés sur la figure 5.9. Les deux courbes obtenues, suivant que les valeurs successives des débits de la plage liquide étaient croissantes ou décroissantes, montrent l'existence d'une plage de débits, caractérisée par des valeurs du rapport des débits comprise entre 2,5 et 4, où la saturation est maximale (Q_L') ou minimale (Q_L'').

Compte tenu de la taille relative assez faible de ces zones de variation et des observations que nous avons faites sur le milieu constitué de Pyrex, nous avons admis que la valeur de la saturation était pratiquement constante pour la série 157. Cette hypothèse nous permet d'analyser nos résultats à partir de la relation :

$$\Delta = f(\text{Pe}_L, \text{Pe}_G, \text{Sh}_L^*) S_L$$

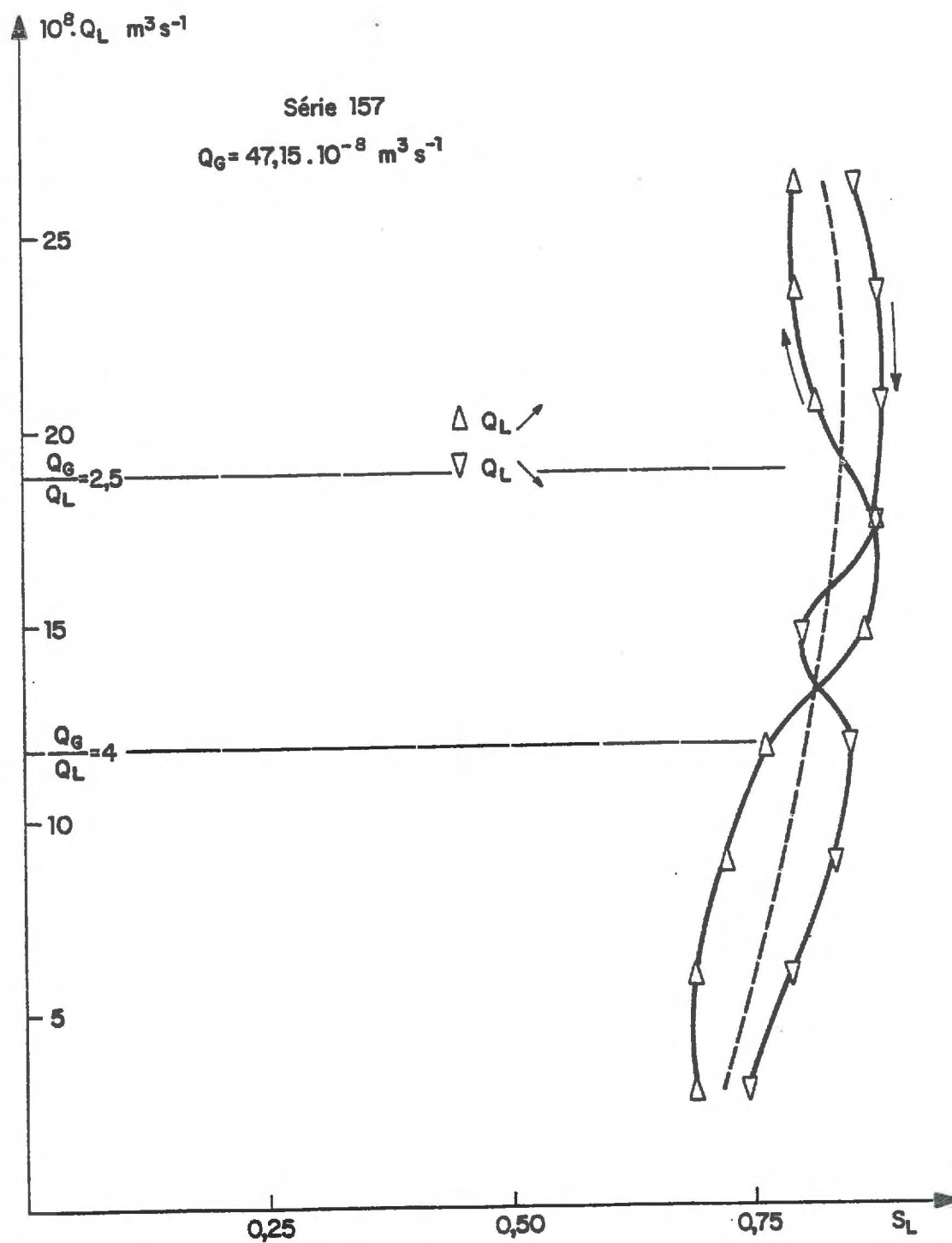


Fig. 5.9.

- Sh_L^* est un nombre de SHERWOOD équivalent, fonction du coefficient global de transfert K et de l'aire interfaciale volumique a .
- Pe_L et Pe_G sont les nombres de PECLET relatifs respectivement à la phase liquide et à la phase gazeuse. Pour calculer le nombre relatif à la phase liquide, avec nos données expérimentales, nous avons pris, pour le coefficient de diffusion du CO_2 dans l'iso-octane, la valeur suivante [23] :

$$\mathcal{D}_{CO_2-ic_8} = 5,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

La phase gazeuse étant constituée de CO_2 pur, il n'est pas possible de calculer le nombre de PECLET relatif à cette phase. Aussi, dans la présentation de nos résultats, ce nombre sera remplacé par l'expression adimensionnelle suivante :

$$Pe_G^* = \frac{\mathcal{D}_G}{\mathcal{D}_L} Pe_G = \frac{U_G d_p}{\mathcal{D}_L}$$

U_G étant la vitesse interstielle de la phase gazeuse.

Les résultats rassemblés sur la figure 5.10 montrent que l'accroissement brutal du "retard" à l'équilibre se manifeste pour une valeur sensiblement constante du rapport $Pe_G^*/Pe_L \approx 21,5$. Comme les valeurs des nombres de PECLET relatifs à chaque phase sont reliés aux débits de celles-ci par les relations :

$$Pe_L = \frac{Q_L}{A \epsilon S_L} \cdot \frac{d_p}{\mathcal{D}_L} \quad \text{et} \quad Pe_G^* = \frac{Q_G}{A \epsilon S_G} \cdot \frac{d_p}{\mathcal{D}_L} ,$$

l'accroissement brutal du "retard à l'équilibre" correspond à des valeurs du rapport Q_G/Q_L comprises entre 3,1 et 4,4.

Ce phénomène se manifeste d'autant plus tôt que la valeur du débit gazeux est plus faible. Par exemple :

$$\begin{aligned} \text{si } Pe_L = 3 \quad \Delta = 0,15 \quad \text{si } Pe_G^* > 63 \\ \Delta > 0,40 \quad \text{si } Pe_G^* \approx 30 \end{aligned}$$

Comme nous l'avons remarqué précédemment, S_L est constante, ce qui implique que la variation de Δ peut être imputée aux variations de Sh^* , c'est-à-dire de K (coefficient global de transfert) ou de a (aire interfaciale volumique).

Dans la suite de cette étude, nous allons nous attacher plus particulièrement à définir quel est, parmi ces deux paramètres, celui dont le rôle est le plus important dans la cinétique du transfert.

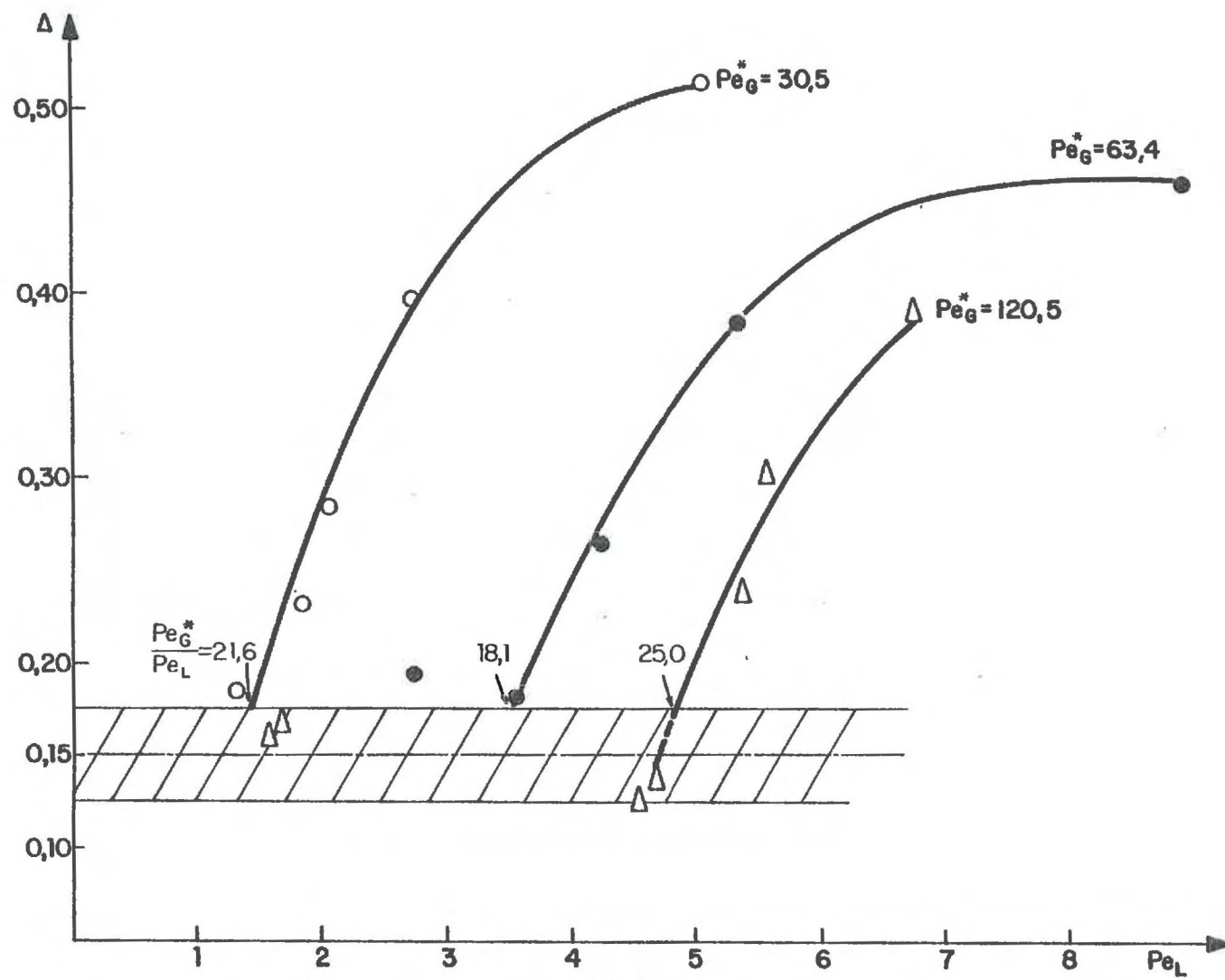


Fig. 5.10.

5.3.1. Calcul du coefficient global de transfert

Un écoulement permanent unidirectionnel des deux phases étant établi dans le milieu poreux, soient L et G les débits molaires respectifs de la phase liquide et de la phase gazeuse. Soient δ la section droite du milieu poreux et a l'aire interfaciale volumique entre fluides.

Considérons le cas où la phase gazeuse ne comporte à l'entrée qu'un seul constituant et où la phase liquide ne comporte initialement qu'un seul constituant, mais pouvant être transféré dans la phase gazeuse en très petite quantité. Dans la phase gazeuse, on peut appliquer à ce constituant la loi de DALTON et considérer que sa fraction molaire y_i est constante. On supposera également que le constituant de la phase liquide diffuse instantanément dans la phase gazeuse.

Donc, quel que soit la cote z :

$$\bar{y} = 1 - \bar{x}$$

Dans une tranche d'épaisseur dz :

$$d(G\bar{y}) + d(L\bar{x}) = 0$$

où \bar{y} et \bar{x} sont les fractions molaires moyennes du constituant qui est transféré respectivement dans la phase gazeuse et dans la phase liquide.

De plus, la densité surfacique du flux molaire est décrite par

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

Comme :

$$d(G\bar{y}) = - Na \delta dz$$

$$d(L\bar{x}) = K_G a \delta (\bar{y} - y_i^*) dz$$

\bar{x} étant toujours très petit devant 1, et le constituant de la phase liquide passant dans la phase gazeuse en petite quantité, L peut être considéré comme constant et :

$$\frac{d\bar{x}}{1 - y_i - y_i^*} = \frac{K_G a \delta}{L} dz$$

Or, la courbe d'équilibre $\text{CO}_2\text{-iC}_8$, présentée sur la figure 3.5 peut être représentée par une parabole :

$$y_i^* = E_1 \bar{x} + E_2 \bar{x}^2$$

donc :

$$-\frac{d\bar{x}}{E_2\bar{x}^2 + E_1\bar{x} - (1-y_i)} = \frac{K_G a b}{L} dz$$

On peut écrire :

$$\frac{1}{E_2\bar{x}^2 + E_1\bar{x} - (1-y_i)} = \frac{1}{\sqrt{E_1^2 + 4E_2(1-y_i)}} \left[\frac{1}{\frac{\bar{x} + E_1 + \sqrt{E_1^2 + 4E_2(1-y_i)}}{2E_2}} - \frac{1}{\frac{\bar{x} + E_1 - \sqrt{E_1^2 + 4E_2(1-y_i)}}{2E_2}} \right]$$

Les conditions aux limites sont :

pour $z = 0$ $\bar{x} = 0$

pour $z = Z$ $\bar{x} = x_s$

Donc, en intégrant :

$$\frac{K_G a b}{L} Z = \frac{1}{\sqrt{E_1^2 + 4E_2(1-y_i)}} \ln \frac{[E_1 - \sqrt{E_1^2 + 4E_2(1-y_i)}] x_s - 2(1-y_i)}{[E_1 + \sqrt{E_1^2 + 4E_2(1-y_i)}] x_s - 2(1-y_i)}$$

5.3.2. Evolution du coefficient global de transfert

La loi d'additivité des résistances au transfert (§ 1.3.2) permet de relier les coefficients globaux K_L et K_G aux coefficients locaux de transfert relatifs à la phase gazeuse k_G et à la phase liquide k_L . Les relations entre ces coefficients, si l'on suppose :

- négligeable la résistance à l'interface,
- petit l'intervalle de variation des fractions molaires pour assimiler la courbe d'équilibre à une droite, passant par l'origine,

s'écrivent :

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{E(x)}{k_L} \quad \text{et} \quad \frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{E(x)k_L}$$

où $E(x)$ est la valeur du coefficient d'équilibre thermodynamique correspondant à la fraction molaire x ou encore à la

concentration C_1 mesurée pour l'une des expériences. Si, pour chacune des phases, L et G sont les densités de flux molaire transportées et a l'aire interfaciale volumique, les relations précédentes peuvent encore s'écrire :

$$\frac{G}{K_G a} = \frac{G}{k_G a} + \frac{E(x) G}{L} \cdot \frac{L}{k_L a}$$

$$\text{et } \frac{L}{K_L a} = \frac{L}{k_L a} + \frac{L}{E(x) \cdot G} \cdot \frac{G}{k_G a}$$

D'après la définition adoptée pour les coefficients globaux d'échange (§ 4.2.3)

$$\Gamma_G = K_G \cdot a \quad \text{et} \quad \Gamma_L = K_L \cdot a$$

Par ailleurs, étant donné que :

$$G = \varepsilon S_G \rho_G U_G / M_G = Q_G \rho_G / (M_G b)$$

$$L = \varepsilon S_L \rho_L U_L / M_L = Q_L \rho_L / (M_L b)$$

la grandeur $E(x) G/L$ apparaît comme étant proportionnelle aux nombres de PECLET ou au rapport des débits de chacune des phases.

Compte tenu de ces remarques, la relation entre les coefficients de transfert peut donc s'écrire :

$$E(x) \cdot \frac{Q_G}{Q_L} \frac{Q_L}{\Gamma_L} = \frac{Q_G}{\Gamma_G} = \frac{Q_G}{k_G a} + E(x) \frac{Q_G}{Q_L} \cdot \frac{Q_L}{k_L a}$$

Cette relation sera utilisée pour présenter nos résultats.

- Dans le diagramme : $Q_G/\Gamma_G - E(x) Q_G/Q_L$ (fig. 5.11), on peut ajuster une droite sur l'ensemble des points expérimentaux avec une valeur du coefficient de corrélation égale à 0,94. Comme les points retenus correspondent à des expériences faites avec comme seul composant de la phase gazeuse le constituant qui est transféré, en l'occurrence du CO_2 "technique", on peut considérer qu'il n'y a pas de résistance au transfert dans la phase gazeuse, c'est-à-dire que le coefficient de transfert relatif à cette phase k_G tend vers l'infini. Dans la relation

$$\frac{Q_G}{\Gamma_G} = \frac{Q_G}{k_G a} + E(x) \frac{Q_G}{Q_L} \cdot \frac{Q_L}{k_L a}$$

