

**Thèse de doctorat pour obtenir le grade de Docteur de  
l'Université de Strasbourg**

**Détermination des grandeurs hydrodynamiques et thermiques  
d'un support à base de mousse alvéolaire de  $\beta$ -SiC pour la  
synthèse de Fischer-Tropsch.  
De la modélisation vers l'application.**

**présentée par  
Tri TRUONG HUU**

**Soutenance le 22 mars 2011 devant la commission :**

<b>Dr. Hervé MUHR</b>	<b>Rapporteur externe</b>
<b>Dr. Frédéric TOPIN</b>	<b>Rapporteur externe</b>
<b>Pr. Barbara ERNST</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Dr. Cuong PHAM HUU</b>	<b>Examinateur</b>
<b>Dr. Daniel SCHWEICH</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Dr. David EDOUARD</b>	<b>Co-directeur de thèse</b>
<b>Dr. Francis LUCK</b>	<b>Membre invité</b>
<b>Dr. Charlotte PHAM</b>	<b>Membre invité</b>

**Ecole doctorale : ED222 Science Chimiques**



*Con kính dâng Ba !*

*Kính gửi Mẹ !*

*Tặng Vợ cùng con gái Trà My, Phương Anh.*



## Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué à l'Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM) à l'Université de Strasbourg (UdS), au sein du Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC), sous la direction de Monsieur Daniel Schweich, Directeur de Recherche au CNRS et Monsieur David Edouard Maître de Conférences - Université de Strasbourg.

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes responsables de thèse, Daniel Schweich et David Edouard qui m'ont initié à la recherche, aux publications. Votre soutien et votre confiance m'ont apporté le courage pour réaliser cette thèse. Vous êtes des bons exemples de qualité scientifique et de rigueur dans la recherche. Merci aussi pour votre aide lors de l'écriture de ce manuscrit.

Je tiens à remercier Monsieur Cuong Pham-Huu, Directeur de Recherche au CNRS, qui m'a accueilli dans son équipe et m'a permis de participer aux différents congrès de catalyse.

Je tiens également à remercier Monsieur Régis Philippe, Chargé de Recherche au Laboratoire de Génie des procédés Catalytiques (LGPC) pour sa disponibilité et surtout pour son aide concernant l'exploitation et la publication des résultats de l'étude de la dispersion radiale.

Je remercie la société TOTAL pour le financement du projet Fischer-Tropsch au laboratoire et plus particulièrement Monsieur Francis Luck, Directeur Scientifique chez Total (Paris) qui est responsable de ce projet.

Je remercie la société SiCat pour sa capacité de fabrication des mousses utilisées dans mes travaux. Je tiens à remercier Dr. Charlotte Pham, Dr. Patrick Nguyen pour leurs conseils et leur aide au cours de la réalisation des expériences et de la rédaction de ce mémoire. J'aimerais également de remercier Dr. Jacques Bousquet, consultant chez SiCat, pour ses conseils et son soutien.

Je remercie également tous les membres du jury, le professeur Barbara Ernst, Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (IPHC), UMR 7178 - CNRS, le docteur Hervé Murh, laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC), UPR 6811 - CNRS, le docteur Frédéric Topin, Institut Universitaire des Systèmes Thermiques Industriels (IUSTI), UMR 6595-CNRS.

Je tiens à remercier Monsieur Claude Gadelle, Ancien directeur des affaires Etrangères de l'IFP, Ancien Professeur à l'ENSPM, Consultant de l'AUF, qui m'a apporté la chance et le courage pour effectuer mes études en France.

J'aimerais remercier tous mes collègues et amis au laboratoire dont les conseils, l'aide m'ont permis de mener à bien ce travail : Dominique Bégin, Izabella Janowska, Véronique Verkruysse, Francine Jacky, Thierry Dintzer, Sécou Sall, Jean-Mario Nhut, Maxime Lacroix, Lamia Dreibine, Matthieu Houllé, Adrien Deneuve, Kambiz Chizari, Yu Liu, Benoît de Tymowsky, Shabnam Hajiesmaili, Ouanassa Guellati, Yuefeng Liu, Nicolas Macher, Walide Chenniki, Guillaume Dalmas, Meryem Saber. Plus particulièrement, je remercie l'équipe assistante du laboratoire, à savoir Michel Wolf, Pierre Bernhardt, Thierry Romero, Alain Rach, Fabrice Vigneron et Frédéric Bornette (LGPC) pour leur disponibilité. Encore un grand merci à Monsieur Fabrice Vigneron, pour son travail de correction (grammaire, allègement de mes phrases) qui m'ont permis d'avancer plus vite dans la rédaction.

Je tiens à remercier mes collègues de ma filière au Vietnam : Monsieur Trần Văn Tiến, Madame Lê Thị Như Ý, Monsieur Nguyễn Đình Lâm, Monsieur Nguyễn Thanh Sơn, Madame Nguyễn Thị Diệu Hằng... avec eux, j'ai partagé les difficultés et les résultats au cours de la thèse.

J'adresse finalement toute ma gratitude à ma mère, ma femme, mes filles et toute ma grande famille qui m'ont soutenues pendant toutes ces années.

## Résumé

L'utilisation de carbure de silicium beta ( $\beta$ -SiC) sous forme de mousse alvéolaire comme support de catalyseur dans la synthèse Fischer-Tropsch a montré qu'il est possible d'obtenir des hydrocarbures à longues chaînes avec une meilleure sélectivité (>85%) même à des taux de conversion élevés (>65%). Au vu de ces résultats, cette étude se concentre sur la détermination des propriétés de transport au sein de ces mousses dans l'objectif d'expliquer ces résultats.

Nous avons développé un modèle dodécaèdre pentagonal régulier qui permet d'établir des relations entre les paramètres morphologiques de la mousse (diamètres de pont, de pore, de cellule et la porosité). A partir de ce modèle, une nouvelle corrélation a été développée pour estimer le coefficient de transfert externe de matière dans ce matériau.

Par la suite, deux systèmes de mesure thermique ont été développés. Dans le premier système, à partir de l'interprétation des profils axiaux et radiaux de température au moyen d'un modèle 2D pseudo-homogène, nous arrivons à quantifier :

1. La conductivité thermique effective radiale.

2. L'effet de la conductivité thermique intrinsèque, de la morphologie de l'échantillon ainsi que de la contribution du fluide en mouvement sur la conductivité thermique effective radiale.

Le deuxième système a été développé afin d'obtenir directement la conductivité thermique effective radiale des mousses de  $\beta$ -SiC saturées d'un fluide au repos.

La dernière partie est consacrée à la mesure de la dispersion radiale de matière au sein de la mousse. Les résultats obtenus dans cette étude permettent de vérifier l'analogie entre les processus de transfert thermique et de transfert de matière dans une mousse alvéolaire, ainsi que d'affirmer que le comportement des mousses, pour des Reynolds élevés, est similaire à celui d'un lit fixe conventionnel.

Mots clés : *Mousse solide, Propriétés de transport, Conductivité thermique effective, Dispersion radiale de matière.*





## Abstract

It has been observed that the Fischer-Tropsch synthesis can be carried out at high conversion (> 65%) per pass along with high selectivity (> 85%) towards liquid hydrocarbon on the cobalt-based catalyst supported on a silicon carbide foam. In this context, the present work focuses on the investigation of transport properties within silicon carbide ( $\beta$ -SiC) foams in order to explain these results.

Using a regular pentagonal dodecahedron model, we established equations relating to the different foam morphological parameters (strut side, pore diameter, cell size and porosity). From this model, a new correlation has been developed to estimate the external mass transfer coefficient within foams.

Then, two systems for thermal measurements have been developed. In the first system, from the interpretation of axial and radial temperature profiles by using the -pseudo-homogeneous 2D model, we were succeeded to quantify:

1. The effective radial heat conductivity
2. The influence of the intrinsic thermal conductivity, the foam morphology as well as the fluid flow pattern on the effective radial thermal conductivity.

The second system has been developed in order to measure directly the effective radial heat conductivity of  $\beta$ -SiC foam saturated with a layer of immobilized fluid.

The last part is devoted to the radial mass dispersion within foams. The results obtained in this work allow one to verify the analogy between heat and mass transfer processes in foams, as well as to confirm that the foam behavior is similar to that of standard peaked beds at high Reynolds number.

Keywords : *Solid foam, Transport proprieties, Effective thermal conductivity, Radial mass dispersion.*



# Table des matières

## *Chapitre 1 : Introduction générale*

---

<b>1.1. Utilisation et avantages du support mousse dans les réactions catalytiques ....</b>	<b>2</b>
<b>1.2. Mousse de carbure de silicium beta en tant que support de catalyseur.....</b>	<b>4</b>
1.2.1. Introduction.....	4
1.2.2. Mousse de $\beta$ -SiC en tant que support de catalyseur.....	7
<b>1.3. Bibliographie : position du problème .....</b>	<b>9</b>
1.3.1. Transport de quantité de mouvement .....	9
1.3.1.1. Introduction.....	9
1.3.1.2. Perte de charge au sein de la mousse solide.....	11
1.3.2. Transport de matière.....	13
1.3.2.1. Introduction.....	13
1.3.2.2. Transfert «externe» de matière.....	13
1.3.2.3. Dispersion axiale et radiale.....	14
1.3.3. Transport de chaleur.....	17
1.3.3.1. Introduction.....	17
1.3.3.2. Etat de l'art sur la conductivité thermique dans un milieu poreux.....	18
1.3.4. Modèles géométriques des mousses .....	21
<b>1.4. Objectifs de la thèse .....</b>	<b>23</b>
<b>Références.....</b>	<b>24</b>

## *Chapitre 2 : Développement d'un modèle basé sur le dodécaèdre pentagonal régulier*

---

<b>2.1. Résumé de l'article : Towards a more realistic modeling of solid foam: Use of the pentagonal dodecahedron geometry.....</b>	<b>32</b>
<b>2.2. Publication .....</b>	<b>35</b>
2.2.1. Introduction .....	36
2.2.2. Solid foam materials as packed pentagonal dodecahedrons .....	37
2.2.3. Analytical model: characteristics of the solid foams and structural relationship...	41
2.2.4. Specific surface area .....	46
2.2.5. Application of pentagonal dodecahedron model .....	49

2.2.6. Conclusions.....	55
<b>Appendix A</b> .....	56
<b>Notations used</b> .....	59
<b>Références</b> .....	60

## **Chapitre 3 : Etudes du transport de chaleur**

---

<b>3.1. Introduction</b> .....	66
<b>3.2. Système de mesure basé sur un tube cylindrique</b> .....	67
3.2.1. Résumé de l'article : The effective thermal properties of solid foam beds: Experimental an estimated temperature profiles .....	67
3.2.2. Publication .....	70
Nomenclature .....	71
3.2.2.1. <i>Introduction</i> .....	73
3.2.2.2. <i>Experimental apparatus and procedure</i> .....	75
3.2.2.3. <i>Development of 2-D pseudo-homogeneous model</i> .....	78
3.2.2.4. <i>Method, results and discussion</i> .....	84
3.2.2.5. <i>Conclusion</i> .....	90
<b>Appendix (A and B)</b> .....	92
<b>3.3. Système de mesure basé sur les plaques</b> .....	94
3.3.1. Mesure direct de la conductivité thermique .....	94
3.3.1.1. Montage expérimental, procédure opératoire, méthode de calcul et matériaux employés.....	94
3.3.1.2. Résultats et discussions .....	98
3.3.2. Mesure de la conductivité thermique basée sur le rapport des pentes.....	102
3.3.2.1. <i>Principe de mesure</i> .....	102
3.3.2.2. <i>Choix de la référence</i> .....	103
3.3.2.3. <i>Résultats et Discussion</i> .....	105
3.3.3. Conclusions sur la technique .....	108
<b>3.4. Conclusions partielles</b> .....	110
<b>Appendix C</b> .....	111
<b>Références</b> .....	112

## **Chapitre 4 : Etudes du transport de matière**

---

<b>4.1. Résumé de l'article : Radial Dispersion in Liquid Upflow Through Solid SiC</b>	
Foam Beds .....	118
<b>4.2. Publication</b> .....	121
4.2.1. Introduction .....	122
4.2.2. Experimental apparatus and procedure .....	123
4.2.3. Mathematical approach .....	125
4.2.4. Results and discussions .....	126
2.2.5. Conclusion .....	131
<b>Nomenclature</b> .....	132
<b>Literature Cited</b> .....	134

## **Conclusions et perspectives**

---

<b>5.1. Conclusions</b> .....	140
<b>5.2. Perspectives</b> .....	143
<b>Références</b> .....	146



# **Chapitre 1**

## **Introduction générale**





## 1.1. Utilisation et avantages du support mousse dans les réactions catalytiques

Le catalyseur joue un rôle très important dans la plupart des réactions utilisées dans l'industrie. Au total, environ 90% des produits chimiques dans le monde entier sont fabriqués par des processus catalytiques [1]. Le rôle du catalyseur dans ces processus est d'augmenter la vitesse de la réaction ainsi que de contrôler la sélectivité des produits issus de cette réaction. La catalyse peut être classée en trois grandes familles : catalyse homogène, catalyse hétérogène et catalyse enzymatique. Les catalyseurs dits hétérogènes sont des solides alors que la phase réactionnelle est soit liquide, soit gazeuse ou les deux. Un catalyseur hétérogène est typiquement constitué de trois composants: une phase active, un promoteur (ou dopant) qui accroît l'activité et/ou la sélectivité, et un support qui sert à faciliter la dispersion de la phase active et permet également de la stabiliser. L'optimum d'activité est souvent atteint lorsque la taille des particules (de la phase active) est nanométrique pour laquelle le nombre d'atomes de surface par rapport à ceux de volume est maximum. Le premier rôle du support est donc de disperser la phase active afin d'augmenter le nombre de sites actifs ou d'augmenter la surface de contact entre les réactifs et la phase active ; le support doit également présenter une bonne interaction avec les particules de la phase active afin de réduire les problèmes de frittage lors de la réaction, qui réduisent d'une manière sensible le nombre de sites actifs disponibles. De plus, le support présente une structure définie qui permet d'augmenter la capacité de transfert de masse et de chaleur en augmentant la turbulence dans le fluide [2].

Les supports de catalyseurs traditionnels sont généralement constitués par des granules de forme et de tailles différentes, eg. extrudés, trilobes, barillets, etc. Les formes géométriques de ces petits objets ont été étudiées selon des critères imposés par le génie chimique en fonction des réactions à traiter. La surface géométrique externe doit être importante pour avoir un maximum de surface disponible vis-à-vis des fluides réactifs. De plus, ces matériaux doivent résister à l'attrition pour limiter la formation de « fines » lors des phases de chargement et de déchargement du réacteur afin d'éviter la contamination des produits et la perte d'activité par perte de phase active. Finalement, le support de catalyseur est un objet de haute technicité établi selon un cahier des charges drastique. Durant les dernières décennies, un nouveau type de support structuré (nid d'abeille et/ou mousse alvéolaire) a été introduit en catalyse hétérogène et devient un candidat potentiel dans ce domaine grâce à ses avantages décisifs concernant la perte de charge, la surface spécifique géométrique ( $m^2.m^{-3}$ ) et la conductivité thermique effective [3-7] (voir description détaillée dans les parties suivantes).

Comme indiqué précédemment, l'un des rôles du support est l'augmentation de la surface de contact entre le fluide et la phase active. Cependant, la porosité inter-granulaire des supports '*conventionnels*' (grains, billes, extrudés etc.) est faible (se situant dans la gamme 0.3-0.6) ; ceci entraîne une perte de charge importante dans le lit catalytique à haute vitesse d'écoulement des fluides réactifs ce qui induit une perte d'énergie élevée afin de compenser les frottements qui se produisent le long du lit catalytique. Par contre, les supports structurés qui ont une porosité très élevée (se situant dans la gamme 0.7-0.95) permettent une réduction considérable de la perte de charge à haute vitesse d'écoulement des réactifs [8].

En comparaison avec les monolithes en nids d'abeille, les mousses alvéolaires offrent au fluide la possibilité d'un mouvement transversal. Ces structures semblent être idéales pour un grand nombre de problématiques que rencontre la catalyse hétérogène. En effet, les mousses offrent une faible densité et une haute surface spécifique géométrique ( $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ ). Elles ont aussi une structure solide interconnectée qui favorise le transfert de chaleur dans l'ensemble du matériau ; celle-ci est potentiellement très intéressante dans le cas de réactions très exothermiques ou très endothermiques. Durant celles-ci, une bonne conductivité thermique permettra de réduire l'inhomogénéité de la température dans l'ensemble du lit de catalyseur ; ce qui n'est pas le cas dans un lit catalytique constitué de grains, sphères, ou extrudés où chaque contact inter-grain représente une résistance au transfert thermique. On peut donc imaginer que la mousse permet de limiter la formation des points chauds au sein du lit de catalyseur, comme par exemple en synthèse Fischer-Tropsch, pour laquelle un emballement thermique peut affecter la sélectivité ou provoquer une destruction partielle ou totale du catalyseur.

Bien qu'ayant des avantages, les mousses présentent aussi des inconvénients. Tout d'abord, de par une fraction de « vide » élevée, la mousse présente un encombrement volumique notable; ensuite la production est compliquée en comparaison avec les autres supports classiques ; d'autres limitations résident dans la forme et les dimensions des blocs élémentaires, et dans le contact entre blocs élémentaires ainsi que le contact à la paroi qui pourrait limiter la conductivité thermique radiale et surtout favoriser un court-circuit au niveau du flux réactif.

Pour résumer, on peut dire que le support de catalyseur joue un rôle très important dans les réactions catalytiques. Malgré ses inconvénients, la mousse alvéolaire solide devient un candidat potentiel en tant que support de catalyseur et mérite d'être étudiée.

## 1.2. Mousse de carbure de silicium beta en tant que support de catalyseur

Le carbure de silicium (*SiC*) est un minéral extrêmement rare à l'état naturel. La synthèse de ce matériau a été découverte par Edouard Goodrich Acheson autour 1893. Le *SiC* n'existe pas sous la forme d'un cristal simple mais sous la forme d'une famille ; les deux formes cristallographiques les plus communes sont présentées dans la figure 1-1. La première est le carbure de silicium alpha ( $\alpha$ -*SiC*), sa structure cristallographique est de type hexagonal compact (Fig. 1-1, A). La deuxième est le carbure de silicium beta ( $\beta$ -*SiC*), sa structure cristallographique est de type cubique face centrée (Fig. 1-1, B).

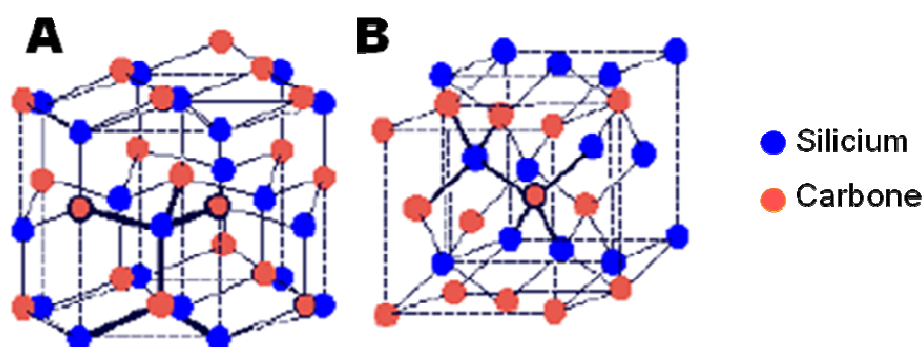


Figure 1-1 : Maille cristallographique de l' $\alpha$ -SiC et du  $\beta$ -SiC

Le carbure de silicium alpha ( $\alpha$ ) ne possède qu'une très faible surface spécifique, interdisant toute utilisation en catalyse. Par contre, dans le carbure de silicium beta ( $\beta$ ), cette surface est améliorée (voir la description suivante) pour qu'il puisse être utilisé comme un support de catalyseur. Aujourd'hui, ce dernier est fabriqué par la société Sicat sous différentes formes (extrudés, billes, grains, mousse, etc...) et utilisé souvent dans notre groupe.

Dans cette section, après une introduction générale sur la mousse solide, nous présenterons en détail les caractéristiques de la mousse de  $\beta$ -*SiC* utilisée en tant que support de catalyseur dans le cadre de cette thèse.

### 1.2.1. Introduction

D'une manière générale, les mousses solides (voir figure 1-2 : **A**) se présentent sous la forme de structures composées de cellules interconnectées et distribuées d'une manière aléatoire dans toute la structure du matériau [9]. La figure 1-2 : **B** présente une cellule et les principaux paramètres géométriques qui caractérisent la mousse.

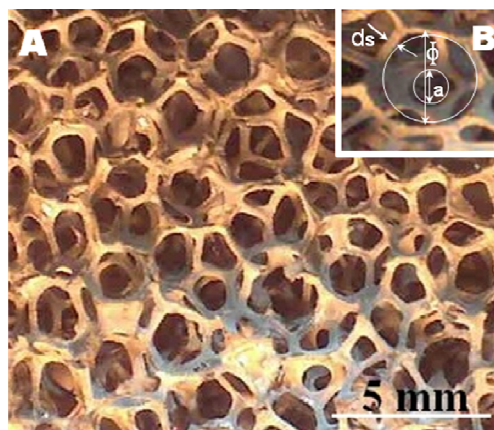


Figure 1-2 : Photo obtenu par microscopie optique

où :

- $d_s$  est le diamètre ou la taille des ponts, c'est-à-dire des brins de solide, (m)
- $a$  est le diamètre de la « fenêtre » ou du « pore », (m)
- $\Phi$  est le diamètre de la sphère inscrit dans cette cellule, (m)

On utilise aussi la notion de porosité alvéolaire ( $\varepsilon$ ) afin de présenter le rapport fraction vide sur volume total d'une cellule de la mousse, cette porosité n'est pas la même que la porosité totale utilisée habituellement dans la littérature (cette dernière est mesurée par la méthode d'intrusion au mercure [10]). Dans la littérature, la plupart des auteurs utilisent la notion PPI (number of Pores Per linear Inch) qui est le nombre de pore (ou fenêtre) par pouce linéaire. Cette notion correspond au diamètre de la fenêtre dans notre cas. Dans notre travail, les diamètres de pont ( $d_s$ ) et de diamètre des pores sont mesurés à partir de photos obtenues par microscopie optique ; le diamètre de la sphère inscrite dans la cellule ( $\Phi$ ) (on l'appelle simplement le diamètre de cellule) est tantôt mesuré à partir de photos obtenues par microscopie optique, tantôt calculé à partir d'un modèle dodécaèdre qui sera développé dans le chapitre 2 ; et enfin la porosité alvéolaire soit calculée à partir d'un modèle dodécaèdre soit calculée à partir de la densité apparente de la mousse rapportée à la densité de la matière  $\beta$ -SiC mesurée par intrusion de mercure.

Aujourd'hui, les mousses solides peuvent être fabriquées par différentes méthodes à partir d'une grande variété de matériaux tels que polymères, carbone, céramiques, métaux, composites ou même verre et utilisées dans de nombreuses applications telles que l'industrie automobile, l'industrie aérospatiale, la filtration, la séparation, l'isolation thermique, en catalyse, etc... [11 -14] ; le choix du matériau de la mousse dépend de l'application visée.

Pour la suite, on s'intéressera aux mousses céramiques fabriquées par la technique d'imprégnation à partir de la mousse polyuréthane (PU) et utilisées en tant que support de catalyseur. Par conséquent, dans la suite du manuscrit on s'intéressera seulement à la bibliographie relevant d'ingénierie chimique.

La plupart des mousses solides a une faible surface spécifique 'naturelle' ( $1-2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) insuffisante pour déposer la phase active [9] ; cette surface peut être augmentée d'une manière significative par ajout d'un « wash-coat » adéquat qui donne à la mousse une surface spécifique suffisante pour disperser la phase active et favorise une interaction support-phase active. La technique de dépôt d'un wash-coat exige un protocole bien contrôlé pour assurer la qualité de cette couche (l'homogénéité, l'épaisseur, et l'adhérence au support). Parallèlement à ces avantages, le wash-coat présente aussi des inconvénients. Tout d'abord, des problèmes de décollement lors de l'utilisation sont relativement fréquents pour ce type de matériau ; il risque aussi de se détacher pendant l'imprégnation de la phase active [15]. De plus, le matériau présent dans ce wash-coat (classiquement  $\gamma$ -alumine [9]) pourrait être l'origine de réactions parasites avec la phase active induisant une perte progressive de l'activité ou une désactivation lente du catalyseur en fonction du temps. Dans ce contexte, un matériau alternatif, le **carbure de silicium beta** ( $\beta$ -SiC) a été développé dans les années 80 par le groupe de M.J. Ledoux et utilisé dans diverses réactions catalytiques [3]. La figure 1-3 présente un schéma de principe de la fabrication de la mousse de carbure de silicium beta produite par la société Sicat [16] et protégée par une série de brevets [17].

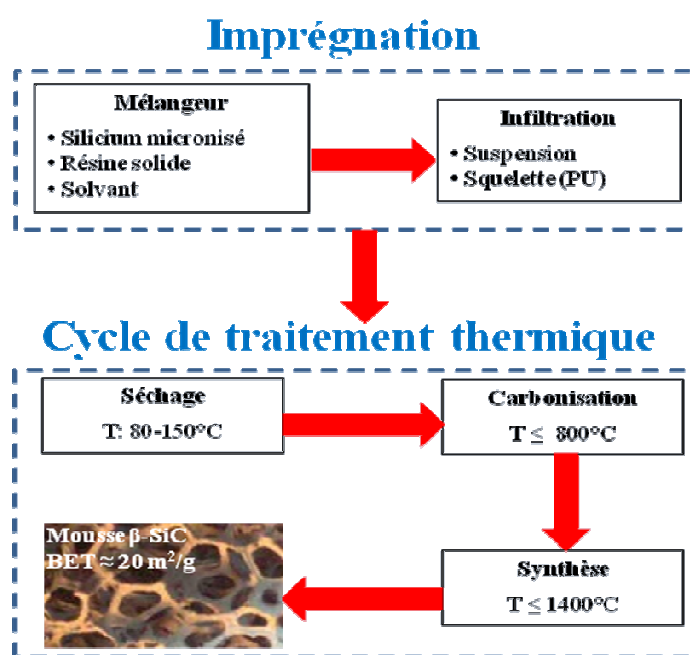


Figure 1-3 : Schéma de principe de synthèse de mousse  $\beta$ -SiC

### 1.2.2. Mousse de $\beta$ -SiC en tant que support de catalyseur

Les résultats obtenus au laboratoire en utilisant la mousse de carbure de silicium beta comme un support de catalyseur dans la synthèse Fischer-Tropsch, ainsi que dans les autres réactions [3, 9, 18-22], nous laissent à penser que ce matériau a des propriétés physiques et chimiques intéressantes. Donc, dans cette section, nous allons détailler l'intérêt de ces propriétés pour l'utilisation de ce matériau comme support de catalyseur. Le tableau 1-1 présente les propriétés physiques du  $\beta$ -SiC non poreux comparées à celles des supports traditionnels tels que l'alumine, et la silice.

Constantes physiques	$\beta$ -SiC	$Al_2O_3$	$SiO_2$
Conductivité thermique monocristal ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )	490	25	5-10
Expansion thermique à 20-1000°C ( $10^{-6}.\text{°C}^{-1}$ )	4-5	8	0.5-0.75
Température de frittage (°C)	2000	1500	-
Masse volumique ( $g.cm^{-3}$ )	3.2	3.8	2

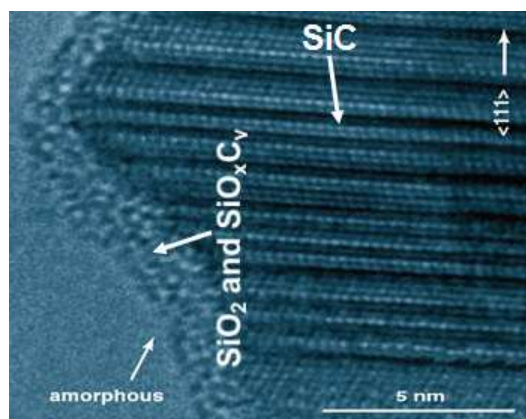
**Tableau 1-1** : Caractéristiques physiques de matériau non poreux : carbure de silicium, alumine et silice. Les valeurs données dans le tableau ont été déterminées à partir d'un monocristal.

**Conductivité thermique** : Dans le tableau 1-1, on peut voir que la valeur de la conductivité thermique du monocristal de carbure de silicium beta est fortement supérieure à celles de l'alumine et de la silice. Ces valeurs, mesurées sur des matériaux non poreux, diminuent fortement dès que l'on passe à des matériaux polycristallins et poreux. Ainsi, la valeur de  $490 W.m^{-1}K^{-1}$  donnée pour le monocristal de SiC tombe à  $2-5 W.m^{-1}K^{-1}$  pour le  $\beta$ -SiC poreux [16], mais reste supérieure à celle mesurée sur les homologues d'alumine ou de silice de porosité similaire.

Pour des mousses alvéolaires ou un empilement d'extrudés de carbure de silicium, on s'attend à des valeurs apparentes encore plus faibles du fait que seule une petite fraction du volume est constituée de  $\beta$ -SiC poreux, le reste étant du fluide interstitiel.

**Forte résistance à l'oxydation** : La figure 1-4 montre l'existence d'une couche de silice sur la surface de la mousse à base de  $\beta$ -SiC. La présence de cette couche de passivation (i.e.  $SiO_2$  et  $SiO_xC_y$ ) permet de protéger les surfaces instables du  $\beta$ -SiC en évitant une oxydation dans le cœur du matériau. Cette couche permet donc de travailler en présence d'oxydants à

des températures relativement élevées (environ 700°C) sans que le support ne soit détruit par oxydation.



**Figure 1-4** : Image de microscopie électronique à transmission du SiC. Noter la présence de la phase amorphe en surface et la densité des défauts d'empilement le long de l'axe (111) du matériau.

**Inertie chimique** : Le  $\beta$ -SiC est inerte chimiquement ce qui permet d'éviter les réactions parasites entre le support et la phase active ainsi qu'entre le support, les réactifs et les produits de réaction [18].

**Résistance thermique** : La mousse de  $\beta$ -SiC permet de résister à la forte exothermicité lors du démarrage des réactions exothermiques, de par sa bonne résistance aux chocs thermiques. Le  $\beta$ -SiC a aussi une température de frittage très élevée qui lui permet de travailler à haute température. Enfin, son faible coefficient d'expansion thermique lui permet de conserver sa taille à haute température.

**Résistance mécanique** : Le  $\beta$ -SiC a une bonne résistance mécanique qui permet de limiter des problèmes d'attrition formant des poussières dans le réacteur lors des chocs et des vibrations répétés ou lors de des phases de chargement et de déchargement.

En plus, en comparaison avec la plupart des mousses solides classiques (i.e. mousses céramiques ou mousses métalliques) la mousse de  $\beta$ -SiC offre une surface spécifique améliorée (environ 20 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> [16]), avec une couche de wash-coat 'naturelle' (comme indiqué par l'analyse MET sur la figure 1-4) de faible épaisseur (2-4nm). Cette couche de wash-coat présente des interactions non négligeables avec le sel précurseur de la phase active et permet de bien disperser la phase active offrant ainsi un nombre de sites catalytiques élevé et limitant des pertes d'activité par frittage au cours de la réaction catalytique.

### 1.3. Bibliographie : Position du problème

Les mousses alvéolaires ne sont étudiées que depuis peu de temps en tant que support de catalyseur. Les résultats catalytiques obtenus avec les mousses de  $\beta$ -SiC pour diverses réactions ont montré que les propriétés physiques de ce support jouent un rôle important dans ces réactions [3, 9, 20-23]. Cependant, du point de vue de l'ingénierie chimique, certains phénomènes comme le transport de chaleur, la dispersion de matière etc... dans ces matériaux ne sont pas bien connus. Donc, dans cette partie, nous présenterons quelques résultats sur les grandeurs hydrodynamiques et de transports obtenues avec les mousses solides en général et les résultats sur les mousses de  $\beta$ -SiC en particulier.

#### 1.3.1. Transport de quantité de mouvement

##### 1.3.1.1. Introduction

Lors du passage d'un fluide (gazeux et/ou liquide) au sein d'un milieu poreux, il y a interaction physique entre la matière solide et ce même fluide. Ces interactions entraînent une perte d'énergie (on l'appelle souvent la **perte de charge**) de ce fluide due aux frottements avec la phase solide. Connaître la perte de charge d'un fluide lorsqu'il s'écoule au sein de la mousse est un indicateur pour la conception et la réalisation des réacteurs dans les applications industrielles [24]. De plus, la mesure des pertes de charge permet une meilleure compréhension des phénomènes de transfert de matière et de chaleur dans les réacteurs catalytiques et, par conséquent, une meilleure optimisation des performances de ces réacteurs.

La première formule permettant de calculer de la perte de charge a été présentée par Henry Darcy (1865) selon l'équation (1.1).

$$\frac{\Delta P}{L} = Q \frac{\rho g}{KA} \quad (1.1)$$

où :

$Q$  est le débit du fluide, ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$K$  est la conductivité hydraulique ou coefficient de perméabilité du milieu poreux, ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$A$  est l'aire de la section étudiée, ( $\text{m}^2$ )

$\Delta P$  est la perte de charge, (Pa)



$L$  est la longueur de l'échantillon, (m)

$\rho$  est la masse volumique du fluide, ( $\text{kg.m}^{-3}$ )

$g$  est l'accélération de la pesanteur, ( $\text{m.s}^{-2}$ )

La formulation d'origine ne tient pas compte de la viscosité du fluide, un paramètre très important dans le calcul de la perte de charge ; la limitation réside aussi dans l'incompressibilité du fluide. Par la suite, Hazen [25] a modifié cette formule dans l'objectif de faire intervenir la température et la viscosité. Puis, de nombreux chercheurs ont vérifié et complété la loi de Darcy afin de calculer la perte de charge au sein du milieu poreux. La formule de Forchheimer est la formulation la plus courante selon l'équation (1.2).

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{1}{k_1} \mu u_f + k_2 \rho u_f^2 \quad (1.2)$$

où :

$\frac{\Delta P}{L}$  est la perte de charge, ( $\text{Pa.m}^{-1}$ )

$\mu$  est la viscosité, (Pa s)

$u_f$  est la vitesse d'écoulement, ( $\text{m.s}^{-1}$ )

$k_1$  et  $k_2$  sont des paramètres de perméabilité appelés Darcy et Non-Darcy respectivement.

En 1952, Ergun et ses collaborateurs rassemblèrent les études effectuées sur la perte de charge au sein de milieu poreux afin d'aboutir à une équation générale (Eq.1.3) permettant d'estimer les pertes de charges dans un milieu poreux constitué par des empilements de sphères, grains, etc ... [26]. Les résultats furent résumés par :

$$\frac{\Delta P}{L} = E_1 \frac{\mu(1-\varepsilon)^2 u_f}{\varepsilon^3 d_p^2} + E_2 \frac{\rho(1-\varepsilon) u_f^2}{\varepsilon^3 d_p} \quad (1.3)$$

où :

$E_1$  et  $E_2$  sont les constantes d'Ergun,

$\varepsilon$  est la porosité intergranulaire, (-)

$d_p$  est le diamètre des sphères ou diamètre équivalent, (m)

Cette formule est utilisée souvent de nos jours. Les valeurs de  $E_1$  et  $E_2$ , proposées par Ergun, sont 150 et 1.75 respectivement pour un milieu poreux constitué par un empilement de sphères. Cependant, dans la littérature, ces constantes ne sont pas considérées comme ‘universelles’, elles dépendent de la nature du milieu poreux, ses valeurs sont largement variées, de l’ordre de 100 - 865 pour  $E_1$  et 0.65 - 2.65 pour  $E_2$  [24, 27]. Mentionnons enfin que l’équation (1.3) peut être appliquée localement et pour un fluide compressible si on substitue le gradient de pression  $dP/dx$  à  $\Delta P/L$

### 1.3.1.2. Perte de charge au sein de la mousse solide

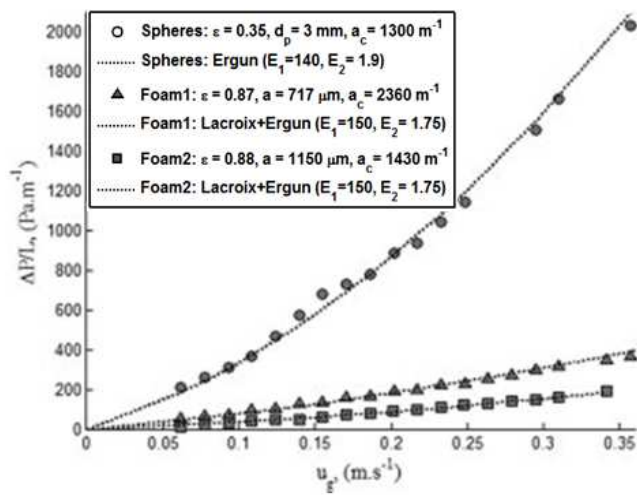
Dans le cas des mousses alvéolaires, les résultats présentés dans la littérature confirment que la perte de charge au sein de la mousse suit l’équation de Forchheimer [24]. La difficulté dans ce cas est de choisir des paramètres morphologiques des mousses alvéolaires correspondant au diamètre des sphères ou diamètre équivalent dans le cas du milieu poreux ‘conventionnel’ (milieu poreux constitué d’un empilement de sphères, extrudés, grains etc...). Certains auteurs préconisent l’utilisation du diamètre des pores comme paramètre caractéristique [28-29], d’autres proposent d’utiliser le diamètre des ponts [21, 27, 30], un troisième groupe utilise une grandeur intermédiaire entre le diamètre des ponts et le diamètres des pores [31-33], et enfin un dernier développe des modèles propres aux mousses en partant de considérations géométriques [34]. Récemment, Edouard et al. [24] ont réalisé une synthèse en partant des corrélations présentées dans la littérature et après une comparaison avec les résultats expérimentaux, ces auteurs ont montré que pour les mousses à haute porosité ( $\varepsilon > 0.90$ ), la plupart de ces modèles donnent des résultats proches des résultats expérimentaux ; alors que dans la gamme de la porosité entre 0.70-0.90, la perte de charge estimée s’écarte considérablement des valeurs expérimentales. En fait, ces corrélations sont souvent formulées avec des paramètres d’ajustement pour chaque type de mousse, ce qui ne permet pas une formulation générale pour toutes les mousses. Par contre, les corrélations de Lacroix et al. [21] et Du Plessis et al. [35] basées sur les paramètres morphologiques de la mousse sont les mieux adaptées pour estimer la perte de charge au sein de ce matériau (l’erreur standard est de l’ordre de  $\pm 30\%$ ) et sont applicables quelle que soit la nature de la mousse.