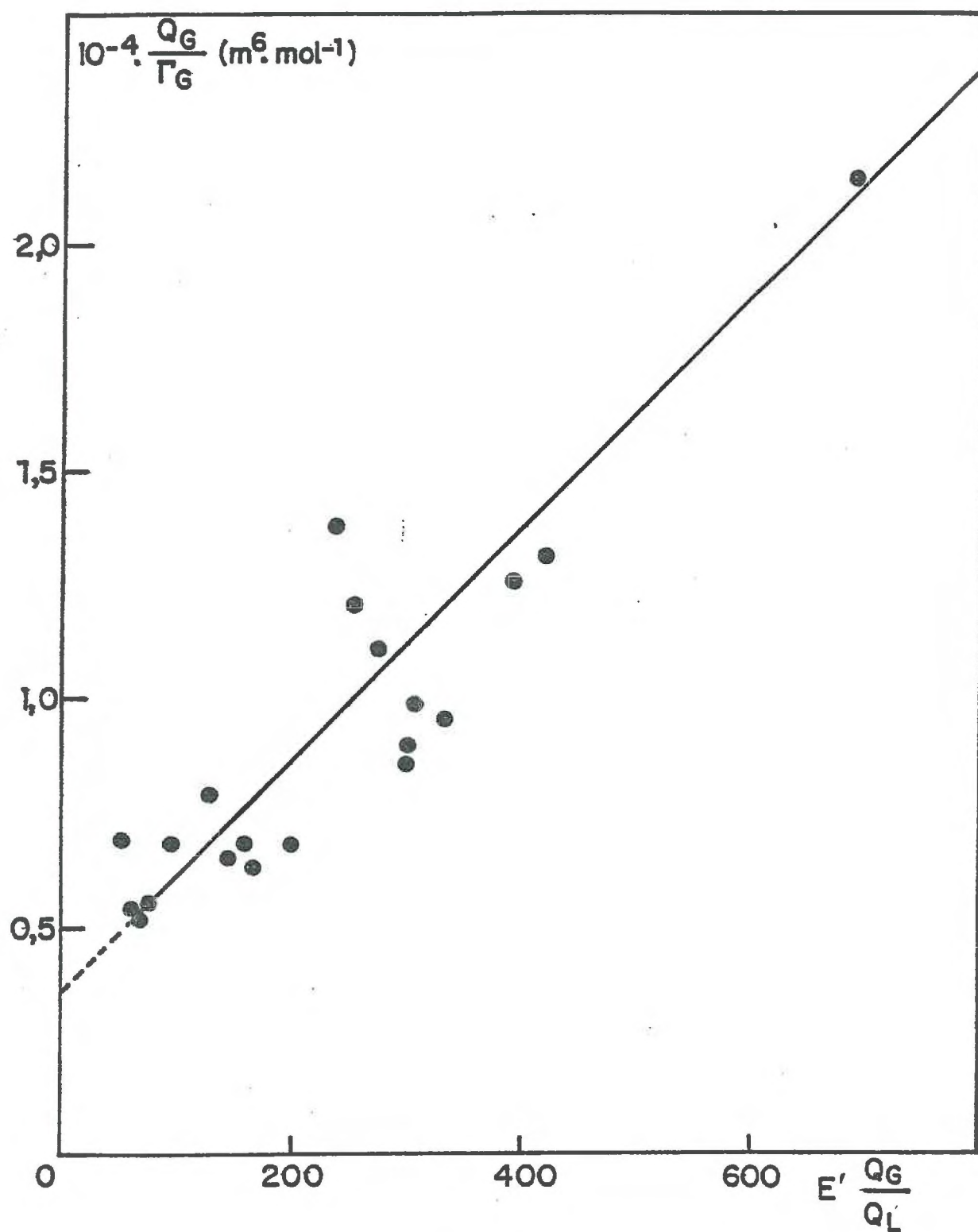


Fig. 5.11

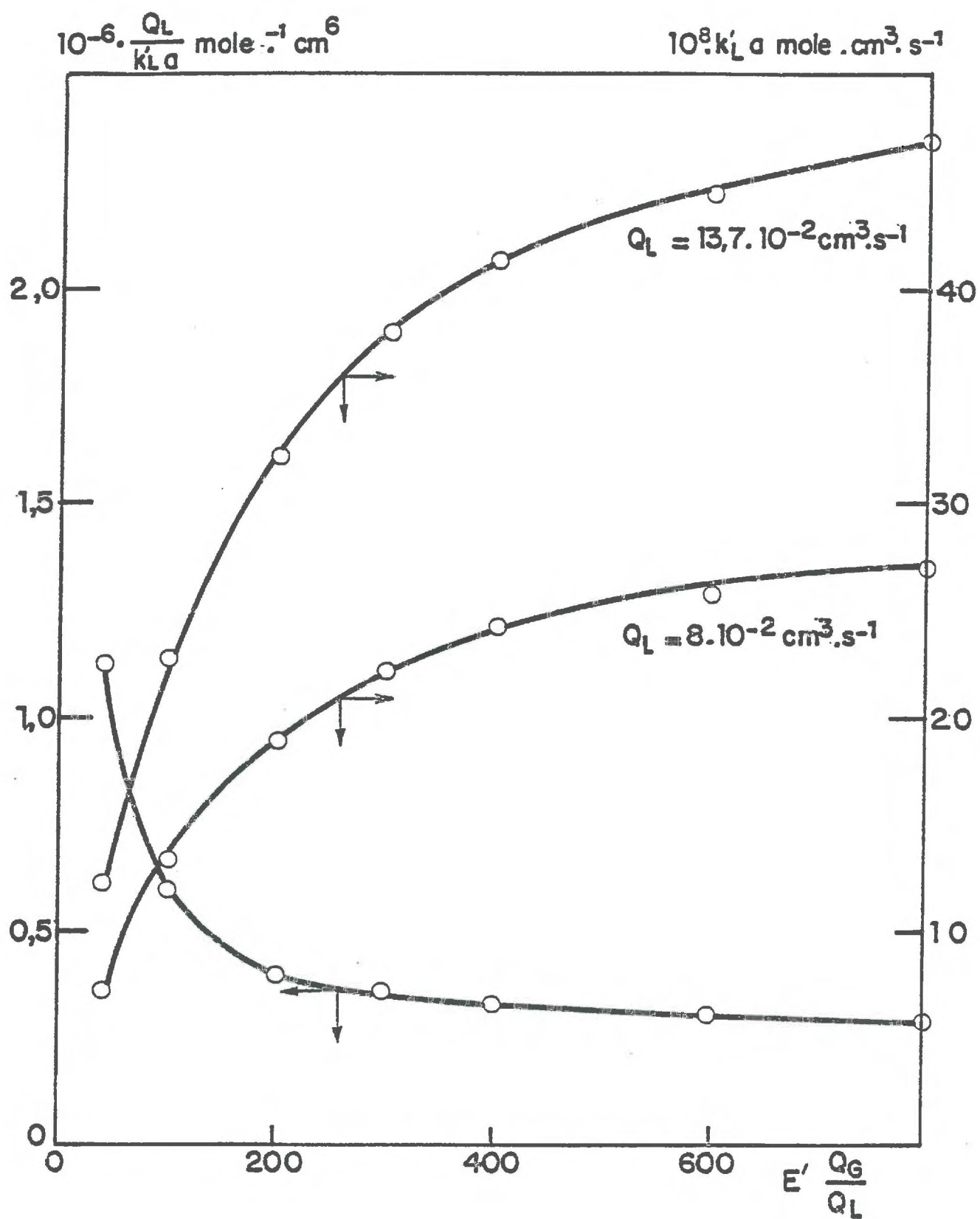


Fig.5.12.

le terme $\frac{Q_G}{k_G a}$ tend alors vers zéro, et $\frac{Q_L}{k_L a}$ représente, dans ce cas, la pente du segment joignant l'origine à chacun des points expérimentaux ou à un point courant de la droite de régression.

Sur la figure 5.12, nous avons représenté, en fonction des valeurs de $E(x)Q_G/Q_L$

- la variation du rapport $\frac{Q_L}{k_L a}$ pour les points de la droite de régression,
- la variation du produit $k_L a$ pour deux valeurs du débit de la phase liquide, valeurs utilisées lors de l'interprétation de nos séries d'expériences (§ 5.3.4).

Pour différencier l'influence des deux paramètres k_L et a , nous allons présenter maintenant un calcul approché du coefficient de transfert dans la phase liquide k_L .

5.3.3. Evaluation de k_L

Ce calcul reprend les hypothèses qui ont été présentées en annexe A.3 concernant les structures d'écoulement. Compte tenu de l'imprécision des informations dont nous disposons, nous supposons que ces écoulements peuvent être naïvement schématisés sous la forme de chenaux dont les axes moyens sont parallèles à l'axe du modèle. Dans une section droite, ceci conduit à représenter les zones envahies par le liquide et le gaz sous la forme d'un système stratifié.

Le calcul du coefficient de transfert dans la phase liquide k_L est effectué pour différentes valeurs de l'épaisseur h (z) de la zone liquide. Comme dans l'annexe A.3, l'équation régissant la diffusion de matière dans la phase liquide s'écrit, en négligeant l'influence du gradient de concentration dans la direction z :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \bar{U}_T \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

avec pour conditions aux limites :

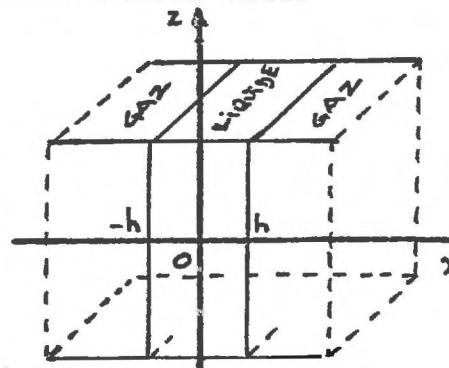
$$x = \pm h \quad C = C_0 = 1$$

$$x = 0 \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0$$

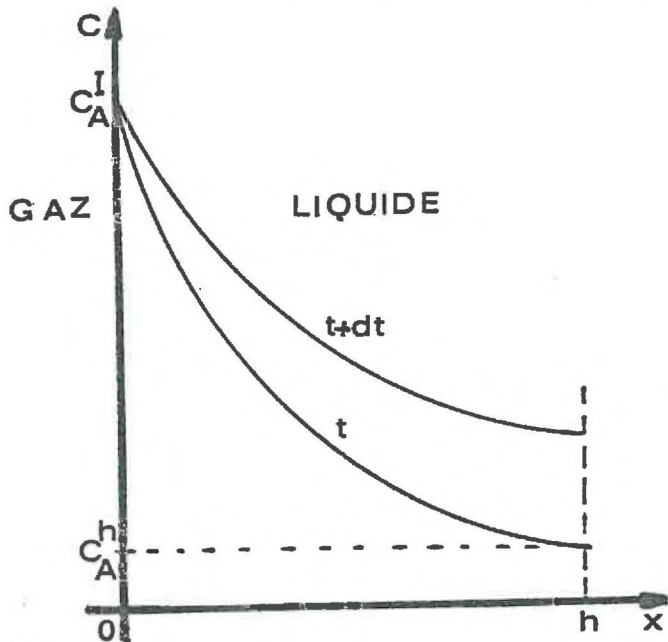
Ces deux conditions sont cohérentes pour l'ensemble du domaine de la phase liquide, étant donné qu'au voisinage des parois

$\frac{\partial C}{\partial x} = 0$ et que pour un domaine liquide compris entre deux strates gazeuses distantes de $2h$, la condition de symétrie dans

le plan médian entraîne la même condition.



La solution de cette équation, compte tenu des conditions aux limites, est donnée par CARSLAW et JAEGER [4] sous forme littérale et sous forme d'abaques. La procédure de calcul utilisée pour déterminer le coefficient de transfert, dans laquelle nous n'avons pas exploité la valeur de la pente $\partial C / \partial x$ en $x = 0$, comprend alors les étapes suivantes :



- Tracé des courbes $C(x)$,
- Détermination graphique de la densité de flux massique du constituant A qui transfère par la relation :

$$N_A = \frac{1}{dt} \left[\int_0^h C(x)_{t+dt} dx - \int_0^h C(x)_t dx \right]$$

- Détermination de la valeur moyenne de la concentration pour chaque intervalle de temps à l'aide de la relation :

$$\overline{C(x)}_t = \frac{1}{h} \int_0^h C(x)_t dx$$

Cet ensemble d'informations nous permet alors, connaissant la concentration à l'interface $C_A^I = C_0 = 1$ et la concentration moyenne à l'instant t , $C_A^h = \overline{C(x)}_t$, de déterminer le coefficient k_L par la relation :

$$k_L = \frac{N_A}{C_A^I - C_A^h}$$

Les résultats relatifs à ce calcul sont présentés sur la figure 5.13 en fonction du temps pour différentes valeurs de l'épaisseur de la zone liquide ($h = 2.10^{-2}m$; $1,5.10^{-2}m$; 10^{-2} et $5.10^{-3}m$).

On constate d'une manière générale :

- que l'épaisseur h n'a pas d'influence sensible sur les valeurs de k_L , ce qui est cohérent avec le fait que, pour les conditions de notre estimation, la concentration reste faible en $x = h$. Le milieu se comporte alors quasiment comme un milieu semi-infini,
- que, pour le domaine de variation du temps de séjour d'un élément de volume de la phase liquide dans la cellule d'essais correspondant à nos expériences ($10^4s < t < 3.10^4s$),

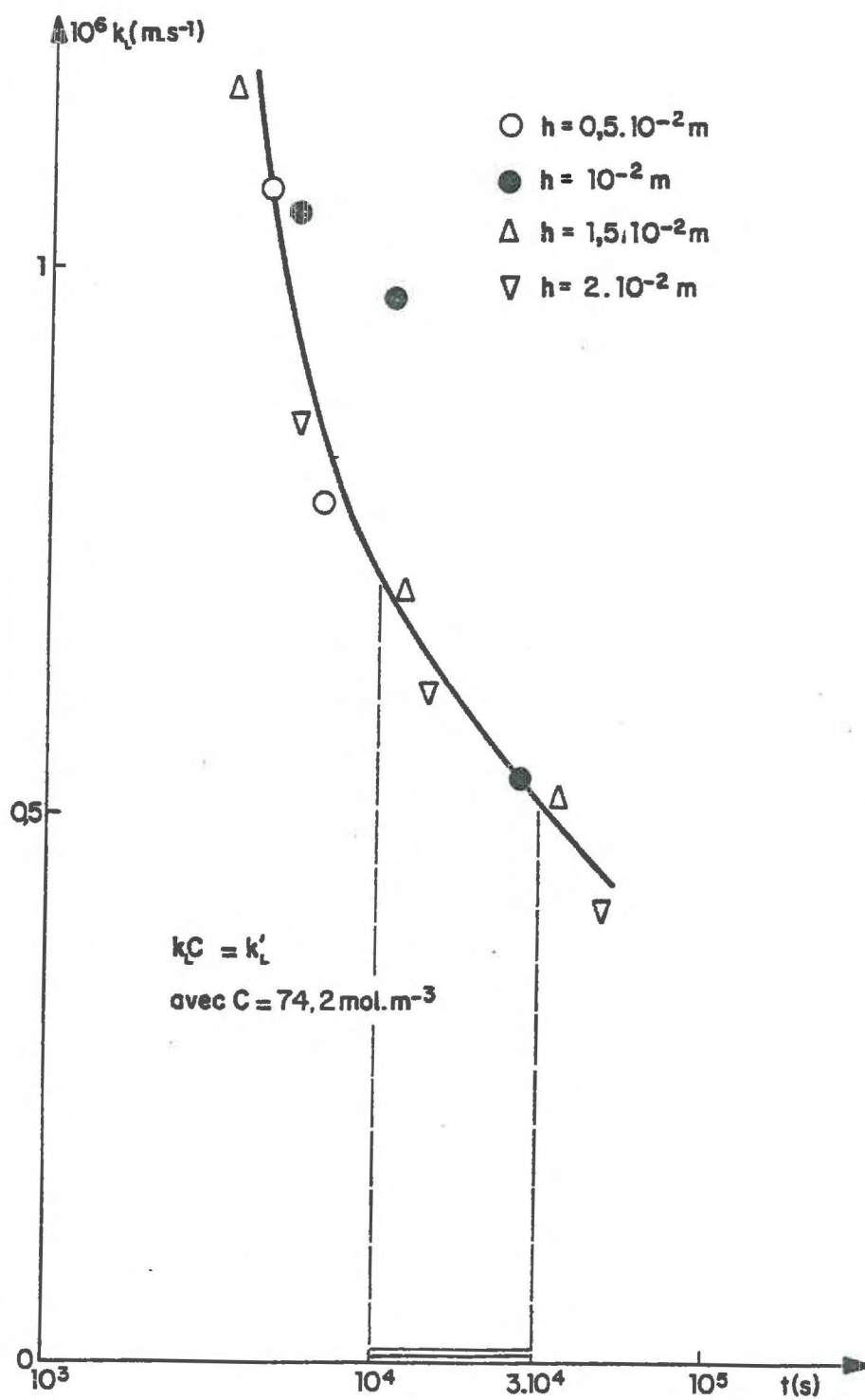


Fig.5.13.

les valeurs du coefficient k_L ne sont que légèrement affectées par la variable temps,

- que la valeur moyenne de \bar{k}_L que nous avons obtenue, soit $7,5 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$, est plus faible que celles que nous avons trouvées dans la littérature pour des écoulements à co-courant :
 - . dans des colonnes à garnissage, avec des saturations en gaz comprises entre 2 et 95 %. CHARPENTIER a recensé des valeurs comprises entre $0,4$ et $6 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$, {22}
 - . dans des réacteurs à ruissellement, SATTERTFIELD {37} trouve des valeurs de \bar{k}_L variant de $0,8$ à $2 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ avec des valeurs du débit liquide comparables à celles de nos expériences.

Cette différence entre les valeurs moyennes de \bar{k}_L est peut-être liée à des conditions hydrodynamiques ou des répartitions des phases au sein des réacteurs nettement différentes entre les travaux du "Génie Chimique" et nos expériences.

5.3.4. Evaluation de l'aire interfaciale

Les valeurs du coefficient de transfert dans la phase liquide k_L ayant été appréciées, il est désormais possible d'étudier les variations de l'aire interfaciale à partir des expressions du produit $k_L a$.

Sur la figure 5.14, nous avons représenté, en fonction du paramètre $E(x) \frac{Q_G}{Q_L}$

- 1) les variations des valeurs de l'aire interfaciale calculées à partir des points des courbes $k_L a$ de la figure 5.11 et des valeurs de k_L correspondant à des temps de séjour de $19,8 \cdot 10^3 \text{ s.}$ et $6,3 \cdot 10^3 \text{ s.}$ ($Q_L = 8,10^{-8}$ et $13,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). k_L et k'_L sont liés par la relation $k_L = k'_L C$.
- 2) les valeurs de l'aire interfaciale déduites des valeurs expérimentales du produit $k_L a$.

On constate, sur cette figure, que l'aire spécifique interfaciale augmente plus rapidement lorsque le rapport $E(x) \frac{Q_G}{Q_L}$ varie de 40 à 300 que lorsque ce rapport varie de 300 à 800.

Cette augmentation rapide de l'aire interfaciale est à rapprocher de la variation brutale de Δ (figure 5.5), la valeur 300

du rapport $E(x) \frac{Q_G}{Q_L}$ correspondant à la valeur 4,9 pour le rapport $\frac{Q_G}{Q_L}$.

On peut conclure de l'étude de la variation de l'aire interfaciale qu'un accroissement du débit de la phase gazeuse crée

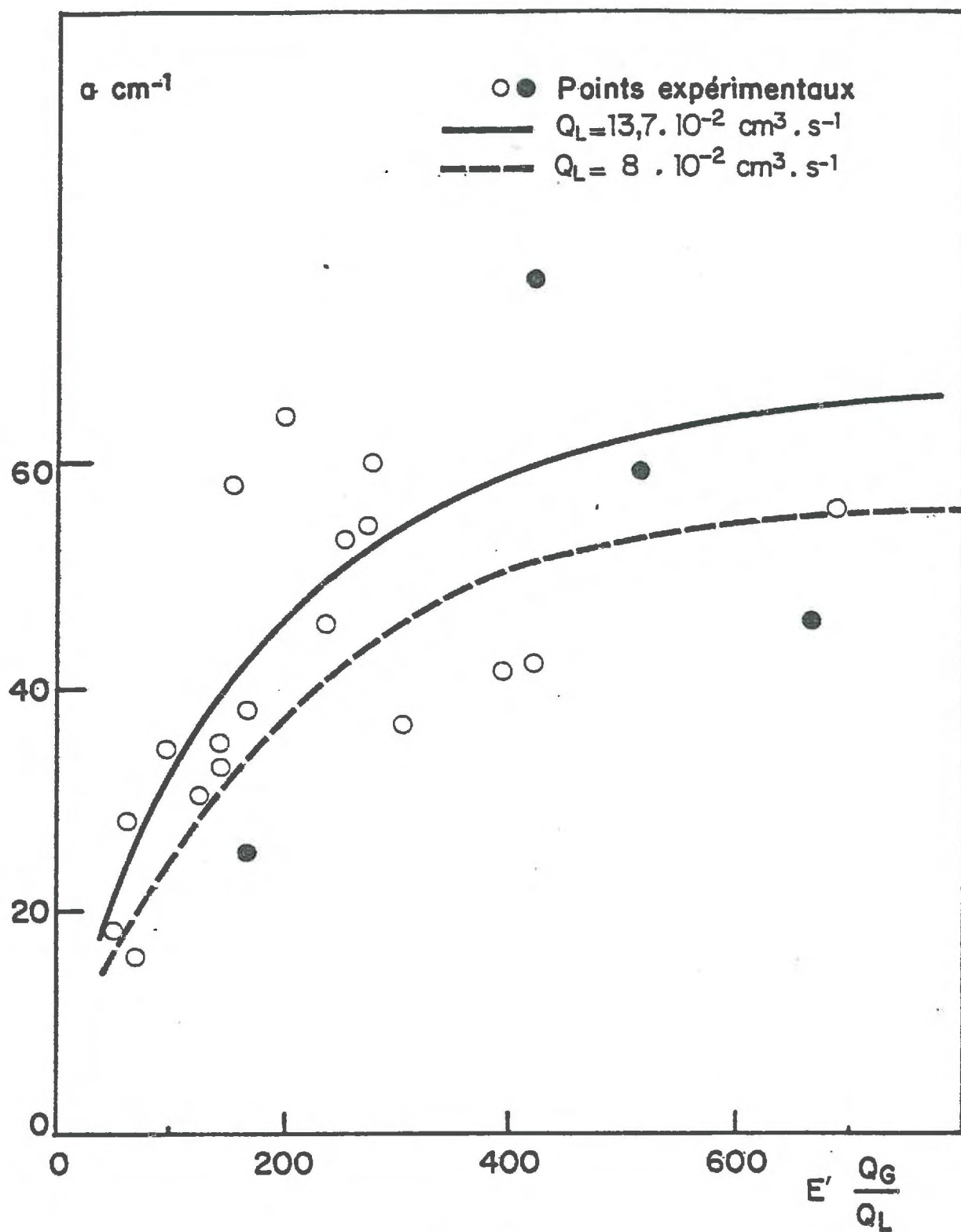


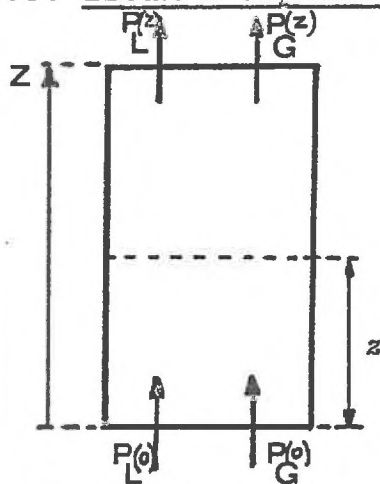
Fig.5.14

une dispersion mécanique se traduisant par une augmentation de la taille des chenaux ou des ramifications de ceux-ci et donc de l'aire spécifique interfaciale.

Cette dispersion mécanique de la phase gazeuse ne rejoint pas, toutefois, l'hypothèse de LEVERETT qui suppose que, dans chaque pore, les deux phases sont en présence. En effet, si tel était le cas, l'aire spécifique entre la phase gazeuse et la phase liquide devrait être proche de la surface spécifique du sable de FISMES que nous avons estimé à $400 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ alors que les valeurs de a que nous avons calculées sont toutes inférieures à $70 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$.

Comme nous avons déjà eu l'occasion de le faire remarquer, cette constatation, qui est illustrée par les photographies effectuées pour différentes valeurs du rapport Q_G/Q_L , semble en accord avec les hypothèses de changement de structure d'écoulement émises par DUMORE [13]. Une justification de cette variation pour les structures d'écoulement peut être effectuée à partir d'un calcul relativement simple.

5.3.5. Essai d'explication de l'évolution des structures



Nous proposons, dans ce paragraphe, une interprétation des conditions hydrodynamiques qui pourrait permettre d'expliquer les variations de l'aire volumique interfaciale.

Considérons un milieu poreux de hauteur $Z = 150 \text{ cm}$ de section S , au sein duquel est établi un écoulement ascendant permanent des phases gazeuse et liquide. Rappelons que la phase gazeuse est injectée par le bas dans le milieu poreux initialement saturé par la phase

liquide et que cette phase gazeuse s'écoule dans une structure de chenaux.

$P_G(0)$ et $P_L(0)$ sont les valeurs des pressions respectivement du gaz et du liquide à l'injection. Dans un plan perpendiculaire à l'écoulement situé à une distance z de la force d'injection du massif, nous pouvons écrire :

- pour un élément de volume liquide :

$$P_L(z) = P_L(0) - \rho_L g z - \frac{\mu_L V_L}{K} z$$

- pour un élément de volume gazeux, en supposant qu'il n'y a pas d'influence sensible de la compressibilité :

$$P_G(z) = P_G(0) - \rho_G g z - \frac{\mu_G V_G}{K} z$$

Nous avons choisi de prendre dans chacune de ces expressions des valeurs de la perméabilité identiques et égales à la perméabilité intrinsèque du milieu poreux puisque l'écoulement de la phase gazeuse se fait dans des chenaux. Mais on peut concevoir que dans chacun de ceux-ci la valeur de la perméabilité est plus faible par suite de la présence d'une saturation irréductible en liquide.

La différence entre la pression dans un élément du volume gazeux et dans un élément de volume liquide situés à la même cote s'écrit :

$$P_G(z) - P_L(z) = P_G(0) - P_L(0) - (\rho_G - \rho_L)g z - \left(\frac{\mu_G V_G - \mu_L V_L}{*K} \right) z$$

Les résultats expérimentaux montrent que, pour tous les essais, lorsqu'un régime permanent d'écoulement est établi, on a égalité entre les pressions dans les deux fluides à l'injection : $P_L(0) = P_G(0)$.

La relation précédente devient :

$$P_G(z) - P_L(z) = z \left\{ (\rho_L - \rho_G)g - \frac{\mu_G V_G - \mu_L V_L}{*K} \right\}$$

S_G et S_L étant les valeurs globales moyennes des saturations, les vitesses de filtration de chacune des phases sont reliées aux débits de celles-ci par les relations :

$$V_G = \frac{Q_G}{\delta S_G} \quad \text{et} \quad V_L = \frac{Q_L}{\delta S_L}$$

$$\text{d'où } P_G(z) - P_L(z) = z \left\{ (\rho_L - \rho_G)g - \left(\frac{\mu_G Q_G}{S_G} - \frac{\mu_L Q_L}{S_L} \right) \frac{1}{\delta *K} \right\}$$

Comme $S_G = 1 - S_L$, cette relation peut encore s'écrire :

$$\frac{P_G(z) - P_L(z)}{z} = \Delta \rho g + \frac{\mu_L Q_L}{*K \delta} \left[\frac{1}{1 - S_G} - \frac{\mu_G Q_G}{\mu_L Q_L} \cdot \frac{1}{S_G} \right]$$

Comme les écoulements observés s'effectuent sous forme de chenaux, on est en droit de penser que la différence de pression dans une section droite est au plus égale à la pression capillaire $P_c = \frac{2\sigma}{R}$ qui existe à l'interface gaz-liquide (parois d'un chenal de gaz) du fait de la présence du milieu poreux. En effet, si la différence $P_G(z) - P_L(z)$ est supérieure

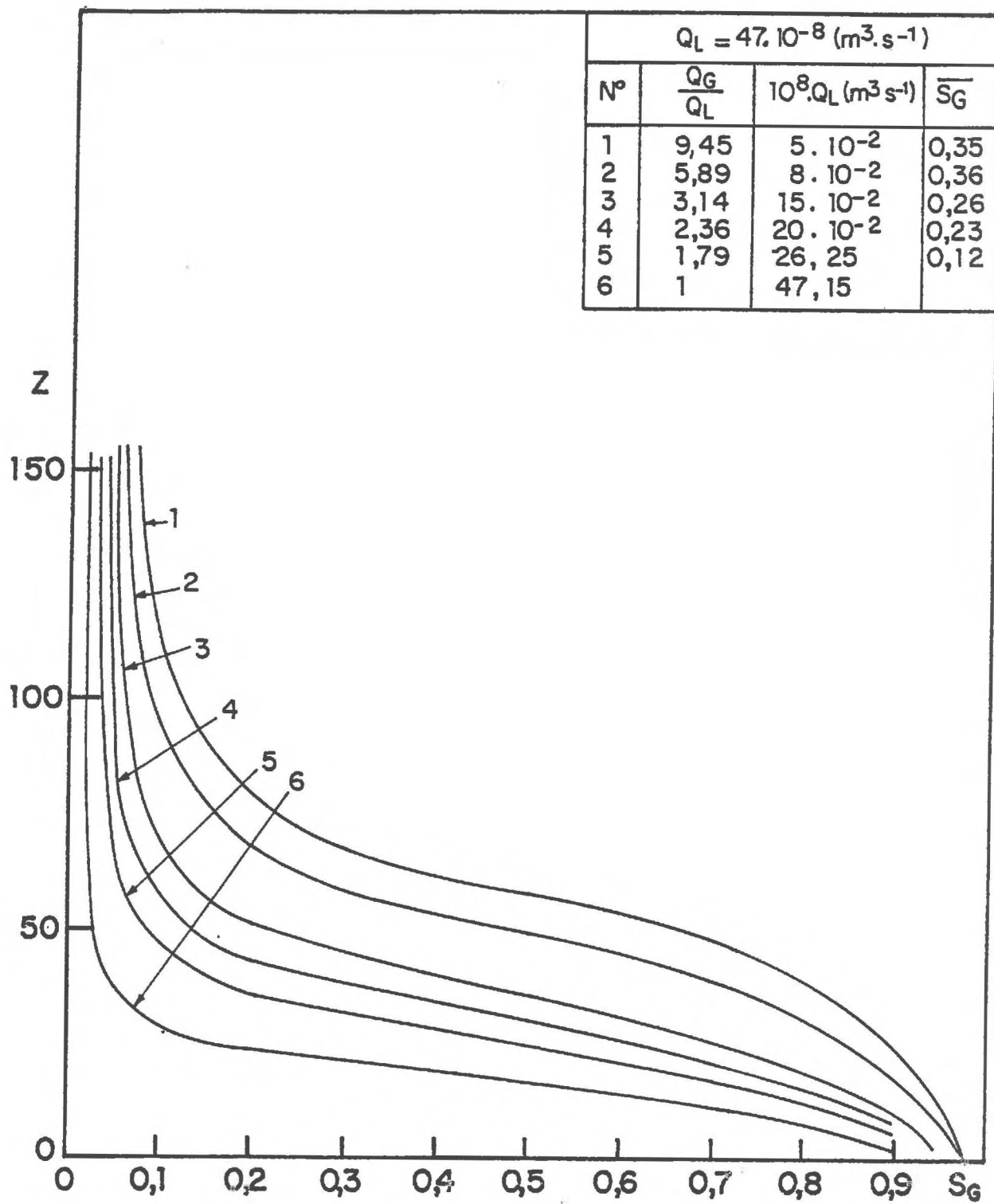


Fig.5.15

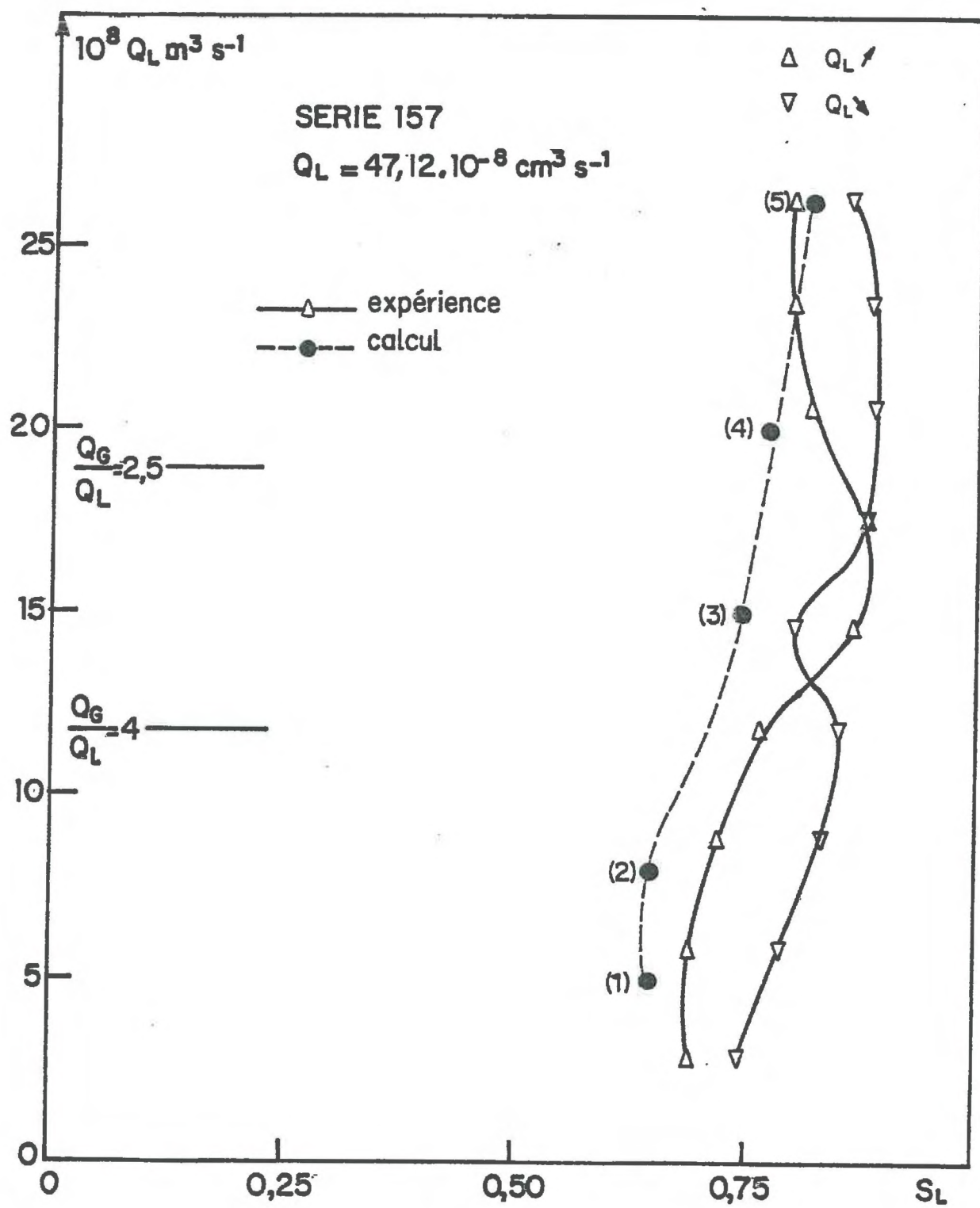
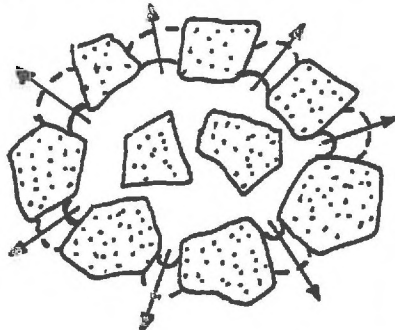


Fig.5.16

à P_C , on peut envisager qu'il y ait rupture des ménisques et envahissement par le gaz des pores contigus situés dans le plan de cote z .



Sur la figure ci-contre, nous avons représenté schématiquement

- un faible déplacement des ménisques limitant le chenal de gaz. A ce déplacement, lié à une variation de $P_G - P_L$, correspond une variation de S_G (----).

correspondrait à une valeur de la différence de pression supérieure à P_C (\rightarrow).

La relation théorique établie précédemment permet de calculer, les valeurs de Q_L et Q_G étant fixées, des valeurs du rapport $\frac{P_G(z) - P_L(z)}{z}$ pour différentes valeurs de la saturation

S_G et de déterminer ainsi la cote z_{lim} du plan où

$$P_G(z_{lim}) - P_L(z_{lim}) = P_C.$$

Sur la figure 5.15, nous avons représenté, dans un diagramme $z - S_G$, les courbes limites obtenues pour différentes valeurs des débits de chacune des phases. Au vu de cette figure, nous pouvons dégager plusieurs éléments importants :

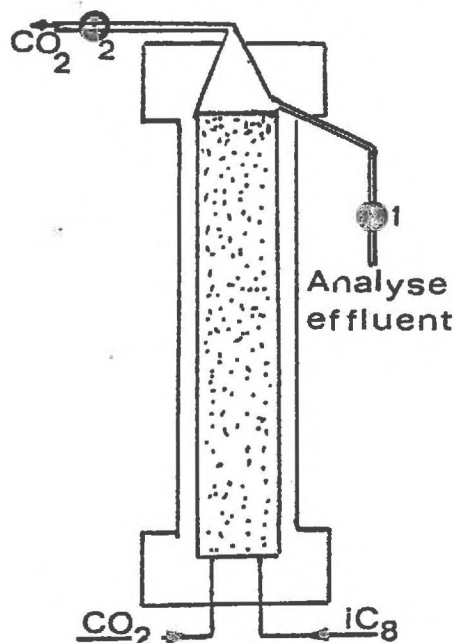
- 1) Un déplacement des courbes vers les valeurs croissantes de z_{lim} , traduisant une augmentation du volume de gaz dans le milieu poreux, quand on réalise un accroissement des valeurs du rapport Q_G/Q_L . On notera que ce déplacement est plus rapide lorsque le rapport Q_G/Q_L varie de 1 à 6 que lorsqu'il varie de 6 à 10.
- 2) Lorsque le rapport des débits est égal à 1, la saturation en gaz du massif est inférieure à 0,10 sur plus de 120 cm. Un chenal de gaz de faible diamètre peut alors exister dans presque tout le milieu poreux et l'aire interfaciale dans ce cas est très faible. Le rapport Q_G/Q_L augmentant, l'extension de la zone où la saturation en gaz est inférieure à 0,10 diminue : le diamètre du chenal augmente (ou celui-ci se ramifie) et l'aire interfaciale gaz-liquide augmente.
- 3) Nous avons calculé, à partir de ces courbes théoriques, la saturation globale moyenne en gaz du milieu poreux pour différentes valeurs des débits. Comme nous pouvons le voir sur la figure 5.16, ces résultats sont en bon accord avec les mesures de saturation globale effectuées pour la série 157.

CHAPITRE 6

RESULTATS OBTENUS AVEC UNE PHASE LIQUIDE IMMOBILE

Pour compléter les résultats présentés au chapitre précédent, nous avons réalisé deux séries d'expériences en ne faisant circuler que la phase gazeuse dans le milieu poreux initialement saturé par la phase liquide. Le milieu poreux étant vertical dans la première série d'essais, on a injecté la phase gazeuse par le bas du modèle, dans la seconde série par le haut.

6.1. ECOULEMENTS DE GAZ ASCENDANTS



Le milieu poreux consolidé, constitué par un barreau de grès de FONTAINEBLEAU dont le volume des pores est égal à 263 cm^3 , est saturé avec de l'iso-octane ne contenant aucune trace de CO_2 . La cavité supérieure du modèle, vide au début de l'injection du CO_2 , est remplie par le liquide déplacé par le gaz. Les saturations globales du milieu poreux par chacune des phases sont calculées à partir de la mesure du volume liquide déplacé.

Lorsque le temps limite τ , fixé pour le balayage du milieu poreux par le gaz, saturé en IC_8 avant injection, est atteint, l'écoulement de gaz est arrêté et simultanément, on injecte dans le milieu poreux, par l'extrémité inférieure, de l'iso-octane pur. La vanne (1), fermée

pendant la circulation du gaz, est ouverte pour analyser l'effluent liquide. Le CO_2 dissous dans la phase liquide est extrait par barbotage dans une solution aqueuse de soude (1N) dont le pH est maintenu constant par addition d'une solution normale de soude. L'injection d'iso-octane dans le milieu poreux est poursuivie jusqu'à ce que la valeur du pH de la solution soit constante sans addition de soude (fig. 6.1).

La quantité totale de soude ajoutée pendant le barbotage de l'effluent liquide est proportionnelle à la quantité de CO_2 qui est transférée de la phase gazeuse vers la phase liquide pendant la durée de l'injection de gaz. La quantité de CO_2 gazeux restant

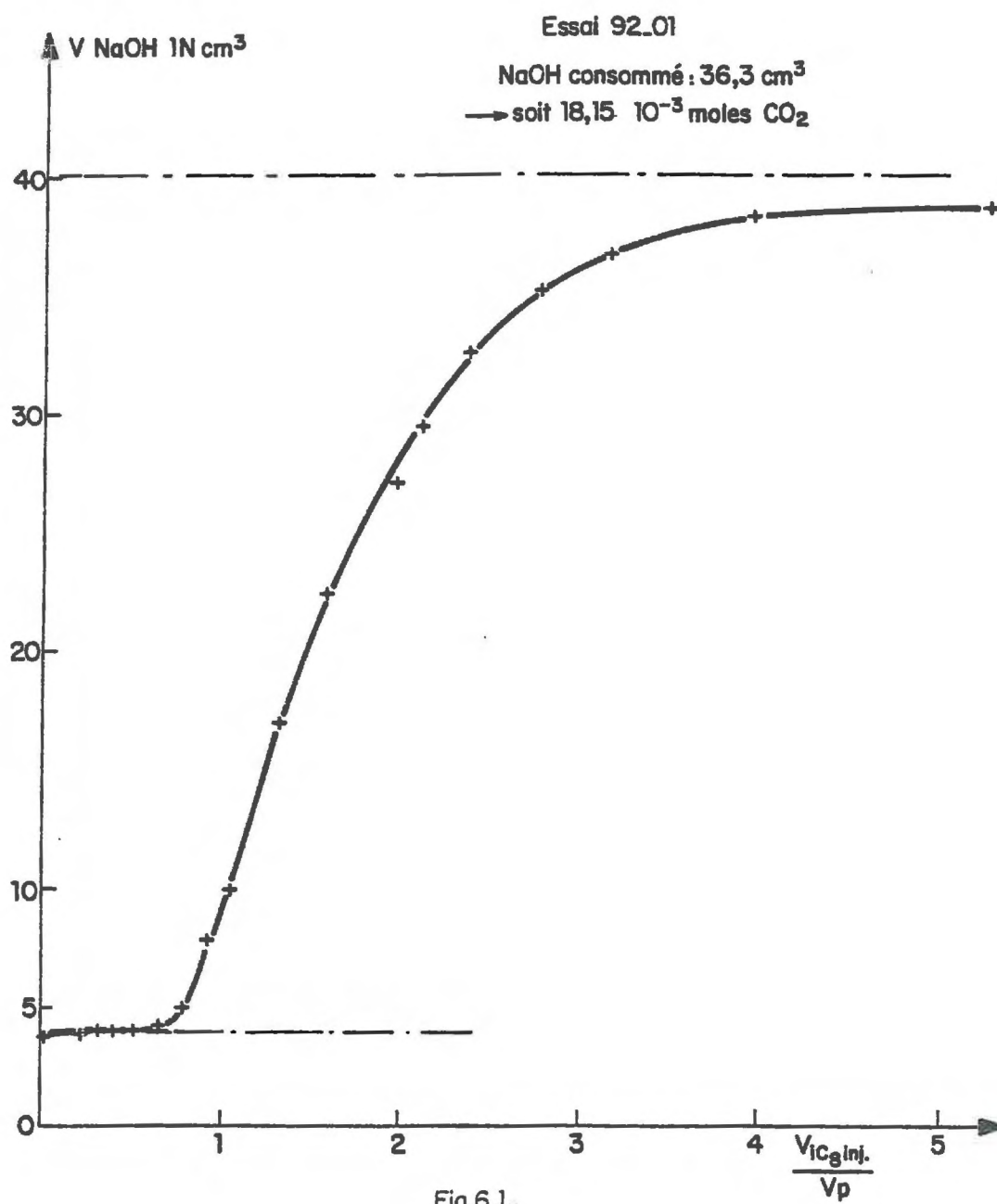
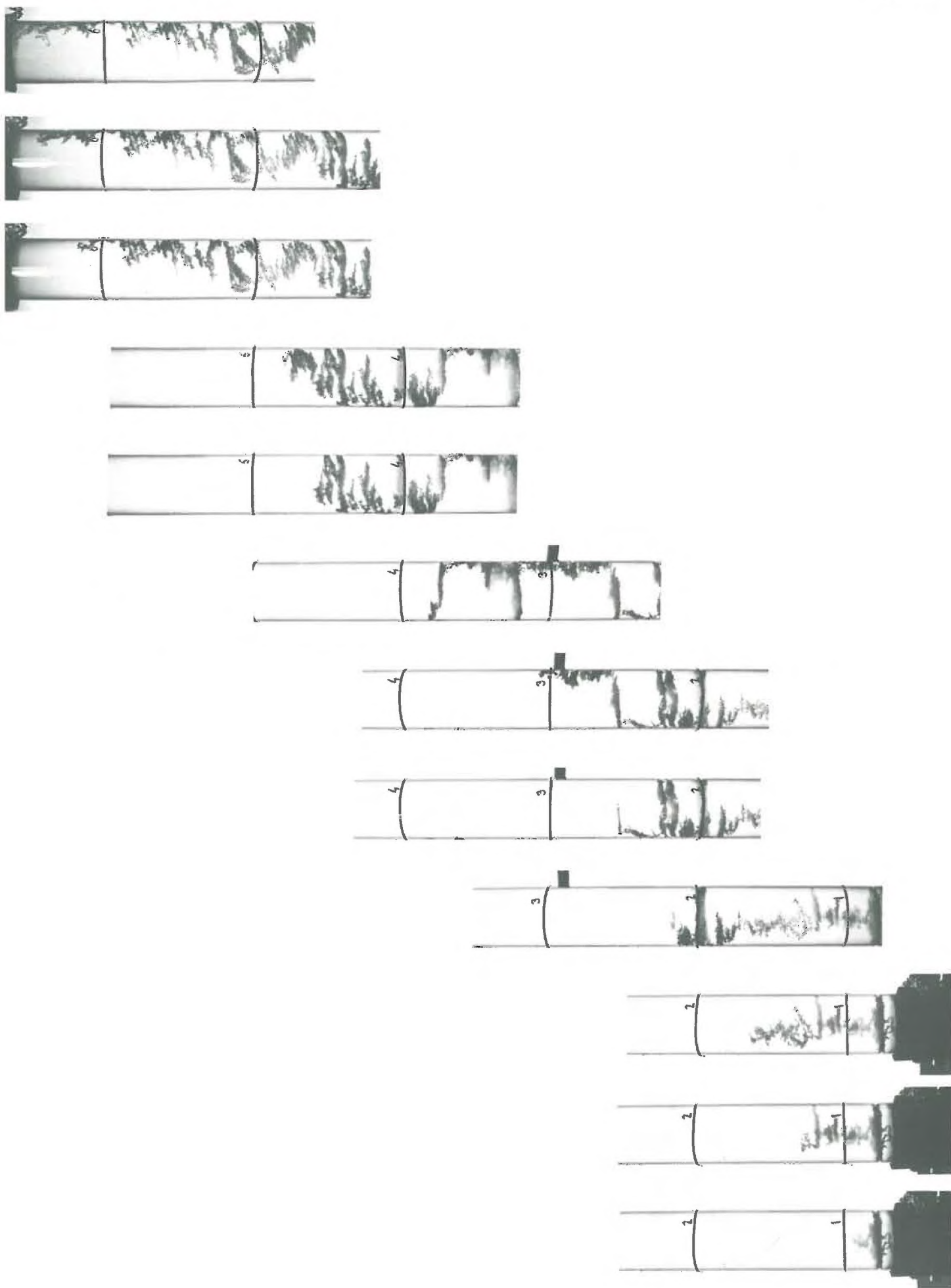


fig. 6.2.