Cet état de l’art sur la perte de charge au sein de la mousse nous permet de tirer les conclusions suivantes :

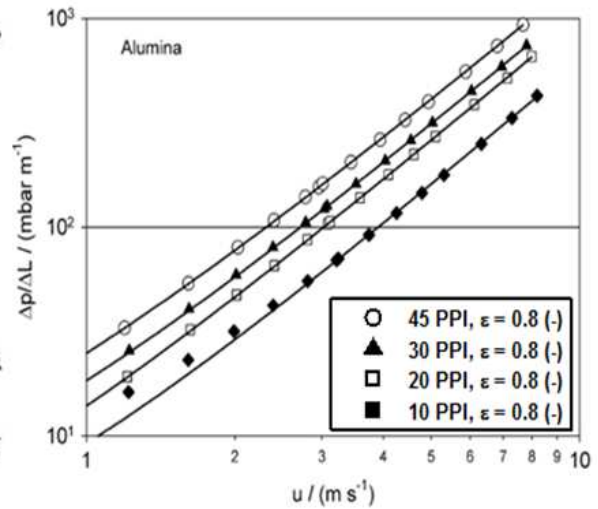
- La perte de charge augmente avec le débit du fluide (même comportement que dans un milieu poreux conventionnel)

- Pour un même volume global (fluide + solide) entre une mousse et un lit 'conventionnel', la perte de charge engendrée est clairement plus faible au sein de la mousse par rapport à celle du même lit garni de particules (voir figure 1-5) [8, 23].
- A la même porosité, la perte de charge diminue quand la taille des fenêtres augmente ou la taille des ponts diminue (voir figure 1-6) [23, 29, 31].
- Au même nombre de pores (ou nombre de PPI), lorsque la porosité augmente, la perte de charge diminue (voir figure 1-7) [23, 32].

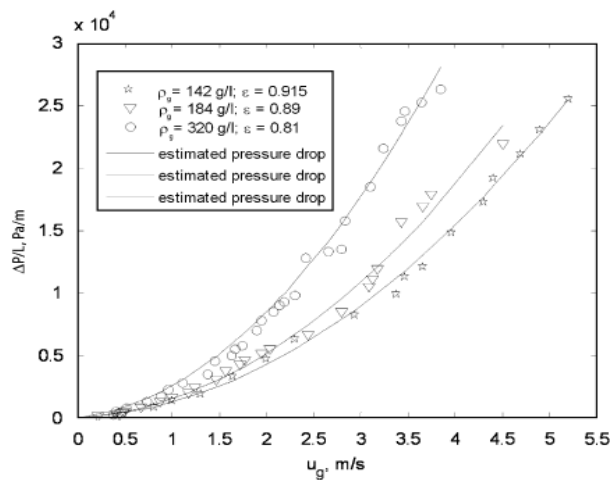
Dans le cas des mousses de  $\beta$ -SiC étudiées dans ce travail, les résultats concernant la perte de charge obtenus au laboratoire [21, 23-24] montrent que ces mousses suivent les tendances publiées dans la littérature.



**Figure 1-5 :** Comparaison de la perte de charge dans une mousse et un lit fixe de sphères [8]



**Figure 1-6 :** Comparaison de la perte de charge dans des mousses de différents diamètres de pore [29]



**Figure 1-7 :** Comparaison de la perte de charge de mousses de différentes porosités [23] (il est à noter que  $\rho_g$  est la masse volumique apparente)

## 1.3.2. Transport de matière

### 1.3.2.1. Introduction

Le transport de matière est le phénomène de transfert de molécules et d'atomes dans un système. La connaissance de ce phénomène en milieu poreux est d'une grande importance dans plusieurs activités de l'ingénieur tel que la production de l'énergie (production du gaz et du pétrole, piles à combustibles, géothermie), le génie chimique, le contrôle thermique des engins spatiaux (pompes capillaires) ou encore la protection de l'environnement (dépollution du sol, stockage des déchets radioactifs). Dans ces différentes situations, on est souvent confronté à la caractérisation de ces milieux et à la modélisation des écoulements (monophasiques, voire polyphasiques) qui s'y produisent. La complexité de ces écoulements tient au fait qu'une large gamme d'échelles de longueur et de vitesses interagissent par échanges de masse, de quantité de mouvement et d'énergie [36-37].

Quand un fluide en écoulement monophasique (le cas étudié dans cette thèse) traverse un milieu poreux, le transport de matière se produit par la convection ainsi que par la diffusion moléculaire [38-39] ; son intensité dépend de la structure du milieu poreux, des propriétés de transport ainsi que des propriétés du fluide [2]. A haute vitesse d'écoulement, le transport de matière est conditionné par la structure du milieu poreux et la dispersion (axiale et radiale). Au contraire, il est contrôlé par la diffusion moléculaire à faible vitesse [38-39]. Dans le cadre de cette étude, nous nous limitons au transport de matière externe au solide qui comporte le phénomène de transfert de matière à l'interface solide-fluide et le phénomène de convection-dispersion au sein du fluide. Nous présenterons donc dans la section suivante quelques résultats publiés dans la littérature sur le transfert de masse, la dispersion axiale et radiale au sein du milieu poreux 'classique', ainsi qu'au sein de la mousse alvéolaire.

### 1.3.2.2. Transfert «externe» de matière

Le transfert de matière en milieu poreux depuis le fluide en écoulement jusqu'à la périphérie du solide, dit « transfert externe » est étudié depuis plus de 150 années [40] et la majorité des études rapportées dans la littérature concernent le lit 'conventionnel' ; les résultats sont le plus souvent présentés sous la forme d'une expression du nombre de Sherwood ( $Sh$ ) en fonction du nombre de Reynolds ( $Re$ ) et du nombre de Schmidt ( $Sc$ ) [41-42], comme suit:

$$Sh = \frac{k_m d_p}{D_{1,2}} = A Re^B Sc^{1/3} \quad \text{avec } Re = \frac{u_f d_p}{\nu} \text{ et } Sc = \frac{\nu}{D_{1,2}} \quad (1.4)$$

où :

$k_m$  est le coefficient de transfert de matière, ( $m \cdot s^{-1}$ )

$D_{1,2}$  est le coefficient de diffusion moléculaire, ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )

$d_p$  est diamètre de particule ou diamètre équivalent, (m)

$\nu$  est la viscosité cinétique du fluide, ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )

$A$  et/ou  $B$  sont des constantes qui varient d'une étude à l'autre, selon la gamme de nombres Reynolds (et leur définition) et la forme de la particule.

Dans le cas des mousses solides, les résultats publiés sont relativement peu nombreux, mais ils ont été exprimés sous la même forme que dans les milieux poreux classiques. Comme indiqué dans le cas du calcul de la perte de charge, le changement réside dans le choix des paramètres morphologiques des mousses alvéolaires correspondant au diamètre des sphères ou diamètre équivalent dans le cas du milieu poreux '*conventionnel*'. Certains auteurs ont pris le diamètre des ponts dans leur corrélation [43], d'autres ont utilisé l'ensemble « diamètre de pont plus diamètre de pore » comme un paramètre caractéristique de la mousse [44]. Bien que ces corrélations donnent un bon accord entre données expérimentales et valeurs estimées, nous pouvons noter que les auteurs ont utilisé un certain nombre de paramètres d'ajustement. Donc ces corrélations ne sont pas vraiment « *universelles* » pour être appliquées dans toutes les conditions opératoires.

### 1.3.2.3. Dispersion axiale et radiale

La dispersion dans les milieux poreux est étudiée depuis très longtemps par divers auteurs [2, 38, 45-48]. Les coefficients de dispersion peuvent s'obtenir par diverses techniques dérivées de la théorie de la distribution des temps de séjour et de la dynamique des systèmes, puis par ajustement du coefficient de dispersion au moyen d'un modèle [2, 45-47].

Le traitement quantitatif de ce phénomène est basé sur la loi de Fick ; cette loi énonce que le flux de dispersion est proportionnel au gradient de concentration. Dans une direction considérée, elle s'exprime de la manière mathématique suivante :

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (1.5)$$

où:

$J$  est la densité de flux de diffusion dans la direction  $x$

$D$  est la diffusivité effective, ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )

$\frac{dC}{dx}$  est la variation de la concentration d'une substance par unité de longueur dans la direction  $x$  considérée

Cette loi s'applique dans le cadre du phénomène de convection-dispersion d'un traceur injecté dans un fluide qui s'écoule au sein d'un milieu poreux; en régime stationnaire, sans source à l'intérieur du système et moyennant les hypothèses suivantes :

1. la structure poreuse est axialement et radialement uniforme,
2. l'écoulement est unidirectionnel axisymétrique,
3. les coefficients de dispersion axiale et radiale sont constants,

La conservation du traceur obéit à l'équation ci-dessous :

$$u_f \frac{\partial C}{\partial z} - D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{D_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0 \quad (1.6)$$

Où :

$u_f$  est la vitesse d'écoulement en fût vide, ( $\text{m}.\text{s}^{-1}$ )

$D_z$  et  $D_r$  sont les coefficients de dispersion axiale et radiale respectivement, ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )

$r$  est la coordonnée radiale, (m)

$z$  est la coordonnée axiale, (m)

L'équation (1.6) peut être résolu par voie analytique ou numérique. En fait, la détermination simultanée des coefficients de dispersion axiale et radiale avec une précision satisfaisante est difficile. Pour cette raison, chaque coefficient est déterminé dans des conditions expérimentales convenables où l'influence de l'autre peut être négligée [49].

### ***Dispersion axiale***

En général, l'étude de la dispersion axiale est réalisée par l'injection impulsion d'un traceur sur toute la section transversale dans un fluide qui s'écoule à travers le milieu poreux. En phase aqueuse, deux cellules conductimétriques sont placées à l'entrée et à la sortie du lit poreux permettant la mesure de la conductivité du fluide. Ensuite, l'analyse des courbes expérimentales permet d'obtenir le coefficient de dispersion axiale. Dans la réalité, la plupart des expériences sont exécutées à température ambiante dans un milieu poreux conventionnel

avec l'eau comme fluide vecteur, et les résultats publiés montrent que la valeur de ce coefficient dépend des conditions opératoires et surtout de la vitesse d'écoulement. La conclusion générale de ces études est que le coefficient de dispersion axiale augmente lorsque la vitesse d'écoulement augmente. Récemment, dans un 'état de l'art' sur le phénomène de dispersion dans le milieu poreux, Delgado [39] a réalisé une synthèse à partir de la plupart des résultats expérimentaux et des corrélations publiés dans la littérature ; l'auteur propose ensuite des nouvelles corrélations simples qui permettent de prévoir ce coefficient dans certaines gammes de vitesses d'écoulement.

Dans le cas des mousses solides, les résultats sur la dispersion axiale en monophasique sont rares. A notre connaissance, seul Montillet et al. [50] ont publié des résultats concernant ce coefficient. Ces auteurs ont réalisé des expériences sur deux échantillons de mousses de nickel à très haute porosité, et ils ont proposés des corrélations afin de prédire ce coefficient dans chaque mousse.

### ***Dispersion radiale***

La méthode d'étude est différente de celle de la dispersion axiale ; le principe de mesure du coefficient de dispersion radiale est basé sur l'injection locale d'un traceur, dans un fluide qui s'écoule, par un capillaire positionné au centre de l'échantillon à l'entrée ; on mesure à la sortie la concentration du traceur le long d'un rayon en régime permanent et on interprète ensuite le profil de concentration mesurée avec différents modèles analytiques ou numériques pour obtenir ce coefficient. Comme dans le cas de la dispersion axiale, la plupart des expériences sont réalisées à température ambiante dans un milieu poreux conventionnel avec utilisation d'eau ou d'air comme fluide vecteur.

Beaucoup de publications et livres traitant du phénomène sont disponibles dans la littérature [2, 38-39, 47-49, 51-52]. L'équipe de Gunn [2, 47, 51] a beaucoup étudié les phénomènes de dispersion axiale et radiale dans un gaz au sein d'un milieu poreux constitué par un empilement de différentes natures ; par interprétation des profils de concentration mesurée, ces auteurs sont parvenus à déterminer ces coefficients [2] ; ils ont ensuite proposé une corrélation qui donne le nombre de Péclet en fonction des nombres de Reynolds et de Schmidt ainsi que de paramètres morphologiques de ce milieu poreux (la porosité, la tortuosité et le paramètre caractérisant la forme des particules). Hassinger et al. [38] ont réalisé la mesure de la dispersion radiale dans un liquide qui passe dans un lit constitué par un empilement de sphères. Grâce à l'étude de l'influence de la dispersion axiale sur le profil

radial de la concentration du traceur, ces auteurs ont conclu que la dispersion axiale peut être négligée dans la détermination du coefficient de la dispersion radiale à faible vitesse d'écoulement.

Dans le traitement du problème de la dispersion radiale dans un milieu poreux, la majorité des équipes a considéré que le profil radial de la vitesse était plat. Mais en fait, il n'est pas vraiment plat, en effet, sa forme dépend de la vitesse moyenne d'écoulement ainsi que de la structure du milieu poreux. La non-uniformité du profil de la vitesse intervient sur la dispersion radiale ainsi que sur les autres phénomènes de transport [53-54]. Ziolkowski et Szustek [49] ont étudié le phénomène de dispersion radiale d'un liquide dans un lit classique ; ces auteurs utilisent plusieurs modèles pour interpréter les résultats expérimentaux et examinent aussi l'intervention du profil radial non uniforme de vitesse d'écoulement. Les résultats ont montré que l'utilisation du profil radial de vitesse d'écoulement permet d'obtenir un profil radial de la concentration estimée le plus proche du profil expérimental.

Comme dans le cas de la dispersion axiale, la dispersion radiale dans les lits conventionnels est largement documentée dans la littérature; inversement, l'étude de ce phénomène dans les mousses solides n'a pas été encore abordé à notre connaissance dans la littérature.

### **1.3.3. Transport de chaleur**

#### **1.3.3.1. Introduction**

Le transport de chaleur, qu'il convient d'appeler transfert de chaleur ou transfert thermique se produit suivant trois mécanismes:

- Conduction : ce transport résulte du gradient de température seul. Il résulte d'un transfert d'énergie cinétique d'une molécule à une autre molécule adjacente par agitation brownienne.
- Convection : l'écoulement du fluide (hors diffusion) transporte de l'énergie. Compte tenu du travail des forces de pression, cette énergie est mesurée par l'enthalpie du fluide. A composition constante, cette enthalpie est essentiellement fonction de la température (et de la pression dans une moindre mesure), ce qui amène à la considérer comme une mesure de la « chaleur transportée » par le fluide.



- Radiation: c'est le transfert par rayonnement (infrarouge essentiellement) ; il dépend de l'émissivité et de l'absorbance des composants solides et fluides et obéit aux lois de l'optique géométrique ainsi qu'à la loi de Stefan.

Dans de nombreux systèmes thermiques, les trois modes de transport de chaleur coexistent mais, généralement, au moins une des trois formes pourra être négligée, ce qui permettra de simplifier le traitement mathématique du transport de chaleur.

La quantité de chaleur transportée dépend avant tout de l'écart de température et ce pour les trois mécanismes de transport. Pour chaque mécanisme de transport, cette quantité dépend de la nature du matériau, de sa morphologie ainsi que des propriétés de transport [15, 55-56].

La connaissance des propriétés thermiques des composants utilisés dans les systèmes chimiques est d'une extrême importance dans la conception des procédés à haute performance [15, 52, 55].

Dans le cas du transport de chaleur selon le mécanisme de conduction, un flux de chaleur transféré dans une direction considérée est proportionnel au gradient de température dans cette direction. La densité du flux thermique ( $q$ ) peut s'exprimer par une expression mathématique connue sous le nom de la loi de Fourier :

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (1.7)$$

où :

$\frac{dT}{dx}$  est la variation de la température par unité de longueur dans la direction  $x$ , ( $K.m^{-1}$ )

$\lambda$  est la conductivité thermique du matériau ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ ). C'est une caractéristique physico-chimique du matériau (éventuellement du mélange de matériaux).

### 1.3.3.2. Etat de l'art sur la conductivité thermique dans un milieu poreux

Un milieu poreux est un milieu hétérogène qui est constitué souvent d'une phase solide et d'un fluide (liquide, gazeux ou les deux). La conduction thermique dans ce milieu dépend donc des propriétés de chaque composant ainsi que de leur quantité relative. Dans le cadre de ce travail, nous nous limitons au transport de chaleur qui peut être représenté par un modèle conductif. La plupart des mesures ont été réalisées dans des lits de sphères, grains...[57-64]. A partir des profils de température radiaux et axiaux mesurés à l'état de stationnaire, les auteurs ont proposé des corrélations empiriques qui permettent l'estimation de la conductivité

thermique [57, 62-64]. A la différence de ces auteurs, Zehner et Schünder [58] ont développé un modèle descriptif détaillé reflétant les propriétés de chaque constituant du milieu pour évaluer la conductivité effective de celui-ci, comme s'il était une phase homogène. Ce modèle est très utilisé de nos jours dans le développement des modèles d'estimation de la conductivité thermique effective dans un milieu poreux constitué par un empilement de mousse solide [65-67].

Dans le cas de mousse solide, la conductivité thermique effective est étudiée depuis plus d'une décennie par certains groupes [52, 55-56, 65-67]. Paek et al. [52] ainsi que Dietrich et al. [55] ont fait des mesures de la conductivité thermique effective des échantillons sous forme de mousse de matériaux différents, ainsi que de tailles de cellule et de porosité différentes; un échantillon de référence puis un second, dont la conductivité thermique effective est à déterminer, sont placés côte à côte entre une source chaude et une autre froide. A l'état stationnaire, la densité de flux thermique qui traverse les deux échantillons est considérée identique. Dans ces conditions, la conductivité thermique effective de la mousse peut être déduite du gradient de température dans chaque échantillon et de la valeur de la conductivité thermique connue de l'échantillon de référence. Les résultats obtenus dans ces travaux montrent que la conductivité thermique effective est fortement dépendante de la porosité mais par contre, la taille de pore a très peu d'influence sur ce coefficient. Calmidi et Mahajan [65] ont déterminé la conductivité thermique effective de différentes mousses en aluminium, saturées par l'air ou par l'eau, par la mesure simultanée de la puissance thermique échangée et du gradient de température dans l'échantillon. Les résultats de ces études ont montré que la phase solide de la mousse contrôle la conductivité thermique effective en l'absence d'écoulement du fluide malgré le fait qu'elle ne représente qu'une faible fraction.

Dans l'objectif de développer un modèle géométrique qui permet l'estimation de la conductivité thermique effective de la mousse saturée par un fluide au repos, la plupart des auteurs se sont appuyés sur le principe du modèle proposé par Zehner et Schünder [58]. Calmidi et Mahajan [65], dans un premier résultat publié, proposent un modèle géométrique basé sur une unité en deux dimensions en forme d'hexagone ; dans ce modèle, la forme de l'intersection des ponts est considérée comme carré et les résultats d'estimation ont montré que lorsque le rapport entre le diamètre des ponts et la longueur de l'arête cubique est égale 0.09, les valeurs estimées sont en accord avec les valeurs expérimentales. Dans la publication suivante, Battacharya, Calmidi et Mahajan [66] remplace la forme carré à l'intersection des

ponts par un cercle et utilise la valeur expérimentale du rapport entre le diamètre des ponts et le rayon de sphère à l'intersection des ponts (0.19) ; le résultat estimé est en accord avec le résultat expérimental. Récemment, Boomsma et Poulikakos [67] ont développé un autre modèle plus complexe en trois dimensions. Ce modèle est basé sur une unité géométrique d'octaèdre tronqué proposé par Lord Kelvin [68], et une géométrie cubique à l'intersection des ponts. Dans ce modèle, les résultats d'estimation sont en accord avec les résultats expérimentaux lorsque le rapport entre l'arête cubique et la longueur du pont est 0.339.

Il est intéressant de remarquer que tous ces modèles exigent d'ajouter un paramètre géométrique qui est ajusté suivant le résultat expérimental et la valeur de ce paramètre varie d'un modèle à l'autre. Récemment, en partant du même principe proposé par Zehner et Schünder [58], Edouard [69] a développé une nouvelle corrélation basée sur une maille élémentaire cubique avec également une géométrie cubique à l'intersection de ponts. Basé sur une analogie entre ce modèle cubique '*modifié*' et le modèle dodécaèdre, cet auteur obtient une relation qui permet d'estimer la conductivité thermique effective sans aucun paramètre d'ajustement géométriques.

La plupart des mesures de conductivité thermique effective de mousse publiées dans la littérature ont été réalisées avec un fluide au repos. A l'opposé, Peng et Richardson [15] ont étudié le transfert thermique dans des mousses d'alumine avec un fluide (l'air) mobile. A partir des profils de température axiaux et radiaux mesurés, ces auteurs ont proposé une équation empirique pour estimer la conductivité thermique effective qui est fonction de la température, du nombre de Reynolds, de la surface spécifique ainsi que de la conductivité thermique du fluide.

Les différentes études de la littérature concernant la conductivité thermique effective dans les mousses solides ont permis de mettre en évidence les points suivants :

***Au niveau expérimental :***

La conductivité thermique effective peut être obtenue par la mesure du gradient de température dans l'échantillon et la puissance thermique en régime stationnaire [65]. Elle peut aussi s'obtenir par la mesure des gradients de température de deux échantillons placés côte à côte, puis par l'utilisation de ces gradients et de la valeur de la conductivité thermique d'un échantillon appelé « échantillon de référence » [52].

***Au niveau du développement d'un modèle :***

Les modèles basés sur une géométrie nécessitent d'optimiser des paramètres de la corrélation à partir du résultat mesuré [65-67]. Donc ces modèles ne sont pas universels dans l'application pour les mousses solides et ces résultats montrent que la description de la géométrie du solide constitue la clé pour estimer la conductivité thermique effective dans le cas du milieu poreux. Par contre, le modèle développé dans le travail de Edouard [69] ne contient pas de paramètre d'ajustement, et permet donc d'estimer 'directement' ce coefficient à partir de la seule connaissance de la porosité. Cependant ce modèle ne permet d'estimer que les valeurs maximum et minimum de la conductivité effective au sein d'une mousse alvéolaire.

### 1.3.4. Modèles géométriques des mousses

Parallèlement à l'étude expérimentale, le développement des modèles pour prévoir ou simuler les grandeurs hydrodynamiques ainsi que les propriétés de transport au sein de la mousse est également très utile dans la recherche ainsi que dans l'industrie. C'est pour cette raison que, depuis longtemps, plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature afin d'estimer ces paramètres dans un milieu poreux constitué de mousse [23, 31, 35-36, 65-67]. Cependant, d'un point de vue de l'ingénierie chimique, seuls trois modèles géométriques sont utilisés pour estimer les propriétés du transport dans la mousse solide.

Le premier est mentionné par Du Plessis et al. [35] et Fourie et Du Plessis [70]. Ces auteurs ont considéré trois parallélépipèdes qui sont perpendiculaires les uns par rapport aux autres. Ils ont appelé cette unité RUC (cellule unitaire représentative) comme indiquée dans la figure 1-8.

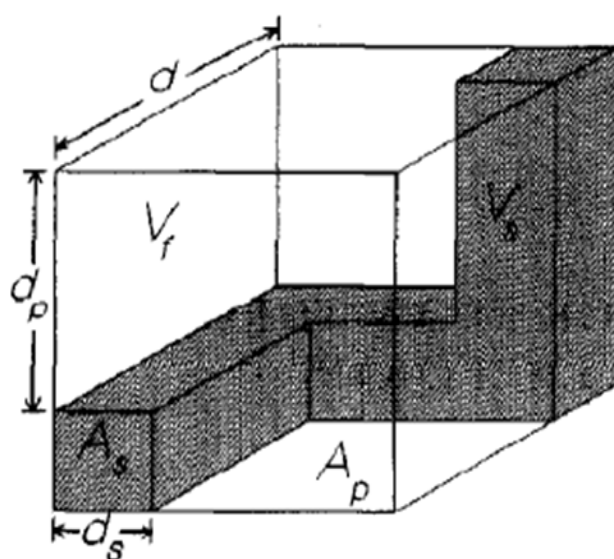
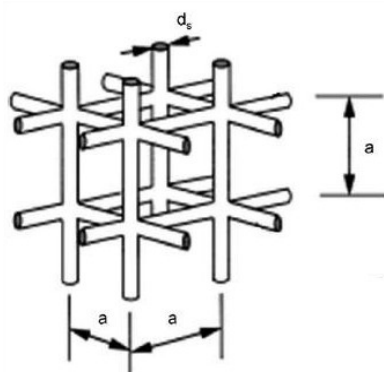


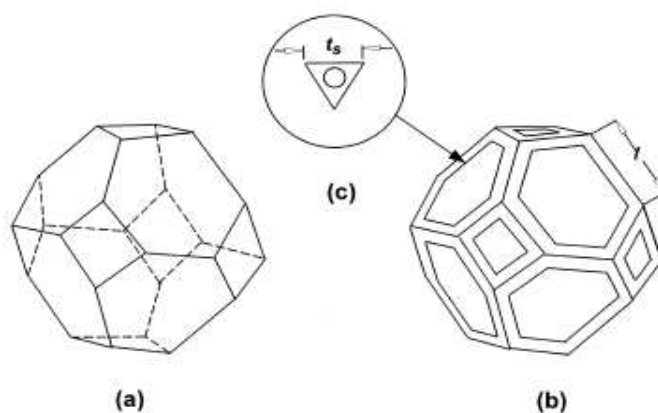
Figure 1-8 : Unité RUC [35, 70]

Le second est rapporté par Evans et al. [71]. Ce modèle basé sur une cellule cubique comme indiqué dans la figure 1-9. En utilisant ces modèles, ces auteurs peuvent estimer la perte de charge et la conductivité thermique effective au sein de la mousse.



**Figure 1-9** : Cellule cubique [71]

Le troisième, basé sur une cellule d'octaèdre tronqué (voir figure 1-10), est proposé par Gibson et al. [11]. Richardson et coll. [15, 31, 72] utilisent cette unité pour estimer la perte de charge au sein de la mousse et ainsi faire une analogie avec le lit constitué par un empilement de sphères dans la première publication. Ces auteurs ont utilisé ensuite ce modèle pour corréler des expressions afin d'estimer les coefficients de transfert de masse et de chaleur.



**Figure 1-10** : Cellule d'octaèdre tronqué [10]

En effet, la plupart des modèles proposés pour les mousses solides s'inspirent de ceux employés pour les lits fixes classiques. Dans la réalité, la plupart de ces modèles nécessitent d'ajouter un ou plusieurs paramètres d'ajustement indépendants des caractéristiques physiques et structurales des mousses pour réconcilier les corrélations avec les résultats expérimentaux. Ces corrélations ne sont donc pas vraiment « *universelles* ». Dans ce contexte, il est nécessaire de développer un autre modèle géométrique plus « proche » d'une structure de la mousse solide et qui serait valable sur une gamme plus large de porosités (i.e.  $0.70 < \varepsilon < 0.95$ ).

## 1.4. Objectifs de la thèse

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC, UMR 7515 du CNRS) de l'Université de Strasbourg (UdS) dans le cadre du projet de recherche mené entre le LMSPC, la société Total (*Direction Scientifique et Exploitation Production*) et la société SiCat afin de mettre au point un catalyseur basé sur un matériau alternatif ( $\beta$ -SiC) pour la réaction de synthèse Fischer-Tropsch dans le procédé « Gas-To-Liquids » (GTL). Parallèlement à l'étude de la réaction catalytique, l'objectif de cette thèse est l'étude des propriétés de transports (transport de chaleur et de matière) dans les mousses alvéolaires de  $\beta$ -SiC. Différents défis sont donc à relever et seront l'objet d'études dans cette thèse :

Avant de réaliser les mesures des propriétés de transport dans ce support, on a développé un modèle géométrique basé sur la géométrie dodécaèdre pentagonal régulier qui représente une approche « plus réelle » d'une mousse solide. Ce modèle permet de prévoir les principales propriétés de la mousse (la surface spécifique, la perte de charge, le transfert de matière externe). (cf. Chapitre 2).

On présente ensuite un système permettant d'estimer la conductivité thermique de différents échantillons (mousse de PU, mousse de  $\beta$ -SiC et extrudés de  $\beta$ -SiC) pour différentes vitesses d'air. L'objectif de cette étude est de comprendre l'influence de la nature du matériau, de la morphologie et des propriétés de transport du fluide sur la conductivité thermique effective totale. Enfin, un autre système basé sur les plaques, est développé en vue de mesurer directement la conductivité thermique dans le cas où le fluide est au repos. (cf. Chapitre 3).

Parallèlement à la mesure de la conductivité thermique effective radiale, on a déterminé la dispersion radiale dans une mousse solide dans l'objectif de confronter les résultats en terme de processus de transfert de chaleur et de masse. (cf. Chapitre 4).

Enfin, ce manuscrit se termine par la conclusion générale où l'on rappelle les principaux résultats obtenus et où on décrit les perspectives pour la suite de ce travail.

## References

- [1] L.Louis Hegedus, Rutherford Aris, Alexis T. Bell, Michell Boudart, N. Y. Chen, Bruce C. Gates, Werner O. Haag, Gabor A. Somorjai, James Wei. Catalyst Design: Progress and Perspectives. ISBN 0-471-85138-8, Printed in the united States of America, 10987654321.
- [2] D.J. Gunn and C. Pryce. Dispersion in packed beds. *Trans. Inst. Chem. Engng.* **1969**, **47**, pp. 341-350.
- [3] M.J. Ledoux and C. Pham Huu. *Silicon carbide*: a novel catalyst support for heterogenous catalysis. *Cattech* **2001**; 5 (4):pp.226-246.
- [4] E. Tronconi and G. Groppi, "High conductivity" Monolith catalysts for gas/solid exothermic reactions. *Chem. Eng. Technol*, 25 (12) (**2002**), pp. 743-750.
- [5] Y.H.Chin, J. Hu, C. Cao, Y. Gao, Y. Wang. Preparation of a novel structured catalyst based on aligned carbon nanotube arrays for a microchannel Fischer-Tropsch synthesis reactor, *Catalysis today*. **2005**. 110, pp.47-52.
- [6] J.T. Richardson, M. Garrait, J.K. Hung. Carbon dioxide reforming with Rh and Pt-Re catalysts dispersed on ceramic foam supports. *Applied Catalysis*. **2003**. A:General 255, 69-82.
- [7] C. Pham Huu, B. Madini, M. Lacroix, L. Dreibine, M.J. Ledoux, S. Savin Poncet, and J. Bousquet. Procédé de transformation d'un gaz synthèse en hydrocarbures en présent mousse de SiC, France, FR 2887545 A1.
- [8] D. Edouard, M. Laroix, C. Pham, M. Mobidji and C. Pham Huu. Experimental measurements and multiphase flow models in solid SiC foam beds. *AIChE Journal*. **2008**, **11**, vol 54. Pp 2823-2832.
- [9] E. VANHAECKE. Supports de catalyseurs à base de mousse de  $\beta$ -SiC. **2008**, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- [10] J. CHARPIN et B. RASNEURR. Mesure des surfaces spécifiques, <http://www.techniques-ingenieur.fr>, Référence P1045 : 10 oct. 1982.
- [11] L.J. Gibson and M.F. Ashby. Cellular solids, Structure and properties-Second Edition. Cambridge Solid State Science Series, ed. Cambridge. **2001**.
- [12] J. Banhart. Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams. *Progress in Materials Science* 46 (**2001**) 559-632

- [13] T.J. Lu, H.A. Stone, and M.F. Ashby. Heat transfer in open-cell metal foams, *Acta Materialia*. 46 (10) (**1998**) 3619-3635.
- [14] J. P. Bonnet, F. Topin, L. Tadrist. Flow Laws in Metal Foams: Compressibility and Pore Size Effects. *Transp Porous Med*: DOI 10.1007/s11242-007-9169-5.
- [15] Y. Peng, J.T. Richardson. Properties of ceramic foam catalyst supports: one-dimensional and two-dimensional heat transfer correlations. *Applied Catalysis A: General* 266 (2004) 235-244.
- [17] M. Prin, G. Baluais, Brevet Français n°9306015, assigné à Pechiney Recherche, 1993.
- [18] C. Pham Huu, N. Keller et M.J. Ledoux. Le carbure de silicium : Un nouveau support pour la catalyse hétérogène. *L'actualité chimique- octobre 2002*.
- [19] L. PESANT. Evolution d'un nouveau système catalytique à base de carbure de silicium ( $\beta$ -SiC) pour la combustion des suies issues des automobiles à moteur diesel. **2005**. Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- [20] B. Madani. Synthèse de Fischer-Tropsch sur catalyseur à base de cobalt supporté sur carbure de silicium. **2005**. Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- [21] M. Lacroix. Optimisation et caractérisation d'un nouveau support catalytique à base de mousse alvéolaire de  $\beta$ -SiC. Application à la synthèse de Fischer-Tropsch. **2008**. Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- [22] L. Dreibine. Synthèse de Fischer-Tropsch. Optimisation des paramètres réactionnels en mode lit fixe. **2009**. Université de Strasbourg.
- [23] M. Lacroix, P. Nguyen, D. Schweich, C. Pham Huu, S. Savin-Poncet, D. Edouard. Pressure drop measurements and modeling on SiC foams. *Chem.Eng. Sci.* 62 (**2007**) 3259-3267
- [24] D. Edouard, M. Lacroix, C. Pham Huu, F. Luck. Pressure drop modeling on solid foam: State-of-the art correlation. *Chem. Eng. J.* 144 (**2008**) 299-311.
- [25] A. Hazen, Some physical properties of sand and gravels with special reference to their use in filtration, Massachusetts State Board of Health, Twenty-fourth Annual Report, **1893**, p. 541.
- [26] S. Ergun, Fluid flow through packed columns, *Chem. Eng. Prog.* 48 (2) (**1952**) 89-94.



- [27] L. Tadrist, M. Miscevic, O. Rahli, F. Topin. About the use of fibrous materials in compact heat exchangers. *Experimental Thermal and Fluid Science* 28 (2004) 193-199.
- [28] S. Mancin, C. Zilio, A. Cavallini, L. Rossetto. Pressure drop during air flow in aluminum foams. *Int. J. Heat and Mass Transfer* 53 (2010) 3121-3130.
- [29] B. Dietrich, W. Schabel, M. Kind, H. Martin. Pressure drop measurements of ceramic sponges - Determining the hydraulic diameter. *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 3633-3640.
- [30] F. Topin, J.P. Bonnet, B. Madani, L. Tadrist. Experimental analysis of multiphase flow in metallic foam: flow laws, heat transfer and convective boiling, *Adv. Eng. Mater.* 8 (2006) 890-899.
- [31] J.T. Richardson, Y. Peng, D. Remue. Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop. *Applied Catalysis A: General* 204 (2000) 19-32.
- [32] J.F. Liu, W.T. Wu, W.C. Chiu, W.H. Hsieh. Measurement and correlation of friction characteristic of flow through foam matrixes. *Experimental Thermal and Fluid Science* 30 (2006) 329-336.
- [33] E.A. Moreira, M.D.M. Innocentini, J.R. Coury. Permeability of ceramic foams to compressible and incompressible flow. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 3209-3218.
- [34] A.G. Evans, J.W. Hutchinson and M.F. Ashby. **Cellular metals**. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. 1998. 3(3): pp.288-303.
- [35] J.P. DuPlessis, A. Montillet, J. Comiti, J. Legrand, Pressure drop prediction for flow through high porosity metallic foams, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994), pp 3545-3553.
- [36] C.J. Geankoplis. *Mass Transport Phenomena. Printed in the united States of America, 2345 038 987654321.*
- [38] R.C. Hassiger and D.U. von Rosenberg. A mathematical and experimental examination of transverse dispersion coefficients. *Soc. Petrol. Eng. J.*, 1968, 195.
- [39] J.M.P.Q. Delgado. Longitudinal and transverse dispersion in porous media, *I. Chem. E.*, 2007, 85, 245.
- [40] T. Truong-Huu, M. Lacroix, C. Pham-Huu, D. Schweich, D. Edouard. Towards a more realistic modeling of solid foam: use of the pentagonal dodecahedron geometry. *Chem. Eng. Sci.*, Vol.64( 2009). pp.5131-5142.

- [41] D. Seguin, A. Montillet, D. Brunjail, J. Comiti. Liquid-solid mass transfer in packed beds of variously shaped particles at low Reynolds numbers: Experiments and Model. *Chem. Eng. J. and the Biochem Eng. J.*, 1996, Vol **63**, **1**, pp1-9.
- [42] M.C. Mauguet, J. Comiti, A. Montillet. Liquid–Solid Mass Transfer in Packed Beds of Multisized Cylinders. *Chem. Eng. Research and Design*, Vol.**81**, **9**, **2003**, pp 1222-1229.
- [43] L. Giani and G. Groppi. Mass-transfer characterization of metallic foams as supports for structured catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005), pp. 4993-5002.
- [44] G. Incera Garrido, F.C. Patcas, S. Lang and B. Kraushaar-Czarnetzki, Mass transfer and pressure drop in ceramic foams: a description for different pore sizes and porosities, *Chem. Eng. Sci.* **63** (2008), pp. 5202-5217.
- [45] R.W. Fahien, and J.M. Smith. Mass transfer in packed beds. *A.t.Ch.E. J.* 1955, **1**, pp.28-37.
- [46] G. Roemer, J.S. Dranoff, and J.M. Smith. Diffusion in packed beds at low flow rates. *Znd. Engng Chem. Fundam.* 1962, **1**,pp 284-287.
- [47] D.J. Gunn. Axial and radial dispersion in fixed beds. *Chem. Eng. Sci.*, **1987**, **44**, 363.
- [48] C.Y. Wen, L.T. Fan. Models for flow systems and chemical reactors. *M. Dekker, New York*, 1975.
- [49] D. Ziokowski, S. Szustek. Effect of fluid velocity radial profile on the radial mass dispersion in a fluid stream in a packed bed tubular apparatus. *Chem. Eng. Sci.*, **1989**, **44**, 1822.
- [50] A. Montillet, J. Comiti and J. Legrand. Axial dispersion in liquid flow through packed reticulated metallic foams and fixed beds of different structures. *Chem Eng Sci.* 1993; **52**: pp. 63-71.
- [51] D.J. Gunn and R. England. Dispersion and diffusion in beds of porous particles. *Chem. Eng. Sci.* 1971, Vol. 26, pp. 1413-1 423.
- [52] J.W. Paek, B.H. Kang, S. . Kim, and J.M. Hyun. Effective Thermal Conductivity and Permeability of Aluminum Foam Materials. *International Journal of Thermophysics*, **2000**, Vol. 21, No. 2,pp 453-464.