dans l'échantillon n'est pas prise en compte dans l'analyse ; en effet la vanne (2) étant ouverte, la quasi totalité de ce gaz est évacuée lors du balayage du massif par l'iso-octane "pur" et la quantité pouvant se dissoudre dans la phase liquide est négligeable.

Connaissant alors avec précision le volume de liquide initialement en place et la quantité de CO_2 qui est transférée, nous pouvons contrôler si l'équilibre thermodynamique est atteint, au sein du milieu, à la fin de l'injection de CO_2 . Par analogie avec les résultats précédents, nous avons défini un coefficient Δ qui traduit le retard à l'équilibre :

$$\Delta = (y_s - y_s^*)/y_o$$

y_s^* dans ce cas est la fraction molaire du CO_2 dans la phase gazeuse en équilibre avec la fraction molaire moyenne dans la phase liquide saturant le milieu à la fin de l'injection, puis extraite par l'iso-octane pur.

Pour cette série de 4 essais, nous avons obtenu les résultats :

n°	Q CO_2 cm^3/h	S_G	τ (s)	Δ
92.01	131	0,296	$14,4 \cdot 10^3$	0,193
92.02	128,5	0,313	$14,4 \cdot 10^3$	0,337
92.03	82,5	0,192	$14,4 \cdot 10^3$	0,442
92.04	108	0,303	$25,2 \cdot 10^3$	0,083

Les valeurs relativement élevées du retard à l'équilibre obtenues, traduites par Δ , sont explicables par le fait que, dans ces conditions d'injection, la phase gazeuse s'écoule dans le milieu poreux suivant un seul chenal de faible extension latérale. Ce chenal doit être comparé à celui dont on peut observer la "création" sur les photographies de la figure 6.2, et dans ces conditions, seule la diffusion moléculaire assure le transfert du CO_2 de l'interface gaz-liquide limitant ce chenal vers l'ensemble de la phase liquide.

6.2. ECOULEMENTS DE GAZ DESCENDANTS

- 6.2.1. Pour réaliser des écoulements descendants, le montage utilisé précédemment a été modifié et est représenté sur le schéma ci-après. La vanne à 3 voies (1) nous permet soit de recueillir et de mesurer la quantité de liquide sortant du milieu poreux pendant la circulation du gaz saturé en iC_8 et d'évaluer ainsi la saturation moyenne globale du milieu par chacune des phases (fig. 6.3), soit d'analyser l'effluent après l'arrêt de l'injection du gaz pendant le balayage par

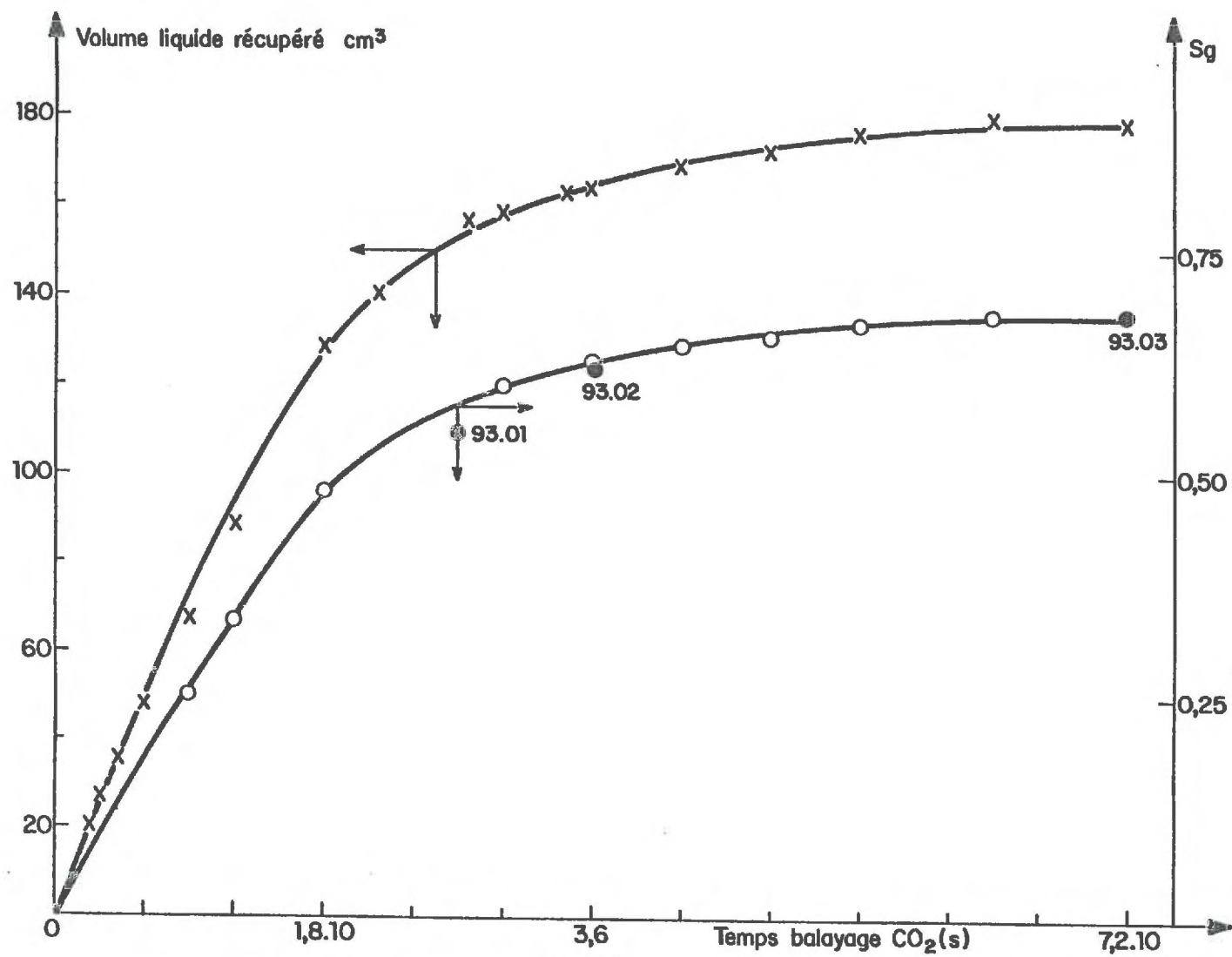
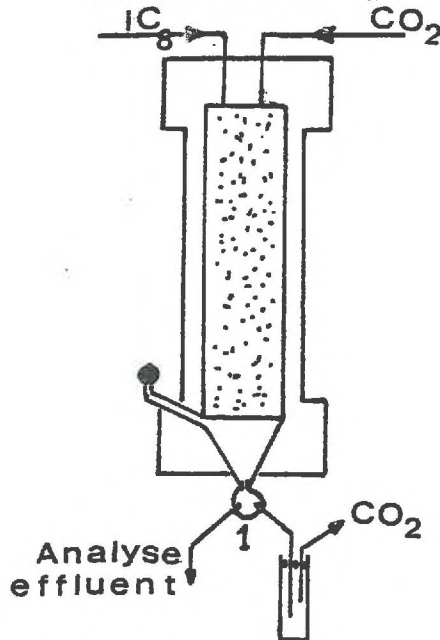


Fig. 6. 3.

de l'iso-octane pur. Le principe de mesure est identique à celui décrit précédemment. Dans le calcul de Δ , nous avons dû tenir compte, non seulement du CO_2 dissous dans la phase liquide mais encore de celui présent à l'état gazeux dans le milieu poreux à la fin de l'injection. En effet, ce volume de gaz, contrairement à ce qui se passe dans le cas précédent, traverse le système de mesure et est complètement intégré dans la quantité dosée.



Les résultats obtenus pour trois valeurs du temps de contact du CO avec la phase liquide, ou temps de balayage sont :

n°.	$Q \text{ CO}_2$ cm^3/h	S_g	$\tau \text{ (s)}$	Δ
93.01	720	0,543	$2,7 \cdot 10^3$	0,860
93.02	720	0,620	$3,6 \cdot 10^3$	0,459
93.03	720	0,680	$7,2 \cdot 10^3$	0,154

Pour cette série d'essais, comme pour la précédente, la phase liquide étant immobile, c'est seulement la diffusion moléculaire qui assure le transfert du CO_2 de l'interface vers l'intérieur de la phase liquide. Mais, d'après les visualisations réalisées sur le massif de Pyrex, les valeurs de l'aire interfaciale sont nettement plus importantes pour ce type d'écoulement que pour les écoulements ascendants de la phase gazeuse seule (§6.1) et ceci expliquerait que nous obtenions des valeurs du "retard" à l'équilibre plus faibles, le transfert de matière étant plus important dans le cas de ces écoulements descendants. Il convient cependant de noter que ces valeurs de Δ , quoique faibles, peuvent paraître encore élevées, car elles traduisent, pour ce type d'écoulement, des valeurs relativement faibles de l'aire interfaciale, valeurs reflétées par celles de la saturation en gaz. Ces faibles valeurs de la saturation en gaz peuvent être expliquées par le fait que nos conditions expérimentales, débit d'injection élevé du gaz et contraste important des masses volumiques, sont telles que des instabilités du type digitation ont pu se développer lors de la circulation du gaz.

La figure 6.4 représente l'évolution de Δ en fonction du temps de passage du CO_2 . Une extrapolation de cette courbe indiquerait que l'équilibre thermodynamique ($\Delta = 0$) ne serait atteint que pour des temps de balayage assez longs.

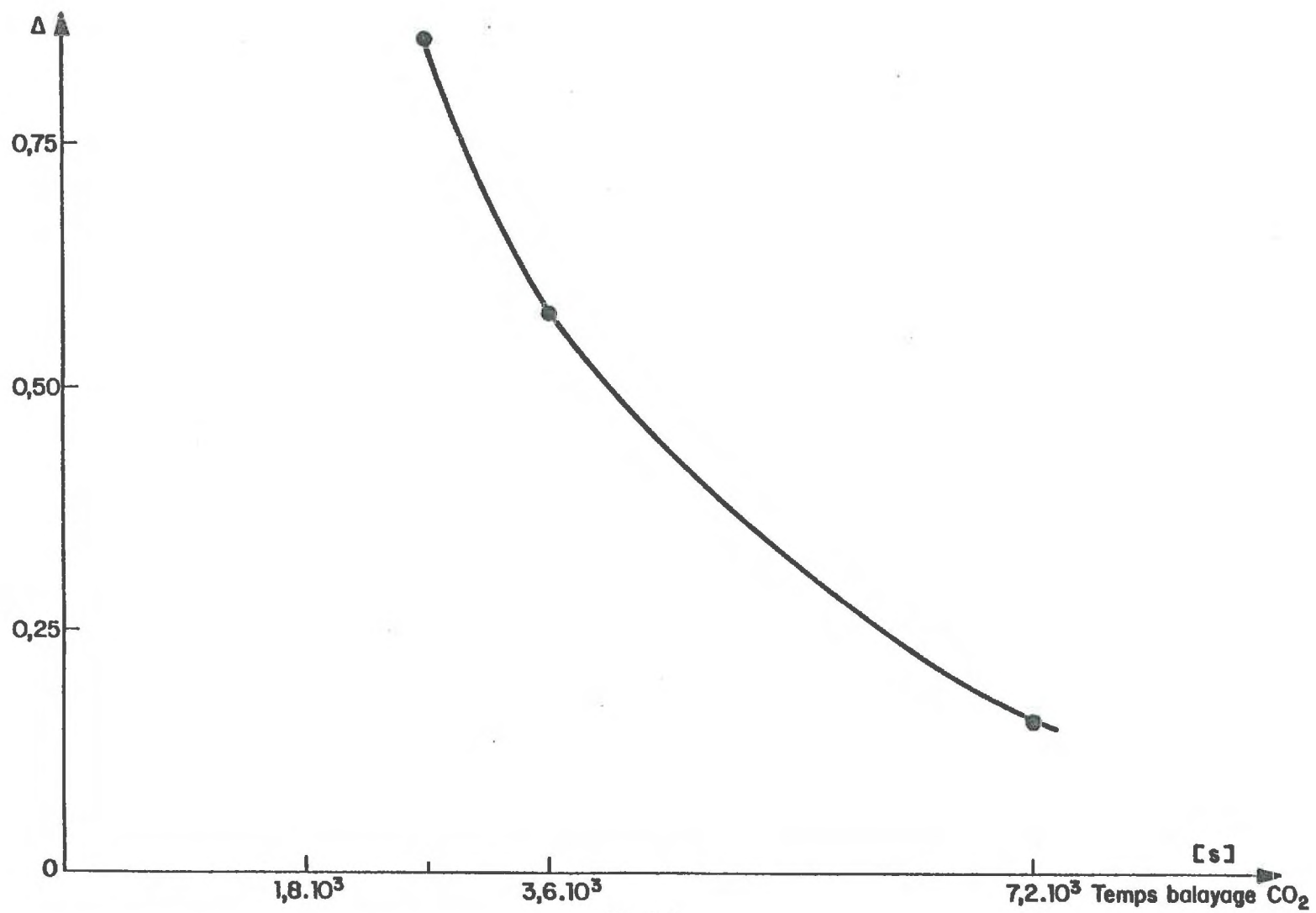


Fig.6.4

- 6.2.2. Nous noterons que ces résultats sont comparables à ceux obtenus lors de déplacements d'heptane par du méthane dans un milieu poreux consolidé, avec des conditions hydrodynamiques voisines de celles d'un gisement.

Pour ces expériences, un échantillon cylindrique de grès de FONTAINEBLEAU, $Z = 0,40$ m ; $D = 0,05$ m, volume des pores = $72,6 \text{ cm}^3$, perméabilité = 19 mD , est placé verticalement dans un bain thermostaté à $T = 70^\circ\text{C}$. Ce milieu poreux est dans un premier temps saturé sous pression à 70 bar par de l'heptane. Du méthane est ensuite injecté à débit constant, à l'extrémité supérieure du massif. La pression des fluides sortant du milieu poreux est maintenue constante et égale à 70 bar . Lorsqu'un volume de méthane égal à deux volumes des pores du milieu poreux est injecté, l'injection de gaz est arrêtée et le milieu est balayé par de l'heptane "pur". L'effluent recueilli sous pression pendant cette opération est détendu à la pression atmosphérique. Tous les volumes injectés et soutirés sont mesurés avec précision, ce qui permet de connaître exactement la quantité de méthane dissoute dans l'heptane pendant le balayage.

Le retard à l'équilibre est estimé en comparant cette quantité, d'une part, à celle que l'on aurait obtenue si l'équilibre thermodynamique entre les phases avait été atteint et, d'autre part, à celle qui correspondrait à un échange nul entre les phases et qui est nulle.

Pour les deux essais réalisés nous avons les résultats suivants :

$Q(C_1) \text{ cm}^3/\text{h}$	$\tau(\text{s})$	S_G	Δ
40	$7,2 \cdot 10^2$	0,48	0,59
4	$82,8 \cdot 10^3$	0,63	0,19

Pour ces essais, le transfert du méthane de l'interface gaz-liquide vers le sein de la phase liquide est assuré pour une part importante par la diffusion moléculaire puisque la phase liquide est macroscopiquement immobile.

Les résultats obtenus montrent l'influence importante de la distribution des phases sur le phénomène de transfert et confirme le rôle des conditions hydrodynamiques sur cette répartition.

CHAPITRE 7

DETERMINATION EXPERIMENTALE DES VALEURS DU COEFFICIENT
D'ECHANGE

Dans les chapitres 5 et 6 précédents, les résultats ont permis d'apprécier les conditions de transfert de matière en fonction des conditions hydrodynamiques de l'écoulement. On se propose maintenant de traduire la cinétique du phénomène à l'aide du concept de coefficient de transfert dont la définition a été précisée au §4.2.2.

7.1. COEFFICIENT GLOBAL D'ECHANGE

Compte tenu des conditions expérimentales qui sont celles de cette étude, nous avons résolu les équations du paragraphe 4.2.3 décrivant l'évolution des concentrations en supposant :

- le coefficient de transfert global et l'aire volumique interfaciale uniformes au sein du milieu poreux (indépendants de z donc) pour chaque essai,
- les termes de dispersion négligeables.

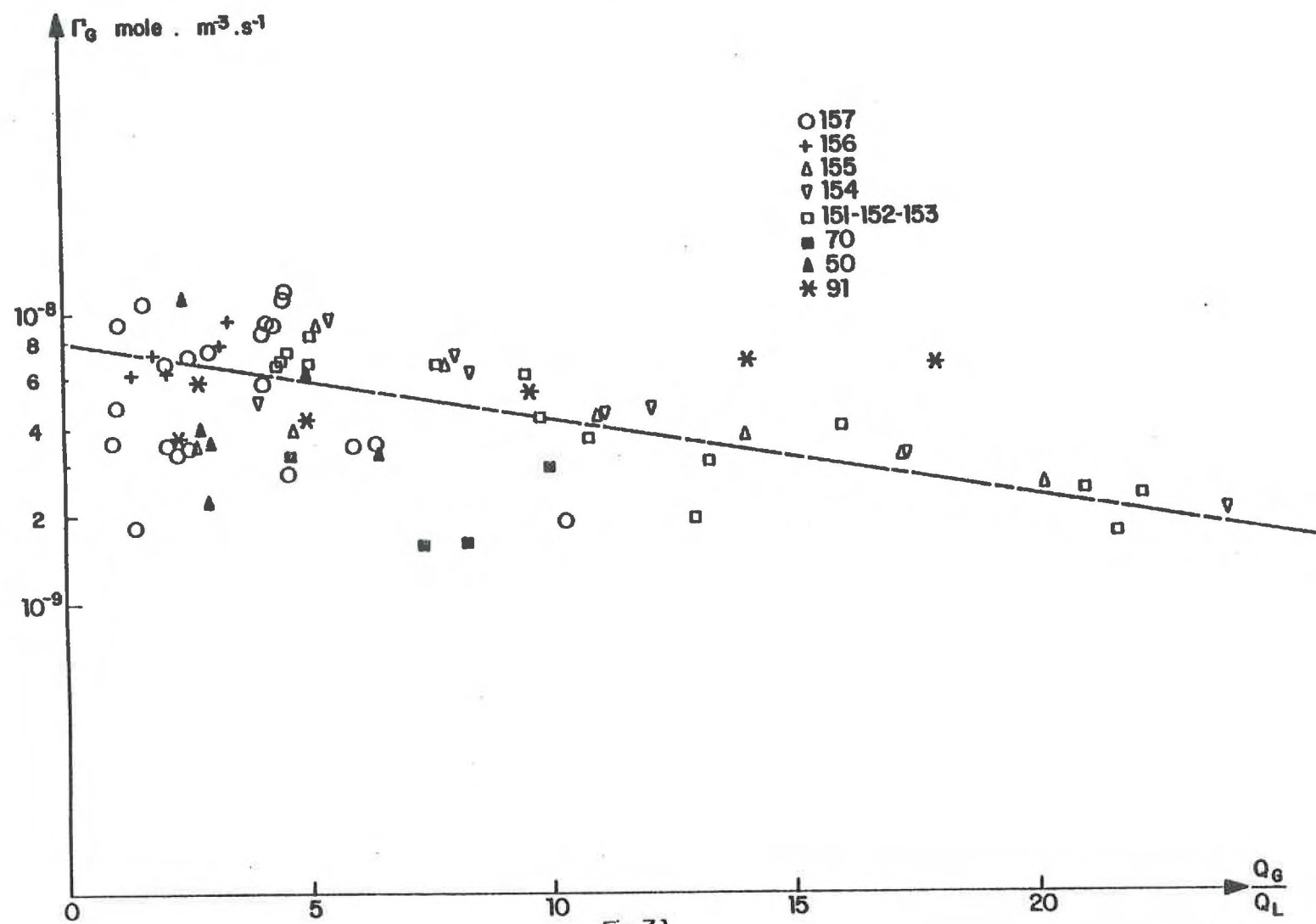
Remarquons qu'il n'y a pas incompatibilité entre le fait de négliger ces termes dans une description macroscopique et une interprétation prenant en compte les effets de diffusion-dispersion, à l'échelle microscopique, dans une direction perpendiculaire à la direction des écoulements.

Le régime étant stationnaire, et si l'on admet que L est peu modifiée par les transferts, les équations de transfert peuvent s'exprimer sous la forme :

$$d(Gy)/dz + \Gamma_G (y - y^*) = 0$$

$$Ldx/dz + \Gamma_L (x - x^*) = 0$$

G et L étant les densités de flux molaires de chaque phase.



La résolution du système d'équations précédent, assorti des conditions aux limites correspondant aux expériences, permet de restituer les valeurs du coefficient global d'échange Γ_G (ou $\Gamma_L = E' \cdot \Gamma_G$) - Annexe A.4.

La figure 7.1 présente l'ensemble des valeurs des coefficients d'échange obtenues pour les différentes séries d'essais, en fonction du paramètre Q_G/Q_L .

Si l'analyse quantitative du transfert à l'aide du coefficient global d'échange supposé uniforme et constant dans le milieu est fondée, les valeurs des coefficients globaux $\Gamma_G = K_G \cdot a$ déterminées pour des milieux poreux de longueurs différentes doivent être comparables. La figure 7.1, qui montre qu'il n'en est rien, permet d'apprécier le rôle important des conditions hydrodynamiques sur la distribution des phases et donc sur le transfert de matière. On notera, en effet, une plus grande dispersion des points pour les valeurs du rapport Q_G/Q_L inférieures à 5, domaine qui correspond à des variations importantes de l'aire interfaciale.

Cette relation entre les conditions hydrodynamiques, l'aire interfaciale et donc le coefficient global d'échange, apparaît peut-être plus nettement sur la figure 7.2 où les valeurs de Γ_G obtenues à partir des résultats des séries 155 et 157 (conditions hydrodynamiques comparables) pour des valeurs constantes du débit de la phase gaz sont représentées en fonction des valeurs du débit de la phase liquide.

Sur cette figure, les points semblent délimiter deux domaines :

- l'un matérialisé par la droite passant par l'origine et sur laquelle se trouvent tous les points obtenus pour des valeurs du rapport $Q_G/Q_L > 4$ (rappelons que, dans ces conditions, les chenaux de gaz sont bien établis),
- l'autre situé en dessous de cette droite et qui correspond à des valeurs de ce rapport inférieures à 4. Dans ce cas, l'aire interfaciale évolue rapidement (chenal à l'origine unique qui se ramifie).

7.2. COEFFICIENTS LOCAUX DE TRANSFERT

Dans les appareils de Génie Chimique, les vitesses de chacune des phases sont telles qu'un écoulement turbulent entraîne une fluctuation de la répartition des concentrations au sein de chaque phase {3} et les échanges qui en résultent se superposent à ceux dus à la diffusion moléculaire.

Pour la gamme de vitesse de la phase liquide que nous avons explorée au cours de cette étude, la dispersion axiale définie précédemment est négligeable. En effet, nous obtenons des valeurs du nombre de PECLET, défini par la relation $Pe = V.L./\mathcal{K}$ avec V

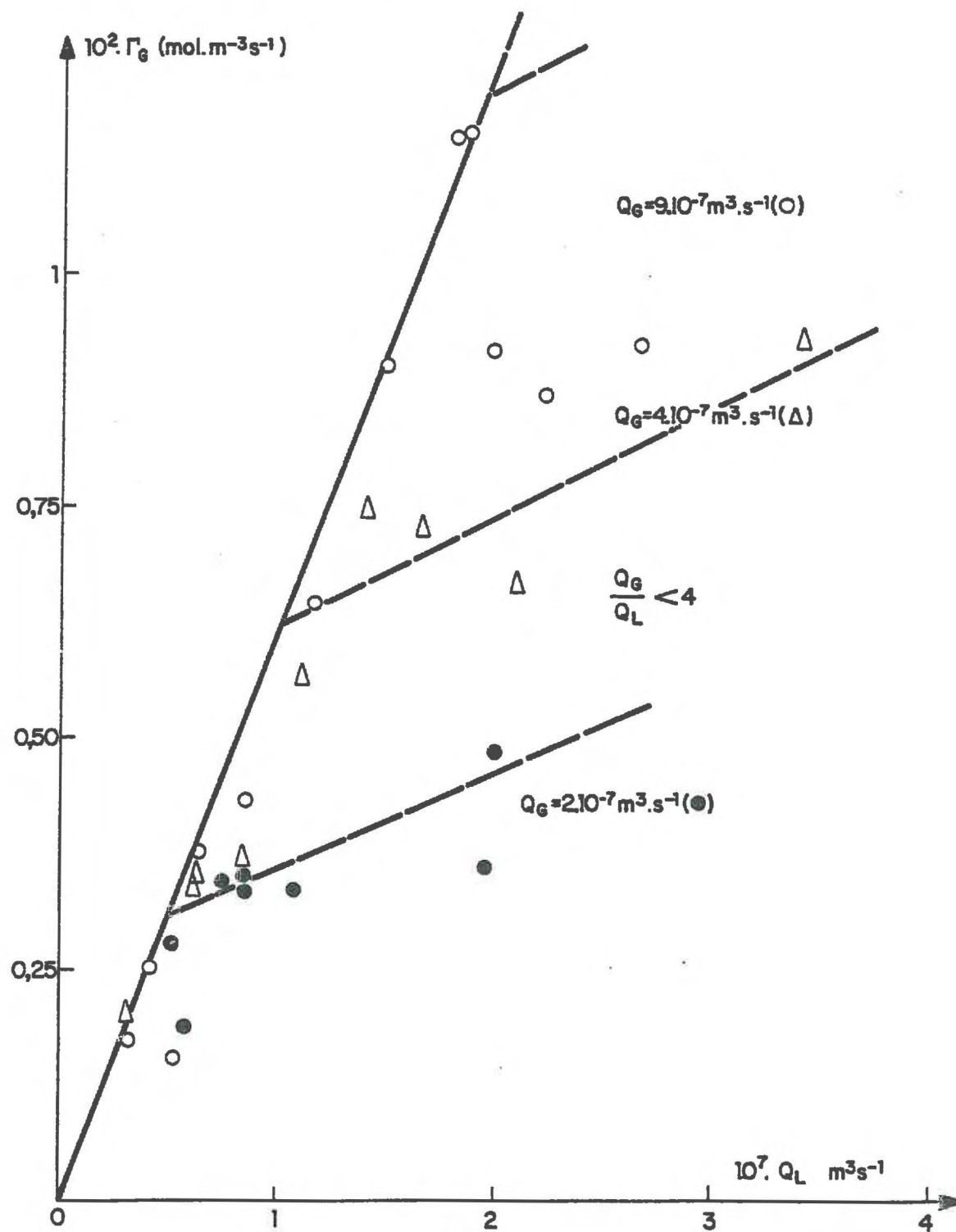


Fig. 7. 2.

débit en volume rapporté à la section, L longueur de la zone de contact et K coefficient de dispersion, supérieures à 1500 et la "dispersion axiale" n'est significative que pour des valeurs inférieures à 100 {11}.

Les valeurs du coefficient global d'échange que nous avons obtenues sont des "valeurs pures" de transfert de matière et nous pouvons ainsi les comparer à celles de la littérature du Génie Chimique {6}.

Pour les séries 154 et 155, la phase gazeuse étant composée d'un seul constituant, en l'occurrence du CO_2 pratiquement pur, on peut supposer que, dans la relation qui traduit l'additivité des résistances au transfert, soit :

$$\frac{1}{K_a} = \frac{1}{k_{Ga}} + \frac{E}{k_{La}} \quad \begin{array}{l} E \text{ étant le coefficient d'équilibre} \\ \text{tel que } y_s^* = E x_s \end{array}$$

le terme $1/k_{Ga}$ peut être négligé.

Cette hypothèse permet donc de déterminer directement le coefficient local de transfert dans la phase liquide k_{La} à partir des valeurs de Δ et x_s .

Par ailleurs, pour chacun des essais de ces séries, nous connaissons ΔP , Z et Q_L , ce qui nous permet de calculer un terme E_L de puissance dissipée par unité de volume pour la phase liquide en écoulement : $E_L = (\Delta P/Z)_{LG} \cdot V_L$ et de comparer ainsi nos résultats dans le diagramme $k_{La} = f(E_L)$ à ceux obtenus en Génie Chimique pour d'autres conditions expérimentales (fig. 7.3).

Sur la figure 7.3, le cartouche reprend les résultats obtenus en Génie Chimique et tirés de la bibliographie {6}. Dans ce cartouche, la zone hachurée correspond au domaine exploré dans notre travail.

Si l'on prend comme définition de V_L , dans l'expression de l'énergie dissipée, la valeur de la vitesse de filtration, soit Q_L/s étant la section droite du massif, les points obtenus, pour les essais des séries 154 et 155, symbolisés par ■ et ●, se situent entre les droites de corrélation proposées par REISS et CHARPENTIER {6}.

On remarquera toutefois que la vitesse réelle moyenne du fluide, qu'il faut prendre en compte pour calculer l'énergie, est donnée par l'expression :

$$U_L = \frac{Q_L}{S \cdot \epsilon S_L} \quad \begin{array}{ll} \epsilon & \text{porosité} \\ S_L & \text{saturation en liquide} \end{array}$$

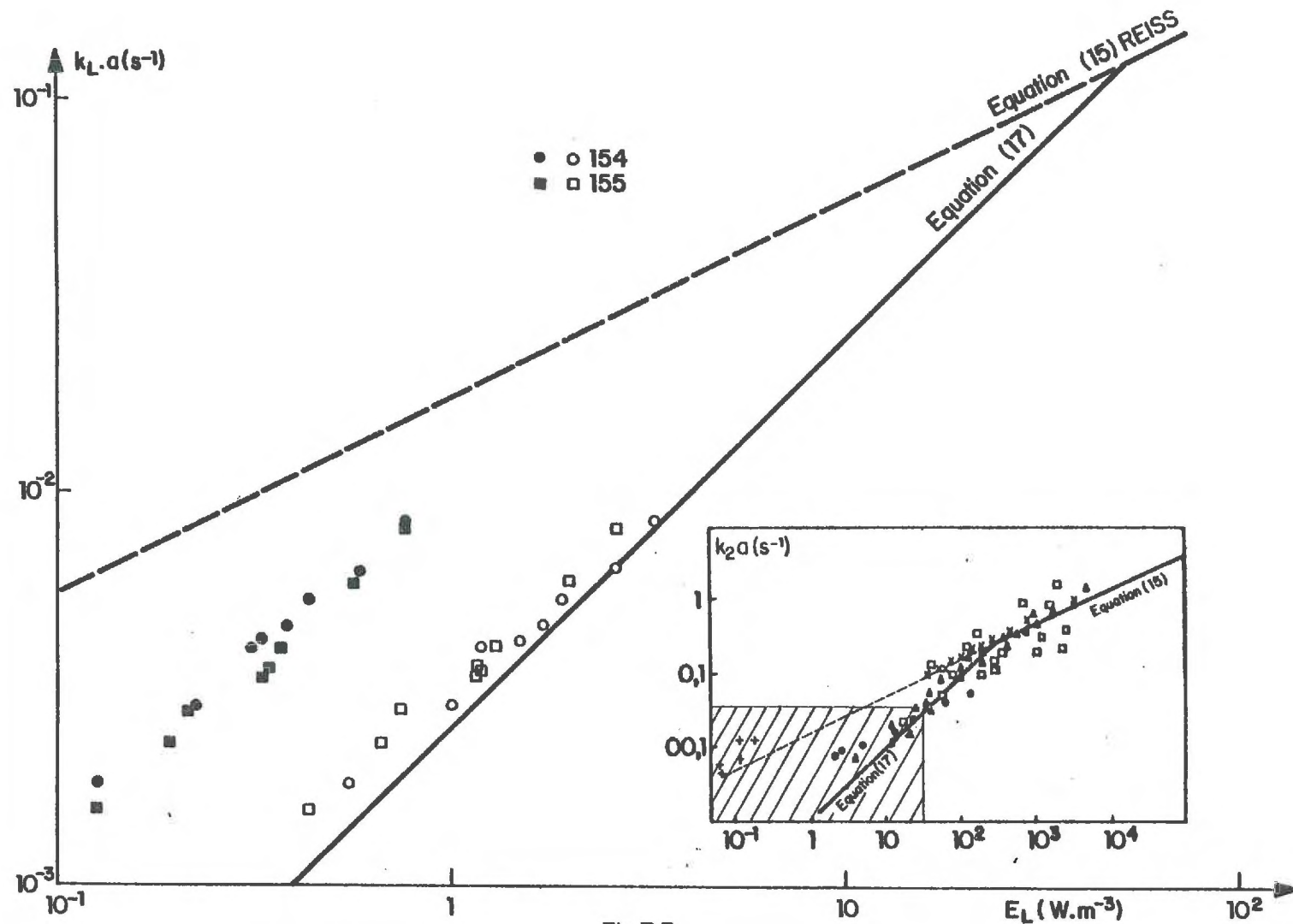


Fig.7.3.

Si l'on adopte cette expression, nos points expérimentaux, symbolisés alors par \square et \circ , s'alignent de façon remarquable sur la droite correspondant à la corrélation proposée par CHARPENTIER et d'expression :

$$k_L a = 0,0011 E_L (D_A / 2,4 \times 10^{-9}), \text{ avec}$$

$$D_A = 5,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} : \text{coefficient de diffusion du CO}_2 \text{ dans l'iso-octane.}$$

On notera également qu'avec nos conditions expérimentales, le sens de l'écoulement n'a pas d'influence sur les valeurs de $k_L a$ alors que les corrélations du Génie Chimique ne sont données que pour des écoulements descendants.

La corrélation présentée sur la figure 7.3 indique des tendances intéressantes, mais il est certain que d'autres paramètres conditionnent les phénomènes et que les valeurs de $k_L a$ doivent dépendre notamment du rapport des vitesses.

CONCLUSION

Jusqu'à maintenant, dans les gisements pétroliers, le déplacement de l'huile par un autre fluide avec transfert de constituants est interprété en supposant l'équilibre thermodynamique atteint localement à chaque instant. On peut toutefois mettre en doute cette hypothèse, surtout lorsque le fluide déplaçant est un gaz dont la mobilité est beaucoup plus grande que celle de l'huile. C'est ce cas que nous avons étudié.

En raison des contraintes expérimentales, les conditions hydrodynamiques de la plupart des essais que nous avons réalisés, avec écoulement à co-courant des deux phases dans le milieu poreux, sont intermédiaires entre les conditions rencontrées généralement au sein d'un gisement de pétrole, caractérisées souvent par des vitesses relativement faibles, et celles courantes en Génie Chimique. Dans les conditions expérimentales de notre étude, nous avons pu mettre au point une méthode pour évaluer la cinétique du transfert entre phases, qui nous a permis de montrer que, pour l'interprétation des résultats obtenus, dans les conditions des essais, le paramètre important est le rapport des vitesses de filtration de chaque phase. Dans ce contexte, une transposition des résultats obtenus à des conditions différentes relativement proches apparaît donc possible.

Les écoulements diphasiques ont été réalisés dans des milieux poreux dits homogènes, c'est-à-dire aussi peu hétérogènes que possible, et cependant, nous avons observé que le retard à l'équilibre était dû à la présence d'écoulements en chenaux de la phase non mouillante. Or, on sait que les milieux poreux naturels sont très loin d'être homogènes et qu'il existe des chemins préférentiels particulièrement favorables à l'écoulement du fluide le plus mobile, ce qui ne fait alors que "ralentir" les transferts entre phases à l'échelle de l'ensemble du milieu étudié.

Une modélisation numérique correcte des déplacements polyphasiques réels au sein des gisements, avec transfert de matière entre phases, doit tenir compte de l'analyse des phénomènes proposée au chapitre 4 et illustrée par les résultats présentés au chapitre 5, analyse qui entraîne, dans la pratique, l'introduction de coefficients de transfert, seules grandeurs directement utilisables.

Résultats essentiels

- Le transfert d'un constituant d'une phase gazeuse vers une phase liquide, phases s'écoulant à co-courant dans un milieu poreux, est loin d'être "instantané", puisqu'avec nos conditions expérimentales, la phase liquide sortant du milieu poreux n'est pas en équilibre thermodynamique avec la phase gazeuse.
- En fonction des conditions hydrodynamiques qui sont traduites de manière satisfaisante par le rapport des vitesses de filtration de chacune des phases, l'écart à l'équilibre observé à l'aval du milieu entre les deux phases varie rapidement pour des faibles valeurs de Q_G/Q_L , alors qu'il est à peu près constant pour des valeurs élevées de ce rapport. Pour des conditions hydrodynamiques identiques, l'écart à l'équilibre est influencé par la dilution du constituant qui est transféré.
- La visualisation de certaines structures d'écoulement en chenaux permet d'expliquer les variations mesurées des conditions de transfert par des variations de l'aire interfaciale. Nous avons constaté d'autre part que les structures d'écoulement (ou la répartition des phases en écoulement) étaient liées aux valeurs du rapport Q_G/Q_L .
- L'étude de la variation de l'aire interfaciale nous a permis de compléter des corrélations proposées par les spécialistes du Génie Chimique, puisque, dans le cas présenté, les domaines de variation des paramètres sont assez différents de ceux qu'ils explorent.

Perspectives

Si le travail réalisé a apporté quelques éléments de réponse pour certains types d'écoulements, beaucoup de questions nous semblent devoir faire l'objet d'études complémentaires :

- Le problème de la détermination expérimentale de l'aire volumique interfaciale, dans le cas de fluides de gisements en écoulement dans un milieu finement divisé, n'est pas totalement résolu.
- Des écoulements en chenaux peuvent se développer dans le cas d'un écoulement gaz-liquide, mais il serait intéressant de savoir dans quelle mesure ces structures peuvent être rencontrées dans le cas d'un écoulement de deux phases liquides non miscibles.

- Une explication de l'existence des structures d'écoulement observées doit être recherchée. L'observation, dans le cas d'écoulements liquide-liquide, de structures analogues ne pourrait qu'accroître l'intérêt d'une telle recherche pour laquelle le recours à des considérations énergétiques sur les écoulements constituerait une voie d'approche possible.

Des réponses satisfaisantes à ces questions pourraient permettre une détermination plus précise des conditions optimales d'exploitation des gisements pétroliers, en particulier en cas de récupération assistée.