- [53] H. Delmas and G.F. Froment. A simulation model accounting for structural radial nonuniformities in fixed bed reactorss. *Chem. Eng. Sci*, 1988. Vol. 43, No. 8, pp. 2281-2287.
- [54] E. Tsotsas, E.U. Schlunder. Some remarks on channelling and on radial dispersion in packed beds. *Chem. Eng. Sci*, 1988. Vol. 43, No. 5, pp. 1200-1203.
- [55] B. Dietrich, G. Schell, E.C. Bucharsky, R. Oberacker, M.J. Hoffmann, W. Schabel, M. Kind, H. Martin. Determination of the thermal properties of ceramic sponges. *Int.J. Heat Mass Transfer* **2009**, 53, pp198-205.
- [56] D. Edouard, T. Truong Huu, C. Pham Huu, F. Luck and D. Schweich. The effective thermal properties of solid foam beds: Experimental an estimated temperature profiles. *Int.J. Heat Mass Transfer*. 53 (2010), pp. 3807-3816.
- [57] D.G Bunnell, H.B. Irvin, R.W. Olson, J.M. Smith. Effective thermal conductivities in gas-solid systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research & Development* (1949) 41, 1977-1998.
- [58] P. Zehner, E.U. Schlunder, Thermal conductivity of granular materials at moderate Temperatures, *Chem. Ing. -Tech.* 42 (1970) pp.933-941.
- [59] D.J. Gunn, and J.F.C. De Souza. Heat transfer and axial dispersion in packed beds. *Chem. Eng. Sci.* Vol. 29,(6). (1974). pp 1363-1371.
- [60] G. Buonanno and A. Carotenuto. The effective thermal conductivity of a porous medium with interconnected particles. *Int. J. Heat Mass Transfer* (1997). Vol. 40, No. 2, pp. 393-405.
- [61] F. Gori, C. Marina, M. Pietrafesa. Experimental measurements and theoretical predictions of the thermal conductivity of two phases glass beds. *Int. Comm. Heat Mars Transfer* (2001). Vol. 28. No. 8, pp. 1091-l 102.
- [62] Y. Demirel, R.N. Sharma, H.H. Al-Ali. On the effective heat transfer parameters in a packed bed. *Int. J. Heat and Mass Transfer* (2000) 43, 327-332.
- [63] O. Bey, G. Eigenberger. Gas flow and heat transfer through catalyst filled tubes. *International Journal of Thermal Sciences* (2001) 40, 152-164.
- [64] D. Wen and Y. Ding, Heat transfer of gas flow through a packed bed, *Chem. Eng. Sci.* **2006**, 61, 3532-3542.
- [65] V.V. Calmidi, R.L. Mahajan, The effective thermal conductivity of high porosity fibrous metal foams, *ASME J. Heat Transfer* (1999), 121, 466-471.

- [66] A. Bhattacharya, V.V. Calmidi, and R.L. Mahajan, Thermophysical properties of high porosity metal foams. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **2002**. 45(5): p. 1017-1031.
- [67] K. Boomsma, D. Poulikakos, On the effective thermal conductivity of a three dimensionally structured fluid saturated metal foams. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **2001**. 44, 827-836.
- [68] W. Thomson, On the division of space with minimum partitional area, *Phil. Mag.* 5 (24) (1887) 503-514.
- [69] D. Edouard. The effective thermal conductivity for “slim” and “fat” foams. *AICHE Journal*. 2010, *In press*, DOI: 10.1002/aic.12372.
- [70] J.G. Fourie, and J.P.D. Plessis, *Pressure drop modelling in cellular metallic foams*. Chemical Engineering Science, 2002. 57(14): p. 2781-2789.
- [71] A.G. Evans, J.W. Hutchinson and M.F. Ashby, Cellular metals, *Current. Opinion Solid State Mater. Sci.* **3** (3) (1998), pp. 288–303.
- [72] J. T. Richardson, D. Remue, J.K. Hung . Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer. *Applied Catalysis A: General*, Vol.250 (2003), Issue 2, pp.319-329.

### **Références des sites internets**

- [16] <http://www.sicatcatalyst.com>
- [37] [http://www.mines.inpl-nancy.fr/wwwlsg2m/enseignement/2eme\\_cycle/inpl/syllabus/poreux.htm](http://www.mines.inpl-nancy.fr/wwwlsg2m/enseignement/2eme_cycle/inpl/syllabus/poreux.htm)

## **Chapitre 2**

# **Développement d'un modèle basé sur le dodécaèdre pentagonal régulier**



Le résultat obtenu dans cette partie est publié dans un article : **Towards a more realistic modeling of solid foam: Use of the pentagonal dodecahedron geometry.** *Chemical Engineering Science*. 2009; Vol 44, Issue 24, pp. 363-373. Dans cette section, nous présentons tout d'abord le résumé ; le détail de cette publication est donné ensuite.

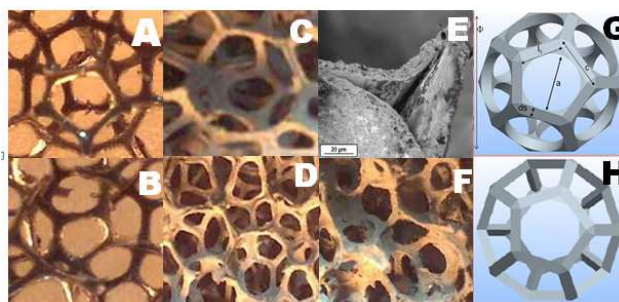
## 2.1. Résumé de l'article

### Objectif de l'étude

Dans un état de l'art sur les corrélations proposées dans la littérature pour estimer la perte de charge au sein d'une mousse solide, Edouard et al. [9] ont montré que, quelle que soit la porosité (en particulier à une porosité inférieure à 0.9), la plupart des modèles géométriques donnent des valeurs estimées qui s'écartent des valeurs expérimentales. Dans le cas de l'estimation de la conductivité thermique effective, il est nécessaire de prendre en compte l'accumulation de matière à l'intersection des ponts. Les principaux travaux de la littérature utilisent des modèles géométriques qui présentent des paramètres d'ajustement en fonction des données expérimentales. Dans ce contexte, on propose ici un autre modèle basé sur une observation simple : la plupart des faces (ou fenêtres) sont de forme pentagonale. Le dodécaèdre pentagonal régulier semble donc un bon candidat pour représenter une cellule élémentaire de la mousse. Par la suite, ce modèle servira à l'établissement de corrélations entre les différents paramètres morphologiques et les propriétés de transport dans une mousse.

### Développement du modèle

L'observation de la structure des mousses en polyuréthane (dit *PU* par la suite) par microscopie optique, fait apparaître que certaines cellules sont formées par douze faces qui leur confèrent la forme d'un dodécaèdre (voir figure.2-15 : A). La préparation d'une mousse céramique ou métallique par la méthode d'imprégnation d'une mousse *PU*, qui joue le rôle de squelette, permet de conserver la structure du précurseur dans la mousse finale (voir figure.2-15 : B, C).



**Figure 2-15** : A et B : Photo de Mousse de PU ; C, D, E et F : Photo de Mousse de SiC; G et H : Modèles 'fat' et 'slim' avec des ponts triangulaires

Dans une étude statistique des mousses à l'aide d'un microscope électronique à balayage, Bourret et al. [25] observent que la majorité des faces possèdent cinq côtés (la valeur moyenne est de l'ordre de 60-80 %) ; le reste sont des faces à quatre ou six côtés (voir figure.2-15 :D). La forme des ponts varie en fonction de la porosité de la mousse ; elle est triangulaire à très haute porosité (voir figure.2-15 :E), et a tendance à être cylindrique à plus basse porosité [26]. En plus, on peut constater dans certains cas (notamment lors d'imprégnation importante ou successive) qu'une quantité de matière non négligeable est déposée irrégulièrement à l'intersection des ponts (voire figure.2-15 : F).

A partir de ces observations, nous avons développé un modèle basé sur une géométrie dodécaèdre pentagonal régulier selon les hypothèses suivantes :

1. Pour une porosité supérieure ou égale à 0.90, la section des ponts est considérée comme triangulaire.
2. Pour une porosité inférieure ou égale à 0.90, la section des ponts est considérée comme cylindrique.
3. On qualifiera le modèle de 'fat' ou 'slim' (voir figure.2-15 : G, H) selon que, respectivement, on tient compte ou non de la matière excédentaire déposée au nœud des ponts.

#### **Relations « géométriques » du modèle dodécaèdre :**

A partir de la géométrie dodécaèdre proposée et des relations mathématiques qui en découlent, nous arrivons à l'établissement des relations entre les paramètres morphologiques (diamètre des ponts ( $d_s$ ), de la fenêtre ( $a$ ), de la cellule ( $\Phi$ ), et de la porosité alvéolaire ( $\epsilon$ )) de la mousse ; ces relations ont été confrontées ensuite avec des valeurs expérimentales provenant de la littérature. De plus, l'utilisation de cette géométrie, nous permet d'établir des relations pour estimer la surface spécifique géométrique ; la même confrontation que celle citée ci-dessus, surtout à la porosité alvéolaire inférieure à 0.9 permet de valider ces relations.

#### **Application de ce modèle :**

On part de la même idée proposée par Lacroix et al. [8] sur l'analogie entre le modèle cubique et le lit de particules dans l'objectif de chercher une relation qui servira à l'estimation de la perte de charge. Ici nous supposons que la porosité et la surface spécifique géométrique obtenues à partir du modèle dodécaèdre et celles obtenues avec un lit de sphères sont identiques. Ceci afin d'obtenir une relation pour estimer le diamètre équivalent ( $d_p$ ) impliqué



dans la loi d'Ergun, à partir des paramètres morphologiques de la mousse. On utilise ensuite cette relation pour estimer la perte de charge qui s'avère concordante avec les valeurs 'expérimentales' notamment pour des porosités alvéolaires inférieures à 0.9. Une corrélation est aussi proposée pour estimer le coefficient de transfert de matière externe. Dans cette corrélation, nous faisons apparaître le terme  $a_c * d_s$  qui permet de la rendre plus cohérente avec des mousses dans une gamme de porosité alvéolaire entre 0.75-0.85 et une taille de pore correspondant au nombre de PPI entre 10 et 45.

### **Conclusions :**

Dans ce travail, une nouvelle géométrie a été développée avec succès, elle permet d'établir les relations entre les paramètres morphologiques d'une mousse. Lorsqu'on connaît deux paramètres morphologiques de la mousse ( $d_s$ ,  $a$ ,  $\Phi$  ou  $\varepsilon$ ), on peut déterminer tous les autres paramètres en utilisant ces relations.

Des nouvelles corrélations pour estimer la perte de charge et le coefficient de transfert externe de matière sont développées et valables sur une gamme étendue des paramètres morphologiques de la mousse.

Bien qu'attrayant, le modèle dodécaèdre ne permet pas encore de tenir compte des fenêtres bouchées (voir figure.2-15 : F) et des ponts creux (voir figure.2-15 : E). En outre, un ensemble de dodécaèdres ne permet pas de paver l'espace.

### **Contribution du doctorant :**

Calcul des relations dans le cas des modèles 'slim' et 'fat' avec les ponts sous formes triangulaires.

### **Contribution des autres auteurs :**

Calcul des relations dans le cas des modèles 'slim' et 'fat'. Application des modèles dans l'estimation de la perte de charge et du transfert de masse.

## 2.2. La publication

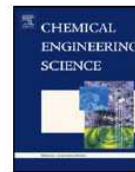
Chemical Engineering Science 64 (2009) 5131–5142



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ces](http://www.elsevier.com/locate/ces)



### Towards a more realistic modeling of solid foam: Use of the pentagonal dodecahedron geometry

Tri Truong Huu<sup>a</sup>, Maxime Lacroix<sup>b</sup>, Cuong Pham Huu<sup>a</sup>, Daniel Schweich<sup>c</sup>, David Edouard<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> *LMSPC - UMR 7515 CNRS - ECPM - Université de Strasbourg – ELCASS- 25 rue Becquerel 67087 STRASBOURG*

<sup>b</sup> *TOTAL, Petrochemicals Research Feluy Zone Industrielle C B-7181 FELUY (Belgique)*

<sup>c</sup> *LGPC – CPE, 43 bd du 11 novembre 1918 BP 2077 69616 VILLEURBANNE CEDEX.*

\* *Corresponding author: tel: + 33 390 242 633; e-mail: David.Edouard@ecpm.u-strasbg.fr*

#### Abstract

The geometric structure of a solid foam is approached using a pentagonal dodecahedron as the unit cell. Important properties of the foam (specific surface area, pressure drop, external fluid-solid mass transfer) are well represented and successfully compared with experiments. The approach enables accounting for triangular or cylindrical struts and solid accumulation at their meeting points. Knowledge of the void fraction and mean strut diameter (or pore diameter) are sufficient for estimating any geometric characteristics. The model has been tested with foams of porosity ranging from 0.75 to 0.98.

**Keywords:** *Cellular materials; Solid foam; Pentagonal dodecahedron; Pressure drop; Heat and mass transfer.*

### **2.2.1. Introduction**

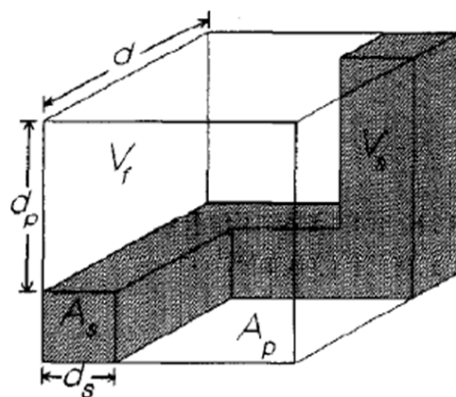
Solid foams are class of porous materials with low densities and novel thermal, mechanical, electrical and acoustic properties [1]. Solid foams have been used for a long time in the design of aircraft wing structures in the aerospace industry, core structure for high strength panels, and also in compact heat exchangers. More recently, they have been considered as potential candidates for catalytic support [2]. In contrast to ‘conventional’ packed beds formed by dense packing of granular material, the use of a solid foams has become very interesting, since they offer to vary the geometry for the solid-fluid contact, and especially the bed voidage. Solid foams present a very high specific surface area which can be advantageous in mass and heat transfer processes [3-5] and allow intensification of hydrodynamic interactions between fluid and solid phase in multiphase reaction [6, 7]. Moreover, with a specific surface area equivalent to a fixed-bed reactor filled with packed particles, the high porosity of foams result in much lower pressure drops [8]. The modeling of the three-dimensional structure of solid foams and the definition of relevant geometrical characteristic dimensions deserve fundamental investigations for the possible applications in chemical engineering.

Geometric modelling of the solid foam is significantly more difficult than of ‘conventional’ packed beds due to the more intricate geometry of the foam. Commercially available solid foams form a complex 3D array of interconnected struts with an irregular lump of solid at the intersection of struts. In the literature, various foam cell geometric idealizations have been proposed for subsequent use in heat, mass and momentum transfer modeling. The main theoretical geometrical models were synthesized by Edouard et al [9]. In the latter work, the authors examine the effect of the solid foam morphology on the prediction of bed permeability. It appears from this state-of-art review that no model is flawless and that the deviation between experimental and theoretical values can be as high as 100%. All structural permeability relationships present the same dependence on pore diameter and differences appear only in the dependence on the foam porosity. The authors show that for high porosities ( $\varepsilon > 0.90$ ), different geometrical approaches give very close results, but in the porosity range between 0.7 and 0.9, the ratio  $d_s/a$  (i.e. strut diameter/pore diameter), the specific surface area and thus the pressure drop deviate quite significantly depending on the assumed geometrical model. There is thus a need for a more representative cell structure of a solid foam that would be valid on a wider range of porosities (i.e.  $0.7 < \varepsilon < 0.95$ ). In this context, regular pentagonal dodecahedra are used. The main geometric characteristics are used to model the specific

surface area, the pressure drop, the tortuosity and the fluid-solid mass transfer process. The results are compared with the already available models and experimental values from the open literature.

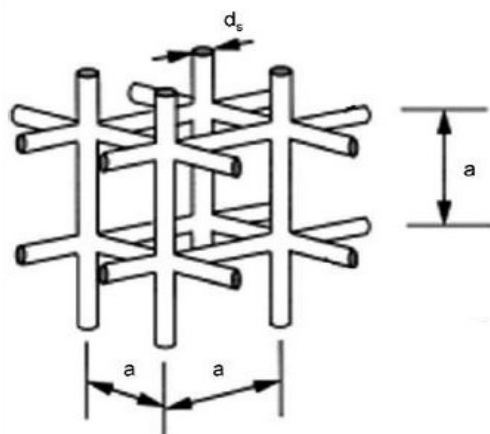
### 2.2.2. Solid foam materials as packed pentagonal dodecahedrons

Geometric modeling of this cellular material is difficult due to the more intricate geometry of the foam. Different approaches are reported in the literature concerning elementary cell used for foam modeling. Dating back to the 19th century, Plateau [10] identified the foam cell shape as a rhombic dodecahedron in his treatise on solid geometry and investigated experimentally the stability of soap films through which the famous Plateau's rules were established. In addition, there is Kelvin's 14-sided tetrakaidecahedron [11] with slightly curved faces and edges. Matzke [12] conducted an experimental study in which he characterized 600 soap bubbles. He reported irregular polyhedra with 7-17 faces with the average being 13.7 and an average number of edges per face of 5.12. There is also  $\beta$ -tetrakaidecahedron [13] that is somewhat advantageous over the Kelvin cell in representing foam cells as the statistical distribution of polygon faces is much closer to several actual foams. Panel and Finnie [14] studied various aspects of foam morphology and suggested that the pentagonal dodecahedron is a good approximation to actual foam cell geometry.



**Figure 2-1** : Cubic representative unit cell for foam [15-16]

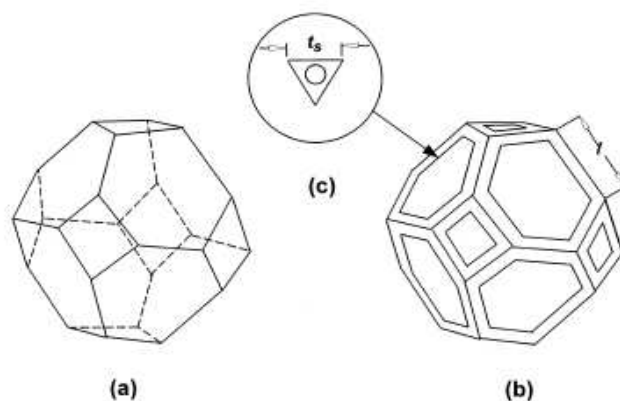
Actually, in chemical engineering point of view, only three geometrical cells are used in order to estimate the transport properties in the solid foam. The first mentioned cell is the one of Du Plessis [15] and Fourie and Du Plessis [16]. The authors considered three rectangular and perpendicularly connected struts as the brick of the whole foam. They called this brick RUC for representative unit cell (Fig.2-1). Using this model, the authors reported the estimation of pressure drop and effective conductivity through the matrix. Moreover, they introduced the notion of tortuosity for solid foams.



**Figure 2-2** : cubic cell lattice [3]

The second reported approach is the cubic cell lattice used by Evans et al [17]. The authors assumed that the cell size is equal to the size of the cubic lattice (Fig.2-2). Using this geometric model, they modeled the pressure drop through the matrix, the heat transfer and the stiffness of the material. The cubic lattice model is also used by Giani et al [3] for mass transfer estimation and by Lacroix et al [8] in a first publication on pressure drop estimation through silicon carbide foams.

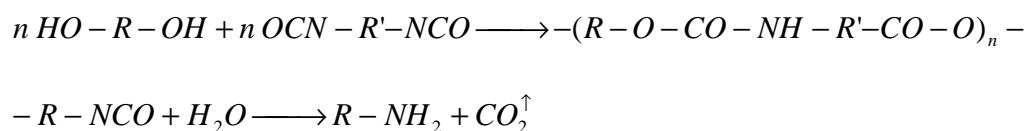
The third reported elementary cell is the tetrakaidecahedron proposed by Richardson et al. [18] (Fig. 2-3). Using this base unit, the authors developed an analogy with packed bed and proposed estimation of pressure drop, and of heat and mass transfer coefficients.



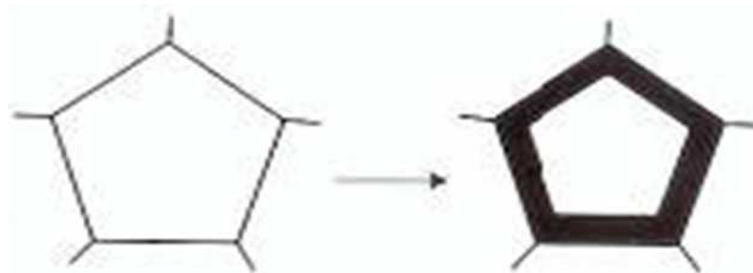
**Figure 2-3** : Tetrakaidecahedron geometry and corresponding foam cell unit [18]

Most cellular materials (or solid foams) are prepared from polyurethane (PU) foams as templates. These PU foams are prepared by reaction of pluri-isocyanates (or pluri-carbamates) on diol with a small quantity of water. The presence of water induces the release of gaseous carbon dioxide. This gas creates small cavities in the emulsion. The size of the cavities is

controlled by the reaction conditions (quantity of water, reactant, temperature etc.). After the subsequent chemical reaction has been completed, the gas bubbles are trapped in the solid matrix and the cavities are still closed. A process called bursting opens the cavities which are then transformed into open cells.

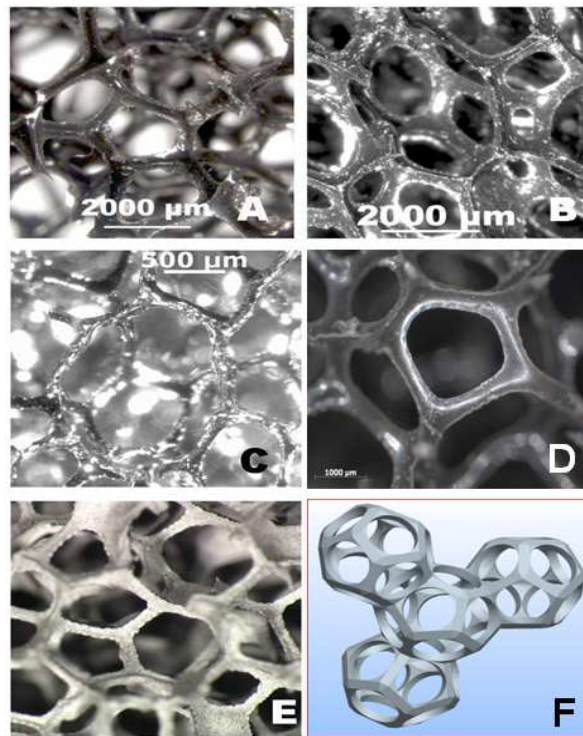


When the cavities geometry in PU foams is observed by optical microscopy, it appears that most PU cells are formed of twelve pentagonal faces which give them the dodecahedral shape. The whole material is then composed of packed dodecahedra. As the ceramic and metal foams are usually prepared from impregnation of PU foams, the same pentagonal dodecahedron geometry remains in the final material, especially for SiC foams thanks to the Shape Memory Synthesis (*SMS*) presented by Ledoux et al and Keller et al [19-21].



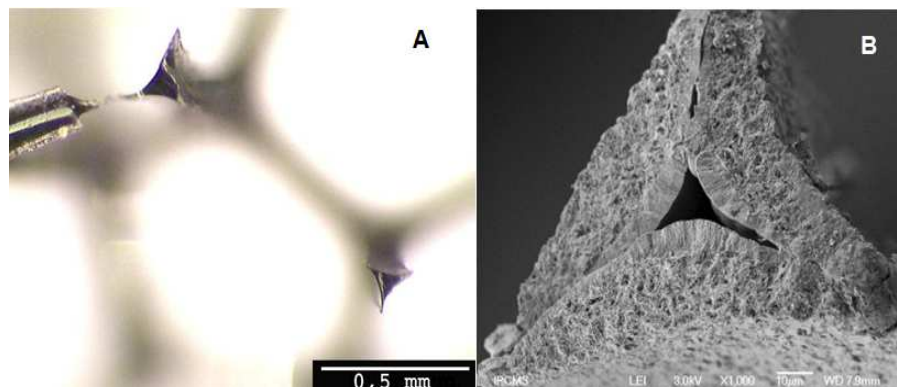
**Figure 2-4** : Modification of the window after impregnation

Figure 2-4 summarizes the impregnation technic, the overall dimension of the cell remaining the same; the window opening (or pore diameter) becomes smaller, the struts become thicker, and the overall density of the solid foam increases, due to the extra coating material of the PU struts. To the best of our knowledge, no geometrical approach based on dodecahedron has been reported despite the numerous similarities between solid foams and packed dodecahedra. In the open literature, it has been reported that the pentagonal dodecahedron do not perfectly pack [22, 23]. However, on the one hand, the thickness of strut will allow best packing of dodecahedra and on the other hand Anderson et al [24] and Bourret et al [25] have showed that it is possible to obtain a packing of regular dodecahedra through the modification of the regular pentagonal dodecahedron. This modification makes that only few faces present four or six edges, whereas the majority of the windows are pentagonal (between 60% and 80% depending on the porosity of the solid foam).



**Figure 2-5** : PU foams (A, B and D), carbon foams (C), SiC foams (E) and packing of regular pentagonal dodecahedron with smoothed surface (F)

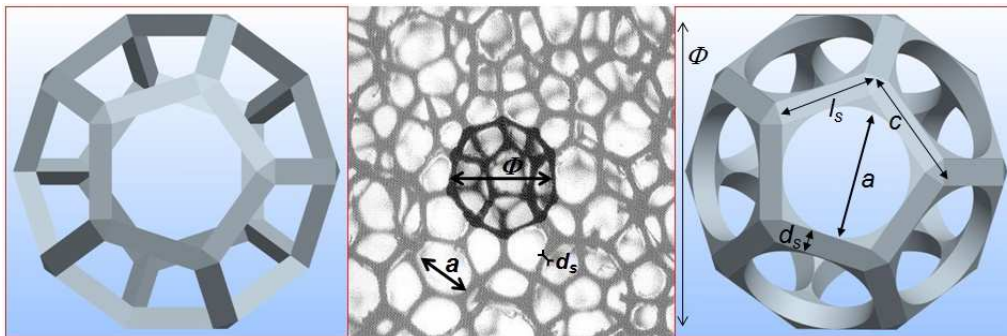
These observations are illustrated in figure 2-5. Finally, the struts of the PU foams are all triangular prisms in case of high porosity (Fig.2-6.) and tend to cylindrical form when porosity decreases [26]. In the following section, we assume that all open cells of solid foam can be represented by packed pentagonal dodecahedra, as shown in Fig. 2-5(F). Next, depending on the porosity of the solid foam, we use the perfect regular pentagonal dodecahedron geometry with triangular or cylindrical struts assuming either “slim” or “fat” struts (see *Fig. 2-7* and *Fig.A1* (appendix A)) in order to estimate the main characteristic lengths of the cellular material.



**Figure 2-6** : Triangular prismatic strut of PU foam (A) and SiC foam (B)

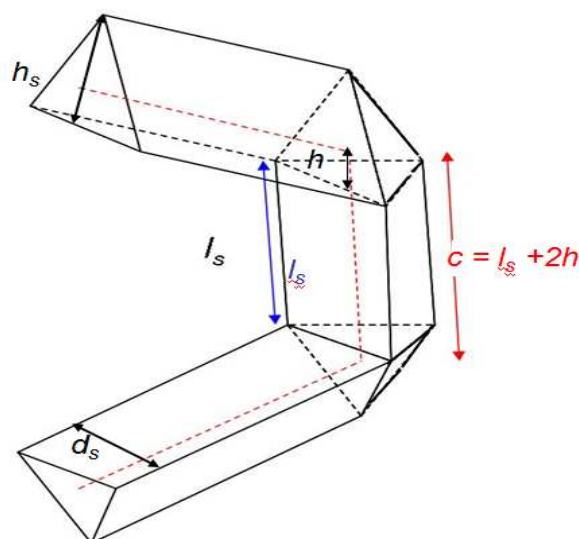
### 2.2.3. Analytical model: characteristics of the solid foams and structural relationship

The main characteristic lengths used to developed a relation between the cell diameter ( $\Phi$ ), the window diameter (or pore diameter,  $a$ ) and strut diameter ( $d_s$ ) are presented in figure 2-7. As a starting point, the solid foam unit cell can be seen as a dodecahedron of side  $c$ . The edges are struts with a thickness ( $d_s$ ) and a length ( $l_s$ ). It appears from figure 6 that for very high porosity, the cross section of the strut are triangular and that the connection between the struts are angular and are well represented by tetrahedron (see Fig.2-8); we will speak of “slim” dodecahedron.



**Figure 2-7:** Main structure and characteristic lengths involved in the dodecahedron geometry. Left: “slim” dodecahedron made of prismatic struts. Right: “fat” dodecahedron made of rounded windows.

For medium porosity, matter accumulates at the strut connection during impregnation and synthesis. The connections are more rounded as illustrated in figure 2-7 right; we will speak of a “fat” dodecahedron”. Whatever the case, the main geometrical characteristics are indicated in figure 2-7 and 2-8.



**Figure 2-8 :** Solid strut foam with a shape of triangular prisms



In the slim case, the modeling of the strut structure is represented in figure 2-8. The center axis of the strut is the wire frame of the perfect geometrical pentagon (red dotted line in figure 2-8). For the solid foam unit, the diameter of the circle inscribed inside one of the pentagonal faces (or pore diameter, i.e.  $a$ ) is limited by the prism sides. The length of the strut is then  $l_s$ , the triangle side is  $d_s$ , and the height of the prism is  $h_s$ .

### Determination of ratio between window and cell diameter

We deal first with the slim dodecahedron case. The mathematical relationships needed to calculate the different parameters require the use of the golden number ( $\phi$ ). This number, known since the Antiquity and defined by equation (2.1), behaves quite uniquely, as equations (2.2) and (2.3) show:

$$\phi = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} \approx 1,6180 \quad (2.1)$$

$$\phi + 1 = \phi^2 \quad (2.2)$$

$$\phi - 1 = \frac{1}{\phi} \quad (2.3)$$

The volume of a regular dodecahedron with side  $c$  is given by:

$$V_{dodecahedron} = \frac{\sqrt{5}\phi^4}{2} c^3 \quad (2.4)$$

The solid volume consists of the contribution of the thirty prismatic struts and twenty tetrahedral at their meeting point. In the solid foam, each strut is shared by three dodecahedra and each tetrahedron is shared by four dodecahedra. So, only a third of each prism volume and a quarter of each tetrahedron volume have to be considered. The volume of one strut needs the use of the strut length  $l_s$  and the use of the strut side  $d_s$  which are related with the following equation:

$$l_s = c - 2h = c - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} d_s \quad (2.5)$$

the total solid volume per dodecahedron is equal to:

$$V_{solid} = \frac{30}{3} \frac{\sqrt{3}}{4} l_s d_s^2 + \frac{20}{4} \frac{\sqrt{2}}{12} d_s^3 \quad (2.6)$$

Using equation (2.5), the following equation is obtained:

$$V_{solid} = 10 \frac{\sqrt{3}}{4} d_s^2 c - 5 \frac{\sqrt{2}}{4} d_s^3 + 5 \frac{\sqrt{2}}{12} d_s^3 \quad (2.7)$$

The porosity of the structure is then defined using the total volume of the dodecahedron and the solid volume in it:

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_{solid}}{V_{dodecahedron}} = 1 - \frac{10 \frac{\sqrt{3}}{4} d_s^2 c - 5 \frac{\sqrt{2}}{4} d_s^3 + 5 \frac{\sqrt{2}}{12} d_s^3}{\frac{\sqrt{5}\varphi^4}{2} c^3} \quad (2.8)$$

$$\frac{d_s^2}{c^2} \frac{\sqrt{15}}{\varphi^4} - \frac{d_s^3}{c^3} \frac{\sqrt{10}}{3\varphi^4} - (1 - \varepsilon) = 0 \quad (2.9)$$

$$\text{with } k = \frac{d_s}{c}, \text{ we obtain: } k^2 \frac{\sqrt{15}}{\varphi^4} - k^3 \frac{\sqrt{10}}{3\varphi^4} - (1 - \varepsilon) = 0 \quad (2.10)$$

Solving equation (2.10) and using equation (2.5), the diameter of the circle inscribed ( $a$ ) inside one of the pentagonal faces ( $a = l_s \frac{\varphi}{\sqrt{3-\varphi}}$ ), can be estimated by the following equation:

$$\frac{a}{c} = \frac{\varphi}{\sqrt{3-\varphi}} \left(1 - \frac{k}{2} \sqrt{\frac{2}{3}}\right) \quad (2.11)$$

The knowledge of solid foam cell diameter ( $\Phi$ ), presented in figure 2-7 can be approximated by the diameter of the sphere tangent to the faces and inscribed in the dodecahedron of side  $c$ . It is then possible to calculate  $K$  and  $F$  respectively ratio of strut side ( $d_s$ ) to the cell diameter ( $\Phi$ ) and ratio of pore diameter ( $a$ ) to the cell diameter ( $\Phi$ ):

$$\begin{cases} K = \frac{d_s}{\Phi} = \frac{d_s}{c\varphi^2} = \frac{k}{\varphi^2} \\ F = \frac{a}{\Phi} = \frac{a}{c\varphi^2} = \frac{\left(1 - \frac{k}{2} \sqrt{\frac{2}{3}}\right)}{\varphi\sqrt{3-\varphi}} \end{cases} \quad (2.12)$$

As soon as the porosity is known, equation (2.10) gives  $k$ , and  $K$  and  $F$  are deduced from (2.12).

In case of fat dodecahedron (Fig.A1 (appendix A)), the same form of relationships is obtained with  $k$  solution of following equation (see appendix A):

$$\begin{aligned}
 & k^2 \frac{\sqrt{15}}{\varphi^4} - k^3 \frac{\sqrt{10}}{3\varphi^4} + \left( \frac{12k}{\sqrt{5}\varphi^4} \right) \left( \frac{5\varphi}{4\sqrt{3-\varphi}} - \frac{\pi}{4} \frac{\varphi^2}{(3-\varphi)} \right) \left( 1 - \frac{k}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} \right)^2 \\
 & + \frac{40 \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{5}\right) \varphi^2 \left(1 - \frac{k}{2} \sqrt{\frac{2}{3}}\right)^3}{32\sqrt{3}(3-\varphi)}}{\sqrt{5}\varphi^4} \sqrt{\left( \frac{1}{4} - \frac{\sin^2\frac{\pi}{5} \varphi^2}{9-3\varphi} \right)} - (1-\varepsilon) = 0
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

In case of low porosity ( $\varepsilon < 0.9$ ), the same approaches can be used with the cylindrical strut of length  $l_s$  and diameter  $d_s$  (see appendix A).

For many processes, the activity performance is directly influenced by the morphology of the solid foam and by the cell size. In general, the cell count is actually expressed with number of cells per linear centimeter or with PPI (number of pores pre linear inch). In reality, the definition is confusing because the pore notion has never been clearly defined. It can range from the window diameter ( $a$ ) to the full cell diameter ( $\Phi$ ) (Fig.2-7). Moreover, a cell is a volume, while the PPI is the projection of this volume which can be biased according to the projection angle. In this context, we prefer using the solid foam cell diameter ( $\Phi$ ) instead of PPI measurement to define solid foams samples. Some solid foam producers mentioned a ratio between the cell diameter ( $\Phi$ ) and the pore diameter ( $a$ ) around 2.3 [27]. In this context, the ratio  $\Phi/a$  (i.e.  $1/F$ ) is plotted versus the solid foam porosity in figure 2-9.

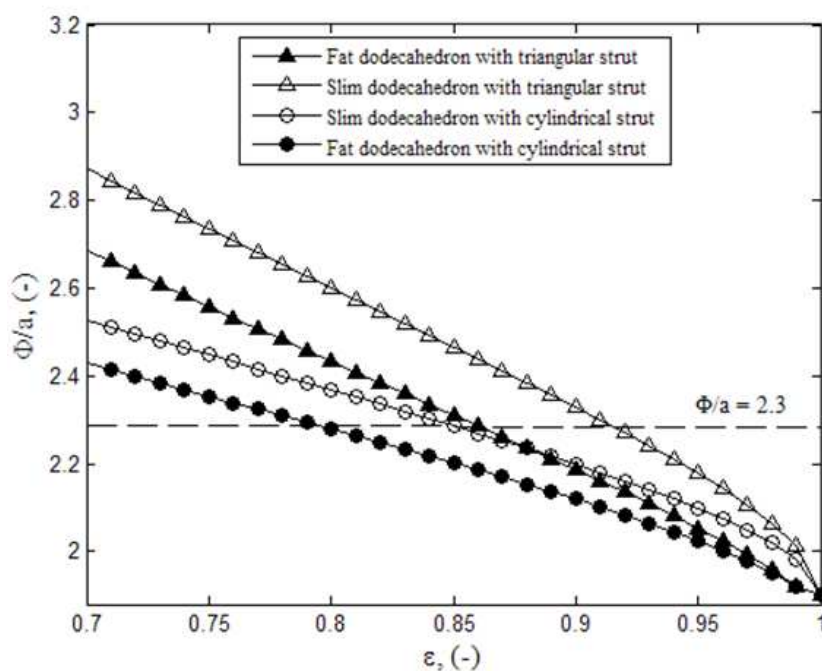


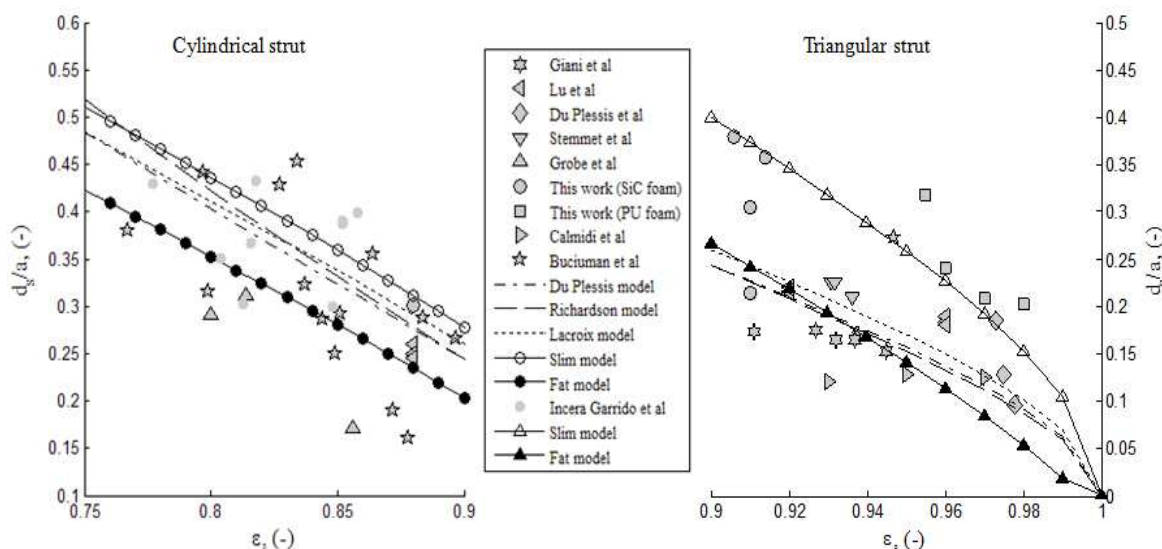
Figure 2-9 : Ratio  $\Phi/a$  in the usual porosity range of solid foams

From this figure, it appears that this ratio is strongly dependent on the porosity. It goes to  $\phi\sqrt{3-\phi}$  when porosity goes to 1. This limit represents the fact that there is no more matter around the strut (strut thickness equal to zero). In the range of porosity between 0.8 and 0.92,  $\Phi/a$  is between 2.1 and 2.6 for either slim or fat dodecahedron. Thus, the empirical value 2.3 given by solid foam producers is a good approximation in this porosity range. Nevertheless, the exact value of  $\Phi/a$  should be used future authors in their calculations.