NOTATIONS

A, a	aire interfaciale volumique $[L^{-1}]$
$\left. \begin{matrix} c \\ c_e \end{matrix} \right\}$	concentration en masse par volume $[M L^{-3}]$
D	diamètre du milieu poreux dans la cellule d'essai $[L]$
\mathcal{D}	coefficient de diffusion moléculaire $[L^2 T^{-1}]$
d_p	diamètre des particules constituant le milieu $[L]$
E	fonction définissant l'équilibre thermodynamique du CO_2 entre les phases $[S.D]$
E'	coefficient d'équilibre : $E' = y/x$ à l'équilibre $[S.D]$
G	densité de flux molaire de la phase gazeuse rapportée à une surface définie en milieu poreux $[mole L^{-2} T^{-1}]$
g	pesanteur
h	variable d'espace $[L]$
$\bar{\mathcal{K}}$	tenseur de dispersion d'une phase fluide $[L^2 T^{-1}]$
K	coefficient de transfert global $[LT^{-1}]$
k	coefficient de transfert local $[LT^{-1}]$
$*K$	perméabilité monophasique d'un milieu poreux (tableau 2.1) $[L^2]$
l	dimension caractéristique de l'écoulement en chenaux $[L]$
L	densité de flux molaire de la phase liquide rapportée à une surface définie en milieu poreux $[mole L^{-2} T^{-1}]$
\mathcal{M}	masse moléculaire $[M mole^{-1}]$
N	flux d'un constituant à l'interface gaz-liquide
P	pression
Pe	nombre de PECLET = $\frac{Ud_p}{\mathcal{D}}$ $[S.D]$
Q	débit volume d'une phase à travers le milieu poreux $[L^3 T^{-1}]$ débit molaire d'une phase Ch.2 $[mole T^{-1}]$
R	rayon de courbure d'une interface $[L]$
r	rayon moyen des pores $[L]$
S	saturation d'une phase en milieu poreux $[S.D]$
\mathcal{S}	section droite du milieu poreux dans la cellule d'essai $[L^2]$
Sh	nombre de SHERWOOD = $\frac{kD}{\mathcal{D}}$ $[S.D]$

t	temps [T]
U	vitesse interstitielle dans chacune des phases = $V/(S\varepsilon)$ [LT^{-1}]
V	vitesse de filtration ou vitesse de DARCY = Q/S [LT^{-1}]
V_p	volume des pores [L^3]
x	fraction molaire d'un constituant dans la phase liquide [S.D]
y	fraction molaire d'un constituant dans la phase gazeuse [S.D]
z	variable d'espace en milieu poreux, dans le sens de l'écoulement [L]
Z	longueur du milieu poreux dans la cellule d'essai [L]
Γ	coefficient global d'échange [mole $L^{-3}T^{-1}$]
Δ	coefficient représentant le retard à l'équilibre à l'aval du milieu poreux [S.D]
ΔP	différence de pression [$M L^{-1}T^{-2}$]
ε	porosité du milieu poreux [S.D]
ρ	masse volumique [$M L^{-3}$]
τ	durée de séjour (chapitre 7) [T]
σ	tension interfaciale [$M T^{-2}$]
μ	viscosité dynamique [$M L^{-1}T^{-1}$]
θ	angle de contact

Indices ou exposants

G	phase gazeuse
I	interface gaz-liquide
i	constituant considéré
L	phase liquide
T	total = L + G
r	relatif
o	amont du milieu poreux dans la cellule d'essai (comme "origine")
s	aval du milieu poreux dans la cellule d'essai (comme "sortie")
z	point courant
*	grandeur attachée aux conditions d'équilibre thermodynamique
-	composition moyenne au sein d'une phase
1 darcy	= $0,987 (\mu m)^2$
1 psi	= 0,07 bar

BIBLIOGRAPHIE

- 1.- ALLAKHERDIEVA R.G., KORNIENKO G.L. - Etude expérimentale du déplacement de l'huile par un gaz dans des conditions de miscibilité limitée - Teorija i praktika doly chi nefti NEDRA 1966 p. 88-100
- 2.- ARNOLD C.W., STONE H.L., LUFFEL D.L. - Displacement of oil by Rich Gas Banks - Trans. AIME 1960 - Vol. 211, p. 305-312
- 3.- BIRD R.B., STEWART W.E., LIGHTFOOT E.N. - Transport Phenomena - Ed. John Wiley and Son, 1960
- 4.- CARSLAW H.S., JEAGER J.C. - Conduction of Heat in Solids - Oxford 1959
- 5.- CHARLOT G. - Les méthodes de la chimie analytique - Analyse quantitative minérale - Masson et Cie Ed. 1966
- 6.- CHARPENTIER J.C. - Recent Progress in Two Phase Gaz Liquid Mass Transfer in Packed Beds - The Chemical Engineering Journal 11 - (1976) p. 161-181
- 7.- CLEVER H.L., BATTINO R., SAYLOR J.H., GROSS P.M. - The solubility of Helium, Neon, Argon and Krypton in Some Hydrocarbon Solvents - J. of Am. Chem. Soc. Vol. 61, 1957, p. 1078-1082
- 8.- COMBARNOUS M. - Etude expérimentale de la texture d'un milieu poreux non consolidé - Note n° 27 Div. Prod.-Nov. 1965 (I.F.P.)
- 9.- CULHAM W.E., FAROUQ ALI S.M., STAHL C.D. - Experimental and Numerical Simulation of Two-Phase Flow - Flow with inter-phase mass transfer in one and two dimensions. SPE J. Sept. 1969 - p. 323-327
- 10.- DEFIVES D. - Transfert de matière - Revue I.F.P. Vol. XV n°7.8.9.10. 1960
- 11.- DEFIVES D., ROJEY A. - Transfert de matière - Efficacité des opérations du Génie Chimique - Ed. Technip 1976
- 12.- DREISBACH R.R. - Physical Properties of Chemical Compounds II - Advances in Chemistry - Série 22 - 1959
- 13.- DUMORE J.M. - Developpement of Gas Saturation during solution-gas drive in an Oil Layer Below a Gas Cap - SPE J. Sept. 1970 - p. 211
- 14.- FICK A. - Annalen der Physik (Leipzig) 94 (1855), p. 59

- 15.- FRIED J.J., COMBARNOUS M. - Dispersion in Porous Media - Advances in Hydrosience - Vol. 7 - 1971 - Academic Press
- 16.- FRIEDLANDER S.K. - Mass and Heat Transfer to Single Spheres and Cylinders at Low Reynolds Numbers - A.I. Ch. E. J. Vol.3, p. 43 (1957)
- 17.- FURNAS C.C. - Flow of gases through beds of broken solids - Library Congress Recd. 12-11 1929 - Documents Division
- 18.- GOTO S., SMITH J.M. - Trickle-Bed Reactor Performance - A.I. Ch. E. Journal Vol. 21 n° 4, janvier 1975, p. 706
- 19.- HAUSEN H. - Chem. Ing. Tech. Vol. 25 n° 595 - 1953
- 20.- HOUPEURT A. - Mécanique des fluides dans le milieu poreux - Critiques et Recherches - Ed. Technip 1974
- 21.- JACQUIN C. - Corrélation entre la perméabilité et les caractéristiques géométriques du grès de FONTAINEBLEAU - Revue I.F.P. - Vol. XIX n° 7-8, 1964, p. 921-937
- 22.- KAKAÇ S., VEZIROGLU T.N. - Two Phases Flow and Heat Transfer - Vol. II - Hemisphere Publishing Corporation. 1977
- 23.- LANDOLT, BORNSTEIN - Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik - Springer Ed. Vol. II Part 5. 1950
- 24.- LAURENT A., CHARPENTIER J.C. - Aires interfaciales et coefficients de transfert de matière dans divers types d'absorbours et de réacteurs gaz-liquide - Chem. Eng. Journal. Vol.8, 1974, p. 85-101
- 25.- LAURENT A., PROST C., CHARPENTIER J.C. - Détermination par méthode chimique des aires interfaciales et des coefficients de transfert de matière dans les divers types d'absorbours et de réacteurs gaz-liquide - Journal de Chimie Physique 1975 n° 2, p. 236
- 26.- LELIEVRE R.F. - Etude d'écoulements diphasiques permanents à contre-courant en milieu poreux - Thèse Toulouse 1965
- 27.- LEVERETT M.C. - Capillary behavior in porous solids - Trans. AIME Vol. 142 - 1941 - p. 152-169
- 28.- LEWIS W.K., WHITMAN W.G. - Principles of gas absorption - Ind. Eng. Chem. Vol. 16 - 1924 - p. 1215-1220
- 29.- LINKE W.F. - Solubilities Inorganic and Metal compounds - Vol. II - 1965 - Am. Chem. Soc. Ed.
- 30.- MARLE C. - Les écoulements polyphasiques en milieu poreux - Cours de production Tome IV - Ed. Technip 1972

- 31.- MARTIN J.M., CROUZIL G., LELEU M., COMBARNOUS M. - Essais de visualisation in situ de certains types d'écoulements diphasiques en milieu poreux - Revue de l'I.F.P. Janv.-Fév.1975 Vol. XXX n° 1, p.177
 - 32.- MARTIN J.M., CROUZIL G., COMBARNOUS M. - Visualisation in situ de certains types d'écoulements diphasiques en milieu poreux - Revue de l'I.F.P. Sept.-Oct. 1976, Vol. XXXI, n° 5, p. 923
 - 33.- N.G.A.A. Natural Gasoline Association of America - Equilibrium Ratio Data Book - 1957 - Tulsa Oklahoma
 - 34.- PFANNKUCH H.O. - Contribution à l'étude des déplacements fluides miscibles dans un milieu poreux - Thèse - Revue de l'I.F.P. 1963 - Vol. XVIII n° 2
 - 35.- PRIGOGINE I., DEFAY R. - Surface Tension and Adsorption - Longmans Londres 1966
 - 36.- QUELET R. - Précis de Chimie - Chimie Générale - Presses Univ. de France 1958
 - 37.- SATTERFIELD C.N. - Trickle Bed Reactor - A.I.Ch.E.J. Vol. 21 - 1975, p. 209
 - 38.- SIGMUND P.M. et coll. - Retrograde Condensation in Porous Media - S.P.E. J. Vol. 13 n° 2 - Avril 1973 - p. 93-105
 - 39.- STANDING M.B. - Volumetric and Phase Behavior of Oil Field Hydrocarbon Systems - Reinhold Pub. Corp. N.Y. - 1952
 - 40.- TINDY R., RAYNAL M. - Effet du milieu poreux sur la pression de saturation d'un pétrole brut - IIe colloque A.R.T.F.P. 1965 - Communication n° 15
 - 41.- TOREN P.E., HEINRICH B.J. - Determination of Carbon Dioxide in gas streams - Analytical Chemistry - Vol. 29 n° 12 - Dec. 1957 - p. 1854-1856
 - 42.- TREBIN F.A., ZADORA T.I. - Etude expérimentale de l'influence d'un milieu poreux sur les changements de phase dans des systèmes gaz-condensat - Neft'i gas 1968 n° 8 - p. 37-41
 - 43.- VIDAL J. - Thermodynamique - Cours ENSPM - Ed. Technip 1974
 - 44.- VIGNES A. - Recherches sur le transfert de matière entre deux phases fluides - Thèse - Berger Levrault - Ed. 1960
 - 45.- WILSON P.W., ORCUTI F.S., PETERSON J. - Determination of Carbon Dioxide in gas mixtures - Ind. Eng. Chem. Analytical Ed. - Vol. n° 4 - Oct. 15, 1932 - p. 357-361
 - 46.- ZABRODINE P.I. - Etude expérimentale du déplacement de l'huile sous l'action du CO₂ - Moskva - VNII 1969.
-

ANNEXES

- ANNEXE 1. Mesure des fractions molaires de CO₂
- ANNEXE 2. Précision des mesures
- ANNEXE 3. Estimation des effets de dispersion
- ANNEXE 4. Calcul théorique du coefficient global d'échange
- ANNEXE 5. Résultats bruts des expériences

ANNEXE 1

MESURE DES FRACTIONS MOLAIRES DE CO_2

La fraction molaire d'un constituant dans une phase fluide homogène est définie comme le rapport entre le nombre de molécules de ce constituant dans la phase considérée et le nombre total de molécules dans cette phase. Compte tenu de la bonne connaissance que nous avons des différents débits dans l'installation, les fractions molaires du CO_2 dans la phase gazeuse : y_0 à l'entrée, y_s à la sortie, ou dans la phase liquide : x_s à la sortie, peuvent être mesurées soit par les concentrations massiques ou volumiques, soit par le flux molaire.

1.1. Mesure de y

Un nombre important de techniques a été mis au point pour évaluer en continu la concentration du CO_2 dans un courant gazeux [5,41,45]. Ces techniques sont basées soit sur des propriétés physiques des gaz, soit sur les propriétés chimiques particulières du dioxyde de carbone, ce composé formant avec l'eau un acide.

1.1.1. Méthode du pH

La première méthode que nous avons retenue repose sur la mesure de l'équilibre entre le dioxyde de carbone présent dans une phase gazeuse et une solution aqueuse saline saturée. Cette mesure est assurée d'une manière classique par la détermination de l'activité de l'ion hydrogène ou pH de la solution.

L'appareillage est représenté sur la figure 3.3. Bien que la taille de la cellule contenant le liquide n'ait pas une importance primordiale, celle-ci a été réduite de façon à contenir une quantité minimale de liquide. Un disque de verre fritté assure le passage et la dispersion de la phase gazeuse dans le liquide et une agitation mécanique de l'ensemble accroît le contact entre les phases. Le pH de la solution est mesuré à l'aide d'une électrode combinée METROHM.

Le bon fonctionnement de celle-ci nous a imposé le choix de la solution saline : il s'agit d'une solution aqueuse saturée de KCl.

La cellule et l'électrode ont été étalonnées de la manière suivante : un mélange gazeux barbote dans la solution de KCl jusqu'à ce que le pH de cette solution soit stable. Le pourcentage de CO_2

contenu dans le gaz est alors dosé par la méthode classique de la potasse concentrée. Ces résultats, qui tiennent compte de la pression partielle de la vapeur d'eau, nous ont permis de construire l'abaque représenté sur la figure A.1.1.

Au cours d'une expérience, la procédure suivie pour la mesure de y_0 ou de y_s est alors la suivante : la phase gazeuse, dont le débit et la pression sont mesurés avec précision, traverse avant l'analyse un dessiccateur contenant du chlorure de calcium et un piège froid pour condenser les traces éventuelles de vapeur d'eau et d'iso-octane. Ensuite, cette phase gazeuse barbote dans la solution de KCl saturée, dont l'évolution du pH est enregistrée. La valeur de ce paramètre est reliée directement à la valeur de la concentration en CO_2 , donc à la fraction molaire de ce constituant dans la phase gazeuse grâce à l'abaque d'étalonnage.

L'intérêt de cette méthode de détermination de y_0 et y_s réside dans le fait qu'elle est rapide, continue et reproductible, mais ses points faibles sont :

- la fragilité de l'appareillage,
- la correction indispensable de la dérive dans le temps des électrodes de mesure (formation de carbonates dans l'électrode combinée),
- la marge d'erreur non négligeable liée au fait que le pH d'une solution est le logarithme de la concentration des ions H^+ dans cette solution.

1.1.2. Méthode du fil chaud

Si un fil conducteur, parcouru par un courant d'intensité constante, est placé dans une enceinte contenant une phase gazeuse immobile, la température d'équilibre atteinte par le fil est fonction de la conductibilité thermique de la phase gazeuse. Dans ces conditions, la valeur mesurée de la différence de potentiel entre les extrémités de ce fil peut être reliée à la composition de la phase gazeuse.

Suivant ce principe, déjà utilisé par d'autres expérimentateurs {8}, nous avons réalisé l'appareillage dont les différents éléments sont représentés sur la fig. A.1.2. Le fil de tungstène est placé dans une cellule métallique elle-même plongée dans un bain thermostaté par une circulation d'huile. Une alimentation stabilisée et un ensemble électronique délivrent, dans le fil, un courant d'intensité constante, choisie entre 10 et 15 mA, et la tension aux bornes de celui-ci est mesurée à l'aide d'un enregistreur potentiométrique.

La cellule de mesure est branchée en parallèle sur le circuit de gaz, soit avant l'injection de cette phase dans le milieu poreux, soit à la sortie de celui-ci. Avant toute analyse, la phase gazeuse est débarrassée des traces de vapeur d'eau (CaCl_2) et d'iso-octane (piège à froid). Pour effectuer une mesure de concentration de CO_2 , la phase gazeuse, grâce à un jeu de robinets,

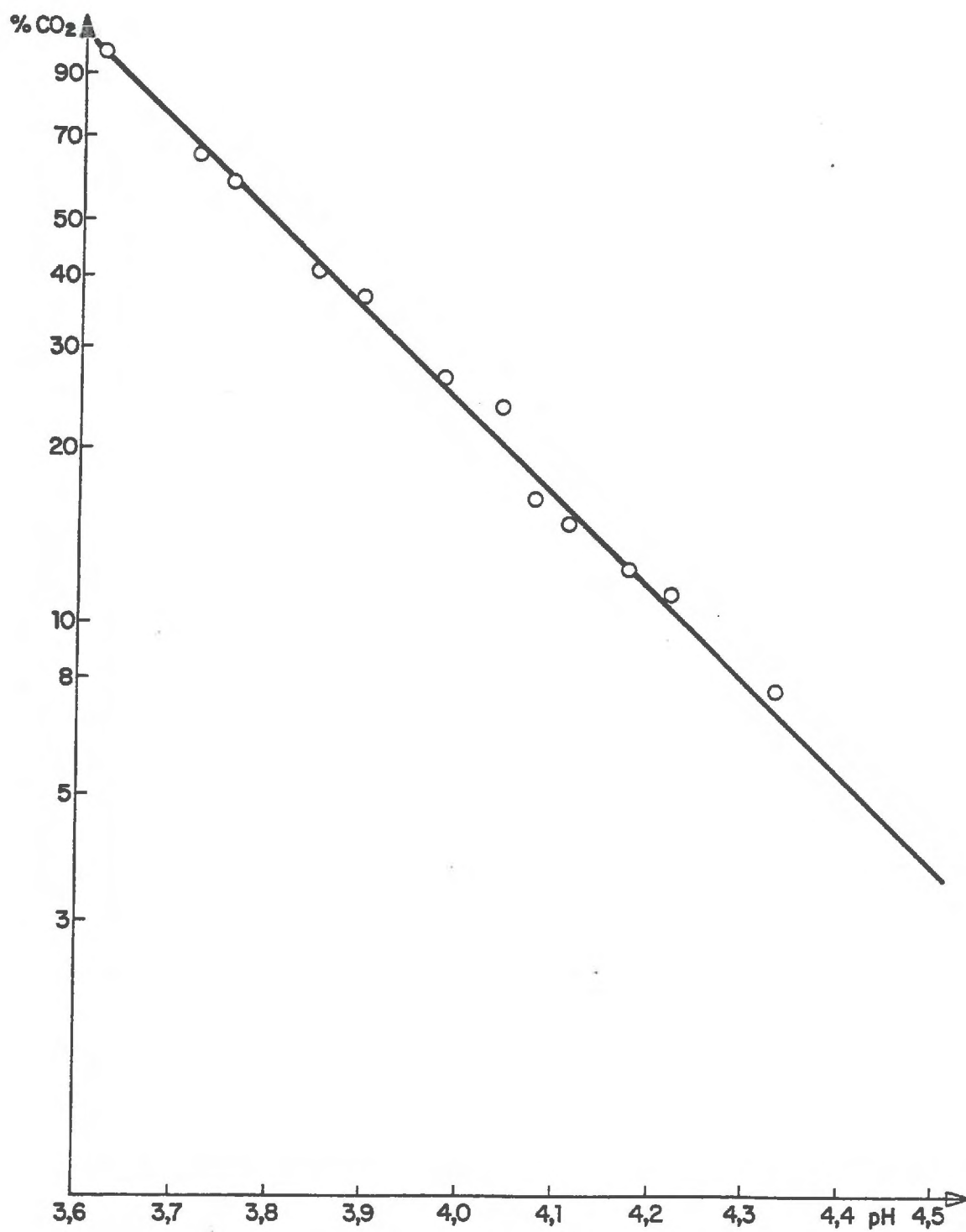


Fig. A 1.1.

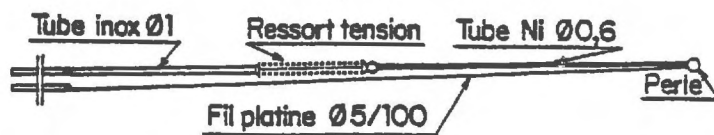
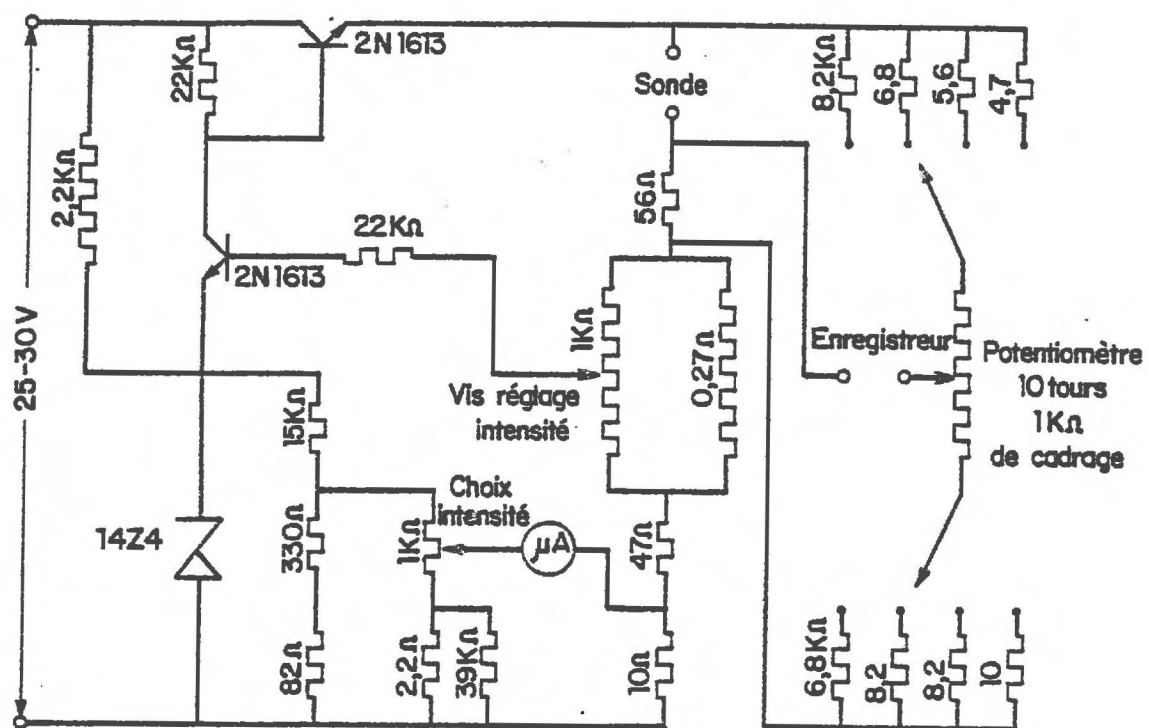


Fig. A1.2.

balaye la cellule, puis celle-ci est isolée en évitant toute surpression à l'intérieur. La valeur de la différence de potentiel aux bornes du fil permet de connaître la concentration en CO_2 dans la phase gazeuse par l'intermédiaire des abaques d'éta-
lonnage fig. A.1.3 et A.1.4. Ceux-ci ont été obtenus suivant la même procédure que celle décrite dans le paragraphe précédent, à savoir la méthode de la potasse concentrée.

Le principal inconvénient de cette méthode est qu'elle ne permet pas une mesure en continu de la concentration en CO_2 de la phase gazeuse. Par contre, elle est précise, reproductible et ne présente aucune dérive.

1.2. Mesure de x_s

1.2.1. Principe

Comme il n'existe pas de réaction chimique irréversible entre les molécules d'iso-octane et celles de dioxyde de carbone dissoutes dans cette phase hydrocarbure et que les liaisons entre ces molécules sont assez faibles, il est possible d'extraire chimiquement le CO_2 de la phase liquide pour en déterminer avec précision la concentration. Ce principe nous a guidé dans la mise au point de la mesure de la fraction molaire du CO_2 dans la phase liquide sortant du milieu poreux.

Dans un mélangeur disposé près de la sortie du milieu poreux (fig. 3.2) la phase hydrocarbure contenant du CO_2 dissous est mise en contact avec une solution aqueuse de soude. Une agitation énergique assure la dispersion sous forme de fines gouttelettes de l'effluent liquide dans la solution sodée. La réaction de neutralisation du dioxyde de carbone qui est transféré complètement dans l'eau, comme des expériences préliminaires ont permis de le vérifier, et la formation de carbonates qui en résulte entraînent d'une part une accélération de l'extraction du CO_2 de la phase hydrocarbure et d'autre part un abaissement de la valeur du pH de la solution aqueuse. Lorsque cette valeur est maintenue constante par addition d'une solution normale de soude, la quantité ainsi ajoutée correspond strictement à la quantité de CO_2 extraite de la phase hydrocarbure.

Pour que cette correspondance soit fidèle au cours d'une expérience, nous avons choisi de maintenir le pH de la solution aqueuse de soude à la valeur 12. Ainsi, nous sommes certains que la solution aqueuse ne contient que du carbonate Na_2CO_3 et un excès de soude.

Par ailleurs, l'addition d'une solution normale de soude augmente légèrement le volume de la solution aqueuse en circulation. Cette variation et ses conséquences sur la valeur exacte du pH sont prises en compte dans les calculs d'erreur (cf A.2.1.2).

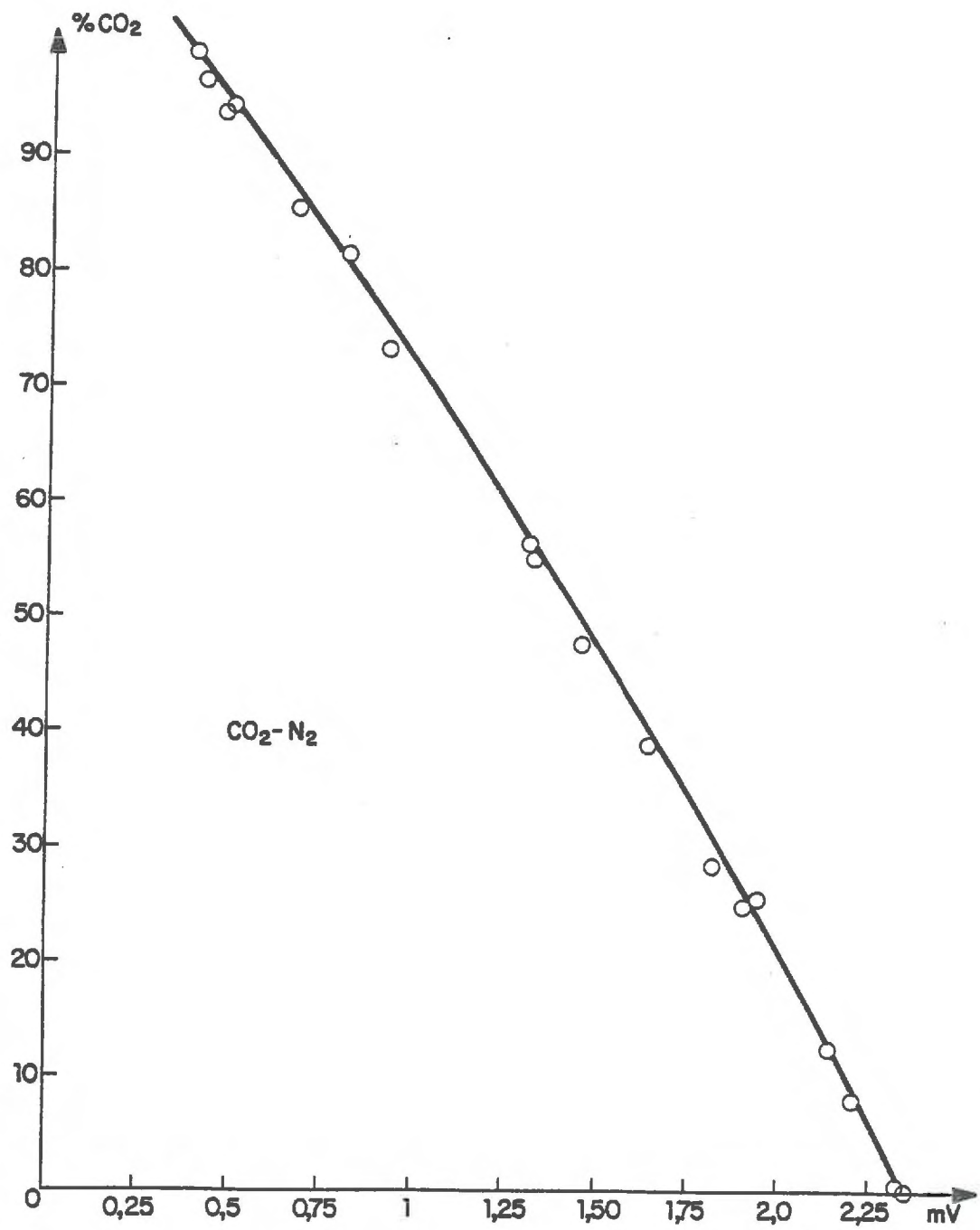


Fig. A1. 3.

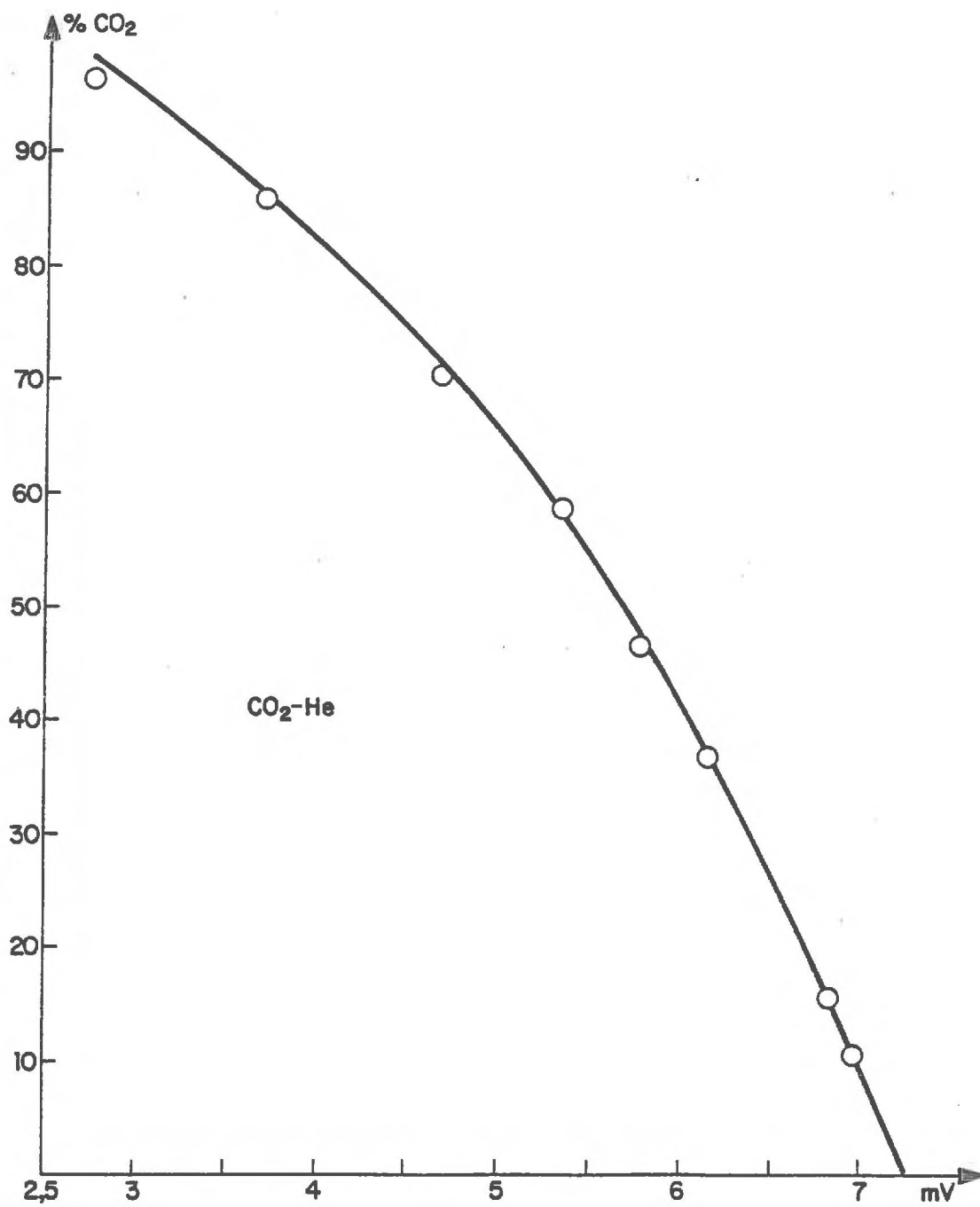


Fig. A1.4.

1.2.2. Procédure et calculs

La procédure suivie pour la détermination de x_s est la suivante :

La phase liquide sortant du milieu poreux à débit constant est neutralisée par la solution aqueuse de soude. L'enregistrement en fonction du temps de la quantité de solution normale de soude nous permet de constater qu'à partir d'un certain temps, un équilibre est atteint, la quantité de dioxyde de carbone extraite étant constante dans le temps.

Soit A exprimé en $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ le débit corrigé de soude normale consommée dans ces conditions, le nombre de moles de CO_2 absorbées par heure est $A/2 \cdot 10^3$.

Soit Q le débit d'iso-octane exprimé également en $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, il correspond à un débit molaire horaire d'iso-octane égal à $Q \cdot 0,687/114,23$.

Masse volumique iC_8 : $0,687 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ {12} à 25°C

Poids moléculaire iC_8 : 114,23 {12}

D'où la fraction molaire du CO_2 dans la phase liquide à la sortie du milieu poreux :

$$x_s = A/(12,04 Q + A)$$

ANNEXE 2

CALCULS D'ERREUR - PRECISION DES MESURES

Les résultats des mesures effectuées pour chacune des expériences sont entachés de deux sortes d'erreur :

- des erreurs accidentelles dues principalement à une manipulation "maladroite" ; la gestion de l'ensemble expérimental est en effet très délicate,
- des erreurs systématiques liées à l'imprécision de l'appareillage.

Pour éliminer les essais entachés d'une erreur accidentelle, les résultats de mesure doivent satisfaire, d'une manière positive, à deux tests de validité avant d'être retenus pour les différents calculs.

2.1.1. Tests de validitéa) Bilan global

Les débits de chacune des phases sont mesurés avec précision (méthode de la bulle de savon pour les débits gazeux, pompe doseuse et débitmètre pour la phase liquide). On vérifie que la quantité de CO_2 absorbée par l'iso-octane est égale à celle qui a disparu de la phase gazeuse, compte tenu des marges d'erreur sur chacune de ces quantités

$$Lx_s = G_o y_o - G_s y_s$$

L débit molaire de la phase liquide,
Q débit molaire de la phase gazeuse, les indices o sont relatifs aux quantités injectées, les indices s sont relatifs aux quantités sortant du milieu poreux.

On notera que les mesures de la quantité absorbée et celles de la quantité qui a disparu ne font pas appel aux mêmes techniques. Les variations dues à l'évaporation de la phase liquide sont connues puisque la quantité de liquide qui est passée dans la phase gazeuse, condensée dans le piège froid, est mesurée avec précision.

On considère que le bilan global est satisfaisant si la relation ci-dessus est vérifiée à 15 % près.

b) Bilan sur l'azote

L'azote contenu dans le mélange gazeux n'est pratiquement pas absorbé par l'iso-octane dans nos conditions expérimentales et l'on vérifie que l'on a bien :

$$G_O (1 - y_O) = G_S (1 - y_S)$$

Ces bilans ne sont valables que si l'air contenu dans les différentes parties de l'installation est débarrassé du CO_2 atmosphérique. Nous avons réalisé ceci en obligeant l'air rentrant dans l'appareillage à barboter dans une solution concentrée de potasse.

Le test sur le bilan d'azote doit aussi être vérifié à 15 % près.

c) Exemples d'application de ces tests de validité

Bilan global						
Essai	① $G_O y_O$	② $G_S x_S$	③ $\bar{L} x_S$	④ = ② + ③	④ / ①	Observ.*
20- 13	0,283	0,214	0,181	0,395	1,39	NON
20- 14	0,315	0,170	0,170	0,340	1,08	OUI
50- 22	0,445	0,334	0,125	0,459	1,03	OUI

*En tenant compte d'erreurs systématiques, nous considérons comme satisfaisants les essais tels que le rapport ④ / ① soit compris entre 0,85 et 1,15.

Bilan sur l'azote			
Essai	$G_O (1 - y_O)$	$G_S (1 - y_S)$	Observ.
20- 13	0,472	0,408	DOUTE
20- 14	0,968	0,980	OUI

2.1.2. Précision des mesures

Les erreurs relatives commises sur les différentes grandeurs mesurées au cours d'une expérience peuvent être calculées de la manière suivante :

- Débit liquide assuré par une pompe doseuse et contrôlé par un débitmètre : $\frac{\Delta Q_L}{Q_L} = \frac{2}{100}$

- Débit gazeux mesuré à l'aide d'un débitmètre à bulle (le volume balayé par la bulle est égal à 20 cm³) pour les débits faibles :

$$\frac{\Delta Q_G}{Q_G} = \frac{2}{100}, \text{ pour des débits rapides : } \frac{\Delta G}{G} = \frac{4}{100}$$

- Concentration dans la phase gazeuse.

La cause principale de l'erreur sur cette mesure est due au fait que l'expression de la concentration en fonction du pH est de la forme :

$$\text{Log } C = - 1,6 \text{ pH} + 5,768$$

$$\frac{\Delta C}{C} = \Delta (1,6 \text{ pH})$$

Dans notre gamme de valeurs, l'erreur sur la valeur du pH est de l'ordre de 0,02.

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta y}{y} = \frac{4}{100}$$

- Concentration dans la phase liquide.

Cette grandeur est proportionnelle au débit de soude servant à maintenir le pH constant et égal à 12,0 mais, dans le calcul d'erreur, il faut tenir compte de la variation de la concentration dans le flacon où s'effectue la neutralisation et de la dérive de l'électrode pendant la mesure. L'importance de ces deux facteurs a été appréciée quantitativement au cours des expériences et l'erreur relative qu'ils entraînent est de l'ordre de 1 %. Donc :

$$\frac{\Delta x_S}{x_S} = \frac{\Delta Q_L}{L} + \frac{1}{100} = \frac{3}{100}$$

- la première grandeur que nous calculons est le rapport

$$R = (y_S - y_S^*) / (y_O - y_O^*) \text{ qui mesure l'écart à l'équilibre.}$$

L'erreur sur ce rapport est ($y_O^* = 0$)

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta (y_S - y_S^*)}{(y_S - y_S^*)} = \frac{\Delta y_O}{y_O}$$

En prenant des valeurs moyennes pour y_s et y_s^* , on peut calculer $\frac{\Delta R}{R}$, on obtient :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{16}{100} + \frac{4}{100} = \frac{20}{100}$$

REMARQUE : Avant d'être utilisées avec le système, les différentes méthodes de mesure décrites ci-dessus ont été testées avec des écoulements $H_2O - CO_2$ hors milieu poreux et en milieu poreux.

ANNEXE 3

ESTIMATION DES EFFETS DE LA DISPERSIONHYDRODYNAMIQUE EN PHASE LIQUIDE

Le calcul présenté ici constitue une estimation des seuls effets de la dispersion hydrodynamique en phase liquide sur le transfert entre phases dans l'hypothèse d'un écoulement "en chenaux". Compte tenu de l'imprécision des informations dont nous disposons sur la taille et la disposition des chenaux, nous avons supposé que cet écoulement pouvait être schématisé "naïvement" sous la forme de strates, parallèles à l'écoulement moyen, alternées correspondant à des strates de milieu poreux respectivement saturées par du gaz et du liquide. L'épaisseur des strates saturées par la phase liquide est égale à 2λ .

On suppose que, dans tout le massif, la fraction molaire y dans la phase gazeuse du constituant qui transfère, est uniforme et constante. Elle induit, dans la phase liquide au voisinage de l'interface ($h = \lambda + \varepsilon'$ et $h = \lambda - \varepsilon'$ avec $\varepsilon' > 0$), une fraction molaire x_i^* telle que $y = E(x_i^*)$.

La figure ci-contre précise quels sont, en régime stationnaire, les profils de fraction molaire $x(h)$ dans la strate saturée de la seule phase liquide, en amont du milieu (iso-octane vierge $x = 0$ pour $h \in [-\lambda, +\lambda]$) et à l'aval du massif poreux. A l'aval, la fraction molaire mesurée expérimentalement correspond à

$$x_s = \frac{1}{\lambda} \int_0^{\lambda} x(h) dh.$$

Si nous supposons, en première approximation, que les gradients de fraction molaire dans la strate liquide sont plus faibles dans le sens de l'écoulement (le long de l'axe des z) que dans la direction de h , l'évolution dans le temps du profil de fraction molaire dans une tranche fluide suivie dans son mouvement de l'amont ($t = 0$) à l'aval du milieu est décrite par :

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \mathcal{K}_T \frac{\partial^2 x}{\partial h^2} \quad (3.1)$$

\mathcal{K}_T étant le coefficient de dispersion hydrodynamique transversal.

Si U_L est la vitesse interstitielle moyenne de la phase liquide, on en déduit alors que l'équation :

$$\frac{\partial x}{\partial z} = \frac{K_T}{U_L} \frac{\partial^2 x}{\partial h^2} \quad (3.2)$$

rend compte de l'évolution spatiale, en régime permanent, de la fraction molaire x au sein du volume liquide. On aurait pu atteindre directement cette équation à partir de l'équation générale de la dispersion en y négligeant, conformément à l'hypothèse adoptée, la dispersion suivant z ($\partial^2 x / \partial z^2$ petit).