**Determination of ratio between strut and window diameter**

Several researchers (Edouard et al [9]) reported theoretical geometrical models which describe the relation between  $d_s$ ,  $a$  and  $\varepsilon$ . Although expressions for the strut diameters exhibit the same linear dependence upon the pore diameter, these relations are very different concerning the effect of the solid foam porosity. Fig.2.10 compares the results of the dimensionless ratio  $d_s/a$ , which is calculated according to the equation (2.14), with the experimental values (Table 2-1) and the main models issued of the literature.

$$\frac{K}{F} = \frac{d_s}{\Phi} \times \frac{\Phi}{a} = \frac{d_s}{a} \tag{2.14}$$



**Figure 2-10** : Ratio  $d_s/a$  versus porosity

We can see that for the porosity range studied, Du Plessis, Lacroix and Richardson models give equivalent results that are coherent with the average of experimental values for high porosity ( $\varepsilon > 0.9$ ) except with the PU solid foams. In case of low porosity, the same trends can be observed, but with higher deviation, the models have tendency to overestimate the experimental values. With the models based on the pentagonal dodecahedron geometry,

the majority of the values (approximately 45 experimental values from a total of 57 data) are within the two value limits of the slim and fat dodecahedra models. Indeed the slim model has tendency to overestimate the experimental data, while the fat model underestimate the experimental values. This is because the excess of solid at the strut connection of the fat model must be distributed all along the strut of the slim model resulting in a higher strut diameter for a given volume fraction of solid, i.e., porosity. In the case of PU foams, one can notice that all the values are close to that obtained with the slim model. This is probably explained by the rheology of the PU pre-foams during synthesis which permits matter to flow along the nascent struts instead of accumulating at the nodes. Conversely for other solid foams, the fat dodecahedra geometry seems to be more appropriate. It is well-known that during the impregnation phase, the added matter is preferentially deposited onto the nodes of cell [8, 26] due to capillary force. This preferential deposit is taken into account in the fat pentagonal dodecahedron geometry. However, this last result has to be moderated by the following facts:

- Like underlined by Bourret et al [25], when the porosity of solid foam decreases, it is more difficult to obtain a perfect packing of the pentagonal dodecahedron.
- It is well known that for solid foams of low porosity, because the main morphological characteristics are obtained from optical microscopy, it is more difficult to well determine the size of the pores and the struts due to the fact of a broad distribution in measurements [28].

#### **2.2.4. Specific surface area**

For many industrial systems, external specific surface area ( $a_c$ ,  $m^{-1}$ ) is an important parameter which is responsible for the performance and successful design of reactors and/or heat exchangers. For solid foams, specific surface area is typically higher than  $1000 m^{-1}$  even at very low densities. The main relations have been synthesized by Edouard et al [9]. In case of a slim dodecahedron (with triangular struts), the specific surface area is given by the following equation:

$$a_c = \frac{\frac{30}{3} \times A_{strut}}{V_{dodecahedron}} = \frac{\frac{30}{3} \times d_s \times l_s \times 3}{\frac{\sqrt{5}\varphi^4}{2} c^3} = \frac{60d_s}{\sqrt{5}\varphi^4 c^2} \left( 1 - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} k \right) \quad (2.15)$$

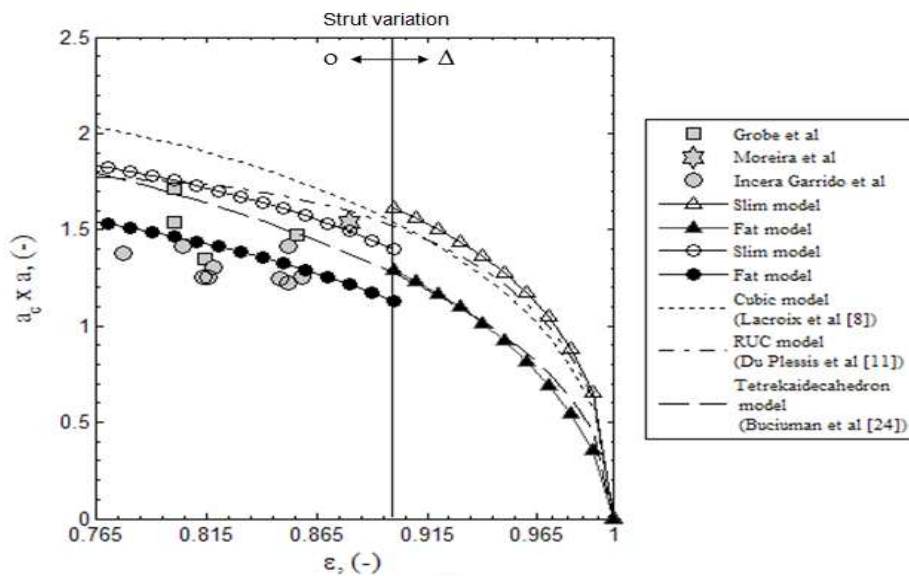
with  $c = \Phi/\varphi^2$ , we obtain  $a_c = \frac{60k}{\sqrt{5}\varphi^2\phi} \left(1 - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}k\right)$

$a_c$  value depends on  $k$  and on the cell size value ( $\Phi$ ). In order to compare the theoretical values and the experimental values taken from the literature, a non-dimensional parameter,

$a_c \times a$  is used.  $a_c \times a = \frac{F}{\sqrt{5}\varphi^2} 60k \left(1 - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}k\right)$  (2.16)

In case of a fat dodecahedron, the specific surface area can be approximated by the following equation (appendix A):

$$a_c \times a = F \times \left( \frac{12\pi k \left(1 - \frac{k}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}\right)}{\sqrt{5}\varphi\sqrt{3-\varphi}} + \frac{\sqrt{15} \left(1 - \frac{k}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\pi}{5}\right)}{2(3-\varphi)} \right) \quad (2.17)$$



**Figure 2-11** : Dimensionless  $a_c \cdot a$  parameter versus porosity of different models compared to dodecahedron model.

Dimensionless  $a_c \cdot a$  parameters in both case are plotted in Fig.2-11 versus the solid foam porosity  $\varepsilon$  and compared with the different models found in literature [9] and experimental data (table 2-1). Only few authors compare the estimated specific surface area with the experimental data. Moreira et al. [29] measured the specific surface area by image analysis. The authors took into account the perimeters of the solid phase of a cross section of the solid foam and then multiplied it by the length of the sample.

**Table 2-1**

References	$\varepsilon$ , (-)	$a$ , ( $\mu\text{m}$ )	$d_s$ , ( $\mu\text{m}$ )	$a_{cs}$ , ( $\text{m}^{-1}$ )
Giani et al [4]	0.945	4300	660	333
	0.927	4700	820	352
	0.938	2200	370	696
	0.937	2000	330	767
	0.932	1700	280	942
	0.911	4600	800	449
Lu et al [10]	0.96	500	92	
	0.96	1000	190	
	0.96	2000	360	
	0.92	500	110	
	0.92	1000	215	
	0.92	2000	440	
	0.88	500	130	
	0.88	1000	250	
Du Plessis et al [11]	0.973	254	47	
	0.975	423	54	
	0.978	564	54	
Stemmet et al [6]	0.931	2450	553	
	0.932	612	138	
	0.936	314	66	
Grobe et al [26]	0.814	1096	341	1229
	0.8	1232	358	1247-1389
	0.856	745	127	1974
This work, SiC foam	0.91	1326	405	
	0.90	1200	456	
	0.915	392	140	
	0.91	1053	225	
	0.88	750	226	
This work, PU foam	0.96	1259	303	
	0.955	893	284	
	0.98	591	120	
	0.97	797	166	
Buciuman et al [24]	0.834	1500	680	
	0.864	1550	550	
	0.947	1580	430	
	0.799	950	300	
	0.851	959	280	
	0.884	940	270	
	0.897	980	260	
	0.767	580	220	
	0.837	620	200	
	0.844	630	180	
	0.797	340	150	
	0.849	360	90	
	0.872	370	70	
	0.827	210	90	
0.878	250	40		
Moreira et al [25]	0.94	2300		1830
	0.88	800		1920
	0.76	360		2340
Incera Garrido [31]	0.818	1933	835	675
	0.804	1192	418	1187
	0.816	871	319	1437
	0.813	666	201	1884
	0.852	2254	880	629
	0.858	1131	451	1109
	0.852	851	330	1422
	0.848	687	206	1816
	0.777	1069	460	1290

However, since each indicated value of specific surface area represents an average of image processing analysis, these results have a large uncertainty range. Recently, Grobe et al [30] and Incera Garrido et al [31] used a volume image analysis of ceramic solid foam to measure the specific surface area and the pore diameter. In these research works, solid ceramic foams composed of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with different pore densities and porosities were investigated by Magnetic Resonance Imaging (MRI). With this technic, it is possible to determine the main morphological parameters under different angles projection (viewing) of the solid foam sample.

From Fig. 2-11, we can see that all models give a behavior of the specific surface area that is strongly dependent on the porosity. We can note that the structural relationship ( $a_c \cdot a$  versus  $\varepsilon$ ) developed by Lacroix et al. [8] and Du Plessis et al. [15] give close theoretical results. However, these models seem to be valid only for high porosities. In contrast, the structural relationship presented by Buciuman et al. [28] and developed from the tetrakaidecahedron model seems closer to experimental data acquired from solid foams with low porosities ( $\varepsilon < 0.9$ ). The dodecahedron model either slim or fat gives values of  $a_c \cdot a$  very close of experimental data in all the range of porosities. Note that, the fat model with cylindrical struts is the best model for the low porosities ( $\varepsilon < 0.90$ ).

### **2.2.5. Application of pentagonal dodecahedron model**

In the next section, the pressure drop in single phase flow and mass transfer will be studied using the pentagonal dodecahedron model. From figures 2-10 and 2-11, we have noted that the pentagonal dodecahedron model is not very different from other models for the high porosity range; we will thus focus only on solid foams with  $\varepsilon < 0.90$ .

#### **Pressure drop modeling on solid foam**

Permeability is an important parameter for the characterization of solid foams employed in industrial applications. Knowledge of pressure drop induced by these foam matrices is essential for successful design and operation of high performance industrial systems. During the last decade, numerous experimental and models on single-phase flow in solid foams have been lead. Most of these studies were synthesized by Edouard et al [9]. Among all correlations presented in this review, the approaches proposed by Du Plessis and Lacroix seem to be more adapted to estimate the pressure drop within solid foams structure since they do not involve any fitting of the data. These correlations present estimation of the Darcyan ( $k_1$ ) and non-Darcyan ( $k_2$ ); (see Eq.2-18 below) pressure drop parameters and they give a

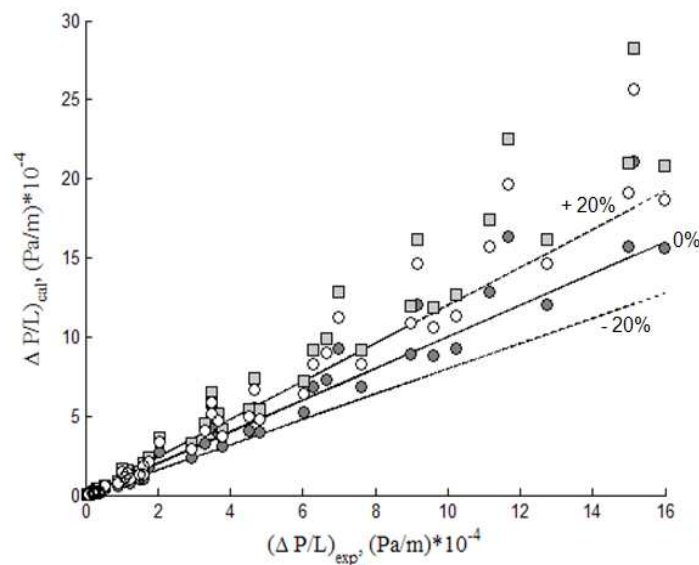


relatively “low” deviation between experimental and theoretical values, with the majority of pressure drop data lying in the  $\pm 30\%$  region for foams with high porosities ( $\varepsilon > 0.90$ ). Recently, Incera Garrido et al [31] studied the mass transfer and pressure drop properties of alumina solid foams with pore counts between 10 and 45 PPI and porosities between 0.75 and 0.85. It is clear that the published models (RUC, cubic lattice and tetrakaidecahedron models) in literature are not satisfactory for this range of porosities: these models overestimate the specific surface area (see Fig.2-11) and the pressure drop. In this context, Incera Garrido et al [31] developed an empirical relation in order to reconcile the experimental and theoretical values and compare these results with the model of Lacroix, since it displayed the closest representation of their pressure drop data among all literature correlations tested by the authors. In their approaches Lacroix et al [8] suggested to use the classical Ergun’s equation (Eq.2-18,  $E_1 = 1.75$ ,  $E_2 = 150$ ), substituting the particle diameter for an equivalent strut diameter derived from a cubic lattice model. The substitution is based on the analogy between solid foam and particles with the same specific surface area per unit volume and the same porosity, leading to  $d_p = 1.5 d_s$ .

This same idea will be used here, but using the pentagonal dodecahedron model instead of cubic lattice model. In this condition, it is easy to obtain:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\Delta P}{L} = E_1 \frac{\mu(1-\varepsilon)^2 u_f}{\varepsilon^3 d_p^2} + E_2 \frac{\rho(1-\varepsilon)u_f^2}{\varepsilon^3 d_p} = \frac{\mu u_f}{k_1} + \frac{\rho u_f^2}{k_2} \\ \text{with } d_p = \frac{6(1-\varepsilon)}{a_c} \end{array} \right. \quad (2.18)$$

Figure 2-12 presents the plot of pressure drop calculated from Lacroix et al [8] assuming a cubic lattice, and from both slim and fat pentagonal dodecahedron (with cylindrical struts) models versus pseudo-experimental pressure drop. The pseudo-experimental data are generated from the permeability constants  $k_{1,\text{exp}}$  and  $k_{2,\text{exp}}$  presented in table 7 of the work of Incera Garrido et al [31], and considering five velocities of gas (air): 1, 3, 6, 9 and 12  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  at the ambient temperature.



**Figure 2-12:** Parity diagram of pressure drop. Theoretical value versus experimental data (from [31]).

This work (● Fat model, ○ Slim model), ■ Lacroix et al [8]

Figure 2-12 shows that Lacroix correlation using the cubic model and the slim model overestimate pressure drop. Conversely the fat dodecahedron model gives a relatively good agreement between experimental and theoretical values with the majority of pressure drop data lying in the  $\pm 20\%$  region. The reason for the better representation of the experimental pressure drop as well as the specific surface area data upon using the fat pentagonal dodecahedron model is closely related to the impregnation process. During this phase, the ceramic precursor deposits more at the intersections than along the struts and this accumulation of the matter is taken into account in the fat model whereas it is ignored in any other models.

### Mass transfer:

The knowledge of mass and heat transfer in porous media is of extreme importance for reactor design and industrial implementation. Although, the convective transport in porous media has been studied extensively for over 150 years now, the majority of the studies reported in literature deal with naturally occurring low porosity media ( $0.3 < \varepsilon < 0.60$ ) such as packed beds and granular media. Most published results are represented by the following correlation:

$$Sh = \frac{k_m d_h}{D_{1,2}} = A Re^B Sc^{1/3} \text{ with } Re = \frac{u_f d_h}{\nu} \text{ and } Sc = \frac{\nu}{D_{1,2}} \quad (2.19a)$$

using an appropriate definition of the hydraulic diameter  $d_h$ .

For solid foam and in particular case of mass transfer, the published studies are relatively few. In previous work, Giani et al [3] studied mass transfer to three metallic foams (8-15 PPI) by performing the catalytic oxidation of CO under external mass transfer control. The authors proposed a first correlation for the prediction of  $Sh$  number, where the strut diameter is used as characteristic length (both in the Sherwood and Reynolds numbers):

$$Sh = 1.1Re^{0.43}Sc^{1/3} \quad (2.19b)$$

Recently, Incera Garrido et al [31] used the same relationship for estimating the mass transfer coefficients to alumina solid foams with different morphologies (see Table 2-1). The authors have shown that mass transfer coefficients of ceramic foams are between those of honeycomb monoliths and packed beds with comparable geometric surface areas. Nevertheless, in a wide range of cell and pore diameters studied, the experimental Sherwood number cannot be correlated only to the Reynolds and Schmidt numbers and thus correlation (2.19b) of Giani et al seems questionable. Therefore, the authors used additional parameters in order to reconcile experimental data and theoretical values. Finally, based on Chilton-Colburn analogy (no radiation influence,  $\frac{Sh}{Sc^{1/3}} = \frac{Nu}{Pr^{1/3}}$ ), the authors observed a good agreement between their experimental  $Sh$  and  $Nu$  number values given in open literature. The correlation obtained by Incera Garrido et al is:

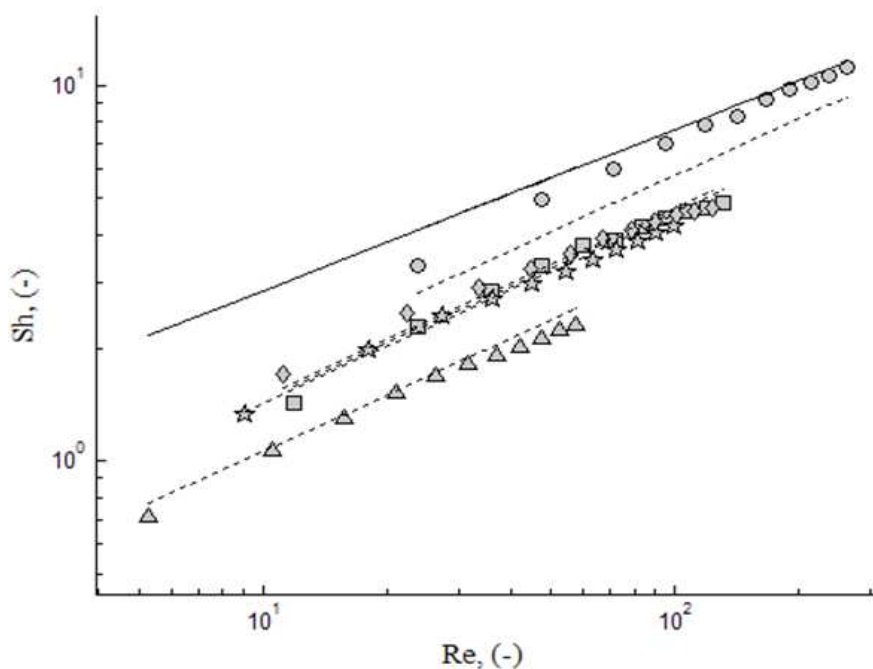
$$Sh = 1.0Re^{0.47}Sc^{1/3} \left( \frac{D}{0.001m} \right)^{0.58} \varepsilon^{0.44} \quad (\text{SI units}) \quad (2.20)$$

$$\text{with } Re = \frac{u_f D}{\nu}, \quad Sh = \frac{k_m D}{D_{1,2}} \text{ and } D = a + d_s \text{ and } m = 0.58.$$

Although, this correlation gives a good agreement between experimental and theoretical values, we can note that the authors used five fitting parameters, which may seem too much.

In this context and from fat pentagonal dodecahedron model, the focus of this section is to reduce the number of independent parameters and to propose a more convenient correlation for the prediction of  $Sh$  number based on (2.19a). By using the experimentally determined values of  $k_m$  of five solid foam samples (obtained by Incera Garrido et al [31] and given in Table 2-2), the corresponding experimental  $Sh$  numbers can be fitted by a single and very simple correlation:

$$Sh = (a_c \times d_s) Re^{1/2} Sc^{1/3} \text{ with } Re = \frac{u_f d_s}{\nu} \text{ and } Sh = \frac{k_m d_s}{D_{1,2}} \tag{2.21}$$

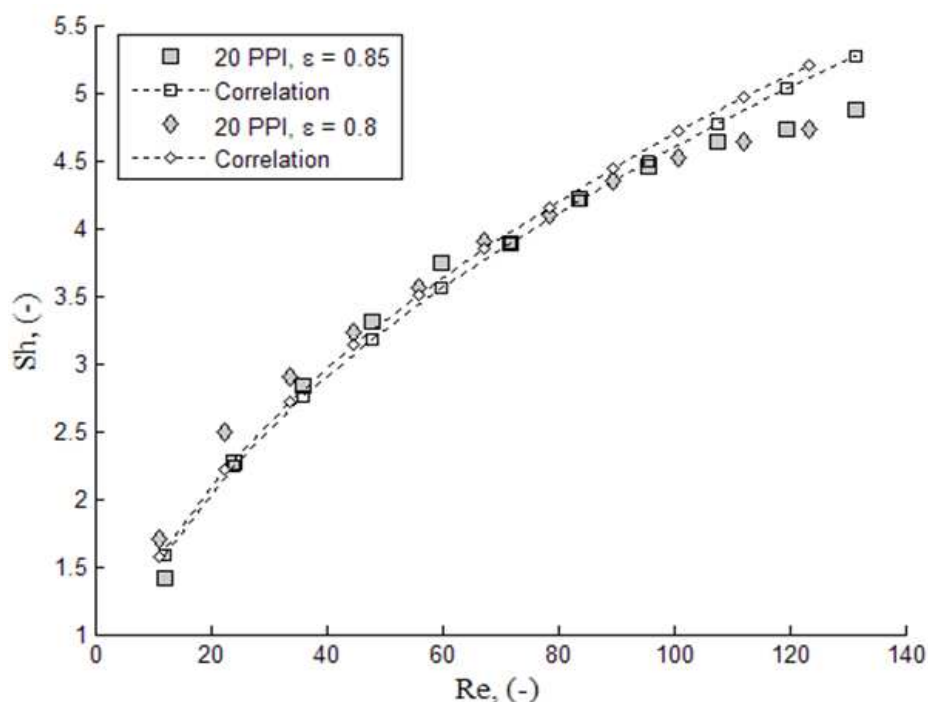


**Figure 2-13:** Experimental and theoretical *Sh* numbers as a function of the *Re* numbers of 5 different foams types: circle 10 PPI, diamonds and squares 20 PPI, stars 30 PPI and triangles 45 PPI. dotted lines :This work (Fat model with cylindrical struts), solid lines : Giani et al [3].

**Table 2-2:**  $k_m$  (m/s) from work of Incera Garrido [31].

$u_f$ , (m.s <sup>-1</sup> )	10 PPI, $\epsilon=0.85$	20 PPI, $\epsilon=0.85$	30 PPI, $\epsilon=0.85$	45 PPI, $\epsilon=0.85$	20 PPI, $\epsilon=0.8$
1	0.156	0.135	0.165	0.153	0.172
2	0.239	0.216	0.246	0.230	0.252
3	0.286	0.270	0.302	0.280	0.294
4	0.334	0.315	0.337	0.329	0.328
5	0.373	0.356	0.369	0.362	0.362
6	0.397	0.369	0.397	0.390	0.395
7	0.437	0.401	0.428	0.412	0.417
8	0.469	0.423	0.457	0.434	0.442
9	0.485	0.441	0.478	0.458	0.459
10	0.509	0.450	0.506	0.483	0.471
11	0.532	0.464	0.527	0.500	0.480

It is worth emphasizing that the correlation presented in this work closely resembles equation (19a), but as shown in Fig.2-13, the  $a_c*d_s$  term allows taking into account the large influence of pore densities (PPI). From Fig.2-13, it is seen that the correlation of Giani et al. [3] is in good agreement only with the  $Sh$  numbers of the 10 PPI solid foam. This is because Giani's correlation is based on results obtained from solid foams with large pore size (8-15 PPI). By contrast, excepted for 10 PPI solid foam, the correlation presented in this work (Eq.2.21) gives results that are very close to experimental values of  $Sh$  number with adjusted parameter, except the prefactor  $a_c*d_s$ . Further work on this prefactor would be necessary to understand why it is involved.



**Figure 2-14:** Experimental (from [31]) and theoretical  $Sh$  numbers as a function of the  $Re$  numbers of two different porosities and same PPI numbers of solid foams.

From Fig.2-14, it is interesting to note that the influence of the porosity is weak. The same trend was observed by Incera Garrido et al. [31]. For two different porosities, the deviation obtained by the present correlation is small and in agreement with the experimental values.

In conclusions, the mass and heat transfer properties of solid foam with pore densities between 10 and 45 PPI and porosity between 0.75 and 0.85 can be predicted by the presented correlation (Eq.2.21). However, for the high porosity ( $\epsilon > 0.9$ ), this new correlation must be verified.

### **2.2.6. Conclusions**

The pentagonal dodecahedron as a model reveals to be quite close to the real structure of a unit cell of a solid foam. Assuming triangular or cylindrical struts, matter accumulation or not at the strut connections yields a very versatile representation that enables one to describe the specific surface area, pressure drop, and external solid-fluid mass transfer with simple relationships that involve the porosity and either the cell diameter (or pore or the strut) only. Depending on the nature of the solid foam (and synthesis method) and on the porosity range, the choice between the sub-models is quite easy. However, further experimental data would be welcome to get a better understanding of some relations (prefactor in Eq.2.21) and to give better support to or to relax the proposed approximation. Further applications to three-phase systems (liquid holdup), effective heat conductivity of the matrix under flow condition, etc. are under work.

#### ***Acknowledgements***

The authors would like to thank the Total S.A. and SiCat Companies for financial and technical support. Dr. Desverchere François and Vieville Christophe gratefully acknowledged for help and advices.

**Appendix A: the fat pentagonal dodecahedron model.**

In case of the fat pentagonal dodecahedron geometry, the solid volume is increased according to figure A1.

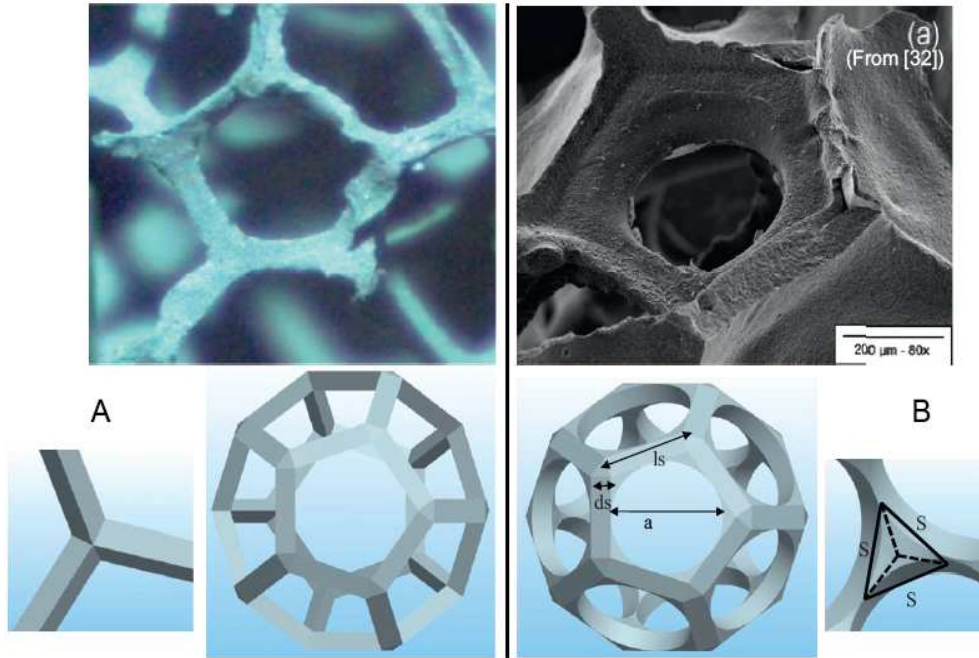


Figure.A1: Pentagonal dodecahedra without (A) or with (B) smooth volume.

In these conditions, the maximum of volume added is approximated by:

$$V_{add} = \frac{12}{2} d_s \left( S_p - \frac{\pi}{4} a^2 \right) + 20 \frac{\sqrt{\left( \frac{l_s^2}{4} - \frac{S^2}{3} \right)} \times \left( \frac{S^2}{4\sqrt{3}} \right)}{8} \quad (2.22)$$

with

$$S = a \sin\left(\frac{\pi}{5}\right), \quad a = l_s \frac{\varphi}{\sqrt{3-\varphi}}, \quad l_s = c \left( 1 - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{3}k} \right) \quad \text{and} \quad S_p = \frac{5\varphi}{4\sqrt{3-\varphi}} l_s^2 \quad (\text{pentagonal area}).$$

So the total solid volume is equal to:

$$V_{solid} = \frac{30}{3} \frac{\sqrt{3}}{4} l_s d_s^2 + \frac{20}{4} \frac{\sqrt{2}}{12} d_s^3 + V_{add} \quad (2.23)$$

The relationship between porosity and  $k = \frac{d_s}{c}$  is then given in table 2-3

**Table 2-3**

	k	a <sub>c</sub> /a
Slim pentagonal dodecahedron with triangular struts	$k^2 \frac{\sqrt{15}}{\varphi^4} - k^3 \frac{\sqrt{10}}{3\varphi^4} - (1 - \varepsilon) = 0$	$a_c \times a = \frac{F}{\sqrt{5}\varphi^2} 60k \left( 1 - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} k \right)$
Fat pentagonal dodecahedron with triangular struts	$k^2 \frac{\sqrt{15}}{\varphi^4} - k^3 \frac{\sqrt{10}}{3\varphi^4} + \left( \frac{12k}{\sqrt{5}\varphi^4} \right) \left( \frac{5\varphi}{4\sqrt{3-\varphi}} - \frac{\pi}{4} \frac{\varphi^2}{(3-\varphi)} \right) \left( 1 - \frac{k}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} \right)^2$ $40 \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{5}\right)\varphi^2 \left( 1 - \frac{k}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} \right)^3}{32\sqrt{3}(3-\varphi)} \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{5}\right)\varphi^2}{9-3\varphi}}$ $+ \frac{\phantom{40 \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{5}\right)\varphi^2 \left( 1 - \frac{k}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} \right)^3}{32\sqrt{3}(3-\varphi)} \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{5}\right)\varphi^2}{9-3\varphi}}}}{\sqrt{5}\varphi^4} - (1 - \varepsilon) = 0$	$a_c \times a = F \times \left( \frac{12\pi \left( 1 - \frac{k}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} \right)}{\sqrt{5}\varphi\sqrt{3-\varphi}} + \frac{\sqrt{15} \left( 1 - \frac{k}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} \right)^2 \sin^2\left(\frac{\pi}{5}\right)}{2(3-\varphi)} \right)$
Slim pentagonal dodecahedron With cylindrical struts	$\frac{\sqrt{5}\pi}{\varphi^4} k^2 \left( 1 - \frac{k}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} \right) + \frac{2\sqrt{10}\pi}{12\varphi^4} k^3 - (1 - \varepsilon) = 0$	$a_c \times a = \frac{F}{\sqrt{5}\varphi^2} 20\pi k \left( 1 - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} k \right)$
Fat pentagonal dodecahedron with cylindrical struts	$\frac{\sqrt{5}\pi}{\varphi^4} k^2 \left( 1 - \frac{k}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} \right) + \frac{2\sqrt{10}\pi}{12\varphi^4} k^3$ $+ \left( \frac{12k}{\sqrt{5}\varphi^4} \right) \left( \frac{5\varphi}{4\sqrt{3-\varphi}} - \frac{\pi}{4} \frac{\varphi^2}{(3-\varphi)} \right) \left( 1 - \frac{k}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} \right)^2$ $40 \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{5}\right)\varphi^2 \left( 1 - \frac{k}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} \right)^3}{32\sqrt{3}(3-\varphi)} \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{5}\right)\varphi^2}{9-3\varphi}}$ $+ \frac{\phantom{40 \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{5}\right)\varphi^2 \left( 1 - \frac{k}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} \right)^3}{32\sqrt{3}(3-\varphi)} \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{5}\right)\varphi^2}{9-3\varphi}}}}{\sqrt{5}\varphi^4} - (1 - \varepsilon) = 0$	$a_c \times a = F \times \left( \frac{12\pi \left( 1 - \frac{k}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} \right)}{\sqrt{5}\varphi\sqrt{3-\varphi}} + \frac{\sqrt{15} \left( 1 - \frac{k}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} \right)^2 \sin^2\left(\frac{\pi}{5}\right)}{2(3-\varphi)} \right)$

In case of low porosity ( $\varepsilon < 0.9$ ), the same approaches can be used with the cylindrical strut of length  $l_s$  and diameter  $d_s$ . For the sake of simplicity, the connections between the struts are still assumed to be the tetrahedral of the triangular strut model. In these conditions, we can obtain the equations for the slim and fat pentagonal dodecahedron models with the cylindrical struts given in table 2-3.

The calculation of specific surface area in the fat model is given by:



$$a_{c_{add}} = \frac{12}{2} \pi a d s + \frac{20}{16} \sqrt{3} a^2 \sin^2\left(\frac{\pi}{5}\right)$$

$$a_{c_{add}} = \frac{\left(6\pi d s l s \frac{\varphi}{\sqrt{3-\varphi}} + \frac{20}{16} \sqrt{3} a^2 \sin^2\left(\frac{\pi}{5}\right)\right)}{\frac{\sqrt{5}\varphi^4}{2} c^3} = \frac{12\pi k \left(1 - \frac{(k)}{2} \sqrt{\frac{2}{3}}\right)}{\sqrt{5}\Phi\varphi\sqrt{3-\varphi}} + \frac{\frac{40}{16} \sqrt{3} a^2 \sin^2\left(\frac{\pi}{5}\right)}{\sqrt{5}\varphi^4 c^3}$$

And thus,  $a_{c_{add}} \times a = F \times \left( \frac{12\pi k \left(1 - \frac{k}{2} \sqrt{\frac{2}{3}}\right)}{\sqrt{5}\varphi\sqrt{3-\varphi}} + \frac{\sqrt{15} \left(1 - \frac{k}{2} \sqrt{\frac{2}{3}}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\pi}{5}\right)}{2(3-\varphi)} \right)$  (2.24)

In case of low porosity ( $\varepsilon < 0.90$ ), the same approaches can be used with the cylindrical strut of length  $l_s$  and diameter  $d_s$ . In these conditions, we can obtain for the pentagonal dodecahedron geometry:

$$a_c = \frac{\frac{30}{3} \times 2\pi \frac{d_s}{2} \times l_s}{\frac{\sqrt{5}\varphi^4}{2} c^3}, a_c = \frac{20\pi k}{\sqrt{5}\varphi^2\Phi} \left(1 - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} k\right)$$
 (2.25)

and thus  $a_c \times a = \frac{F}{\sqrt{5}\varphi^2} 20\pi k \left(1 - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{3}} k\right)$ .

Equation 2.25 is valid for the fat models both with cylindrical or triangular struts provided that the appropriate value of  $k$  is used.

**Notations used**

$a$	window size, or pore diameter,	(m)
$a_c$	Specific surface area,	(m <sup>-1</sup> )
$c$	side of the perfect pentagon length,	(m)
$d_s$	strut side,	(m)
$d_p$	diameter of the equivalent particle,	(m)
$h_s$	strut height,	(m)
$k_m$	mass transfer coefficient,	(m.s <sup>-1</sup> )
$k = d_s/c$	ratio of strut side (or strut diameter) over side of the perfect pentagon,	(-)
$l_s$	strut length,	(m)
$\Delta P/L$	pressure drop,	(Pa.m <sup>-1</sup> )
$u_f$	fluid velocity,	(m.s <sup>-1</sup> )
<i>Greek Symbols</i>		
$\Phi$	cell size,	(m)
$\varepsilon$	porosity of the cellular material,	(-)
$\varphi$	golden number (~ 1.6180)	
$\tau$	Tortuosity,	(-)
$\mu$	fluid viscosity,	(Pa.s)
$\rho$	fluid volumetric mass,	(kg.m <sup>-3</sup> )

## References

- [1] Tianjian. L, *Ultraligh porous metal: from fundamentals to application*, Acta Mechanica Sinica, Chinese J.Mech. 18 (5), 2002): p. 457-479.
- [2] G. Groppi, E. Tronconi, *Design of novel monolith catalyst supports for gas/solid reactions with heat exchange*, Chem. Eng. Sci. 55 (12) (2000) 2161-2171.
- [3] L. Giani, G. Groppi, et al., *Mass-transfer characterization of metallic foams as supports for structured catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 4993-5002.
- [4] Giani, L., G. Groppi, and E. Tronconi, *Heat Transfer Characterization of Metallic Foams*. Ind. Eng. Chem. Res., 2005. 44(24): p. 9078-9085.
- [5] Richardson, J.T., D. Remue, and J.K. Hung, *Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer*. Applied Catalysis, A: General, 2003. 250(2): p. 319-329.
- [6] Stemmet C.P, Van der Schaaf J, Kuster B.F.M and Schouten J.C, *Solid foam packings for multiphase reactors: Modelling of liquid holdup and mass transfer*. Chemical Engineering Research and design, 2006, 84(A12): 1134-1141.
- [7] D. Edouard, M. Lacroix, Ch. Pham, M. Mbodjic, C. Pham huu. *Experimental Measurements and Multiphase Flow Models in Solid SiC Foam Beds*. AIChE Journal, Vol. 54 N°11 : 2823-2832, 2008.
- [8] Maxime Lacroix, Patrick Nguyen, Daniel Schweich, Cuong Pham Huu, Sabine Savin-Poncet, David Edouard. Pressure drop measurements and modeling on SiC foams. *Chem.Eng. Sci.* 62 (2007) pp.3259 – 3267.
- [9] Edouard D, Lacroix M, Pham Huu C, Luck F. *Pressure drop modelling on solid foam: State-of-the art correlation*. Chemical Engineering Journal. Vol. 144 : 299-311, 2008.
- [10]. J.A.F. Plateau, *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires* **Vol. 2**, Gauthier-Villars, Paris (1873).
- [11] Thompson, W. (Lord Kelvin) (1887). Philos. Magazine V24, 503.
- [12] E.B. Matzke, *Am. J. Bot.* **V33** (1946), p. 58.
- [13] R.E. Williams, *Science* **V161** (1968), p. 276.
- [14] M.R. Patel and I. Finnie, *J. Mater.* **V5** (1970), p. 909.

- [15] Du Plessis, P., et al., *Pressure drop prediction for flow through high porosity metallic foams*. Chemical Engineering Science, 1994. 49(21): p. 3545-3553.
- [16] Fourie, J.G. and J.P.D. Plessis, *Pressure drop modelling in cellular metallic foams*. Chemical Engineering Science, 2002. 57(14): p. 2781-2789.
- [17] Evans, A.G., J.W. Hutchinson, and M.F. Ashby, *Cellular metals*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1998. 3(3): p. 288-303.
- [18] Richardson, J.T., Y. Peng, and D. Remue, *Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop*. Applied Catalysis, A: General, 2000. 204(1): p. 19-32.
- [19] Ledoux, M.J. and C. Pham-Huu, *High specific surface area carbides of silicon and transition metals for catalysis*. Catalysis Today, 1992. 15(2): p. 263-284.
- [20] Ledoux, M.-J. and P.-H. Cuong, *Silicon Carbide: A Novel Catalyst Support for Heterogeneous Catalysis*. CATTECH, 2001. V5(4): p. 226-246.
- [21] Keller, N., et al., *High surface area submicrometer-sized [beta]-SiC particles grown by shape memory synthesis method*. Diamond and Related Materials, 2005. 14(8): p. 1353-1360.
- [22] Gibson, L.J. and M.F. Ashby, *Cellular solids: Structure & properties*. 1989, Oxford. 165-166.
- [23] Gibson, L.J. and M.F. Ashby, *Cellular Solids*. 2nd ed. 1997, Cambridge: Cambridge University Press.
- [24] Anderson DP, Gunnison KE, Hager JW, *Ligaments structure of open cell carbon foam the construction of models based on that structures*. Mat Res Soc Symp Proc 270, 47-52 (1992).
- [25] Bourret F, Fort C, Duffa G, *conductivité thermique de mousses cellulaires de carbone: mesures par method flash et interpretation*. Rev Gén Therm, 36, 510-519, (1997)
- [26] Bhattacharya, A., V.V. Calmidi, and R.L. Mahajan, *Thermophysical properties of highporosity metal foams*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2002. 45(5): p. 1017-1031.
- [27] Sicat SA, Technical Center, 1, rue du Broetch, 67000 Otterswiller, France.
- [28] Buciuman, F.C. and B. Kraushaar-Czarnetzki, *Ceramic Foam Monoliths as Catalyst Carriers. 1. Adjustment and Description of the Morphology*. Ind. Eng. Chem. Res., 2003. 42(9): p. 1863-1869.