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\begin{aligned} x &= x_i^* & \text{pour } h &= \pm l & \forall z \\ & & \text{pour } z &= 0 & \forall h \end{aligned}$$

La solution de cette équation est de la forme {4} :

$$\frac{x}{x_i^*} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left\{ \operatorname{erfc} \frac{(2n-1)l-h}{\sqrt{2 \frac{K_T z}{U_L}}} + \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)l+h}{\sqrt{2 \frac{K_T z}{U_L}}} \right\} \quad (3.3)$$

Une application numérique a été faite dans le cas d'un déplacement dont la vitesse de filtration de la phase liquide est de 18 cm/h. A partir du coefficient de diffusion moléculaire du CO_2 dans l'iso-octane, nous avons déterminé le coefficient de dispersion transversal, à l'aide de corrélations classiques {15}.

$$D_\perp = 5,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$K_T = 8,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} (U_L d_p / D = 13,5).$$

Avec $l = 1,25$ cm, la solution (3.3) conduit aux courbes $x/x_i^* = f(h)$ pour $z = 75$ et 150 cm présentées sur la figure A3.2.

Au profil de fraction molaire obtenu dans la strate liquide pour $z = 150$ cm correspond une fraction molaire moyenne telle que $\frac{x_S}{x_S^*} = 0,79$ (si la phase liquide était saturée, on aurait

$$x_S/x_i^* = 1).$$

La valeur obtenue, ou plutôt son complément à 1, est à rapprocher des résultats expérimentaux $\Delta = f(Q_G/Q_L)$ obtenus pour les séries 154-155 ($\Delta \approx 0,18$).

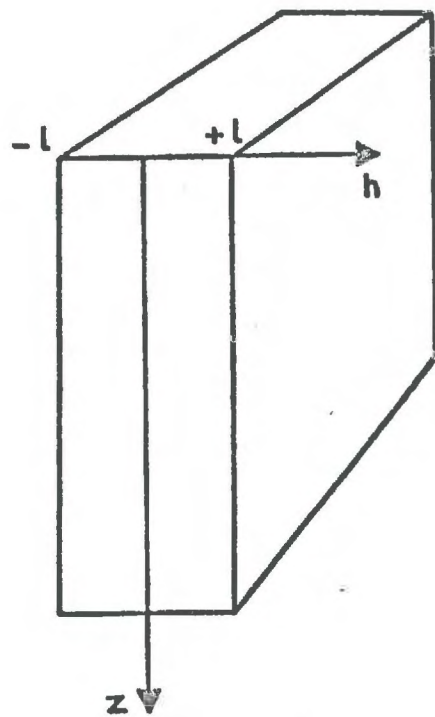


Fig.A 3.1

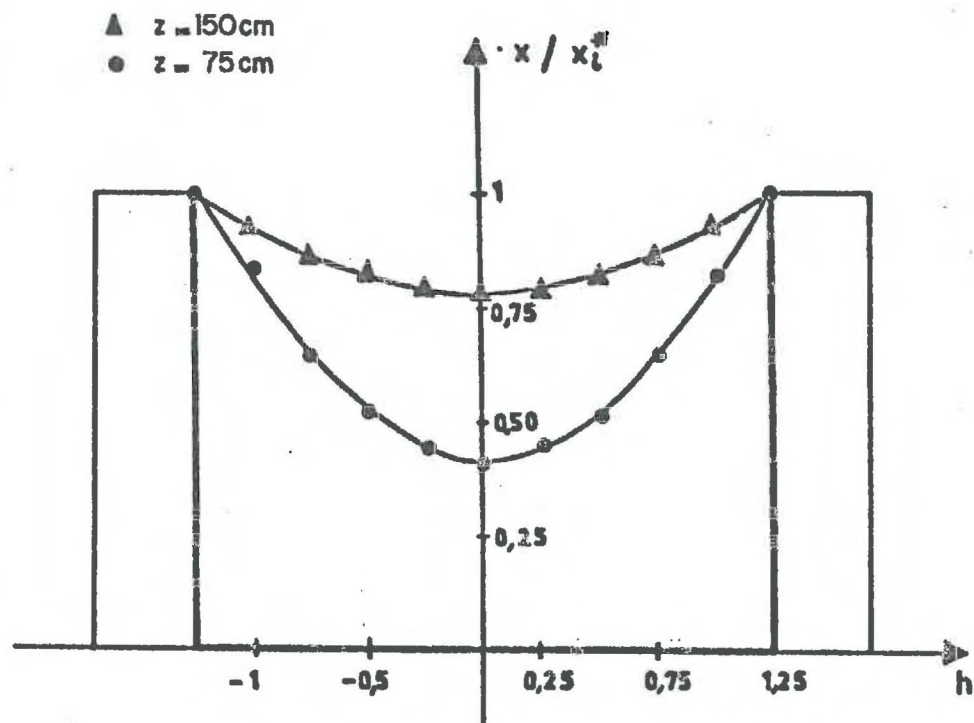


Fig.A 3.2

ANNEXE 4

CALCUL THEORIQUE
DU COEFFICIENT GLOBAL D'ECHANGE

Nous présentons dans cette annexe la résolution de l'équation différentielle décrivant l'évolution de la fraction molaire du CO_2 au sein du milieu poreux :

$$d(Gy)/dz = -\Gamma_{GL} (y - y^*) \quad (4.1)$$

Le but de cette résolution est de permettre, à partir des seules informations accessibles expérimentalement x_s, y_s, G_o, G_s et L ($x_o = 0$ et L_s est supposé égal à L_o ; $L_s = L_o = s_L$), l'estimation d'un coefficient de transfert moyen Γ_{GL} ; on suppose qu'au sein du milieu le coefficient de transfert est uniforme et égal à cette valeur moyenne.

Ce calcul correspond aux séries d'essais où coexistent dans la phase gazeuse quatre espèces chimiques, $\text{CO}_2, \text{N}_2, \text{iC}_8$ et H_2O (dans le cas où il n'y a que CO_2, He et iC_8 - Série 153 - le calcul est plus simple). Nous utiliserons les indices 1 pour le CO_2 (les y et x du texte principal sont donc notés y_1 et x_1), 2 pour l'azote, 3 pour l'iso-octane et 4 pour l'eau. Les seconds indices (o, z et s), quant à eux, sont relatifs à la cote dans le milieu poreux (amont, point courant et aval).

L'iso-octane étant très volatil, dès l'entrée du massif ($z > 0$), la phase gazeuse est saturée en iso-octane. Avec cette hypothèse et compte tenu de la tension de vapeur de l'iso-octane à 25°C , nous avons :

$$y_{3,z} = 0,065 \quad V_z > 0 \quad (4.2)$$

$y_{1,o}$ et G_o mesurés avant l'entrée dans le massif poreux, correspondent à un mélange gazeux des trois seuls constituants $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$ et N_2 .

Les lois de conservation des espèces chimiques nous permettent d'écrire :

- pour le CO_2 ($x_{1,0} = 0$) :

$$G_O y_{1,0} = G_z y_{1,z} + L x_{1,z} \quad (4.3)$$

- pour l'azote :

$$G_O y_{2,0} = G_z y_{2,z}$$

Soit :

$$G_O y_{2,0} = G_O (1 - y_{1,0} - y_{4,0}) = G_O (c - y_{1,0})$$

$$\text{avec : } c = 1 - y_{4,0} = 1 - 0,031 = 0,969$$

$$G_z y_{2,z} = G_z (1 - y_{1,z} - y_{3,z} - y_{4,z}) = G_z (c' - y_{1,z})$$

$$\text{avec : } c' = c - y_{3,z} = c - 0,065 = 0,904$$

$$\text{d'où : } G_O (c - y_{1,0}) = G_z (c' - y_{1,z}) \quad (4.4)$$

- pour l'iso-octane :

$$L = L(1 - x_{1,z}) + 0,065 G_z \quad (4.5)$$

Compte tenu de (4.4), le premier terme de l'équation (4.1) s'explique alors :

$$\frac{d(G_z y_{1,z})}{dz} = y_{1,z} \frac{dG_z}{dz} + G_z \frac{dy_{1,z}}{dz} = \frac{c' G_O (c - y_{1,0})}{(c' - y_{1,z})^2} \frac{dy_{1,z}}{dz}$$

Les équations (4.3) ou (4.5) permettent le calcul de $x_{1,z}$:

$$x_{1,z} = G_O (c' y_{1,0} - c y_{1,z}) \quad (4.7)$$

La relation d'équilibre déterminée expérimentalement peut s'écrire :

$$y_{1,z}^* = m x_{1,z}^2 + n x_{1,z}$$

avec $m = 2266$ et $n = 39$.

Cette relation et l'expression de $x_{1,z}$ donnée par (4.7) permettent d'expliciter le second terme de l'équation (4.1) :

$$\Gamma_{GL} (y_{1,z} - y_{1,z}^*) = - \Gamma_{GL} \left[y_{1,z} - m \frac{G_O^2}{L^2} \left(\frac{c' y_{1,0} - c y_{1,z}}{c' - y_{1,z}} \right)^2 - n \frac{G_O}{L} \frac{c' y_{1,0} - c y_{1,z}}{c' - y_{1,z}} \right]$$

Compte tenu des équations (4.6) et (4.8), l'équation (4.1) conduit à :

$$\frac{-\Gamma_{GL}}{c' G_O (C - y_O)} = \frac{dy_{1,z}}{dz} \frac{1}{y_{1,z}^3 - \alpha y_{1,z}^2 + \beta y_{1,z} + \gamma} \quad (4.9)$$

avec :

$$\alpha = 2 \frac{G_O^2}{L^2} + m \frac{G_O^2}{L^2} + n \frac{G_O}{L} c'$$

$$\beta = c'^2 + 2 c c' y_{1,0} m \frac{G_O^2}{L^2} + n \frac{G_O^2}{L} (c c' - c' y_{1,0})$$

$$\gamma = \frac{G_O}{L} c'^2 y_{1,0} (n + m \frac{G_O}{L} y_{1,0})$$

Soient y_1 , y_2 et y_3 les racines de l'équation $y_{1,z}^3 - y_{1,z}^2 + \beta y_{1,z} + \gamma = 0$ et p , q , r les facteurs qui proviennent de la décomposition en fraction rationnelle du coefficient multiplicatif de $dy_{1,z}/dz$ dans le second membre de l'expression différentielle.

L'intégration de (4.9) entre $z = 0$ et Z ($y_{1,z}$ varie de $y_{1,0}$ à $y_{1,s}$) en supposant Γ_{GL} constant, conduit à :

$$\frac{\Gamma_{GL} Z}{c' G_O (C - y_O)} = p \ln \left| \frac{y_{1,0} - y_1}{y_{1,s} - y_1} \right| + q \ln \left| \frac{y_{1,0} - y_2}{y_{1,s} - y_2} \right| + r \ln \left| \frac{y_{1,0} - y_3}{y_{1,s} - y_3} \right| \quad (4.10)$$

Cette formule (4.10) permet une estimation de la valeur moyenne du coefficient de transfert :

La grande sensibilité de cette formule par rapport aux seules grandeurs accessibles expérimentalement induit cependant une certaine imprécision dans la détermination du coefficient Γ_{GL} , imprécision responsable de la dispersion des valeurs obtenues (Fig. 7.1).

ANNEXE 5

RESULTATS BRUTS DES EXPERIENCES

Dans les tableaux suivants :

- les vitesses de filtration V_G et V_L sont exprimées en $m\ s^{-1}$
- les coefficients globaux d'échange Γ sont exprimés en $mole\ cm^{-3}\ s^{-1}$
- les grandeurs V_G/V_L , y_O , y_S , x_S et Δ sont sans dimension.

Nous n'avons pas indiqué, dans ces tableaux, les valeurs des saturations moyennes non déterminées pour chaque essai. Elles peuvent être obtenues avec une bonne précision à partir des résultats des expériences réalisées dans le seul but de les apprécier, présentées sur les figures 5.1, 5.3, 5.6.

../...

n°	10 ³ V _G	10 ³ V _L	V _G /V _L	y _O	y _S	10 ³ s	Δ	10 ⁸ Γ
20-02	1,21	0,153	7,91	0,500	0,407	6,19	0,164	
07	0,37	0,102	3,63	0,515	0,362	4,89	0,233	
12	0,42	0,240	1,75	0,430	0,257	3,15	0,260	
14	0,39	0,166	2,35	0,405	0,265	3,50	0,244	
15	0,41	0,116	3,53	0,445	0,322	4,27	0,257	
17	0,41	0,099	4,14	0,442	0,360	4,89	0,265	
18	0,41	0,066	6,21	0,555	0,505	7,08	0,216	
19	1,19	0,065	18,31	0,580	0,522	7,51	0,175	
20	1,14	0,225	5,07	0,500	0,407	5,70	0,220	
20-21	1,17	0,092	12,72	0,567	0,515	7,29	0,191	
50-22	0,72	0,096	7,50	0,315	0,237	4,47	0,057	
23	1,24	0,086	14,42	0,564	0,395	6,62	0,071	
24	1,22	0,150	8,13	0,523	0,382	6,13	0,113	
25	1,27	0,186	6,83	0,601	0,455	6,19	0,130	
26	1,29	0,073	17,67	0,555	0,486	6,59	0,237	
27	1,25	0,120	10,42	0,556	0,467	6,58	0,231	
28	1,24	0,114	10,88	0,547	0,455	6,33	0,215	
29	1,26	0,254	4,96	0,510	0,388	4,12	0,278	6,40
50-30	0,44	0,068	6,47	0,504	0,393	5,31	0,243	3,15
31	0,44	0,029	15,17	0,499	0,411	5,82	0,214	
32	0,43 ₅	0,156	2,79	0,499	0,305	4,58	0,164	
33	0,37	0,126	2,94	0,426	0,310	5,14	0,122	2,18
34	0,41 ₅	0,147	2,82	0,474	0,313	3,26	0,342	3,86
35	0,40	0,134	2,99	0,493	0,313	3,20	0,327	3,55
36	0,40	0,159	2,52	0,489	0,425	5,73	0,260	1,12
70-01	0,44	0,094	4,68	0,99	0,925	12,14	0,114	2,32
02	0,41	0,056	7,32	0,99	-	12,10	0,115	1,37
03	0,40	0,025	16,00	-	-	12,13	0,114	0,62
04	0,41	0,056	7,32	-	-	12,10	0,115	1,37
05	0,40	0,040	10,00	-	-	12,36	0,098	1,06
07	0,39	0,015	26,00	-	-	12,40	0,094	0,40
08	0,40	0,010	40,0	-	-	11,82	0,148	0,23

n°	$10^3 V_G$	$10^3 V_L$	V_G/V_L	η_O	η_S	$10^3 \eta_S$	Δ	$10^{-8} T$
151-01	0,39	0,030	13,00	0,937	0,806	10,45	0,161	0,23
04	0,39	0,008	48,75	0,990	0,925	11,40	0,187	0,08
05	0,39	0,014	27,85	0,990	0,925	11,70	0,160	0,14
06	0,41	0,019	21,58	0,990	0,925	11,70	0,160	0,19
152-01	0,43	0,044	9,77	0,412	0,367	4,83	0,305	0,4
03	0,38	0,074	5,13	0,501	0,382	3,95	0,384	0,83
05	0,42	0,015	28,00	0,621	0,495	5,97	0,292	
06	0,40	0,030	13,33	0,507	0,450	5,93	0,274	0,30
08	0,43	0,096	4,48	0,566	0,463	4,97	0,376	0,65
09	0,44	0,096	4,58	0,507	0,399	5,13	0,274	0,72
10	0,40	0,018	22,22	0,510	0,463	6,00	0,289	0,23
12	0,40	0,019	21,05	0,494	0,446	5,57	0,320	0,24
14	0,41	0,086	4,76	0,612	0,490	6,50	0,229	
15	0,42	0,087	4,83	0,446	0,329	4,12	0,295	
16	0,41	0,087	4,71	0,288	0,206	3,15	0,209	
17	0,40	0,087	4,60	0,300	0,233	2,78	0,359	
153-01	0,40	0,042	9,52	0,544	0,473	6,35	0,123	0,60
02	0,39	0,036	10,83	0,562	0,501	6,14	0,194	0,36
03	0,43	0,056	7,68	0,606	0,523	6,49	0,177	0,66
04	0,43	0,097	4,43	0,426	0,332	4,14	0,167	0,65
05	0,44	0,087	5,06	0,573	0,471	5,61	0,199	0,67
06	0,43	0,015	28,67	0,628	0,572	7,33	0,159	0,17
07	0,44	0,045	9,56	0,664	0,553	7,40	0,132	
10	0,39	0,096	4,06	0,800	0,680	5,95	0,138	
11	0,39	0,096	4,06	0,644	0,524	6,65	0,168	
12	0,38	0,096	3,96	0,498	0,400	4,78	0,190	

n°	$10^3 V_G$	$10^3 V_L$	V_G/V_L	y_O	y_S	$10^3 x_S$	Δ	$10^8 \Gamma$
154-01	0,43	0,053	8,11	0,990	0,925	12,10	0,125	0,60
02	0,41	0,034	12,06	-	-	12,09	0,122	0,39
03	0,39	0,006	65,00	-	-	12,07	0,120	0,07
04	0,17	0,043	3,95	-	-	11,58	0,171	0,43
05	0,36	0,043	8,37	-	-	12,20	0,111	0,50
06	0,34	0,014	24,28	-	-	12,10	0,121	0,16
07	0,37	0,033	11,21	-	-	12,17	0,118	0,38
08	0,40	0,023	17,39	-	-	12,11	0,123	0,27
154-09	0,40	0,072	5,55	-	-	12,30	0,131	0,87
155-01	0,435	0,070	6,21	0,990	0,925	11,90	0,142	0,75
02	0,435	0,031	14,03	-	-	11,60	0,169	0,31
03	0,425	0,045	28,33	-	-	11,40	0,187	0,14
04	0,425	0,021	20,23	-	-	11,60	0,170	0,21
05	0,390	0,038	10,25	-	-	11,40	0,187	0,36
06	0,434	0,055	7,89	-	-	11,50	0,175	0,54
07	0,434	0,025	17,36	-	-	11,68	0,163	0,25
08	0,185	0,039	4,74	-	-	10,63	0,252	0,31
155-09	0,101	0,041	2,68	-	-	10,32	0,284	0,31
156-01	0,33	0,103	3,20	0,990	0,925	9,66	0,341	0,69
02	0,14	0,102	1,37	-	-	8,30	0,445	0,53
03	0,15	0,070	2,14	-	-	10,50	0,272	0,55
04	0,27	0,080	3,37	-	-	11,68	0,165	0,91
156-05	0,26	0,141	1,84	-	-	7,35	0,517	0,61
157-01	0,090	0,035	2,57	0,990	0,925	10,90	0,233	0,30
02	0,090	0,039	2,31	-	-	10,30	0,255	0,29
03	0,090	0,092	0,98	-	-	5,54	0,645	0,28
04	0,105	0,094	1,11	-	-	7,43	0,515	0,42
05	0,111	0,051	2,14	-	-	8,95	0,398	0,30
06	0,112	0,025	4,65	-	-	11,46	0,194	0,24
07	0,207	0,160	1,29	0,990	0,925	8,10	0,465	0,80
08	0,196	0,078	2,5	-	-	10,50	0,269	0,61
09	0,222	0,099	2,24	-	-	9,17	0,380	0,60
10	0,219	0,052	4,21	-	-	11,30	0,195	0,48
11	0,206	0,067	3,07	-	-	11,40	0,187	0,64
12	0,396	0,087	4,55	0,990	0,925	11,94	0,136	0,04
13	0,421	0,104	4,06	-	-	10,06	0,306	0,75
14	0,402	0,093	4,32	-	-	10,80	0,239	0,78
15	0,526	0,127	4,15	-	-	9,40	0,390	0,81
16	0,388	0,085	4,56	-	-	12,06	0,126	0,96
17	0,039	0,027	1,41	0,990	0,925	8,97	0,393	0,16
18	0,186	0,029	6,41	-	-	11,68	0,160	0,29
19	0,165	0,016	10,31	-	-	11,70	0,161	0,16
20	0,173	0,029	5,96	-	-	11,62	0,165	0,29
21	0,282	0,172	1,66	-	-	8,25	0,420	0,87

n°	$10^3 V_G$	$10^3 V_L$	V_G/V_L	y_O	y_S	$10^3 x_S$	Δ	$10^8 \Gamma$
91-01	0,0352	0,0070	5,02	0,990	0,925	11,33	0,194	0,11
02	0,0196	0,0070	2,80	0,990	-	10,50	0,266	0,09
03	0,0165	0,0070	2,47	0,990	-	10,19	0,295	0,09
04	0,0670	0,0070	9,60	0,990	-	12,04	0,128	0,13
05	0,1268	0,0089	14,12	0,990	-	12,03	0,129	0,16
06	0,1360	0,0075	18,0	0,990	-	12,38	0,092	0,15
92-01	0,0143	0		0,990	0,925	10,24	0,193	
02	0,0140	-		-	-	8,75	0,337	
03	0,0089	-		-	-	7,61	0,442	
04	0,0117	-		-	-	11,37 ₅	0,083	
93-01	0,0784	0		0,990	0,925	1,53	0,860	
02	-	-		-	-	6,48	0,577	
03	-	-		-	-	11,75	0,154	