- [29] E.A. Moreira, J.R. Coury, *The influence of structural parameters on the permeability of ceramic foams*, Braz. J. Chem. Eng. 21 (01) (2004) 23-33.
- [30] GroBe J, Dietrich B, Martin H, Kind M, Vicente J and Hardy E.H, *Volume image analysis of ceramic sponges*. Chem.Eng. Technol, 2008, 31 No2:307-314.
- [31] Incera Garrido G, Patcas F.C, Lang S, Kraushaar-Czarnetzki B, *Mass transfer and pressure drop in ceramic foams: a description for different pore sizes and porosities*. Chemical Engineering Science, 63, 5202-5217, (2008).
- [32] P. Rodriguez, V. Meille, S. Pallier and M.A. Al Sawah, *Appl. Catal. A* **360** (2009), pp. 154–162.
- [33] Seguin D, Montillet A and Comiti J, *Experimental characterization of flow regimes in various porous media : I Limit of laminar flow regime*. Chem. Eng. Sci, 53, 3751-3761, (1998).
- [34] Jacques Comiti, Agnès Montillet, Dominique Seguin, Mohamed Hilal. *Modelling of power law liquid–solid mass transfer in packed beds at Darcy regime*. Chem. Eng. J. 89 (2002), pp.29



## **Chapitre 3**

# **Etudes du transport de chaleur**





### **3.1. Introduction**

L'étude des problèmes de transmission d'énergies, et en particulier de la chaleur a toujours été très importante dans la conception, l'opération et la sécurité des réacteurs et/ou des systèmes réactionnels. La connaissance des propriétés thermiques des composants utilisés est indispensable dans cette étude. Dans le cas des réacteurs multitubulaires, le diamètre des tubes est conditionné par la conductivité thermique effective radiale à l'intérieur de ces tubes [8] ; une bonne conductivité thermique permet d'utiliser des tubes de diamètre plus élevé.

La conductivité thermique effective radiale dans un lit fixe conventionnel est étudiée depuis très longtemps et est largement documentée dans la littérature. Par contre, il y a relativement peu d'études de cette conductivité dans un lit fixe de mousse. En outre, un lit fixe de mousse a une structure qui diffère de celle d'un lit fixe conventionnel. Pour ces raisons, une étude expérimentale et théorique de la conductivité thermique effective radiale au sein de la mousse est nécessaire pour qu'on puisse l'utiliser en tant que support de catalyseur.

Dans la littérature, les auteurs présentent leurs résultats expérimentaux ainsi que des modèles empiriques, analytiques ou numériques qui permettent d'estimer la conductivité thermique effective de la mousse [12-14]. Ces résultats montrent, comme pour les lits fixes de particules, que la conductivité thermique effective d'une mousse est la combinaison d'une contribution intrinsèque du matériau solide et du fluide au repos, et d'une contribution du fluide en mouvement.

Dans l'objectif de comprendre les propriétés de transport de chaleur dans les mousses de carbure de silicium beta, nous avons développé deux systèmes expérimentaux. Dans le premier, un tube cylindrique garni de mousse et chauffé en périphérie permet d'obtenir des profils de température axiaux et radiaux d'échantillons de nature et de morphologie différentes. Ces mesures servent à quantifier l'effet de la nature et de la morphologie du solide ainsi que des propriétés de transport du fluide sur les propriétés de transport de chaleur. La technique d'estimation de la conductivité effective radiale repose sur un modèle numérique d'interprétation de ces profils de température. Le deuxième montage a été développé afin d'obtenir directement la conductivité thermique effective radiale des mousses sans recourir à un modèle autre que l'application directe de la loi de Fourier. Les résultats obtenus dans ces systèmes nous permettent de corrélérer des paramètres morphologiques de la mousse à la conductivité thermique effective radiale.

## 3.2. Système de mesure basé sur un tube cylindrique

Le résultat obtenu dans cette partie est publié dans un article : **The effective thermal properties of solid foam beds: Experimental an estimated temperature profiles.** *International Journal of Heat and Mass Transfer*. Dans cette section, nous présentons tout d'abord le résumé ; le détail de cette publication est donné ensuite.

### 3.2.1. Résumé de l'article

#### Objectif de cette étude

Des profils axiaux et radiaux de température ont été mesurés dans un tube cylindrique de section circulaire garni de mousses ou d'extrudés et parcouru par un écoulement de gaz. Le gaz entre en tête de ce tube à la température ambiante et la paroi du tube est chauffée à une température constante et uniforme. Ensuite, l'interprétation des mesures obtenues au moyen d'un modèle bidimensionnel (2-D) pseudo-homogène développé au laboratoire, nous a permis de caractériser l'effet de la conductivité thermique intrinsèque, de la morphologie de l'échantillon ainsi que la contribution du fluide en mouvement sur la conductivité thermique effective radiale.

#### Partie expérimentale

##### *Le système expérimental :*

Un tube cylindrique en cuivre est utilisé dans cette étude ; sa longueur est de 400 mm, et son diamètre intérieur est de 76.5 mm. Il est chauffé à l'aide d'un fluide caloporteur (à 373 K) circulant dans un serpentin extérieur qui est relié avec un bain thermostaté ; le lit constitué par l'empilement de mousses ou d'extrudés est parcouru par un débit d'air mesuré par un débitmètre à bille. Vingt thermocouples sont disposés sur 5 sections distantes de 50 mm chacune pour mesurer la température dans l'échantillon, la première section se situe à l'entrée de l'échantillon ; quatre thermocouples sont placés dans chaque section, et leurs positions radiales sont de l'ordre : 0.0-13-26-38.2 mm. Les températures sont suivies et enregistrées par un système d'acquisition.

##### *Les échantillons :*

Deux échantillons de mousse (un de  $\beta$ -SiC et l'autre de polyuréthane (PU)) de forme cylindrique, dont la longueur et le diamètre sont de 230 et 76.5 mm respectivement, sont testés. Les caractéristiques des échantillons sont présentées dans le tableau 3-1.

### **Les approches :**

Le modèle est constitué des équations de bilan thermique pour chaque phase (solide et fluide) moyennant diverses hypothèses réalistes décrites dans la publication ; la plus restrictive, et difficile à vérifier, concerne l'uniformité de la vitesse d'écoulement dans la section droite. Ce modèle fait apparaître 6 paramètres thermiques ( $ha_c$ ,  $\lambda_{ra,eff}^s$ ,  $\lambda_{ra,eff}^g$ ,  $\lambda_{ax,eff}^s$ ,  $h_{int}^s$  et  $h_{int}^g$ ). Théoriquement, ces paramètres pourraient être obtenus à partir des profils de température expérimentaux. Cependant, avec autant de paramètres à optimiser en même temps, on pourrait obtenir des intervalles de confiance excessivement larges et plusieurs sextuplets de solutions. Donc, afin de réduire le nombre de paramètres d'optimisation, nous les avons rassemblés selon une nouvelle technique d'homogénéisation qui conduit à un modèle 2-D pseudo-homogène ne contenant que 3 paramètres dont la détermination est plus fiable. L'homogénéisation fournit en outre les relations entre les paramètres fondamentaux « hétérogènes » et ceux « homogénéisés ». De par la dépendance des paramètres « homogénéisés » relativement aux conditions opératoires, on peut accéder aux paramètres fondamentaux « hétérogènes ».

En utilisant ensuite l'analogie de Colburn entre le transport de chaleur et de masse (il est à noter que le transport de masse obtenu avec le modèle dodécaèdre dans le chapitre précédent est utilisé ici), on arrive à estimer le nombre de Nusselt ( $Nu$ ) ; la valeur de ce nombre servira ensuite à déterminer la conductivité thermique effective axiale totale ( $\lambda_{ax,eff}^{sg}$ ) correspondant à chaque condition opératoire. Au final, le modèle 2-D pseudo-homogène ne contient que deux paramètres thermiques ( $\lambda_{ra,eff}^{sg}$ ,  $h_{int}^{sg}$ ) à optimiser.

Pour s'assurer de la validité de l'approche théorique, des mesures ont été effectuées et interprétées en employant des extrudés comme garnissage du tube. La conformité des résultats obtenus à ceux déduits des méthodes de la littérature confirme le bien fondé de l'approche.

### **Résultats et Discussions**

Les résultats donnés par ces modèles permettent de confirmer que le modèle 2-D pseudo-homogène est satisfaisant pour estimer les profils de température expérimentaux. Le modèle nous a permis de quantifier l'effet de la conductivité thermique intrinsèque (comparaison entre  $PU$  et  $\beta-SiC$ ), de la morphologie de l'échantillon ainsi que la contribution des propriétés de transport du fluide en mouvement sur les propriétés de transport de chaleur.

## **Conclusions**

L'interprétation des profils de température obtenus au moyen du modèle 2-D pseudo-homogène, nous permet de déterminer la conductivité thermique effective radiale de chaque échantillon. A partir de ce résultat, une nouvelle corrélation basée sur le nombre de Péclet, défini par rapport au diamètre de la cellule ( $\Phi$ ) pour les mousses et au diamètre équivalent ( $d_p$ ) pour les extrudés, est établie afin de quantifier la conductivité thermique du transport dispersif radial. Cette corrélation montre clairement que la contribution du fluide à la conductivité thermique effective radiale augmente avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement, et elle jouera un rôle prépondérant sur la conductivité thermique effective radiale du milieu poreux à haute vitesse du fluide. Cependant, à faible vitesse, c'est la nature ainsi que la morphologie du solide qui joueront ce rôle.

## **Contribution du doctorant :**

Développement du montage expérimental et réalisation des mesures. Participation aux dépouillements et interprétations.

## **Contribution des autres auteurs :**

Développement d'un modèle et d'une technique d'homogénéisation, puis d'un code permettant d'estimer les profils de température et l'exploitation des résultats expérimentaux.

### 3.2.2. Publication

International Journal of Heat and Mass Transfer 53 (2010) 3807–3816



Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Heat and Mass Transfer

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ijhmt](http://www.elsevier.com/locate/ijhmt)



## The effective thermal properties of solid foam beds: Experimental and estimated temperature profiles.

David Edouard<sup>a,\*</sup>, Tri Truong Huu<sup>a</sup>, Cuong Pham Huu<sup>a</sup>, Francis Luck<sup>b</sup> and Daniel Schweich<sup>c</sup>

<sup>a</sup> LMSPC – UMR 7515 CNRS – ECPM – Université de Strasbourg 25 rue Becquerel 67087 STRASBOURG

<sup>b</sup> TOTAL S.A., Direction Scientifique, 2 place de la Coupole 92078 Paris La Défense Cedex

<sup>c</sup> LGPC – CPE, 43 bd du 11 novembre 1918 BP 2077 69616 VILLEURBANNE CEDEX.

\* Corresponding author: tel: + 33 (0)368852633; e-mail: [David.Edouard@ecpm.u-strasbg.fr](mailto:David.Edouard@ecpm.u-strasbg.fr)

### *Abstract*

The effective radial heat conductivity of a solid foam packing and the wall heat transfer coefficient are determined under fluid flow conditions typical of catalytic reactors. A detailed two-dimensional heterogeneous model is phase-averaged in order to rigorously define lumped heat transfer parameters. The resulting pseudo-homogeneous model involves two fitting parameters only and it is successfully compared with experiments. First, experiments with packed extrudates validate the approach in comparison with known results. A second experiment with solid foams (*PU* and  $\beta$ -*SiC*) allows correlating the radial heat conductivity to the nature of the solid, its morphology and fluid flow characteristics. The method is inspired from the correlations for particles and seems very promising. Conversely, determining the wall heat transfer coefficient yields only an average value ( $110 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1} \pm 15\%$ ) and correlation with fluid velocity is impossible in the studied range  $0.018\text{-}0.32 \text{ m.s}^{-1}$ .

**Keywords:** Solid foam; Pseudo-homogeneous model; Thermal conductivity; Heat transfer.

## Nomenclature

### List of symbols

$a$	window size, or pore diameter,	(m)
$a_c$	Specific surface area,	( $\text{m}^{-1}$ )
$c$	interphase specific surface area,	(m)
$C_p$	heat capacity,	( $\text{J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
$d_{ex}$	extrudate diameter,	(m)
$d_s$	strut diameter,	(m)
$d_p$	diameter of the equivalent particle (calculated from the specific surface area),	(m)
$D_R$	reactor diameter,	(m)
$H$	reactor length,	(m)
$h$	Interphase or wall heat transfer coefficient,	( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ )
$h_{ex}$	height of extrudate,	(m)
$k_m$	mass transfer coefficient,	( $\text{m.s}^{-1}$ )
$P$	Peclet number for heat conduction, defined by Eq. 3-4A	
$Pe$	Equivalent Peclet number for solid-fluid heat transfer as defined by [34-35], Eq.3-4A	
$r$	radial abscissa,	(m)
$t$	time,	(s)
$T$	temperature,	(K)
$u_f$	superficial fluid velocity,	( $\text{m.s}^{-1}$ )

$w, x$  reduced abscissa (-), defined by Eq. 3-4A

$z$  axial abscissa, (m)

***Greek symbols***

$\Phi$  cell size, (m)

$\varepsilon$  Cellular or intergranular porosity, (-)

$\mu$  fluid viscosity, (Pa.s)

$\lambda$  thermal conductivity, ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

$\rho$  specific mass, ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

$\tau$  characteristic time, (s)

***Subscripts and superscripts***

$f$  fluid

$s$  solid phase

$g$  gas phase

$sg$  solid and gas phases

$ra$  radial

$ax$  axial

$eff$  effective

$o$  initial, inlet or stagnant conditions

$int$  wall conditions

$d$  dispersion

$wall$  wall of the reactor

### **3.2.2.1. Introduction**

Packed beds are extensively used in the chemical and process industries as reactors, separators, dryers, filters and heat exchangers. The reactor packing aims to increase the rate of heat and mass transfer by increasing the gas-solid contact surface and by increasing the turbulence within the fluid phase. One relevant example is the packed bed of pellets, however, due to the low porosity (in the range of 0.3-0.6), these packed beds induce important pressure drops at high flow rates which is detrimental for the global process. The idea of moving from these traditional packed beds to the structured bed (e.g. monolith or wire), has become more and more popular. More recently, the solid foams have been introduced to overcome some of the above shortcomings of 'conventional' packings. Solid foams are porous materials with low densities and novel thermal, mechanical, electrical and acoustic properties [1]. In contrast to 'conventional' packings of granular material, the use of solid foams have become very attractive, since they offer to vary the geometry for the solid-fluid contact, and especially the bed voidage ( $0.70 < \varepsilon < 0.95$ ). This new medium has as a highly permeable porous structure, which enables a considerable reduction of the pressure drops along the bed even with a high specific surface area. Solid foams have been used for a long time in the design of aircraft wing structures in the aerospace industry, core structure for high strength panels, and also in compact heat exchangers. More recently, they have been considered as potential candidates for catalytic support [2-7].

In the operation of multitubular packed-bed reactors for gas/solid catalytic processes which constitutes the focus of this work, it is well known that the removal of the reaction heat and the pressure drop are the most critical aspects. Knowing that the size (length and diameter) of the industrial reactors is strongly related to the marked temperature gradients, the value of effective radial thermal conductivity plays an important role [8]. A 'high' heat conduction in the catalytic solid matrix would afford reduced unacceptable hot spots in fixed-bed reactors, resulting in reduced risks of thermal runaway, in better thermal stability of the catalyst, and possibly in improved selectivities; eventually, new reactors could be designed for increased throughput and/or with enlarged tube diameter, with significant economic benefits. Because the geometry of the solid foam beds is significantly different of 'conventional' packed beds, there is a need for experimental and theoretical works concerning effective radial thermal conductivity in industrial conditions. If it appears today that the pressure drop for the solid foams has become largely documented in the recent literature [9], on the contrary, there are relatively few investigations of transport phenomena. In open



literature, we can find different works which proposed empirical, analytical or numerical model depending on the porous morphology and on the conductivities of the fluid and solid phases to estimate the effective thermal conductivity of solid foams. These works have been summarised in review articles [10-11]. However, to illustrate this, we can cite a non-exhaustive list of these main studies:

Calmidi and Mahajan [12] and Boomsma and Poulikakos [13] independently developed models utilising geometrical estimate for calculation of effective thermal conductivity specifically for metallic solid foams saturated with a fluid. For high porosity metal foams Calmidi and Mahajan [12] presented a one dimensional heat conduction model considering the porous medium to be formed of a two dimensional array of hexagonal cells. Whereas Boomsma and Poulikakos [13] proposed an analytical effective thermal conductivity model based on the tetrakaidecahedron cells with cubic nodes at the intersection of the struts. The results of these models are in good agreement with experimental measurements made on aluminum solid foams with air or water as the saturating fluid. They show that, despite the high porosity of the foam, the heat conductivity of the solid phase controls the overall effective thermal conductivity to a large extent, and that an accurate representation of the contribution of the solid is needed to model the effective conductivity. More recently, Battacharya, Calmidi and Mahajan [14] also provided an analysis for estimating the effective thermal conductivity of high porosity metal foams. They represented also the open cell structure by a model consisting of a two-dimensional array of hexagonal cells. The presence of lumps of metal at the junction of two struts is taken into account by considering square or circular blobs of metal, which results in a six fold rotational symmetry. The analysis shows that the porosity and the ratio of the cross-sections of the struts and the intersection strongly influence the results but that there is no systematic dependence on the size of the cells. Both models involved a geometric parameter that was evaluated using the experimental data. It is interesting to note that these works are based upon the original work done by Zehner and Schlünder [15] on packing of spheres. Indeed, the authors divided the unit cell in several layers in series, each layer containing solid and fluid phases in parallel. Finally, the effective conductivity is usually splitted into a static (or stagnant) contribution and a flow contribution (or dispersion conductivity,  $\lambda_{ra,eff}^{gd}$ ), and several empirical and analytical studies have attempted to quantify dispersion in porous and fibrous media [16-19]. The general conclusion is that  $\lambda_{ra,eff}^{gd}$  is linearly proportional to the local flow velocity and becomes prominent at high

Reynolds numbers, especially if the stagnant effective conductivity is small in magnitude. In case of forced convection in solid foams, a detailed study (experimental and numerical methods) has been performed by Calmidi and Mahajan [20]. The latter authors confirmed that the previous results for the ‘conventional’ packed beds remain valid for solid foams. However, because these authors used metal foams with air, the transport enhancing effect of thermal dispersion is extremely low due to the relatively high conductivity of the solid phase. The authors conclude honestly, that more studies using solid foams made of other materials is then necessary to get a better understanding of some relations.

In this context, replacement of ‘conventional’ packings with solid foam catalyst supports in multitubular gas/solid reactors can be a good potential for improvement of the heat exchange. The above consideration have prompted us to investigate the thermal characteristics of novel catalysts made of solid foams, in view of their use in externally cooled multitubular fixed-bed gas/solid reactors for strongly exothermal processes. First, the experimental method used to obtain comprehensive information of temperature field in the interior of ‘conventional’ packed beds and solid foam beds under forced convection (air flow) including both radial and axial temperature distributions is described. Next, we developed a new pseudo-homogeneous model in order to take into account the coupling between the solid and fluid phase energy equations and thus the interfacial heat transfer. The measured information and the pseudo-homogeneous model are then used to derive the effective thermal parameters. Finally for solid foam beds, simple correlations are proposed for the effective thermal dispersion.

### **3.2.2.2. Experimental apparatus and procedure**

#### ***Characteristics and morphological parameters of catalytic supports***

Today, catalytic solid foams may be produced in a large variety of materials ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cordierite, aluminum, copper etc.). However, from a catalytic point of view, these foam structures have a relatively low specific surface area ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) due to the high temperature methods of preparation [21-22] for performing good anchorage and dispersion of the active phase. Solid  $\beta$ -SiC foam (studied in this work) with a medium specific surface area and a natural wash-coat layer, i.e.  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  topmost passivation layer (2 to 4 nm) formed by air oxidation of the ceramic at room temperature, have been synthesized and widely employed in several catalytic reactions. The passivation layer allows good anchorage of the deposited active phase while its low thickness allows using of the intrinsic thermal properties of the

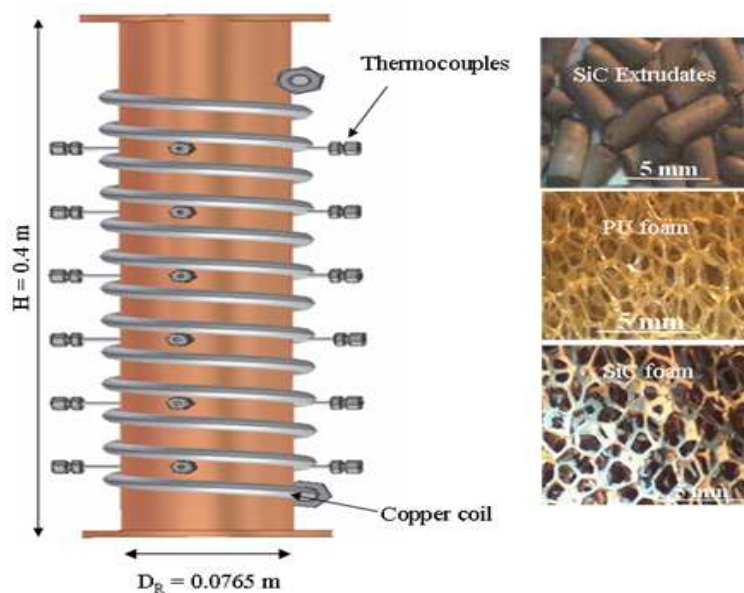
underlying support. In this work, we first compare two solid foam samples (polyurethane (*PU*) and  $\beta$ -*SiC*) with similar morphological parameters but different thermal properties. Then, the  $\beta$ -*SiC* foam is compared with  $\beta$ -*SiC* extrudates in order to show the role of morphological parameters of the support. The main morphology of solid foam samples was investigated by means of a scanning electron microscopy (SEM) that were carried out on a Jeol JSM-6700F working at 3 kV accelerated voltage, equipped with a CCD camera. From these observations and according the values provided by the manufacturer (SiCat), the main morphological characteristics of samples were examined (i.e. the diameters of the cell ( $\Phi$ ), window or pores diameter ( $a$ ), the thickness of the struts ( $d_s$ ), and the porosity ( $\varepsilon$ ) which is the volume available for the fluids flow through the open-cell structure per unit volume of foam). Finally, external specific surface area ( $a_c$ ,  $m^{-1}$ ) can be calculated from the solid foam geometry as described by Truong Huu et al. [23]. Table 3-1 summarizes the properties of the samples which were used in the experimental study.

**Table 3-1:** Support characteristics (given by Sicat ([www.sicatcatalyst.com](http://www.sicatcatalyst.com))).

<b>Support characteristics</b>	<b>PU solid foam</b>	<b><math>\beta</math>-SiC Extrudates</b>	<b><math>\beta</math>-SiC solid foam</b>
Cell diameter ( $\Phi$ ) or height of extrudate ( $h_{ex}$ ), ( $\mu m$ )	2800	4500	2300
Window ( $a$ ) or extrudate diameter ( $d_{ex}$ ), ( $\mu m$ )	1272	2000	1000
Strut diameter ( $d_s$ ) or equivalent extrudate diameter ( $d_p$ ), ( $\mu m$ ).	275	3000	291
Open porosity ( $\varepsilon$ ), (-)	0.92	0.4	0.88
Solid density ( $\rho_s$ ), ( $Kg.m^{-3}$ )	25-28	1400	1400
Solid heat capacity ( $Cp_s$ ), ( $J.Kg^{-1}.K^{-1}$ )	1600	650	650
Specific surface area [23] ( $a_c$ ), ( $m^{-1}$ )	1200	1200	1600

### ***Reactor system and Procedure***

The schematic diagram and a photograph of the experimental setup used to investigate effective thermal parameters in a tubular reactor with *PU*, *SiC* solid foams and *SiC* extrudates are shown in figure 3-1.



**Figure 3-1.** Experimental setup to perform temperature profile measurements. The tubular reactor can be filled with solid foams or extrudates.

The reactor ( $D_R = 76.5$  mm (internal diameter),  $L = 0.4$  m) was packed with catalytic support over a total bed height of 23 cm. Experiments were conducted for all porous samples at five different mass flow rates (i.e.  $u_f = 0.018-0.074-0.147-0.221$  and  $0.32$  m.s<sup>-1</sup>, controlled by a mass-flow controller) and with the same power inputs to the heater. A conical deflector is placed at the entrance of the reactor in order to ensure uniform flow at the inlet of the test section. A copper coil, where special liquid for thermostatic bath (Lauda -Ultra 300) flows through, is brazed and wound around the tubular reactor to heat the system up. A thermostatic bath (Lauda Proline P5) is controlling the temperature of the heating fluid at 100°C. The set-up is insulated (several layers of insulating tape wound around the tubular reactor, and glass wool in a box) from ambient air. Consequently, the lateral losses were neglected. Twenty thermocouples (K-type) were used to measure the temperature field in the interior of the packing. Radial temperature profiles along five axial positions (i.e.  $Z = 0-0.05-0.1-0.15$  and  $0.2$  m) were obtained by four thermocouples located at  $R = 0-0.0130-0.0260-0.0382$  m respectively. All thermocouples were calibrated before use and were found to have an accuracy of  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ . Finally, the thermocouples are connected to a PC based Data acquisition system.

During a typical experimental run, the flow rate was adjusted, the power input by the heater was set a desired value and the wall temperature at the top and bottom of reactor was recorded till it reached steady-state. The axial wall temperature differences between the top and the bottom of the reactor were less than about 5°C owing to the high heating fluid

velocity ( $0.32 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Consequently, a uniform wall temperature was considered. The temperature profiles ( $Z$ - and  $R$ - direction) were recorded with an interval of one minute. The air temperature ( $T_0$ ) at the inlet of the sample section was also measured. The procedure was repeated two times for each sample. The variability was found to be less than  $\pm 2^\circ\text{C}$  in all conditions. The error due to thermocouple calibration, the resolution of the data acquisition device and heat conduction along the thermocouples can be considered as insignificant and is neglected. Consequently, the main sources of errors in the experiment are due to the errors in the exact location of the thermocouples in the bed (especially for the extrudate support) and the uncertainties of gas flow rate; thus in these working conditions the total error can be  $\pm 5^\circ\text{C}$ , according to Wen et al [24].

### **3.2.2.3. Development of 2-D pseudo-homogeneous model**

The aim of this work is to estimate the effective thermal properties of solid foam beds in order to correlate the radial heat conductivity to the nature of the solid, its morphology and fluid flow characteristics. In this context, a detailed heterogeneous (HT) two-temperature model is attractive since it seems ‘more realistic’ than a pseudo-homogeneous (PS) one-temperature model. According to Calimidi and Mahajan [20] the HT model is unavoidable in foam structures. Moreover, when a strongly exothermic catalytic reaction takes place within the solid foam, the temperature deviation between the solid and fluid phases is generally high enough to require the two-temperature approach. Unfortunately, this ‘more realistic approach’ involves many parameters (effective conductivities [axial, radial] of the fluid, of the solid, fluid-solid heat transfer coefficient...) that are generally poorly estimated, if ever they are known! In any case, adjusting these numerous parameters using a HT model leads to very wide confidence intervals, if not multiple solutions. A one-temperature PH model is thus a good compromise between a detailed description and a reliable fitting ability. The problem is then to know how the lumped parameters (effective conductivity of the lumped description) must be defined, and how they depend on more basic physical parameters. Usually, the answer is obtained from ad-hoc assumptions (mean values using volume fraction weighting, electrical analogy using series-parallel resistance coupling...), without any proof other than ‘physical sense’.

We will present another method based on an homogenizing technique that yield a rigorous functional and explicit dependence between the HT and PS parameters. This dependence reflects the structure of both models and the assumptions they are based on. The next sections describe the HT model, the homogenizing procedure, the resulting PS model and

the explicit and rigorous expression for the lumped thermal parameters. In this context, the well known dynamic heterogeneous two-dimensional (2-D) model described by [25-27] has been already successfully used.

***Basic heat balance equations (2-D heterogeneous model)***

The main assumptions are:

1. Plug flow prevails along the Z axis.
2. Radial heat transfer is accounted for by effective gas and solid heat conductivities.
3. Any physical parameter is radially and axially constant.
4. The characteristic length of foam cell (< 1.5 mm) is considered to be sufficiently small with respect to the diameter and length of the system. A bi-continuous description of the solid-fluid medium is then used.
5. Axial heat conduction by the gas is neglected.
6. Viscous dissipation, work of pressure force, etc are neglected.

Then, the basic heat balance equations for the solid and the fluid phases are given by:

$$\varepsilon \rho_g C p_g \frac{\partial T_g}{\partial t} = -u_f \rho_g C p_g \frac{\partial T_g}{\partial z} - h a_c (T_g - T_s) + \lambda_{ra,eff}^g \left( \frac{\partial^2 T_g}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) \quad (3.1)$$

$$(1 - \varepsilon) \rho_s C p_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = h a_c (T_g - T_s) + \lambda_{ax,eff}^s \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + \lambda_{ra,eff}^s \left( \frac{\partial^2 T_s}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) \quad (3.2)$$

The coupling between equations (3.1) and (3.2) results from the interfacial term which represents the heat transfer between the two phases via a heat transfer coefficient ( $h$ ), and the specific surface area ( $a_c$ ).

The boundary conditions are given by the following equations:

$$\left\{ \begin{array}{l} \forall r, T_g \Big|_{z=0} = T_0; \quad \frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{z=H} = 0 \\ \forall z, \frac{\partial T_s}{\partial r} \Big|_{r=D_R/2} = \frac{h_{int}^s}{\lambda_{ra,eff}^s} (T_{wall} - T_s); \quad \frac{\partial T_g}{\partial r} \Big|_{r=D_R/2} = \frac{h_{int}^g}{\lambda_{ra,eff}^g} (T_{wall} - T_g); \quad \frac{\partial T_g}{\partial r} \Big|_{r=0} = \frac{\partial T_s}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \end{array} \right. \quad (3.3)$$

Normalizing the space variables and using the following characteristics times and non-dimensional heat transfer parameters, the resulting transport equations (Eqs. (3.1)-(3.2)) become:

$$\begin{cases} \tau_g \frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{l}{P_{ra}^g} \left( \frac{\partial^2 T_g}{\partial w^2} + \frac{l}{w} \frac{\partial T_g}{\partial w} \right) - \frac{\partial T_g}{\partial x} - Pe(T_g - T_s) & (a) \\ \tau_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = Pe(T_g - T_s) + \frac{l}{P_{ax}} \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + \frac{l}{P_{ra}^s} \left( \frac{\partial^2 T_s}{\partial w^2} + \frac{l}{w} \frac{\partial T_s}{\partial w} \right) & (b) \end{cases} \quad (3.4)$$

with

$$\begin{cases} z = x(H); \quad r = w(D_R/2); \quad Pe = \frac{ha_c H}{u_g \rho_g Cp_g}; \quad \tau_s = \frac{(1-\varepsilon)\rho_s Cp_s H}{u_g \rho_g Cp_g}; \quad \tau_g = \frac{\varepsilon H}{u_g} \\ \frac{l}{P_{ra}^s} = \frac{\lambda_{ra,eff}^s H}{u_f \rho_g Cp_g (D_R/2)^2}; \quad \frac{l}{P_{ra}^g} = \frac{\lambda_{ra,eff}^g H}{u_f \rho_g Cp_g (D_R/2)^2}; \quad \frac{l}{P_{ax}} = \frac{\lambda_{ax,eff}^s}{u_f \rho_g Cp_g H} \end{cases} \quad (3.4A)$$

Normally, these transport equations (Eq. (3.4)) must be coupled with the steady volume - averaged momentum equation that governs fluid flow in porous media. The effect of a radially non-uniform velocity profile has been considered by Lerou and Froment [28], Tsotsas and Schlunder [29], Delmas and Froment [30]. More recently, experimental observations have also been made of the radial flow distribution in packed beds (Bey and Eigenberger [31], Ding et al [32]). The latter authors investigated dilute gas-particle mixtures flowing through a packed bed by using the positron emission particle tracking (PEPT) technique. In these works, the particle's motion reflects qualitatively the gas flow distribution. The experimental results showed that the large voidage at the wall region exerts a significant effect on the flow, hence on the heat transfer behaviour. The wall effect is more pronounced for small ( $D_R/dp$ ) ratios [33]. This phenomenon has often been accounted for by dividing the bed into a core and annulus wall regions each with a different but constant porosity, superficial velocity and effective radial thermal conductivity. When foams are used, the problem is much less crucial because the foam porosity is much higher than that of a packed bed and the porosity change at the wall is relatively smaller. Obviously, it is assumed that there is no play at the wall owing to a suitable mat between the wall and the foam.

Finally, solving system (3.4) requires the knowledge of six thermal parameters ( $ha_c$ ,  $\lambda_{ra,eff}^s$ ,  $\lambda_{ra,eff}^g$ ,  $\lambda_{ax,eff}^s$ ,  $h_{int}^s$  and  $h_{int}^g$ ) which should be estimated from the experimental temperature profiles. Although, it is theoretically possible to estimate these parameters, the optimized parameter values would exhibit wide confidence intervals and cross-correlation as told above. Consequently, we derive a pseudo-homogeneous dynamic 2-D model, which lumps together the inter-correlated parameters in a rigorous way while it reduces the number of fitting

parameters to 3, namely global radial and axial effective heat conductivities and a wall heat transfer coefficient.

**Single heat balance equation (2-D pseudo-homogeneous model)**

As usual, the heat storage term in the energy balance for the fluid phase can be neglected owing to the difference in the heat capacities of the gas and the solid phases. Then the pseudo-homogeneous model is obtained using the method described by Balakotaiah and Dommeti [34]. Equation (3.4(a)) is inverted using a following formal development (see appendix A):

$$T_g = T_s - \frac{1}{Pe} \frac{\partial T_s}{\partial x} + \frac{1}{Pe^2} \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + \frac{1}{P_{ra}^g Pe} \left( \frac{\partial^2 T_s}{\partial w^2} + \frac{1}{w} \frac{\partial T_s}{\partial w} \right) + \frac{1}{P^3} f \left( \frac{\partial^{(\alpha+\beta)} T_g}{\partial x^\alpha \partial w^\beta} \right) \quad (3.5)$$

with  $P^3 = Pe^2 P_{ra}^g$  or  $P^3 = Pe^3$

Since P is much greater than unity (typically  $10 < P < 350$  in our work), Balakotaiah and Dommeti [34] show that the series (3.5) can be truncated at the third-order term which leads to the following approximation:

$$T_g \approx T_s - \frac{1}{Pe} \frac{\partial T_s}{\partial x} + \frac{1}{Pe^2} \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + \frac{1}{P_{ra}^g Pe} \left( \frac{\partial^2 T_s}{\partial w^2} + \frac{1}{w} \frac{\partial T_s}{\partial w} \right) \quad (3.6)$$

Combining Eqs. (3.6) and (4(b)), we obtain the following homogenous model described by a single heat balance equation:

$$\left( \frac{1}{P_{ra}^s} + \frac{1}{P_{ra}^g} \right) \left( \frac{\partial^2 T_s}{\partial w^2} + \frac{1}{w} \frac{\partial T_s}{\partial w} \right) + \left( \frac{1}{Pe} + \frac{1}{P_{ax}} \right) \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} - \frac{\partial T_s}{\partial x} = \tau_s \frac{\partial T_s}{\partial t} \quad (3.7)$$

The first and second terms on the left-hand side of Eq. (3.7) involves respectively the effective radial and axial thermal conductivities that are given by:

$$\begin{cases} \frac{1}{P_{ra}^{sg}} = \left( \frac{1}{P_{ra}^g} + \frac{1}{P_{ra}^s} \right) = \frac{\lambda_{ra,eff}^{sg} H}{u_g \rho_g C p_g (D_R/2)^2} \Rightarrow \lambda_{ra,eff}^{sg} = \lambda_{ra,eff}^s + \lambda_{ra,eff}^g & (a) \\ \frac{1}{P_{ax}^{sg}} = \left( \frac{1}{Pe} + \frac{1}{P_{ax}} \right) = \frac{\lambda_{ax,eff}^{sg}}{u_g \rho_g C p_g H} \Rightarrow \lambda_{ax,eff}^{sg} = \lambda_{ax,eff}^s + \frac{(u_g \rho_g C p_g)^2}{ha_c} & (b) \end{cases} \quad (3.8)$$

We remark first that, according to the method used,  $T_s$  is the lumped temperature of the PH model; second, (3.8) gives the rigorous lumping of the individual heat conductivities and soli-fluid heat transfer coefficient. Note that the effective axial heat conductivity given by



Eq.3.8(b) is equivalent to the well-known estimate of Vortmeyer et al [27] that was obtained

from an ad-hoc assumption:  $\frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2}$ .

The boundary conditions over  $T_g$  and  $T_s$  (Eq. (3.3)) are expressed using Eq. (3.5) and truncating the developments above  $1/P$ . This truncation conflicts with that used for obtaining Eq. (3.7), however Edouard et al [35] showed that it was sufficient. Consequently, for the 2-D pseudo-homogenous model the following boundary conditions were considered (see appendix B for details):

$$\begin{cases} \forall w, T_0 = T_s - \frac{1}{Pe} \frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_{x=0}; & \frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_{x=1} = 0 \\ \forall x, \frac{\partial T_s}{\partial w} \Big|_{w=0} = 0; & (T_{wall} - T_s) = \frac{D_R}{4H} \left( \frac{1}{P_{ra}^g P_{int}^g} + \frac{1}{P_{ra}^s P_{int}^s} \right) \frac{\partial T_s}{\partial w} \Big|_{w=1} - \left( \frac{1}{2Pe} \right) \frac{\partial T_s}{\partial x} \end{cases} \quad (3.9)$$

The wall boundary condition ( $w=1$ ) in Eq.(3.9) involves an effective global (wall-solid/fluid) heat transfer coefficient ( $h_{int}^{sg}$ ) given by:

$$h_{int}^{sg} = \frac{\lambda_{ra,eff}^{sg}}{\left( \frac{1}{2} \right) \left( \frac{\lambda_{ra,eff}^s}{h_{int}^s} + \frac{\lambda_{ra,eff}^g}{h_{int}^g} \right)} \quad (3.10)$$

Eq.(3.10), is a rigorous demonstration of an estimate of Schweich [45]

( $h_{int}^{sg} = \frac{\lambda_{ra,eff}^{sg} h_{int}^s}{\lambda_{ra,eff}^s} = \frac{\lambda_{ra,eff}^{sg} h_{int}^s}{\lambda_{ra,eff}^g}$ ) inspired from de Wasch and Froment [36]. As a summary, the

pseudo-homogeneous model is then given by Eqs. (3.7) and (3.9) and the corresponding parameters by (3.8) and (3.10). Let us remark that the correspondence between the heterogeneous and the pseudo-homogeneous models result from the mathematical structure and not on some physical approximation. Furthermore, this correspondence also reflects the assumptions that are common to both models.

### **Validation**

The energy equations for both the heterogeneous and the pseudo-homogeneous models were solved using a constant grid spacing along both z and r axes. The spatial discretization is performed by using the standard cell-centered finite difference scheme. In order to obtain a satisfactory temperature profile, 1120 points was found to be an efficient value. While increasing the number of points did not have any effect on the final solution (for the chosen

values of the parameters), the convergence rate slowed down. The time ordinary differential equations resulting are integrated by Gear's method (multistep solver). The gas phase used is the air and constant properties are assumed for the whole range of considered temperature.

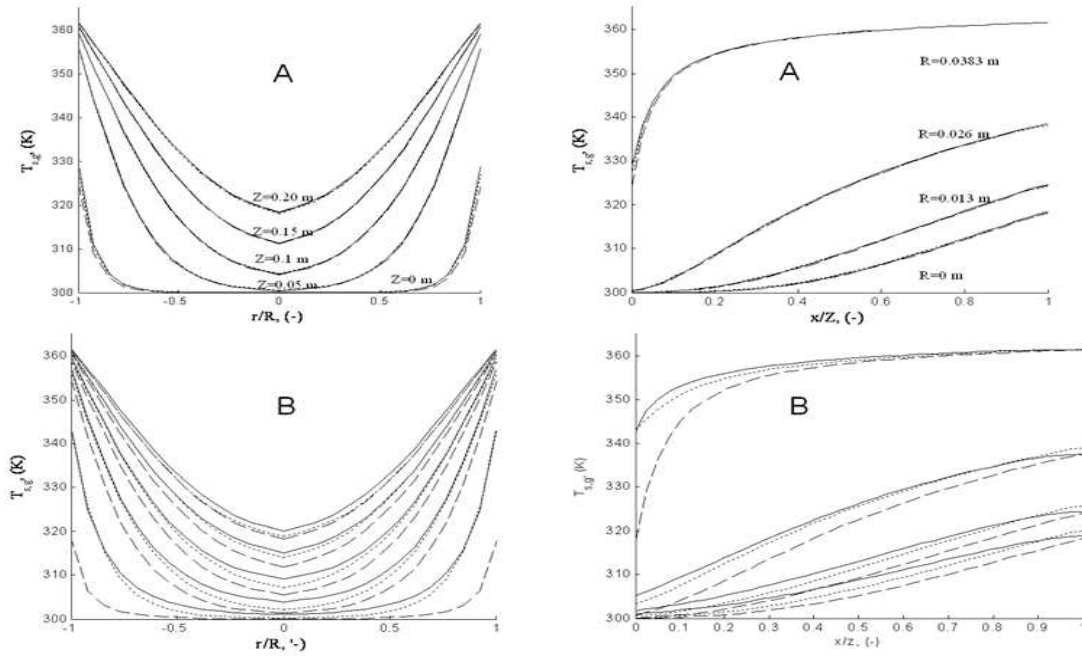
In order to validate the simplified pseudo-homogeneous model, the ‘conventional’ packed bed has been considered (e.g.  $d_p = 3$  mm and  $\varepsilon = 0.4$ ). The reactor characteristics used are similar to those given in the previous section (i.e.  $H = 0.23$  m and  $D_R = 0.0765$  m). From the correlations found in the literature [15, 37-38], the thermal parameters given in table 3-2 are used in the simulations.

**Table 3-2:** Thermal parameters used in both models at  $u_f = 0.147$  m.s<sup>-1</sup>

<b>Heterogeneous model :</b> <b>Thermal parameters</b>	<b>Pseudohomogeneous model :</b> <b>Equivalent thermal parameters</b>
$h_{int}^g = 35.32$ (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> ) $h_{int}^s = 65.17$ (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )	$h_{int}^{sg} = 100.36$ (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )
$h = 100$ (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> ) $\lambda_{ax,eff}^s = 0.15$ (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\lambda_{ax,eff}^{sg} = 0.4638$ (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )
$\lambda_{ra,eff}^s = 0.15$ (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> ) $\lambda_{ra,eff}^g = 0.082$ (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\lambda_{ra,eff}^{sg} = 0.232$ (W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> )

For the pseudo-homogeneous model, the equivalent thermal parameters are obtained from Eqs. (3.8) and (3.10). Figure 3-2 (A and B) compares the steady-state solid temperature profiles obtained for both the heterogeneous and pseudo-homogeneous models.

From figure 3-2.A, the solid ( $T_s$ ) and fluid temperature ( $T_g$ ) profiles are very similar and a simple ‘single-temperature’ model could be applied whereas in figure 3-2.B a ‘two-temperature’ model is necessary. In all the cases the agreement between heterogeneous model and pseudo-homogeneous model is good and still valid in the transient state (not shown). This means that the pseudo-homogeneous model can be used to determine the global parameters from the experimental temperature curves even if  $T_g$  and  $T_s$  are different. This is presented in the next section.



**Figure 3-2:** Radial and axial solid temperature profiles. A:  $h = 100$  ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ); B:  $h = 10$  ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ) the other parameters are identical; pseudo-homogeneous model (this work): dotted line; heterogeneous model : solid line ( $T_s$ ), dashed line ( $T_g$ )

### 3.2.2.4. Method, results and discussion

#### *Method for solution*

Let us recall that the main goal is to obtain the radial heat transfer coefficients from the experimental temperature curves using the pseudo-homogeneous model. This model involves three parameters, namely  $h_{\text{int}}^{sg}$ ,  $\lambda_{\text{ax,eff}}^{sg}$ ,  $\lambda_{\text{ra,eff}}^{sg}$ , of which the second lumps together true axial heat conduction and solid-fluid heat transfer. According to Giani et al [5], Hsu et al [39] and Sozen et al [40], we consider that the axial thermal conductivity ( $\lambda_{\text{ax,eff}}^s$ ) can be neglected, and

thus the equation (3.8(b)) is reduced at the following expression:  $\lambda_{\text{ax,eff}}^{sg} = \frac{(u_f \rho_g C_{p_g})^2}{ha_c}$ . The

interphase transport described by  $ha_c$  has been studied extensively, the majority of the studies reported in literature deal with low porosity media ( $0.3 < \varepsilon < 0.6$ ) such as packed beds and granular media. For solid foams and in particular case of heat transfer, the published studies are relatively few [3-5, 20, 41]. Most published results are represented by the following correlation using an appropriate definition of the hydraulic diameter  $d_h$  :

$$Nu = \frac{hd_h}{\lambda^g} = A Re^B Pr^{1/3} \quad \text{with} \quad Re = \frac{\rho_g u_f d_h}{\mu} \quad \text{and} \quad Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda^g} \quad (3.11)$$

In Eq.(3.11), empiricism has been introduced in the form of the undetermined coefficients  $A$  and  $B$ . The Reynolds number is depending on the definition of  $d_h$  and thus reflected the geometrical approaches used by the authors in order to estimate the transport properties in the solid foam. Consequently, a large difference can be observed for  $A$  according to the hydraulic diameter taken into account. In this context and in order to avoid some possible pitfalls in the characteristic length, we use a pentagonal dodecahedron as the unit cell for the solid foam already presented in table 3-1. From this geometrical approach, Truong Huu et al [23] showed that the mass transfer properties of solid foam with pore densities between 10 and 45 PPI are well represented and successfully compared with experiments [41] by the following correlation:

$$Sh = (a_c \times d_s) Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (3.12)$$

$$\text{with } Re = \frac{\rho_g u_f d_s}{\mu} \text{ and } Sh = \frac{k_m d_s}{D_{1,2}} \text{ and } Sc = \frac{\mu}{\rho_g D_{1,2}}$$

Note that in Eq.(3.12), the  $(a_c \times d_s)$  term allows taking into account the large influence of pore densities. Because, the radiation influence is negligible in our work, heat transfer parameters can be obtained from mass transfer results by the Colburn analogy and thus the Nusselt number is then given by:

$$Nu = (a_c \times d_s) Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (3.13)$$

Based on this correlation and the specific surface area given in table 3-1; the interfacial heat transfer parameter ( $ha_c$ ) can be easily calculated for each gas velocity and thus the equivalent effective heat conductivity ( $\lambda_{ax,eff}^{sg}$ ).

Then, using the simplified pseudo-homogeneous model, computations were performed for the conditions to check whether the results could be matched in a reasonable manner, and then to determine appropriate values of only two fitted parameters  $h_{int}^{sg}$  and  $\lambda_{ra,eff}^{sg}$ .

### ***Experimental and estimated temperature profiles***

Based on the procedure given in the previous experimental section, the steady-state temperature profiles were recorded twice for every set of experimental conditions (different supports and fluid velocities) and averaged over both experiments. Then the pseudo-homogeneous model is used in order to estimate the equivalent effective thermal parameters

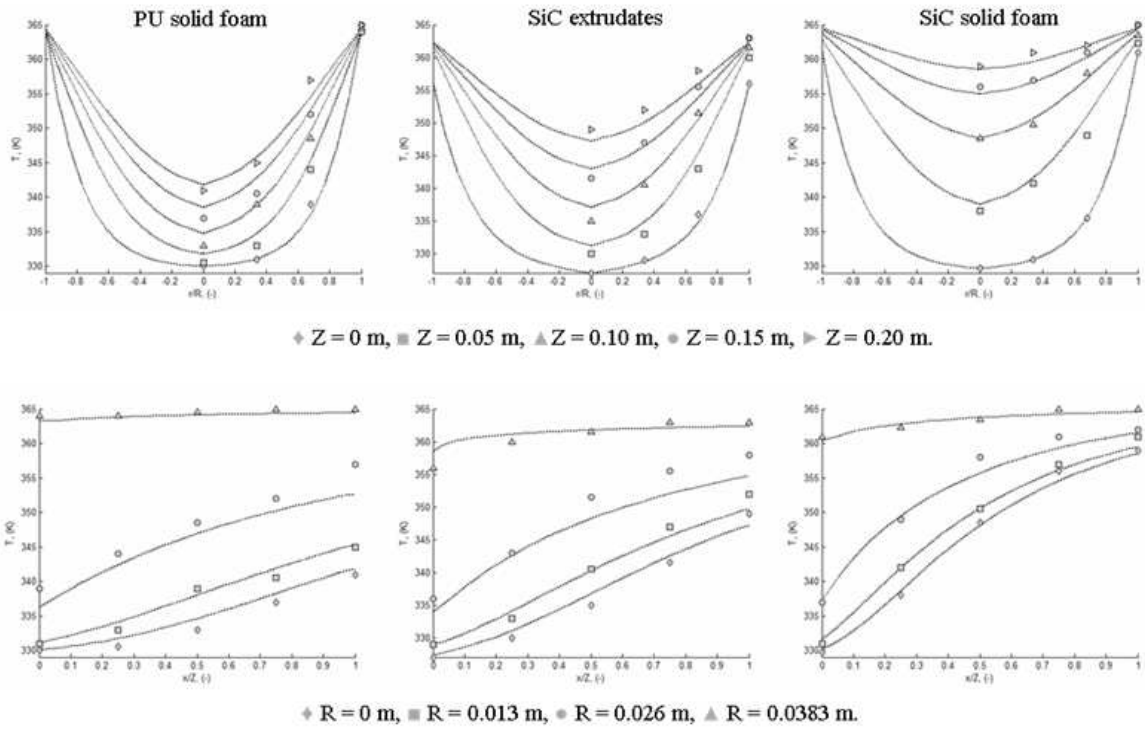
( $h_{int}^{sg}$  and  $\lambda_{ra,eff}^{sg}$ ). Parameter optimization was made with a classical Levenberg-Marquadt algorithm (Matlab software). Initial guesses were varied over a wide range, and the very same couple of optimal set of parameters were obtained for each operating conditions. Figures 3-3 and 3-4 show typical axial and radial temperature profiles for each supports with a superficial velocity of 0.074 m/s and 0.32 m/s. The differences between the calculated and measured temperatures were found to be less than 5°K in all the cases. This is 12.5% of the maximum variation of temperature in the reactor (i.e.  $T_{wall} - T_0$ ). This deviation between calculated and measured temperature can be attributed to the main sources of errors in the experiment (i.e. the inaccurate position of the thermocouples in the bed (especially for the extrudate support) and the uncertainties of gas flow rate). Moreover, the thermocouples may indicate some intermediate between  $T_g$  and  $T_s$ .

These figures clearly illustrate the effect of the nature and morphology of the solid phase on the temperature field at the considered fluid velocities. This suggests that determining the static and flow contributions to  $h_{int}^{sg}$  and  $\lambda_{ra,eff}^{sg}$  should be easy. Moreover:

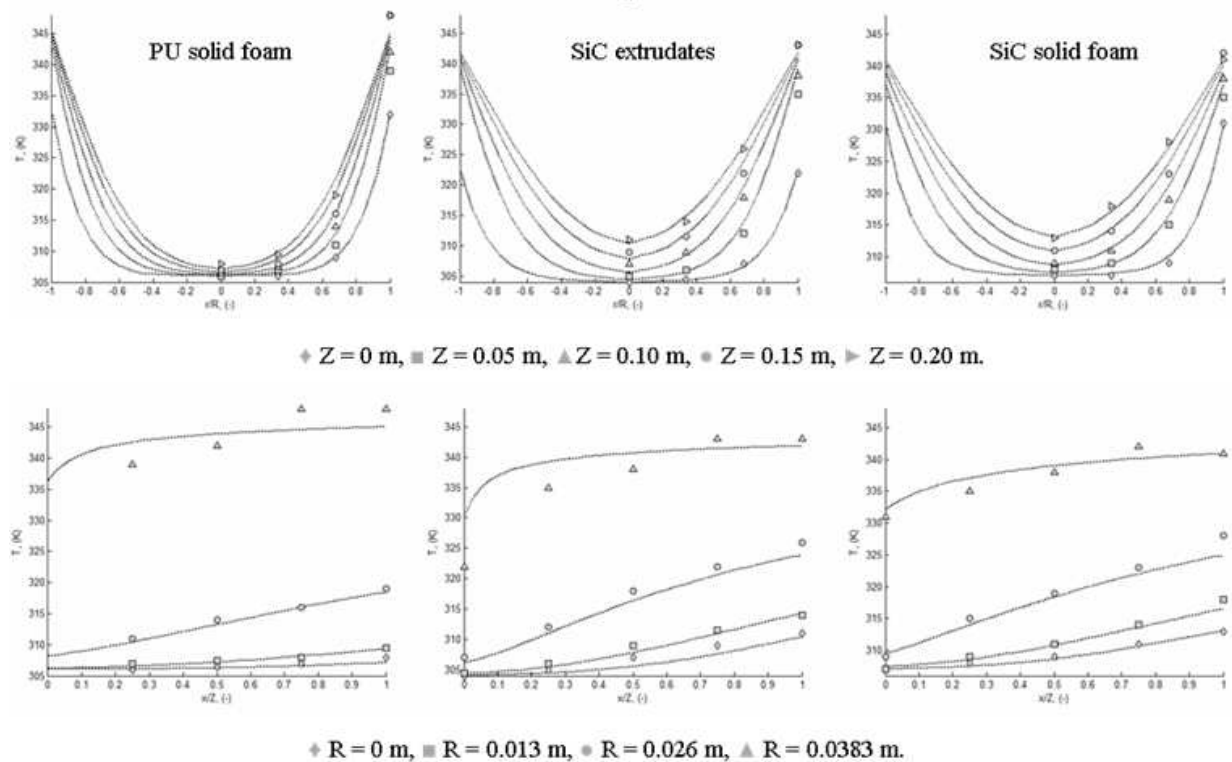
- Considering that the SiC and PU foams present a similar morphological structure, the temperature profile difference is mainly due to the intrinsic properties of the solid phase.
- Considering that the SiC foam and SiC extrudates present similar intrinsic properties, the temperature profile difference is mainly due to the morphological properties of the structure. However, at high superficial velocity (i.e.  $u_f > 0.32$  m/s), the temperature profile differences between the various supports are less pronounced owing to the flow contribution that predominates the static contributions of the effective conductivities of the solid and fluid at rest. The total radial conductivity ( $\lambda_{ra,eff}^{sg}$ ) is usually represented by the following relation ([15-20, 37]):

$$\lambda_{ra,eff}^{sg} = \lambda_{ra,eff}^s + \underbrace{\lambda_{ra,eff}^{g0} + \lambda_{ra,eff}^{gd}}_{\lambda_{ra,eff}^g} \quad (3.14)$$

where  $\lambda_{ra,eff}^{gd}$  is related to the mechanical dispersion due to the geometrical structure of the porous medium. Dispersion becomes prominent at high Reynolds numbers, and  $\lambda_{ra,eff}^{gd}$  is found to be linearly proportional to the flow velocity. In the following section, we first present the results in terms of the dispersion conductivity and effective wall-solid/fluid heat transfer coefficient. Then, we propose a simple correlation for estimated the dispersion conductivity.



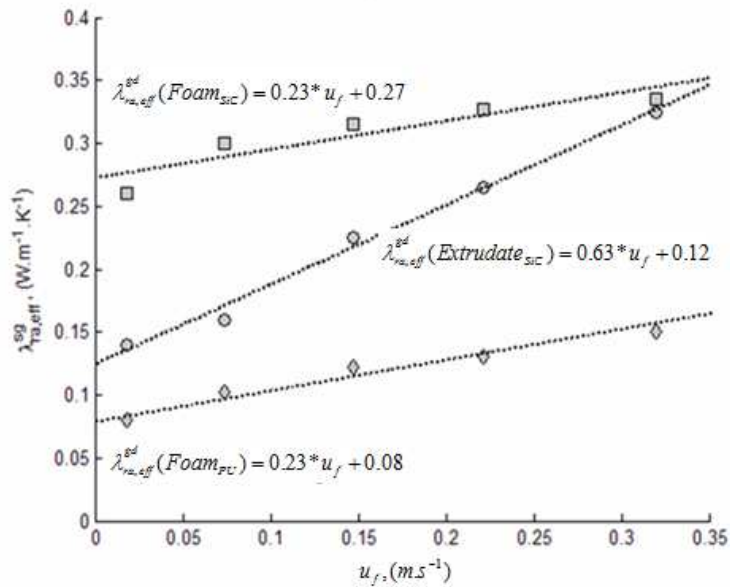
**Figure 3-3:** Radial and axial temperature profiles at  $u_f = 0.074 \text{ m.s}^{-1}$ . Symbols: experimental data, dotted line: estimated temperature.



**Figure 3-4:** Radial and axial temperature profiles at  $u_f = 0.32 \text{ m.s}^{-1}$ . Symbols: experimental data, dotted line: estimated temperature.

**Estimated equivalent effective thermal parameters**

Figure 3-5 shows the total effective radial conductivity versus the fluid velocity for each bed. The experimental values are well represented by a typical linear regression. It is interesting to note that the same slope is obtained for both foam samples due to the similar morphological characteristics contrary to SiC extrudates bed. Up to  $u_f = 0.35$  m/s, the total effective radial conductivity ( $\lambda_{ra,eff}^{sg}$ ) for SiC foam is more important than SiC extrudates bed. For the high velocities, the results suggest that ‘conventional’ packed particles present a better total conductivity but at the expense of a higher pressure drop than that obtained with foams [42]. The intercept yields the solid-fluid stagnant conductivity ( $\lambda_{ra,eff}^{sg0}$ ) and they are close to the theoretical values that can be obtained from the literature models [13-14].



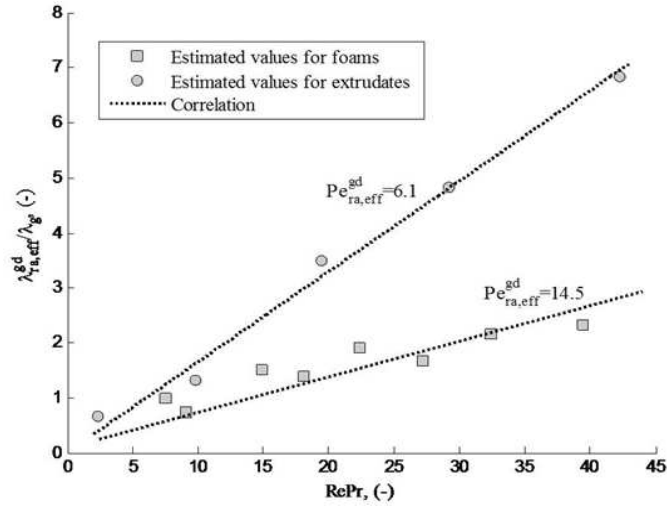
**Figure 3-5:** Equivalent effective radial conductivity. symbol: estimated values, dotted line: linear regression.

Finally, based on these results and using a non-dimensional equivalent Peclet ( $Pe_{ra,eff}^{gd}$ ) number,  $\lambda_{ra,eff}^{gd}$  for both extrudates and foams can be estimated by the following correlation:

$$\frac{\lambda_{ra,eff}^{gd}}{\lambda_g} = \frac{1}{Pe_{ra,eff}^{gd}} RePr \tag{3.15}$$

with  $Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda_g}$  and Reynolds number given by  $Re = \frac{u_f \rho_s L}{\mu}$

In this correlation,  $L$  is the characteristic length defined as  $d_p$  for extrudates and  $\Phi$  for solid foams (i.e.  $d_p = 3000\mu\text{m}$  and  $\Phi = 2800$  and  $2300 \mu\text{m}$ , respectively for  $PU$  foam and  $SiC$  foam).



**Figure 3-6:** Ratio dispersion and fluid conductivities as a function of  $RePr$ .

Figure 3-6 show the dispersion conductivity as function of  $RePr$ , we can see that the Eq.3.15 give the results close to the estimated values with  $Pe_{ra,eff}^{gd} = 6.1$  and  $14.5$  for extrudates and foams respectively.

In case of  $SiC$  extrudates support, the  $Pe_{ra,eff}^{gd}$  can be given directly by the correlation of Bauer and Schlünder [43]:

$$Pe_{ra,eff}^{gd} = \frac{8}{C} \left[ 2 - \left( 1 - 2 \frac{d_{ex} \left( \frac{3h_{ex}}{2d_{ex}} \right)^{1/3}}{D_R} \right)^2 \right], \quad C = 1.75 \quad (3.16)$$

In our experimental conditions, this correlation give an equivalent Peclet number ( $Pe_{ra,eff}^{gd} = 5.3$ ) close to the estimated Peclet number obtained in this work. For foams, comparison could be made with results from Camidi et al. [20] (i.e.  $Pe_{ra,eff}^{gd} = 16.6 = 1/C_D$  according to Calmidi notation). However, due to the definition of the characteristic length involved in the Reynolds number and the effective conductivity used in the Prandtl number used by the latter authors, a direct comparison is difficult. Consequently, we can only say that the order of magnitude seems to be satisfactory.



Finally, table 3-3 gives the estimated values of the global wall heat transfer coefficients versus the fluid velocities. For the SiC extrudates, the estimated values are close to literature values [38] and in agreement with the literature correlations:  $h_{\text{int}}^{\text{sg}}$  increases with the fluid velocities. For the foam supports the results are rather scattered and no clear trend can be stated. To our knowledge, these estimated values can only be compared with the value given by Peng et al. [44]:  $h_{\text{int}}^{\text{sg}} = 69.6 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  (30 PPI  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foam). In our experimental conditions the mean wall-solid/fluid heat transfer coefficient ( $\langle h_{\text{int}}^{\text{sg}} \rangle$ ) is  $110 \pm 16.5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ . Note that in both works these values are given with a ‘large’ uncertainty (due essentially to the experimental set-up). We consider that today the global wall heat transfer coefficient of solid foams cannot be reliably correlated with the ‘conventional’ hydrodynamic ( $Re$ ) and fluid ( $Pr$ ) properties.

**Table 3-3:** Estimated global (wall-solid/fluid) heat transfer coefficients:  $h_{\text{int}}^{\text{sg}} \pm 15\%$ ,  $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$

<b>Fluid velocity, <math>u_f</math> (m/s)</b>	<b>PU solid foam</b>	<b><math>\beta</math>-SiC extrudates</b>	<b><math>\beta</math>-SiC solid foam</b>
0.018	100	120	90
0.074	110	130	120
0.147	120	150	120
0.221	120	160	110
0.32	110	170	90

### 3.2.2.5. Conclusion

The pseudo-homogeneous 2D model is able to describe the temperature profiles in porous media made of either packed particles or foams. It is the necessary compromise between detailed and phase-averaged descriptions that allows reliable determination of a restricted set of lumped heat transfer parameters and avoids cross-correlations among too many sub-parameters. The lumped thermal parameters are obtained from a more detailed heterogeneous 2D model which is more physically based. This method indicates via a rigorous demonstration how the lumped parameters depend on underlying elementary processes, and on the assumption made in the models. This may eventually suggest extra-experiments to be made to determine some of the underlying parameters, or some possible correlations or trends with some operating variables.

Effective radial heat conductivity is then easily determined and decomposed into a static and flow contributions. Validation of the method using a bed packed with particles compares well with the numerous published data accumulated during the past 30 years. Moreover, correlations used for particles seem to be fruitful guides for establishing correlations adapted to foams. However, the main pitfall is the choice of a relevant and widely accepted definition of the characteristic length to be used in correlations for foams, and one may even wonder whether a single characteristic length could be used for various purposes such as heat transfer, pressure drop, mass transfer processes.

Radial heat conductivity in foams seems to be determined rather accurately; however sensitivity of the results to the estimated interphase heat transfer coefficient should be studied. Conversely, only an order of magnitude of the wall heat transfer coefficient is obtained. This may be due to the quality of the contact between the foam and the wall which is difficult to control and to the difficulty of determining temperatures close to the wall.

Using the proposed approach and accumulating further experimental results, one may then propose correlations between  $Pe_{ra,eff}^{gd}$  and the geometric properties of the foam and of the tube. Concerning the wall heat transfer coefficient more experimental results are necessary to get a better insight in the flow dependence, however it is likely that the problem is as difficult to solve as in beds packed with particles owing to experimental problems.

### ***Acknowledgements***

The authors would like to thank Total S.A. and SiCat Companies for financial and technical support.

### Appendix A: 2-D pseudo-homogeneous model: ‘Mathematical technic’

At steady state equation (3.4a) reduces to:

$$T_s = \left[ 1 + \frac{1}{\text{Pe}P_{ra}^g} \left( \frac{\partial^2}{\partial w^2} + \frac{1}{w} \frac{\partial}{\partial w} \right) - \frac{1}{\text{Pe}} \frac{\partial}{\partial x} \right] T_g \quad (\text{A1})$$

A formal inversion yields:  $T_g = \left[ 1 + \frac{1}{\text{Pe}P_{ra}^g} \left( \frac{\partial^2}{\partial w^2} + \frac{1}{w} \frac{\partial}{\partial w} \right) - \frac{1}{\text{Pe}} \frac{\partial}{\partial x} \right]^{-1} T_s$

Knowing that  $1/(1+x) = 1 - x + x^2 - x^3 \dots$  one gets equation (3.5) when stopping at the second order term. A more ‘rigorous’ (i.e., less formal) method consists in calculating the successive space derivatives of  $T_s$  from (A1) and inserting the results in (3.4b) in order to confine  $T_s$  in terms of global order  $\alpha + \beta = 3$  with respect to  $\text{Pe}^\alpha (P_{ra}^g)^\beta$ .

### Appendix B: The wall boundary conditions for the pseudo-homogeneous 2D model

From the boundary condition (Eq.3.3),

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial T_g}{\partial w} \right|_{w=l} = \frac{h_{int}^g}{\lambda_{ra,eff}^g} \frac{D_R}{2} (T_{wall} - T_g) \\ \left. \frac{\partial T_s}{\partial w} \right|_{w=l} = \frac{h_{int}^s}{\lambda_{ra,eff}^s} \frac{D_R}{2} (T_{wall} - T_s) \end{cases}$$

with the following notations:

$$P_{int}^g = \frac{h_{int}^g}{u_g \rho_g C p_g}, P_{int}^s = \frac{h_{int}^s}{u_g \rho_g C p_g}, \frac{1}{P_{ra}^s} = \frac{\lambda_{ra,eff}^s H}{u_g \rho_g C p_g (D_R/2)^2} \quad \text{and} \quad \frac{1}{P_{ra}^g} = \frac{\lambda_{ra,eff}^g H}{u_g \rho_g C p_g (D_R/2)^2}$$

We obtain:

$$\begin{cases} \left. \frac{1}{P_{ra}^g P_{int}^g} \frac{\partial T_g}{\partial w} \right|_{w=l} = \frac{2H}{D_R} (T_{wall} - T_g) \\ \left. \frac{1}{P_{ra}^s P_{int}^s} \frac{\partial T_s}{\partial w} \right|_{w=l} = \frac{2H}{D_R} (T_{wall} - T_s) \end{cases}$$

Using Eq.3.5 and truncating the developments above  $1/P$  for  $T_g$ , we obtain:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{1}{P_{ra}^g P_{int}^g} \frac{\partial T_s}{\partial w} \Big|_{w=l} &\approx \frac{2H}{D_R} \left( T_{wall} - T_s + \frac{1}{Pe} \frac{\partial T_s}{\partial x} \right) & (a) \\ \frac{1}{P_{ra}^s P_{int}^s} \frac{\partial T_s}{\partial w} \Big|_{w=l} &= \frac{2H}{D_R} (T_{wall} - T_s) & (b) \end{aligned} \right.$$

After summing Eq. (a) and (b), we obtain the following boundary condition:

$$\left\{ (T_{wall} - T_s) = \frac{D_R}{4H} \left( \frac{1}{P_{ra}^g P_{int}^g} + \frac{1}{P_{ra}^s P_{int}^s} \right) \frac{\partial T_s}{\partial w} \Big|_{w=l} - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{Pe} \right) \frac{\partial T_s}{\partial x} \right.$$

### **3.3. Système de mesure basé sur les plaques**

Le système de mesure de la conductivité thermique effective basé sur un tube cylindrique est très simple au niveau du montage et des expériences. L'interprétation des résultats expérimentaux au moyen d'un modèle numérique, nous a permis d'obtenir la conductivité thermique effective radiale. Cependant, dans cette méthode, la technique de « problème inverse » a été utilisée, et la valeur de la conductivité thermique effective radiale, obtenue indirectement, dépend de la qualité du modèle. Pour cette raison, il est intéressant de développer ici un autre système donnant un accès direct à cette conductivité des mousses.

#### **3.3.1. Mesure directe de la conductivité thermique**

La mesure de la conductivité thermique effective dans un milieu poreux peut être effectuée dans un système où on mesure simultanément le gradient de température dans l'échantillon et la puissance thermique qui le traverse à l'état stationnaire. Certains auteurs [12, 14] utilisent ce système pour mesurer la conductivité thermique effective des mousses ; et la valeur de cette conductivité obtenue est basée sur le gradient de température et la puissance thermique fournie par la source chaude. On observe néanmoins, dans ces systèmes, une perte de chaleur non négligeable du côté de la source chaude, même si elle est bien isolée thermiquement. Dans l'objectif de minimiser la perte de chaleur, surtout du côté de la source chaude, un système symétrique basé sur trois plaques a été développé; ce système permet aussi de vérifier la perte de chaleur grâce à la mesure de la puissance thermique dans chaque plaque.

Dans la section suivante, nous présenterons le montage expérimental, la méthode de calcul ainsi que le résultat obtenu et les perspectives pour la suite. Pour des raisons pratiques nous n'avons développé ce montage que pour la mesure de la conductivité sans écoulement du fluide. Dans tout ce qui suit, le terme de « conductivité thermique effective » sous-entendra que le fluide est au repos.

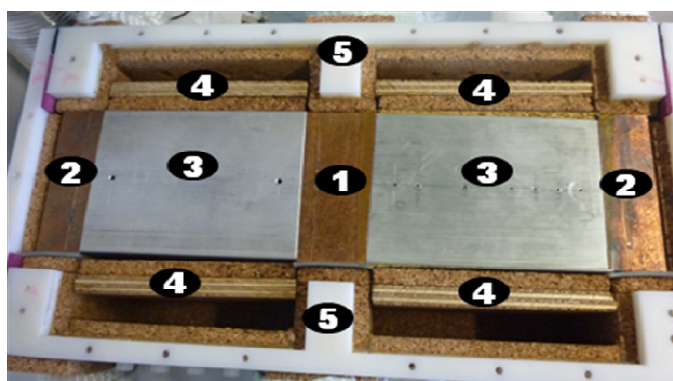
##### ***3.3.1.1. Montage expérimental, procédure opératoire, méthode de calcul et matériaux employés***

###### **Système expérimental :**

Le schéma principal est présenté dans la figure 3-7. Dans ce système, nous avons utilisé 3 plaques en cuivre, à l'intérieur desquelles on fait passer un fluide caloporteur afin de maintenir une température stable dans chacune d'entre-elles. Elles sont placées en parallèle dans une boîte isolante comme indiqué dans la figure 3-7 (plaques 1 et 2). Deux échantillons

(3) identiques sont mis en place entre ces plaques ; une face transversale de ces échantillons est en contact direct avec la plaque chaude (1), l'autre face avec la plaque froide (2) et les 4 restantes sont isolées par l'utilisation d'une matière de très faible conductivité thermique (en liège) (voir la figure 3-7, éléments 4 et 5). Le montage global est donc symétrique, et il laisse espérer :

- Un minimum de perte thermique au niveau de la plaque chaude au centre.
- Une estimation des incertitudes de mesure du fait que deux échantillons identiques sont testés en simultané.



**Figure 3-7** : Vue d'ensemble à l'intérieur du système ; 1 : plaque chauffante, 2 : plaque froide, 3 : échantillons, 4 : liège, 5 : boîte isolante

Un bain thermostaté (Lauda Proline P5) est connecté à la plaque chaude pour chauffer le système, et deux pompes (FMI LAB PUMP - Model RHV) à chaque plaque froide afin de faire passer un fluide dans ces dernières avec un même débit. Quatorze thermocouples (type-K) insérés dans les deux blocs donnent le profil et donc le gradient de température dans chaque bloc ; les 6 autres, insérés sur les trois circuits (un de chauffage et deux autres de refroidissement), permettent de mesurer la température à l'entrée et à la sortie de fluide. Tous ces thermocouples sont étalonnés avant utilisation pour assurer une précision de  $\pm 0.2^\circ\text{C}$  et connectés avec un système d'acquisition de données. Enfin, la boîte isolante est un assemblage de plaques de POM (Polyoxyméthylène) suppléées, à l'intérieur, par des plaques de liège.

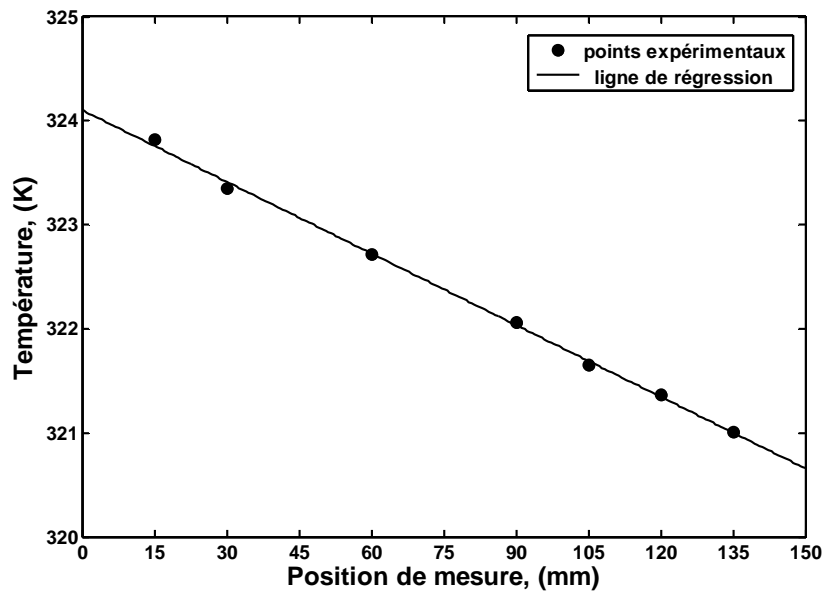
#### **Procédure opératoire :**

Durant une mesure, le bain thermostaté et les pompes permettent le passage des fluides caloporteurs à des débits constants pour maintenir une température stable dans chaque plaque. Le flux de chaleur fourni par le fluide chaud traverse deux échantillons et échange avec les

fluides passés dans les plaques froides. Le système d'acquisition enregistre les données toutes les minutes et on arrête les mesures 20 minutes après que l'on a atteint l'état stationnaire. Cette procédure est répétée pour différentes températures de consigne de la plaque chaude et différents débits de fluide chaud et fluide froid.

**Principe de calcul :**

A l'état stationnaire, la température est enregistrée ; un des profils de température dans un échantillon est présenté dans la figure 3-8.



**Figure 3-8.** Profil de température dans un échantillon de métal (Température de consigne de la plaque chaude : 358 (K))

A partir de la figure 3-8, on observe que le profil de température dans l'échantillon est linéaire ; en absence de perte thermique, la loi de Fourier nous permet donc de calculer la densité de flux thermique ( $q$ ) passée dans ces échantillons selon l'équation suivante :

$$q = -\frac{\lambda_{\text{échantillon}}}{\Delta x} \Delta T \tag{3.17}$$

Le débit de chaleur ( $Q$ ) transféré par une section droite de l'échantillon est donné ensuite par l'équation :

$$Q = -S \frac{\lambda_{\text{échantillon}}}{\Delta x} \Delta T \tag{3.18}$$

où :

$S$  est la section droite de l'échantillon, ( $m^2$ )

$\lambda_{\text{échantillon}}$  est la conductivité thermique de l'échantillon, ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

$\Delta x$  est la distance entre deux thermocouples considérés, (m)

$\Delta T$  est le gradient de la température correspondant à la distance  $\Delta x$ , (K)

Dans ce système, le débit de chaleur échangée par les plaques est calculé selon les équations suivantes :

Pour le fluide chauffant ( $Q_{\text{fournie}}$ ) :

$$Q_{\text{fournie}} = - m_1 C_{p1} (T_{1\text{-sortie}} - T_{1\text{-entrée}}) \quad (3.19)$$

Pour le fluide de refroidissement ( $Q_{\text{recue}}$ ) :

$$Q_{\text{recue}} = m_2 C_{p2} (T_{2\text{-sortie}} - T_{2\text{-entrée}}) \quad (3.20)$$

Il est à noter que  $Q_{\text{recue}}$  est calculée à partir des températures moyennes d'entrée et de sortie des deux plaques froides.

$m_1, m_2$  sont les débits massiques de chaque fluide passé dans la plaque chaude et froide respectivement, ( $\text{kg.s}^{-1}$ )

$C_{p1}, C_{p2}$  sont les capacités thermiques massiques du fluide passé dans la plaque chaude et froide respectivement, ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

$T_1, T_2$  sont les températures de chaque fluide à l'entrée et à la sortie de chaque plaque (chaude et froide respectivement), (K)

A l'état stationnaire et sous réserve que la perte de chaleur soit négligeable, ces trois débits de chaleur sont identiques. Donc la densité du flux thermique ( $q$ ) est donnée par la relation suivante :

$$q = \frac{Q}{S} = \frac{Q_{\text{fournie}}}{2 * S} = \frac{Q_{\text{recue}}}{2 * S} \quad (3.21)$$

Des mesures effectuées permettent d'obtenir les débits de chaleur échangées, le gradient de la température correspondant à la distance considérée ; les équations (3.17) et (3.21) permettent de calculer le coefficient de conductivité thermique effective de ces échantillons.

### Matériaux employés :

Les mousses de carbure de silicium beta étudiées dans cette partie sont de forme parallélépipédique, et leurs dimensions de 150x100x100 mm correspondent à la longueur, la



largueur et la hauteur respectivement. Les principaux paramètres morphologiques de ces mousses sont définis et mesurés par la méthode indiquée dans le chapitre 1 (rubrique 1.2.1), et ils sont présentés dans le tableau 3-4. Des blocs de métal provenant de la société EURALLIAGE [48] (Référence: 2017 A (AW-AlCu4MgSi (A))) de mêmes forme et dimensions que la mousse dont la conductivité thermique est connue ( $\lambda_{\text{métal-theo}} = 134 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) sont utilisés pour valider ce système.

**Tableau 3-4.** Paramètres caractéristiques des échantillons.

<b>Echantillons</b>	$d_s$ ( $\mu\text{m}$ )	$a$ ( $\mu\text{m}$ )	$\Phi$ ( $\mu\text{m}$ )	$\varepsilon^{(1)}$ (-)
Mousse 1	427	1402	3062	0.89
Mousse 2	314	1128	2407	0.92
Mousse 3	408	1451	3179	0.92
Mousse 4	382	1593	3478	0.95
Extrudés	3000 <sup>(2)</sup>	-	-	0.40

<sup>(1)</sup> Valeur obtenue avec le modèle dodécaèdre

<sup>(2)</sup> Diamètre équivalent des extrudés

### **3.3.1.2. Résultats et discussions**

Dans un premier temps, les mesures sur les blocs de métal ont été effectuées afin de valider ce système. Le tableau 3-5 présentent les conditions opératoires, la conductivité thermique mesurée ainsi que la perte de chaleur estimée. A partir du tableau 3-5, on voit que, dans ces conditions opératoires, la valeur expérimentale de la conductivité thermique obtenue est comprise entre 123 et 141 ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ; cette valeur est de 134 ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) en théorie, ce qui correspond à une erreur est de l'ordre de 5 à 8 %. La perte de chaleur dans ce système est estimée par l'équation (3.22) et la valeur moyenne est de 6 %.

$$\text{Perte} = \frac{Q_{\text{fournie}} - Q_{\text{recue}}}{Q_{\text{fournie}}} * 100\% \quad (3.22)$$

Les résultats obtenus avec ce bloc de métal confirment un fonctionnement satisfaisant de ce système.

	Température de consigne de la plaque chaude (K)								
	T = 358			T = 358			T=348	T=358	T=368
Fluide chaud ( $10^6 \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )	0.33	0.5	0.63	0.42			0.42		
Fluide froide ( $10^6 \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )	0.7			0.53	0.7	1.2	0.7		
$\Delta T^{(1)}$ (K)	2.31	2.53	2.69	2.31	2.35	2.60	1.93	2.23	2.56
$\Delta T^{(2)}$ (K)	17.29	14.12	12.16	15.18	15.57	16.71	13.11	14.69	16.57
$\Delta T^{(3)}$ (K)	8.25	9.14	9.81	11.05	8.66	5.68	7.03	8.01	9.32
$\lambda_{\text{eff}}^*$ ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	123	137	141	134	136	132	139	134	133
$\lambda_{\text{eff}}^{**}$ ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	125	126	127	127	129	127	127	125	127
Perte de chaleur (%)	1.88	8.15	9.58	5.46	5.19	3.65	8.6	7.07	4.03

**Tableau 3-5.** Conditions opératoires et la conductivité thermique du bloc de métal mesurée.

$\Delta T^{(1)}$  est la différence de température dans l'échantillon correspondant à une distance  $\Delta x = 0.12$  (m)

$\Delta T^{(2)}$  est la différence de fluide entre l'entrée et la sortie de chaque plaque chaude

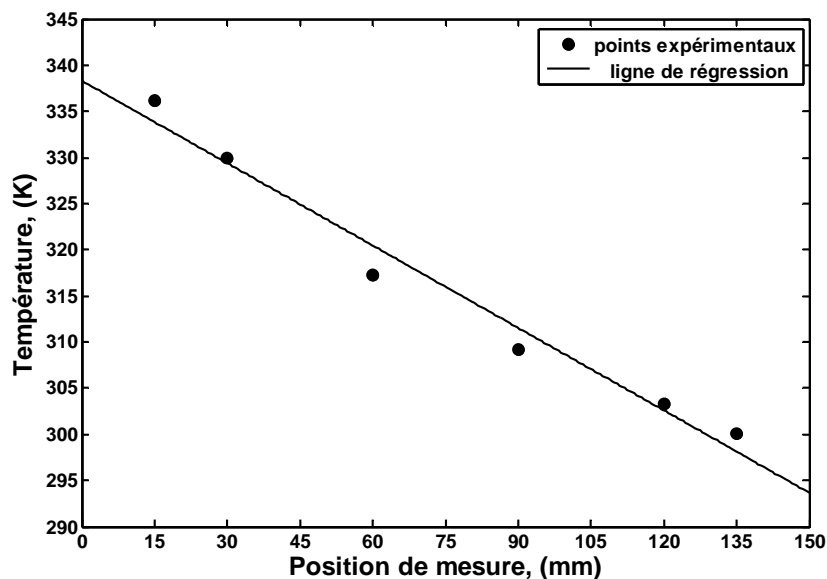
$\Delta T^{(3)}$  est la différence de fluide entre l'entrée et la sortie de chaque plaque froide

\* Valeur calculée à partir du flux thermique fourni par le fluide chaud

\*\* Valeur calculée à partir du flux thermique reçu par le fluide froid

Les mesures ont ensuite été effectuées avec les blocs de mousse dont un des profils de température est présenté dans la figure 3-9. On voit que ce profil de température n'est pas vraiment linéaire ; le calcul de la perte de chaleur donne une valeur supérieure à 65 % pour tous les cas. Pour ces raisons, on confirme que, dans ces mesures, la perte de chaleur est pénalisante et les résultats inexploitable.

L'explication de ces résultats décevants réside dans la quantité de chaleur échangée et la précision des thermocouples ; en effet, cette quantité est de l'ordre de 20-28 (W) et la différence de la température à l'entrée et à la sortie de chaque plaque est de l'ordre de 7-17 (K) dans le cas des blocs métalliques, alors que celles-ci sont de l'ordre de 1.2-1.5 (W) et 0.54-1.1 (K) respectivement dans le cas des mousses. En supposant que, dans les mêmes conditions opératoires, on ait une précision identique des thermocouples ainsi que de la quantité de chaleur perdue pour les deux blocs, et en combinant ceci avec les écarts de température et les quantités de chaleur échangée, on obtient des pourcentages de perte et d'écart très différents.



**Figure 3-9.** Profil de température dans un échantillon de mousse (Température de consigne de la plaque chaude : 358 (K))

Avant de tirer une conclusion définitive, des mesures identiques ont été effectuées avec des échantillons ayant une faible conductivité thermique connue, à savoir des blocs de brique et de sapin dont on parlera dans la section suivante ; une perte de chaleur très élevée est encore obtenue avec ces blocs. Dans ce contexte, nous avons tenté de déterminer la conductivité thermique effective de ces échantillons par un modèle à une dimension (1D) qui tient compte des pertes thermiques ; le profil de température dans ces échantillons est donnée par l'équation suivante (voir la démonstration dans l'annexe C) :

$$T = T_0 + Ae^{-rx} + Be^{rx} \quad (3.23)$$

$$\text{Avec } r = \sqrt{\frac{hp}{\lambda\Omega}}, \quad A = \frac{\Delta T_{chaud} e^{rL} - \Delta T_{froid}}{e^{rL} - e^{-rL}}, \quad B = -\frac{\Delta T_{chaud} e^{-rL} - \Delta T_{froid}}{e^{rL} - e^{-rL}}$$

Où :

$\Omega$  est la section droite de l'échantillon, (m<sup>2</sup>)

$T$  est la température dans l'échantillon, (K)

$T_0$  est température à l'extérieur, (K)

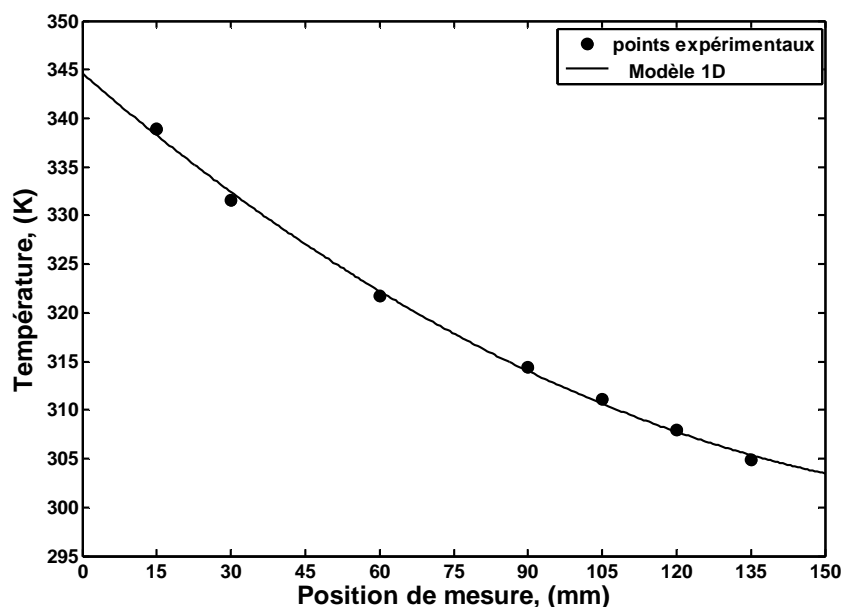
$p$  est la section latérale par unité de longueur d'échantillon, c'est-à-dire le périmètre latéral de l'échantillon, (m<sup>2</sup>.m<sup>-1</sup>)

$h$  est le coefficient de transfert de chaleur au niveau des parois, (W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>)

$L$  est l'épaisseur de l'échantillon, (m)

$x$  est la position considérée, (m)

Dans un premier temps, on interprète les profils de température obtenus avec des échantillons de référence (blocs de métal, de brique et de sapin) au moyen de ce modèle (un des profils est présenté dans la figure 3-10) afin d'estimer le coefficient de transfert thermique au niveau des parois ( $h$ ) ; ensuite, l'utilisation de ce coefficient obtenu permettra de déterminer la conductivité thermique des mousses. Malheureusement, la valeur de ce coefficient obtenue avec les échantillons de référence dépend fortement de la conductivité thermique de chaque échantillon. Dans ce cas, on ne peut donc pas utiliser ces valeurs pour déterminer la conductivité thermique effective des mousses. Par contre, on peut déterminer de manière rigoureuse le rapport  $hp/\lambda$  ; les résultats sont présentés dans le tableau 3-6.



**Figure 3-10.** Profil de température dans l'échantillon de brique (Température de consigne de la plaque chaude : 358 (K)) : Confrontation du modèle 1D (avec pertes) avec les valeurs expérimentales

**Tableau 3-6 :** Rapport  $hp/\lambda$  des différents échantillons.

Echantillons	Métal	Brique	Sapin	Mousse1	Mousse2	Mousse3	Mousse4
$hp/\lambda$ (-)	$\approx 0$	1.1	1.69	1.96	2.1	2.23	2.89

On peut donc conclure, qu'avec ce système, la mesure de la conductivité thermique basée sur la mesure simultanée de la puissance thermique et du gradient de température peut être appliquée aux échantillons de conductivité thermique élevée. Par contre, pour les

échantillons ayant une conductivité plus faible, la perte de chaleur ainsi que la précision des thermocouples rendent les résultats inexploitable. Cette difficulté pourrait être minimisée par l'amélioration de la boîte isolante, comme par exemple la mise sous vide des parois (diminution des pertes) et remplacement de la plaque chaude d'origine par une plaque chauffée électriquement (meilleure précision sur la puissance de chauffe), etc.... Pour que l'on puisse néanmoins mesurer la conductivité thermique effective des mousses de carbure de silicium  $\beta$  sans modifier ce système, nous avons utilisé une autre méthode se basant sur la mesure des profils de température dans deux blocs adjacents : l'un, de conductivité connue, servant de référence pour l'autre.

Dans la section suivante, nous présenterons le principe de cette méthode, les mesures ainsi que les résultats obtenus.

### 3.3.2. Mesure de la conductivité thermique basée sur le rapport des pentes

#### 3.3.2.1. Principe de mesure

Le principe de cette méthode est basé sur l'analyse du flux thermique, identique à l'état stationnaire, qui traverse deux échantillons adjacents, c'est-à-dire placés côte à côte. Dans ce cas, il existe une interface entre ces deux échantillons, et l'équation de continuité du flux dans les deux 'tranches minces' de volume global  $\Omega*2dx$  autour de cette interface est donné par l'équation 3.24.

$$-\Omega\lambda_{\text{éch}} \left. \frac{dT}{dx} \right|_{I-dx} = -\Omega\lambda_{\text{réf}} \left. \frac{dT}{dx} \right|_{I+dx} + (hp)_{\text{éch}}(T_{\text{éch}} - T_0)dx + (hp)_{\text{réf}}(T_{\text{réf}} - T_0)dx \quad (3.24)$$

où:

$\lambda$  est la conductivité thermique de l'échantillon ou de la référence, ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

$dx$  est l'épaisseur d'une 'tranche mince' de part et d'autre de l'interface, (m)

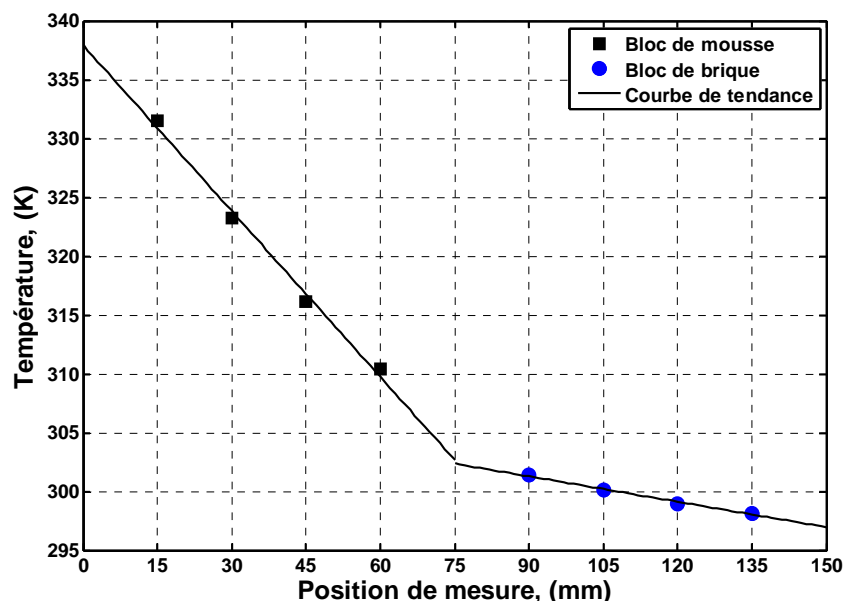
$dT$  est la différence de température dans chaque 'tranche mince', (K)

$T_{\text{éch}}, T_{\text{réf}}$  sont les températures à l'interface de l'échantillon à caractériser et de l'échantillon de référence respectivement, (K).

Quand  $dx$  tend vers 0, on voit qu'il y a continuité du flux de chaleur axial quelles que soient les pertes. Autrement dit, le rapport des conductivités thermiques est donné par le rapport de pentes des profils de température à l'interface entre les deux blocs :

$$\lambda_{ech} \left. \frac{dT}{dx} \right|_I = \lambda_{réf} \left. \frac{dT}{dx} \right|_I \quad (3.25)$$

La figure 3-11 présente les profils de température dans les deux blocs (l'un de mousse et l'autre de brique). Ces profils de part et d'autre de l'interface sont relativement linéaires : il suffit donc dans ce cas de tracer les droites associées à chaque bloc pour avoir les gradients de température.



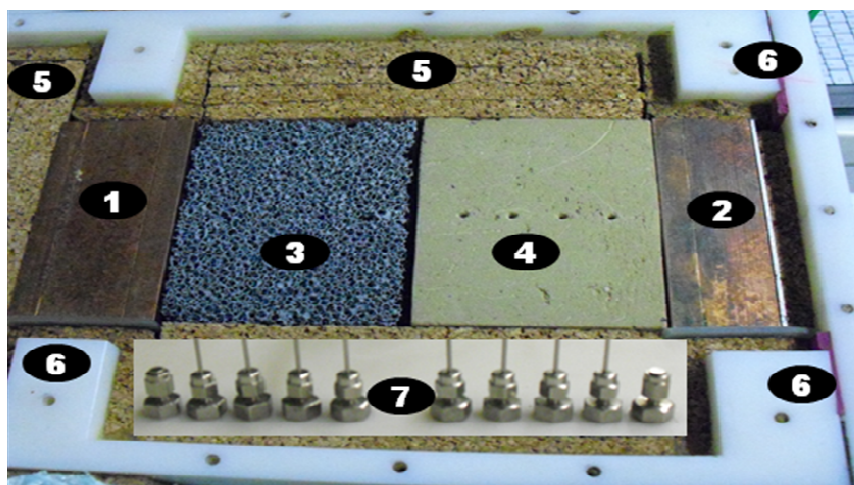
**Figure 3-11.** Profils de température dans les deux blocs avec les deux courbes de tendance  
(Température de consigne de la plaque chaude : 358 K)

### 3.3.2.2. Choix de la référence

Les mesures effectuées avec le système de mesure directe montrent que la mousse de  $\beta$ -SiC a une faible conductivité thermique. Il est donc judicieux de choisir un échantillon de référence de faible conductivité. Un bloc de brique de terre crue compactée, dont la conductivité thermique ( $\lambda_{brique-theo}$ ) est égale à  $0.66 \text{ (W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$  a été choisi dans ce but. Cette brique provient de la compagnie Briqueteries Du Nord [49], elle est de forme parallélépipédique, et ses dimensions sont  $75 \times 100 \times 100 \text{ mm}$ . On utilise aussi un bloc de sapin de même forme et dimensions que l'échantillon de référence, dont la conductivité thermique ( $\lambda_{sapin-theo}$ ) est de l'ordre de  $0.12\text{-}0.14 \text{ (W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$  [50-52] afin de valider cette méthode. Enfin, les mousses utilisées dans les mesures précédentes sont réduites aux dimensions de  $75 \times 100 \times 100 \text{ mm}$ .

La figure 3-12 présente une vue d'ensemble de deux blocs placés côte à côte dans ce système. Afin d'assurer un bon contact, un feutre de carbone de faible épaisseur est inséré entre ces deux blocs.

Pour ces mesures, la procédure opératoire est identique à celle présentée précédemment. On n'utilise toutefois qu'un seul des deux compartiments symétriques.



**Figure 3-12** : Vue d'ensemble à l'intérieur du système ; 1 : plaque chauffante, 2 : plaque froide, 3 : bloc de mousse, 4 : bloc de brique, 5 : liège, 6 : boîte isolante, 7 : arrangement des thermocouples

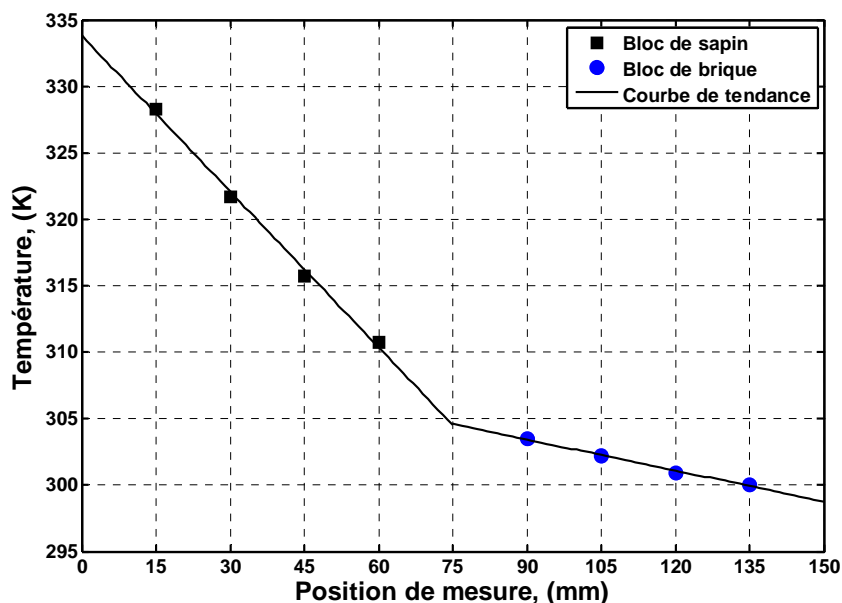
Afin de valider cette méthode, des mesures à différentes températures de consigne de la plaque chaude (plaque froide maintenue à température ambiante, soit environ 297 (K)) ont été effectuées sur l'ensemble de deux blocs adjacents, l'un de sapin et l'autre de brique. Dans l'interprétation de ces mesures, on a pris la conductivité thermique théorique de la brique ( $\lambda_{brique-theo} = 0.66 \text{ (W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$ ) afin de recalculer celle du sapin à partir du gradient de température dans chaque échantillon. Un des profils de température est présenté dans la figure 3-13.

T (K)	$\lambda_{sapin-mesurée} \text{ (W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$
338	0.136
348	0.130
358	0.139
363	0.140

**Tableau 3-7.** Conductivité thermique du bloc de sapin estimée à des températures différentes

La température de consigne dans le bain thermostaté et la conductivité thermique effective obtenue sont présentées dans le tableau 3-7. La confrontation des résultats estimés

avec la valeur théorique ( $\lambda_{\text{sapin-theo}} = 0.12-0.14 \text{ (W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$ ) permet de vérifier la bonne précision de cette méthode.



**Figure 3-13.** Profils de température dans les deux blocs avec les deux courbes de tendance  
(Température de consigne de la plaque chaude : 348 K)

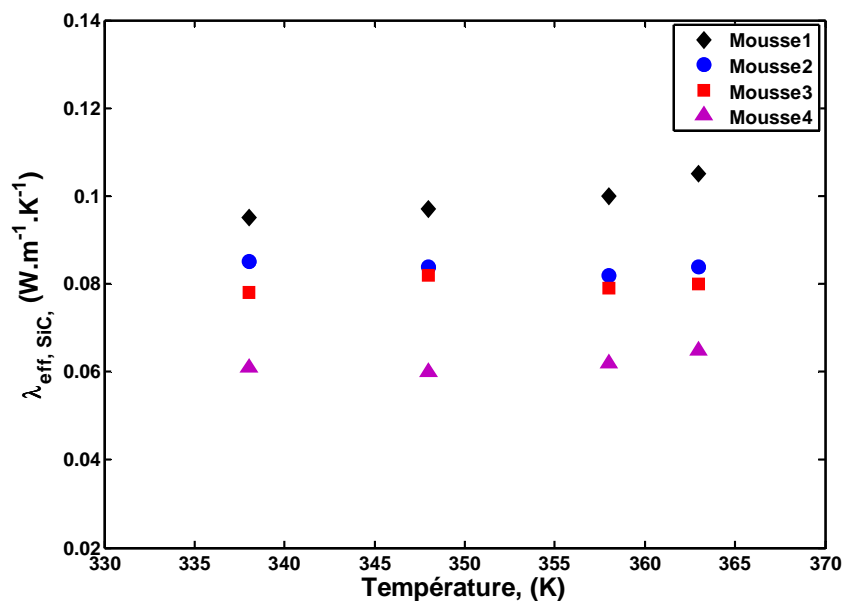
### 3.3.2.3. Résultats et Discussion

Les mesures sur les 4 échantillons de mousse ont été effectuées dans les mêmes conditions de température que celles indiquées dans le tableau 3-7, avec la brique comme référence. Les résultats sont présentés dans le tableau 3-8 et la figure 3-14 présente la conductivité thermique en fonction de la température de la plaque chaude.

**Tableau 3-8.** Conductivité thermique effective mesurée pour différentes températures de la plaque chaude.

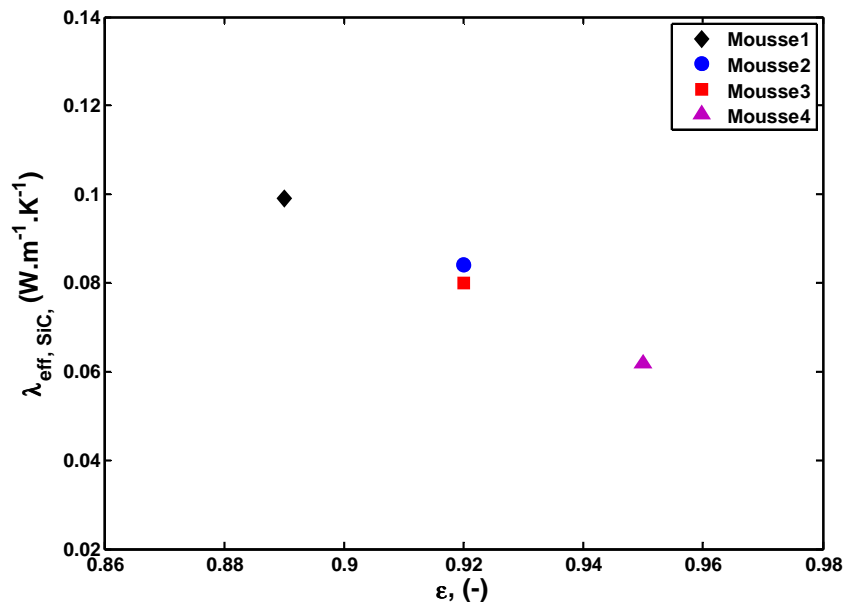
Température (K)	$\lambda_{\text{eff-mousse1}}$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{eff-mousse2}}$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{eff-mousse3}}$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{eff-mousse4}}$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{eff-extrudés}}$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
338	0.095	0.085	0.078	0.061	0.110
348	0.097	0.084	0.082	0.060	0.112
358	0.100	0.082	0.079	0.062	0.115
363	0.105	0.084	0.080	0.065	0.116
<b>Valeur moyenne</b>	<b>0.099</b>	<b>0.084</b>	<b>0.080</b>	<b>0.062</b>	<b>0.113</b>





**Figure 3-14.** Conductivité thermique effective mesurée en fonction de la température de la plaque chaude.

A partir de ces résultats, on s'aperçoit que la conductivité thermique effective de la mousse est à peu près constante dans cette gamme de température étudiée. La figure 3-15 présente la valeur moyenne de cette conductivité en fonction de la porosité.



**Figure 3-15.** Conductivité thermique effective en fonction de la porosité.

Cette figure montre clairement que la conductivité thermique effective dépend fortement de la porosité alvéolaire. Par contre, à même porosité alvéolaire (mousse2 et mousse3), l'effet du diamètre des pores est très faible. Ces tendances sont cohérentes avec les résultats obtenus par d'autres auteurs sur les mousses d'aluminium dans une gamme de

porosité et de diamètre des pores étendues [12-14, 46-47, 53-54]. Ce résultat nous permet de confirmer que la porosité alvéolaire de la mousse est le paramètre fondamental qui conditionne la conductivité thermique effective; et plus la porosité est élevée, plus la conductivité thermique effective est faible ; cette diminution est expliquée par la conductivité thermique intrinsèque du carbure de silicium  $\beta$  qui est plus grande que celle de l'air.

D'autres mesures effectuées avec le bloc de sapin comme référence montrent que les résultats obtenus, par la méthode 3 avec le système de mesure directe, semblent satisfaisants avec une incertitude de l'ordre de 20 %.

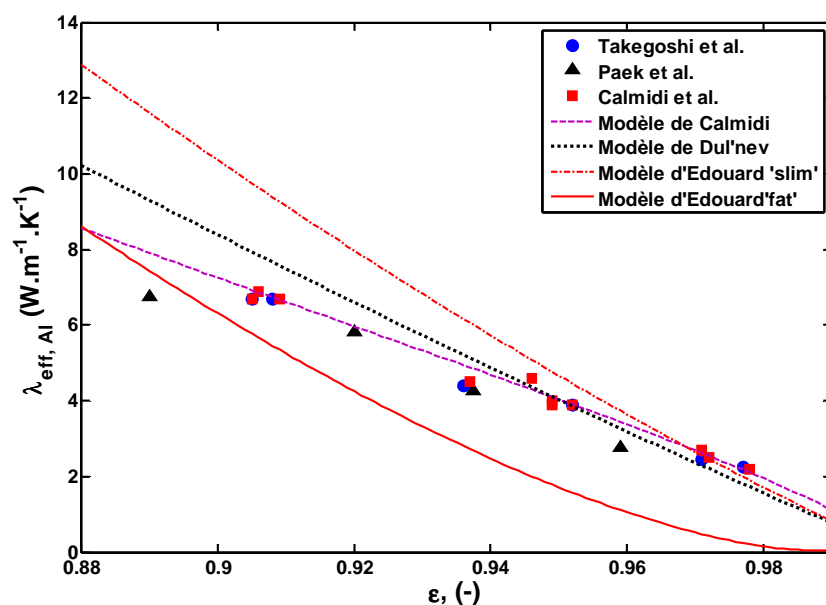
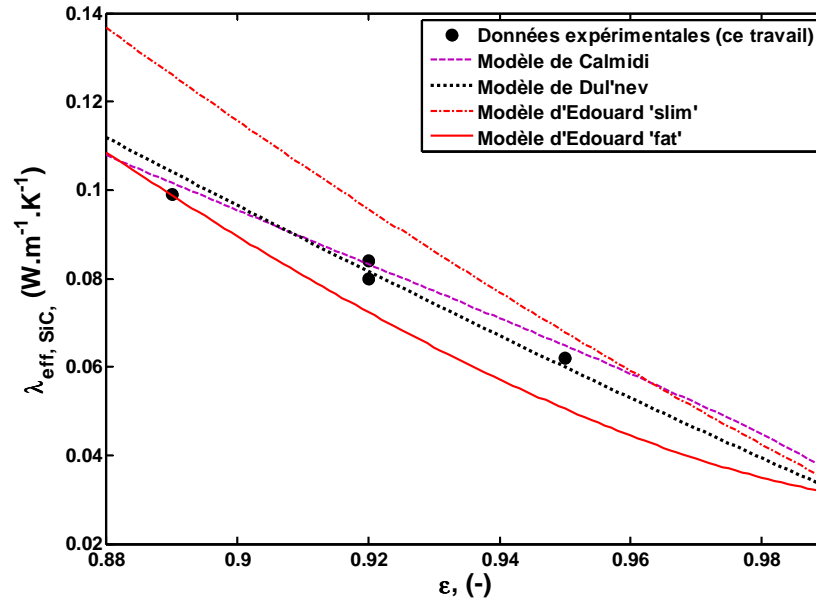


Figure 3-16. Conductivité thermique effective en fonction de la porosité :

Confrontation des modèles avec les valeurs expérimentales

La figure 3-16 présente la confrontation entre des valeurs de la conductivité thermique effective (fluide au repos) au sein de mousses d'aluminium, estimées par certains modèles, avec les résultats expérimentaux publiés dans la littérature. A signaler que l'aluminium, dont la conductivité thermique intrinsèque est égale  $218 \text{ (W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$ , est utilisée dans tous ces travaux. On s'aperçoit que, dans la gamme de porosité considérée, les modèles de Calmidi et al. [12] et Dul'nev's et al. [53] donnent des valeurs estimées qui sont proches des valeurs expérimentales. En revanche, le 'slim' et 'fat' model d'Edouard [55] donnent les valeurs limites ; c'est-à-dire que la majorité des valeurs expérimentales sont comprises entre les valeurs estimées par ce modèle. Ensuite, nous utilisons ces modèles afin de simuler nos résultats obtenus avec les mousses de  $\beta$ -SiC (voir la figure 3-17). Dans cette simulation, nous avons trouvé que, lorsque la valeur de la conductivité thermique intrinsèque de  $\beta$ -SiC est de

l'ordre de  $1.8 \text{ (W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$ , ces modèles donnent des valeurs estimées qui sont en accord avec les valeurs expérimentales. Cette valeur n'est pas très éloignée la valeur donnée par le producteur [56] (rubrique 1.2.2).



**Figure 3-17.** Conductivité thermique effective en fonction de la porosité : confrontation entre les mesure et les techniques d'estimation

### 3.3.3. Conclusions sur la technique

On rappelle ici que la conductivité thermique effective radiale de la mousse de  $\beta$ -SiC obtenue dans le système de mesure basé sur un tube cylindrique (nommé le système de mesure indirecte) est de  $0.27 \text{ (W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$  pour le fluide au repos (voir la figure 3-5) ; cette valeur est très élevée par rapport à celles obtenues dans le système de mesure basé sur les plaques (nommé le système de mesure directe) (dans la gamme  $0.06\text{-}0.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , voir tableau 3-8). Avant de chercher des arguments pour expliquer cette différence, nous avons mesuré la conductivité thermique effective des extrudés de  $\beta$ -SiC par le système de mesure directe. Il est à noter que les extrudés utilisés dans les deux systèmes sont les mêmes et les gammes de température de mesure dans les échantillons sont proches (300-365 K). Un des profils de température obtenu est présenté dans la figure 3-18. Le profil de température dans chaque échantillon est parfaitement linéaire. L'utilisation de l'équation (3.25) nous permet de calculer la conductivité thermique effective des extrudés ; les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3-8 précédent, et la valeur moyenne est de  $0.113 \text{ (W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$ ; cette valeur est très proche de celle obtenue avec le système de mesure indirect ( $\lambda_{eff-extrudés} = 0.12 \text{ (W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$ , voir la figure 3-5).

La conformité des résultats obtenus sur la mesure de la conductivité thermique effective des extrudés dans ces deux systèmes, nous permet de vérifier une certaine cohérence entre le modèle 2-D pseudo-homogène développé et le système de mesure directe. Dans ce cas, nous ne savons pas comment expliquer l'écart entre les valeurs obtenues avec ces deux systèmes dans le cas des mousses. Cependant, nous rappelons ici que les mousses utilisées dans le système de mesure directe ont subi une étape de décarbonisation, contrairement à la mousse utilisée dans le système de mesure indirecte. En effet, cette étape de décarbonisation a pour but de réduire la quantité de carbone présente dans le squelette et pourrait donc jouer un rôle dans la conductivité thermique intrinsèque de  $\beta$ -SiC. Nous rappelons également que, dans le système de mesure indirecte, la conductivité thermique effective radiale est obtenue par l'extrapolation de la relation établie (Eq.3.26) en présence d'un fluide en mouvement (voir figure 3.5) ; dans le cas où la vitesse d'écoulement tend vers 0, il est possible que la conductivité thermique effective 'réelle' dévie de cette relation linéaire (Eq.3.26).

$$\lambda_{ra,eff}^{sg}(foam_{SiC}) = 0.23 * u_f + 0.27 \quad (3.26)$$

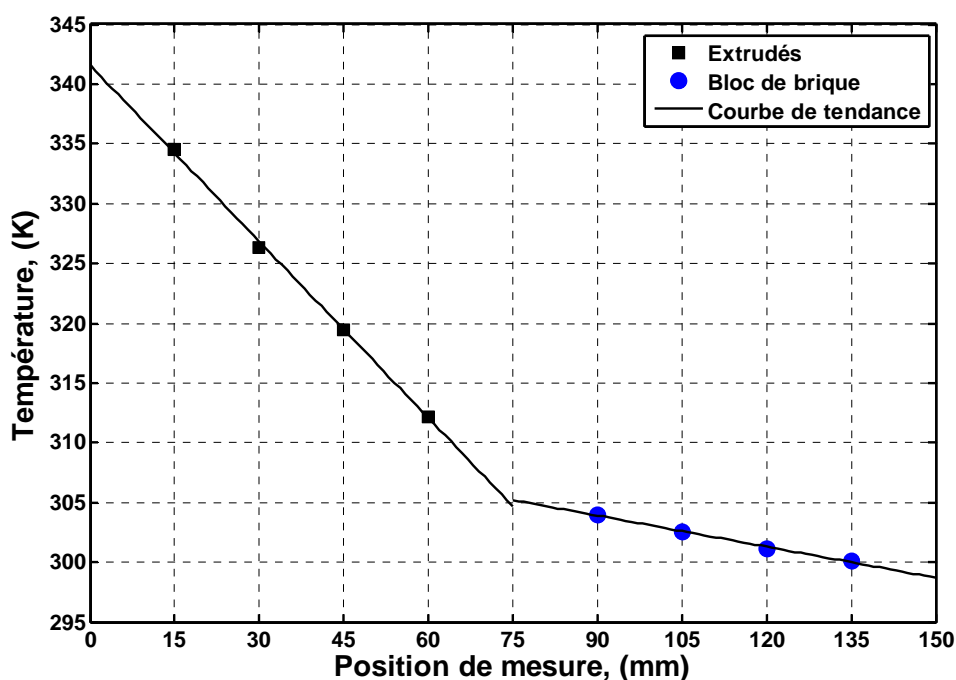


Figure 3-18. Profils de températures dans les deux échantillons (Température de consigne de la plaque chaude : 358 (K))

### **3.4. Conclusions partielles**

Le système de mesure basé sur les plaques a permis de mesurer la conductivité thermique effective radiale, fluide au repos, au sein de la mousse de carbure de silicium beta et de voir le rôle majeur de la porosité sur le résultat.

Dans ce chapitre, nous avons développé deux systèmes qui nous donnent deux voies d'accès à la détermination de la conductivité thermique effective radiale avec le fluide au repos. Un écart élevé de la valeur de conductivité thermique effective sans écoulement du gaz a été obtenu avec ces deux voies ; on rappelle ici que dans le système de mesure indirecte, le résultat est obtenu en présence d'un fluide en mouvement ; par contre dans le système de mesure directe, ceci est obtenu en présence d'un fluide au repos. Malheureusement, pour le moment, le système à plaques ne permet pas la mesure en présence d'un fluide en mouvement.

A partir des résultats obtenus dans cette partie, il est nécessaire de réaliser d'autres mesures, telles que des mesures dans ces deux systèmes avec les mêmes mousses, qui n'ont pas subi d'étape de décarbonisation dans un premier temps puis, décarbonisées dans un second temps. Cela permettrait de savoir si cette étape entre en jeu dans cette différence. Enfin, il serait intéressant aussi d'effectuer des mesures sur un bloc de  $\beta$ -SiC non poreux afin déterminer la conductivité thermique intrinsèque de ce matériau.

**Annexe C :**

Modèle 1 dimension avec les pertes thermiques

Hypothèses : les pertes latérales sont proportionnelles à l'écart entre la température moyenne du bloc sur une section droite, et une température extérieure constante. Le bilan s'écrit :

$$-\lambda\Omega \frac{d^2T}{dx^2} + hp(T - T_0) = 0 \quad (3.27)$$

où :

$\Omega$  est la section droite de l'échantillon, (m<sup>2</sup>)

$T$  est la température moyenne du bloc sur une section droite, (K)

$T_0$  est température à l'extérieure, (K)

$p$  est la section latérale par unité de longueur d'échantillon, c'est-à-dire le périmètre latéral de l'échantillon, (m<sup>2</sup>.m<sup>-1</sup>)

$h$  est le coefficient de transfert de chaleur au niveau des parois, (W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>).

La solution de l'équation (3.28) est :

$$\Delta T = T - T_0 = Ae^{-rx} + Be^{rx} \quad (3.28)$$

$$r = \sqrt{\frac{hp}{\lambda\Omega}}, \quad A = \frac{\Delta T_{chaud} e^{rL} - \Delta T_{froid}}{e^{rL} - e^{-rL}}, \quad B = -\frac{\Delta T_{chaud} e^{-rL} - \Delta T_{froid}}{e^{rL} - e^{-rL}}$$

où  $L$  est l'épaisseur de l'échantillon. Quand les pertes deviennent négligeables,  $r$  tend vers 0 et on retrouve le profil linéaire :

$$\Delta T = T - T_0 = \Delta T_{chaud} - (\Delta T_{chaud} - \Delta T_{froid}) \frac{x}{L}$$

Selon ce modèle, les pertes se caractérisent donc par un écart à la linéarité du profil de température.

## References

- [1] Tianjian. L, Ultraligh porous metal: from fundamentals to application, *Acta Mechanica Sinica, Chinese J.Mech.* 18 (5), 2002, p. 457 – 479.
- [2] G. Groppi, E. Tronconi, Design of novel monolith catalyst supports for gas/solid reactions with heat exchange, *Chem. Eng. Sci.* 55 (12) (2000) 2161–2171.
- [3] L. Giani, G. Groppi, et al., Mass-transfer characterization of metallic foams as supports for structured catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 4993–5002.
- [4] Richardson, J.T., D. Remue, and J.K. Hung, Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer. *Applied Catalysis, A: General*, 2003. 250(2): p. 319–329.
- [5] Giani, L., G. Groppi, and E. Tronconi, Heat Transfer Characterization of Metallic Foams. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005. 44(24): p. 9078-9085.
- [6] Stemmet C.P, Van der Schaaf J, Kuster B.F.M and Schouten J.C, Solid foam packings for multiphase reactors: Modelling of liquid holdup and mass transfer. *Chemical Engineering Research and design*, 2006, 84(A12): 1134–1141.
- [7] D. Edouard, M. Lacroix, CH. Pham, M. Mbodjic, C. Pham huu, Experimental Measurements and Multiphase Flow Models in Solid SiC Foam Beds. *AIChE Journal*, vol. 54, (11) : 2823–2832, 2008.
- [8] E. Tronconi and G. Groppi, ‘High conductivity’ Monolith catalysts for gas/solid exothermic reactions, *Chem. Eng. Technol*, 25 (12) (2002), 743–750.
- [9] Edouard D, Lacroix M, Pham Huu C, Luck F. Pressure drop modelling on solid foam: State-of-the art correlation. *Chemical Engineering Journal* vol. 144 : 299–311, 2008.
- [10] M. Kaviany, *Principles of heat transfer in porous media*, Springer, New-York, 1991.
- [11] A.D. Sullins, K. Daryabeigi, Effective thermal conductivity of high porosity open cell nickel foam, in : 35<sup>th</sup> AIAA Thermo-physics Conference, 2001–2819 Anaheim, CA, 2001.
- [12] V.V. Calmidi, R.L. Mahajan, The effective thermal conductivity of high porosity fibrous metal foams, *ASME J. Heat Transfer* (1999), 121, 466–471.
- [13] K. Boomsma, D. Poulikakos, On the effective thermal conductivity of a three dimensionally structured fluid saturated metal foams. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2001. 44, 827–836.

- [14] Bhattacharya, A., V.V. Calmidi, and R.L. Mahajan, Thermophysical properties of high porosity metal foams. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2002. 45(5): p. 1017–1031.
- [15] Zehner. P, Schlünder. E.U, *Chem. Ing. Tech.* 42, 1970, 333.
- [16] Hunt, M.L and Tien, C.L, Effect of thermal dispersion on forced convection in fibrous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1988. 31: p. 301–309.
- [17] Koch, D.L and Brady, J.F, The effective diffusivity of fibrous media, 1986, *AIChE Journal*, 32, 575–591.
- [18] Hsu, C.T and Cheng, P, Thermal dispersion in porous media, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1990. 33(8): p. 1587-1597.
- [19] Adnani, P, Catton, I and Abdou, M.A, Non-Darcian forced convection in porous media with anisotropic dispersion, 1995, *ASME J. Heat Transfer* 117, 447–451.
- [20] V.V. Calmidi, R.L. Mahajan, Forced convection in high porosity metal foams, *ASME J. Heat Transfer* (2000), 122, 557–565.
- [21] Gibson. L, J, Ashby MF. *Cellular solids, Structure and properties*, 2<sup>nd</sup> ed. Cambridge Solid State Science Series, Cambridge: Cambridge University Press, 2001.
- [22] Omatete OO, Janney MA, Nunn SD. *J Eur Ceram Soc.* 1997;17:407.
- [23] Tri Truong Huu, M. Lacroix, C. Pham Huu, D. Schweich, D. Edouard, Towards a more realistic modeling of solid foam: use of the pentagonal dodecahedron geometry, *Chemical Engineering Science*, 2009, 64, pp 5131–5142.
- [24] Dongsheng Wen and Yulong Ding, Heat transfer of gas flow through a packed bed, *Chemical Engineering Science* 2006, 61, 3532–3542.
- [25] Wakao, N. Kaguei, S. and Funazkri, T, Effect of fluid dispersion coefficients on particle to fluid heat transfer Co-efficients in packed beds, 1979, *Chem, Eng, Sci*, 34, pp 325–336.
- [26] Hwang, G.J, and Chao, C.H., Heat transfer measurements and analysis for sintered porous channels, 1994, *ASME J. Heat Transfer*, 117, pp 725–732.
- [27] Vortmeyer, D., and R. J. Schafer, Equivalence of One- and Two-Dimensional Models for Heat Transfer Processes in Packed Beds: One Dimensional Theory, *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 485 (1974).



- [28] J.J. Lerou and G.F. Froment, Velocity, temperature and conversion profiles in fixed bed catalytic reactors, *Chemical Engineering Science* 32 (1977), pp. 853–861
- [29] E. Tsotsas and E.U. Schlunder, Some remarks on channelling and on radial dispersion in packed beds, *Chemical Engineering Science* 43 (1988), pp. 1200–1203.
- [30] H. Delmas and G.F. Froment, A simulation model accounting for structural radial non-uniformities in fixed bed reactors, *Chemical Engineering Science* 43 (1988), pp. 2281–2287.
- [31] O. Bey and G. Eigenberger, Gas flow and heat transfer through catalyst filled tubes, *International Journal of Thermal Sciences* 40 (2001), pp. 152–164.
- [32] Y.L. Ding, Z.L. Wang, D.S. Wen, M. Ghadiri, X.F. Fan and D.J. Parker, Solids behaviour in a gas-solid two-phase mixture flowing through a packed particle bed, *Chemical Engineering Science* 60 (2005), pp. 5231–5239.
- [33] A.G. Dixon, The length effect on packed bed effective heat transfer parameters, *Chemical Engineering Journal* 31 (1985), pp. 163–173.
- [34] Balakotaiah, V., and S. M. S. Dommeti, Effective Models for Packed-Bed Catalytic Reactors *Chem. Eng. Sci.*, 54, 1621 (1999).
- [35] D. Edouard , D. Schweich and H. Hammouri, Observer Design for Reverse Flow Reactor, *AIChE Journal*, 2004 Vol. 50, No. 9 2155 – 2166.
- [36] Wash. A.P and Froment. G.F, *Chem. Eng. sci*, 1972, 27, pp 567
- [37] Kunii. D, Levenspiel. O, *Fluidization engineering*, Wiley, 1969.
- [38] Hennecke. F.W, Schlünder. E.U, *Chem. Ing. Tech*, 1973, 45, pp 277.
- [39] C.T. Hsu and P. Cheng, Thermal dispersion in a porous medium. *Int. J. Heat Mass Transfer* 33 (1990), pp. 1587–1597.
- [40] M. Sozen and K. Vafai, Longitudinal heat dispersion in porous beds with real gas flow. *J. Thermophys. Heat Transfer* 7 1 (1993), pp. 153–157.
- [41] Incera Garrido G, Patcas F.C, Lang S, Kraushaar-Czarnetzki B, Mass transfer and pressure drop in ceramic foams: a description for different pore sizes and porosities. *Chemical Engineering Science*, 63, 5202-5217, (2008).
- [42] Lacroix, M., et al., Pressure drop measurements and modeling on SiC foams. *Chemical Engineering Science*, 2007. 62: p. 3259 – 3267.

- [43] Bauer. R and Schlünder. E.U, *Int. Chem. Eng.*, 1978, 18, pp 181.
- [44] Peng. Y, Richardson, J.T., Properties of ceramic foam catalyst supports: one-dimensional and two-dimensional heat transfer correlations. *Applied Catalysis, A: General*, 2004. 266: p. 235–244.
- [45] Schweich. D, *Génie de la réaction chimique*, Lavoisier Ed., 2001, (see p. 346).
- [46] J. W. Paek, B. H. Kang, S. Y. Kim, and J. M. Hyun. Effective Thermal Conductivity and Permeability of Aluminum Foam Materials. *International Journal of Thermophysics*, Vol. 21, No. 2, 2000.
- [47] B. Dietrich, G. Schell, E.C. Bucharsky, R. Oberacker, M.J. Hoffmann, W. Schabel, M. Kind, H. Martin. Determination of the thermal properties of ceramic sponges. *Int.J. Heat Mass Transfer* 2009, 53, pp198-205.
- [53] Dul'nev GN. Heat transfer through solid disperse systems. *Inzhenerno-Fizicheskii Zh.* 1965; 9: 399–404.
- [54] Takegoshi E, Hirasawa Y, Matsuo J, Okui K. Trans. thermal conductivity of porous metals. *Jpn Soc Mech Eng.* 1992; 58: 879–890.
- [55] David Edouard. The effective thermal conductivity for “slim” and “fat” foams. *AICHe Journal*, n/a. doi: 10.1002/aic.12372.

### **Références des sites internet**

- [48] <http://www.euralliage.com/2017A.htm>
- [49] <http://www.bdn.fr>
- [50] [http://fr.ekopedia.org/Conductivité\\_thermique](http://fr.ekopedia.org/Conductivité_thermique)
- [51] <http://www.batirbio.org/html/Economie-d-energie/materiaux-de-construction-Conductivite-et-energie-grise.html>
- [52] <http://www.dicodunet.com/definitions/economie/conductivite-thermique.htm>
- [56] <http://www.sicatcatalyst.com>

## **Chapitre 4**

# **Etudes du transport de matière**



Le résultat obtenu dans ce chapitre est publié dans un article : **Radial Dispersion in Liquid Upflow Through Solid SiC Foam**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Dans cette section, nous présentons tout d'abord le résumé ; le détail de cette publication est donné ensuite.

#### **4.1. Résumé de l'article**

##### **Objectif de l'étude**

Comme dans tous les milieux poreux, la mesure de la conductivité thermique effective radiale au sein d'une mousse de carbure de silicium beta montre que cette conductivité est la combinaison d'une contribution intrinsèque du matériau solide et du fluide au repos et d'une contribution du fluide en mouvement. Cette dernière contribution est autant responsable de la conductivité effective radiale que du transport dispersif radial. Notre objectif est donc de caractériser le phénomène de dispersion radiale d'un traceur injecté localement dans un fluide qui s'écoule dans une mousse. On discutera ensuite le résultat obtenu dans cette étude afin de vérifier l'analogie entre les processus de transfert thermique et de transfert de matière dans cette mousse.

##### **Partie expérimentale**

###### *Système expérimental :*

Le schéma du système expérimental est présenté dans la figure 4-2. Un traceur est injecté localement par un capillaire, à l'entrée de l'échantillon en son centre (diamètre intérieur de 1.6 mm) ; 4 autres capillaires (diamètre intérieur de 1.6 mm) sont placés à la sortie de l'échantillon le long d'un rayon pour la récupération de la solution en régime permanent. Le tube cylindrique principal de diamètre intérieur de 36 mm est connecté avec deux pompes (une pour l'alimentation du fluide vecteur - l'eau, et l'autre pour l'injection du traceur - solution KCl). La concentration du traceur récupéré est calculée à l'aide de la mesure de la conductivité électrique par un conductimètre.

Deux échantillons de mousse de forme cylindrique sont testés ; la longueur de chaque échantillon est réduite progressivement de 150 à 60 mm afin de voir l'impact de cette longueur sur la dispersion estimée. Le débit du traceur injecté est maintenu constant ; par contre, celui du fluide vecteur varie selon les conditions opératoires.

*Méthode de calculs :*

Le calcul du coefficient de la dispersion radiale est basé sur la méthode analytique proposée par Gunn and Pryce [13] et Ziolkowski and Szustek [16] avec les hypothèses mentionnées dans la partie suivante (rubrique 4.2.3). Dans le premier cas, on ne tient pas compte du coefficient de la dispersion axiale pour l'estimation de la dispersion radiale (Eq. 4.5), alors que dans le deuxième cas, on en tient compte (Eq.4.6). Dans ce dernier cas, la corrélation proposée par Montillet et al. [14] est utilisée pour estimer le coefficient de la dispersion radiale dans le modèle.

**Résultats et Discussions**

Les résultats donnés par ces modèles nous permettent de confirmer que, dans nos conditions opératoires, la dispersion axiale n'est pas à négliger dans le calcul du coefficient de dispersion radiale ; la corrélation proposée par Montillet et al. [14] apparaît suffisante pour estimer ce coefficient (voir figure 4-4).

Le coefficient de la dispersion radiale obtenu avec ce modèle dépend légèrement de la longueur de l'échantillon (voir figure 4-5). Dans la réalité, ce coefficient est un paramètre local indépendant de la longueur de la mousse ; cette variation pourrait être un effet du modèle utilisé et refléter un profil radial de vitesse axiale légèrement non uniforme.

**Conclusions**

A partir de ce résultat, une nouvelle corrélation basée sur le diamètre de cellule ( $\Phi$ ) de la mousse et la vitesse interstitielle ( $u_o/\varepsilon$ ) est établie afin d'estimer le coefficient de la dispersion radiale. Dans cette corrélation, nous avons proposé la valeur de 14.5 pour le nombre de Péclet asymptotique; elle est la même que celle obtenue dans l'étude de transfert thermique au sein d'une mousse similaire dans un tube cylindrique présentée dans le chapitre précédent. Ce résultat est l'analogie entre les processus de transfert thermique et de transfert de matière dans la mousse.

La valeur du nombre de Péclet obtenue et celles des rapports entre les coefficients de dispersion axiale et radiale montrent que le comportement dans une mousse est similaire à celui d'un lit fixe conventionnel.

**Contribution du doctorant :**

Développement du montage expérimental et réalisation des mesures

Développement du code permettant d'estimer le coefficient de la dispersion radiale.

**Contribution des autres auteurs :**

Participation au développement de ce code et exploitation des résultats expérimentaux.

## 4.2. Publication



dx.doi.org/10.1021/ie 1017942/Ind.Eng.Chem.Res. 2011,50,4329-4334

### **Radial Dispersion in Liquid Upflow Through Solid SiC Foam Beds.**

Tri Truong Huu <sup>(1)</sup>, Régis Philippe <sup>(2,\*)</sup>, Patrick Nguyen <sup>(3)</sup>, David Edouard <sup>(1,\*\*)</sup>, Daniel Schweich <sup>(2)</sup>.

*(1) Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse, UMR 7515 CNRS-Université de Strasbourg, 25, rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 08, France.*

*(2) Laboratoire du Génie des Procédés Catalytiques, UMR 2214 CNRS-CPE Lyon, Université de Lyon, 43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69616 Villeurbanne Cedex, France.*

*(3) SiCAT SA, Technical Center, Industriestraße, 1 B310, D-77731 WILLSTÄTT, Germany.*

Corresponding authors: \*[regis.philippe@lgpc.cpe.fr](mailto:regis.philippe@lgpc.cpe.fr) or +33 (0)4-72-43-17-59

\*\*[edouardd@unistra.fr](mailto:edouardd@unistra.fr) or +33 (0)3-68-85-26-33

#### **Abstract:**

The radial dispersion process of an inert tracer in an upward liquid flow (superficial velocity from  $3 \cdot 10^{-3}$  to  $8 \cdot 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) through high porosity (0.85 and 0.90 void fractions) solid foam samples of various lengths (6 to 15 cm) has been investigated. As in standard packed bed the radial Péclet number based on the “cell diameter” is found to be of the order of 10 when the process is governed by mechanical dispersion. The results are in agreement with the flow contribution to the effective radial heat conductivity measured independently on the same type of foams.

**Keywords:** *Solid Foam; Radial Dispersion, Upflow.*



### **4.2.1. Introduction**

Solid foams belong to a new class of porous materials with low densities and novel thermal, mechanical, electrical and acoustic properties<sup>1</sup>. Using these solid foams as catalyst support for heterogeneous catalytic reactions has been investigated by several authors<sup>2-6</sup>. With respect to particulate catalyst supports, solid foams may have decisive advantages, notably a high and tunable porosity (in the range 0.70-0.97) that permits low pressure drops as compared to packed bed at high flow rates in single<sup>7-8</sup> or two-phases flow systems<sup>9-10</sup>; conversely, the specific surface area remains high which can be advantageous both for mass and heat transfer processes<sup>11-14</sup>. Similarly to 'conventional' supports, solid foams aim to increase the rate of mass transfer and radial heat transfer toward the reactor wall by increasing turbulence within the fluid phase<sup>13</sup>.

When a fluid flows in a packed bed, axial and radial dispersion take place and their intensity depends upon the geometry of the packing, the fluid velocity, and the molecular diffusivities of the constituents. At low fluid velocities, molecular diffusion is predominant, while dispersion is controlled by geometry and hydrodynamics at high fluid velocities. These are separate phenomena and can be treated as such on a microscopic scale<sup>13-18</sup>.

Dispersion phenomena in packed bed are investigated by using tracer methods, whose results can then be interpreted using various theories. Gunn<sup>19</sup> pointed out that the interpretation could be misleading according to the exact natures of the porous medium and of the model. In fact, simultaneous determination of both axial and radial dispersions with satisfactory accuracy was considered by many investigators as rather risky<sup>16</sup>. It is thus recommended to obtain both coefficients from experiments performed under suitable conditions. In general, axial dispersion is investigated by injecting a pulse of tracer on the whole cross-section (or upstream) of the packed bed and then measuring the response at the outlet<sup>20,21</sup>. Radial dispersion is studied by injecting a tracer locally at the centre of the packed bed and by measuring downstream the concentration of tracer at steady state along a radius<sup>13,16</sup>. Many publications and books are available in the literature concerning measurements and determination of the dispersion coefficients<sup>13-23</sup>. Gunn and Pryce<sup>13</sup> presented their results on axial and radial dispersions of a gas flow in packed beds filled by different types of samples. Hassinger et al.<sup>15</sup> investigated the radial dispersion in liquid flows through packed beds of spheres. They concluded that the axial dispersion process can be

neglected in the determination of the radial dispersion coefficient at low fluid velocities. Ziolkowski and Szustek<sup>16</sup> investigated radial dispersion of the liquid upflow through a packed bed of spheres. They considered various interpretation models accounting or not for axial dispersion and radially non-uniform axial velocity profile. They showed that axial dispersion and the velocity profile should be accounted for an accurate determination of the radial dispersion coefficient.

It appears today that dispersion in conventional packings (spheres, extrudates etc) has been widely documented in the literature; conversely, studies of dispersion phenomena in solid foams are rather scarce, especially concerning radial dispersion. In this context, this paper focuses on the radial dispersion process in different solid  $\beta$ -SiC foams; we used the mathematical approach presented by Gunn and Pryce<sup>13</sup>, Ziolkowski and Szustek<sup>16</sup> and the results of Montillet et al.<sup>17</sup> on the axial dispersion to estimate the radial dispersion coefficient at different liquid phase velocities and at different lengths of samples. The results are then compared with the radial effective heat conductivity.

#### **4.2.2. Experimental apparatus and procedure**

##### **Support characteristics**

The solid  $\beta$ -SiC foams studied in this work were provided by SiCAT Co<sup>24</sup> and were widely employed in several catalytic reactions<sup>2</sup>. These samples are cylinders 36 mm in diameter and 150 mm in height. Figure 4-1 shows a typical sample; the window (or pore) diameter ( $a$ ), the diameter of the cell ( $\Phi$ ) and the thickness of the struts ( $d_s$ ) were measured on various optical microscope pictures; the values given in Table 4-1 were the average of over 20 windows or struts. Finally, the porosity ( $\epsilon$ ), which is the volume available for the fluid flow through the open cell structure per unit volume of foam, can be calculated from the solid foam geometry as described by Truong et al.<sup>25</sup>. Table 4-1 summarizes the average characteristics of these samples.

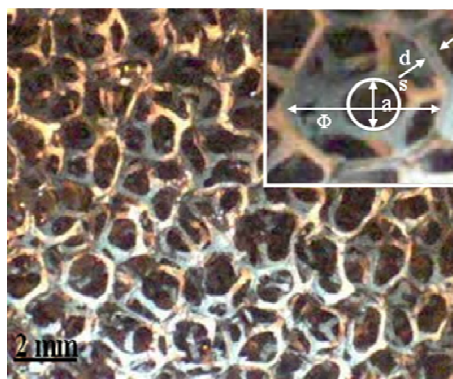


Figure 4-1: Typical optical microscope picture of a SiC foam

Characteristics	Foam 1	Foam 2
Strut diameter, $d_s$ ( $\mu\text{m}$ )	225	258
Window or pores diameter, $a$ ( $\mu\text{m}$ )	914	895
Open porosity, $\varepsilon^*$ (-)	0.9	0.85
Cell diameter, $\Phi^*$ ( $\mu\text{m}$ )	1935	1950

Table 4-1: Foam characteristics

\* values obtained with the dodecahedron model

### Reactor system and Procedure

The main elements of the experimental setup are schematically represented in Figure 4-2. The reactor has an inner diameter of 0.036 m and a total height of 0.35 m; a capillary (I.D = 1.6 mm) is used to inject a tracer (KCl solution,  $5.10^{-2}$  mol/L) locally at the centre of the entrance of the foam sample. Four other capillaries sample the solution at steady state at the outlet of the bed along a radius at fixed positions. The tracer flow was kept constant at 6 ml/min by a pump (FMI LAB PUMP - Model RHV) whereas the flow rate of the main fluid was adjusted from 350 to 800 mL/min (leading to superficial velocities of 5.8 - 13.2  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ). This flow rate was controlled by a Masterflex pump (Model 77250-62). The tracer concentration was obtained using a conductivity meter (Omega model CDCN-91). Sampling started when steady state was reached, i.e., after about 20 minutes of established flow. The procedure was repeated three times to check for system reproducibility and stability; the value of the average concentration has been taken subsequently into account. The effect of the foam sample length was studied by a progressive reduction of the length from 0.15 to 0.12, 0.09 and 0.06 m. This avoids the possible effects of extra mixing at foam-foam interface when several short samples are stacked.

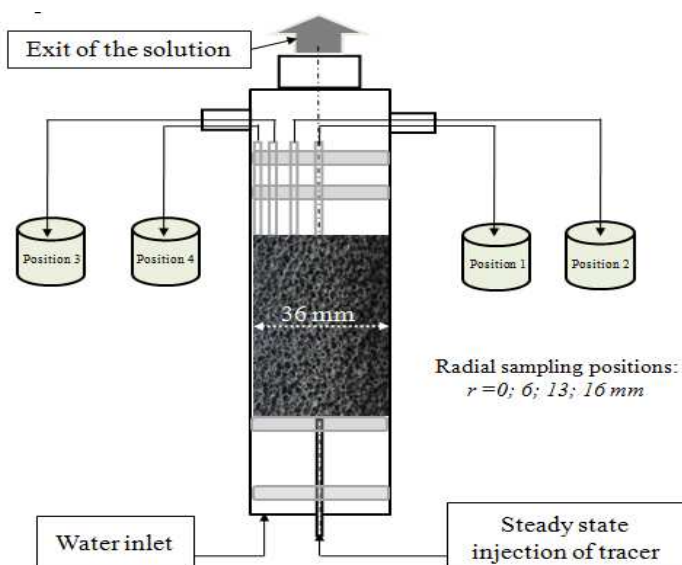


Figure 4-2: Experimental set-up

### 4.2.3. Mathematical approach

To determine the effective radial dispersion from tracer concentration measurements, we make several assumptions to build our analytical approach:

1. the porous structure is axially and radially uniform;
2. fluid velocity is uniform in a cross-section;
3. axial and radial dispersion coefficients are axially and radially constant.

The model equation and solutions are those given by Gunn and Price<sup>13</sup> or Ziolkowski and Szustek<sup>16</sup>. The mass balance of the tracer at the steady state given by the following equation.

$$u_f \frac{\partial C}{\partial z} - D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{D_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0 \quad (4.1)$$

The boundary conditions are the following:

$$C(\rho, 0) = C_i \text{ for } 0 \leq \rho \leq \alpha ; C(\rho, 0) = 0 \text{ for } \alpha \leq \rho \leq 1 \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \rho}(0, \zeta) = \frac{\partial C}{\partial \rho}(R, \zeta) = 0 \quad (4.3)$$

$$\lim_{\zeta \rightarrow \infty} [C(\rho, \zeta)] = C_0 \quad (4.4)$$

The analytical solution of the preceding equation depends on the assumption made concerning axial dispersion:

For  $D_z = 0$ , we obtained the following:

$$\frac{C}{C_0} = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2}{\lambda_i \alpha} \frac{J_1(\lambda_i \alpha)}{J_0^2(\lambda_i \alpha)} J_0(\lambda_i \rho) \exp\left(-\frac{\lambda_i^2}{Pe_R} \zeta\right), \quad (4.5)$$

In case  $D_z \neq 0$ , the solution is given by the following equation:

$$\frac{C}{C_0} = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2}{\lambda_i \alpha} \frac{J_1(\lambda_i \alpha)}{J_0^2(\lambda_i)} J_0(\lambda_i \rho) \exp\left(\frac{Pe_R - \sqrt{4\lambda_i^2 n + Pe_R^2}}{2n} \zeta\right), \quad (4.6)$$

Where  $\rho = \frac{r}{R}$ ,  $\zeta = \frac{z}{R}$ ,  $n = \frac{D_z}{D_r}$ . and  $Pe_R = \frac{u_f R}{D_R}$

In the equations above,  $\lambda_i$  are the roots of  $J_1(\lambda_i) = 0$  and  $\alpha$  is the reduced inner radius of the capillary ( $\alpha = r_{cap}/R \ll 1$ ) that supplies the tracer. The axial dispersion  $D_z$  was estimated from the results of Montillet et al.<sup>17</sup> obtained on foam G60 which is the closest to our foam samples. Their results were summarized by the following correlation:

$$D_z = 1.01 \cdot 10^{-3} u_0 \quad (\text{SI units}) \quad (4.7)$$

Finally,  $D_r$  (or  $Pe_R = u_f R/D_r$ ) is obtained from the experimental curves using a standard least-square fitting procedure.

#### **4.2.4. Results and discussions**

The experimental data are presented in table 4-2; Figure 4-3 shows two typical results. Figure 4-4 illustrates the quality of fit according to the assumption made concerning axial dispersion. Whatever the assumption,  $D_r$  is the only fitted parameter.

From figure 4-4, it is concluded that axial dispersion cannot be neglected and that Montillet correlation enables  $D_r$  estimation. Conversely, it does not seem necessary (nor even possible) to account for a radially non-uniform axial velocity profile as recommended by Ziolkowski and Szustek<sup>16</sup>. This will be further discussed below.

Foam sample	$\xi = z/R, (-)$	8.3				6.7				5.0				3.3				
	$\rho = r/R (-)$	0	0.33	0.72	0.89	0	0.33	0.72	0.89	0	0.33	0.72	0.89	0	0.33	0.72	0.89	
1	$u_o (10^{-3} m/s)$	5.8	4.51	2.99	0.60	0.26	4.81	3.14	0.57	0.26	5.04	3.11	0.54	0.25	5.22	3.30	0.51	0.23
		8.3	4.19	2.64	0.61	0.28	4.57	2.67	0.59	0.27	4.85	2.88	0.56	0.26	5.11	3.12	0.53	0.24
		10.7	3.80	2.59	0.63	0.30	4.01	2.72	0.60	0.28	4.40	2.81	0.58	0.27	4.72	3.02	0.54	0.26
		13.2	3.59	2.51	0.67	0.34	3.83	2.63	0.64	0.31	3.99	2.71	0.61	0.28	4.27	2.84	0.57	0.28
2	$u_o (10^{-3} m/s)$	5.8	3.34	2.45	0.62	0.27	3.69	2.51	0.54	0.24	4.19	2.62	0.50	0.22	4.77	2.76	0.43	0.20
		8.3	3.28	2.30	0.66	0.34	3.65	2.22	0.60	0.34	4.13	2.43	0.58	0.32	4.49	2.62	0.45	0.25
		10.7	3.23	2.10	0.68	0.45	3.60	2.21	0.68	0.43	4.01	2.38	0.61	0.36	4.15	2.50	0.50	0.31
		13.2	3.16	2.02	0.73	0.48	3.56	2.08	0.70	0.47	3.87	2.22	0.63	0.43	4.03	2.27	0.58	0.37

Table 4-2: Experimental results, non-dimensional values of tracer concentration  $C/C_0$

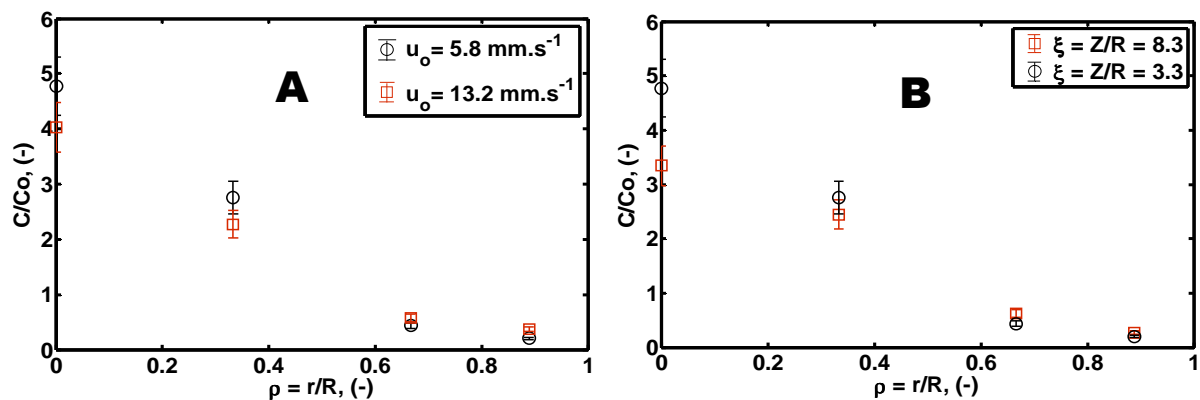
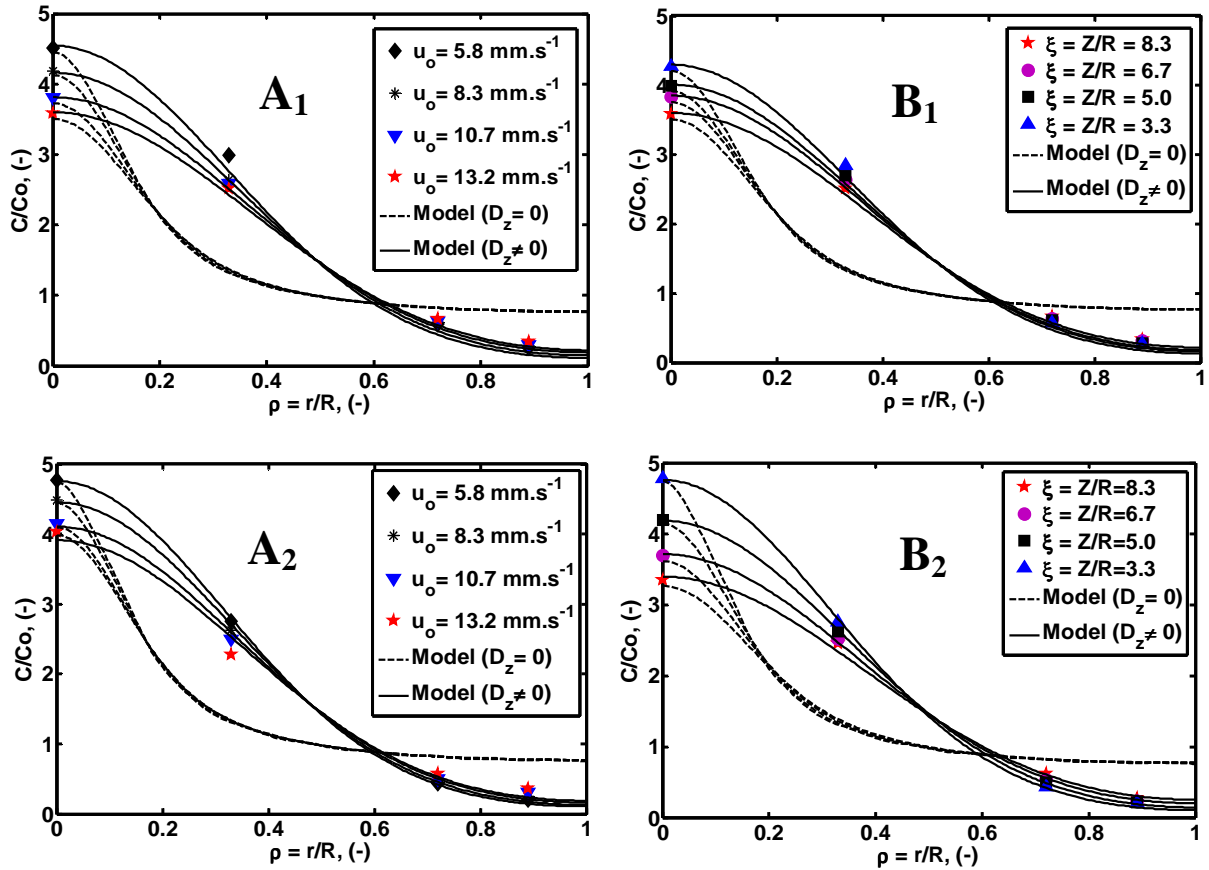


Figure 4-3: Typical experimental concentration profiles along the column radius.

A: according to the fluid velocity (case of solid foam 2 with  $\xi=3.3$ ).

B: according to the foam length (case of solid foam 2 with  $u_o=5.8 m.s^{-1}$ ).

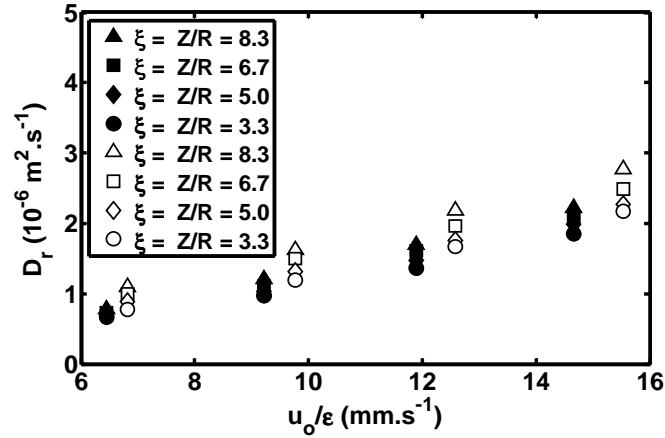


**Figure 4-4:** Experimental results and model curves.

**A:** according to the fluid velocity (**A<sub>1</sub>**: foam 1,  $\xi = 8.3$ ; **A<sub>2</sub>**: foam 2,  $\xi = 3.3$ )

**B:** according to the foam length (**B<sub>1</sub>**: foam 2,  $u_o = 13.2 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ ; **B<sub>2</sub>**: foam 2,  $u_o = 5.8 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ ).

Figure 4-5 presents the estimated radial dispersion coefficient versus interstitial fluid velocity for each foam (1 and 2, see Table 4-1) and various foam lengths. We first observe the classical linear increase of  $D_r$  with the velocity which is typical of mechanical dispersion (molecular diffusion contribution is negligible). Both foams have similar properties and the resulting radial dispersions are very close to each other. However, foam 2, which has slightly greater characteristic sizes (either  $d_s$  or  $\Phi$ ), shows the greater dispersion coefficient as expected. From the slope of the average straight line we find  $D_z/D_r = 7 \pm 2$ ; this range is roughly of the order of magnitude of the ratio observed in standard packed beds<sup>16,27</sup> (around 10). We changed the value of  $D_z$  ( $\pm 50\%$ ), and the corresponding  $D_r$  value remained steady ( $\pm 0.6\%$ ). Conversely, the ratio  $D_z/D_r$  varies from  $7 \pm 2$  to  $10 \pm 3$  (+ 50%) or to  $3.5 \pm 1$  (- 50%).



**Figure 4-5:** Effective radial dispersion versus axial interstitial velocity

*Black symbol for foam 1; White symbol for foam 2*

Figure 4-5 also shows that the fitted radial dispersion coefficient is slightly dependent on the foam sample length: the longer the sample, the higher the dispersivity. Since  $D_r$  is a local parameter (i.e., independent of the sample length), this dependence is an effect of the model. It can be explained by a slightly non-uniform velocity profile which is ignored. Unfortunately it was not possible to detect and quantify such a non-uniformity. We will thus admit that this effect is within the uncertainty of the method. Let us mention that the usual bypass at the column wall of a packed bed is certainly much less critical with high porosity foams as those used in the present study because the radial porosity profile is much flatter. Moreover, if we admit and transpose the “standard belief” stipulating that a packed bed with more than 20 beads along a tube diameter ensures a flat velocity profile, then the uniform velocity profile hypothesis should hold since the ratio of the tube diameter to the cell size is about 40 in this work.

The dispersion coefficient is related to the Péclet number based on the cell characteristic size  $\Phi$ . The linear dependence upon interstitial velocity yields the following correlation:

$$\frac{D_r}{D_m} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{ReSc}{Pe_\Phi} \quad \text{with } \varepsilon \times Pe_\Phi \approx 13 \text{ or } Pe_\Phi = \frac{u_f \Phi}{D_r} \approx 14.5 \quad (4.8)$$

In the study of radial heat conductivity of different foams (silicon carbide and polyurethane foams with different porosities and cell dimensions from those studied here), Edouard et al.<sup>26</sup> proposed the following correlation:



$$\frac{\lambda_{rad,eff}^{gd}}{\lambda_f} = \frac{Re \times Pr}{Pe_{rad,eff}^{gd}} \quad \text{or} \quad Pe_{rad,eff}^{gd} = \frac{u_0 \Phi \rho_f C_{pf}}{\lambda_{rad,eff}^{gd}} \quad (4.9)$$

where  $\lambda_{rad,eff}^{gd}$  is the flow contribution to the radial effective thermal conductivity. Edouard et al.<sup>26</sup> obtained  $Pe_{rad,eff}^{gd} \approx 14.5$ . When hydrodynamics dominate the dispersion/conduction process, heat and mass transfer analogy implies  $Pe_{rad,eff}^{gd} = Pe_\Phi$ . Let us mention that porosity is involved in Eq. (4.8) whereas it is not in Eq. (4.9) owing to the definitions of the mass dispersion flux which is referred to the open cross-section area whereas the heat conduction flux is referred to the total cross-section area. In other words  $\varepsilon D_r$  scales like the heat dispersivity  $\lambda_{rad,eff}^{gd} / \rho_f C_{pf}$ . Figure 4-6 shows clearly that this radial heat and mass transfer analogy is verified.

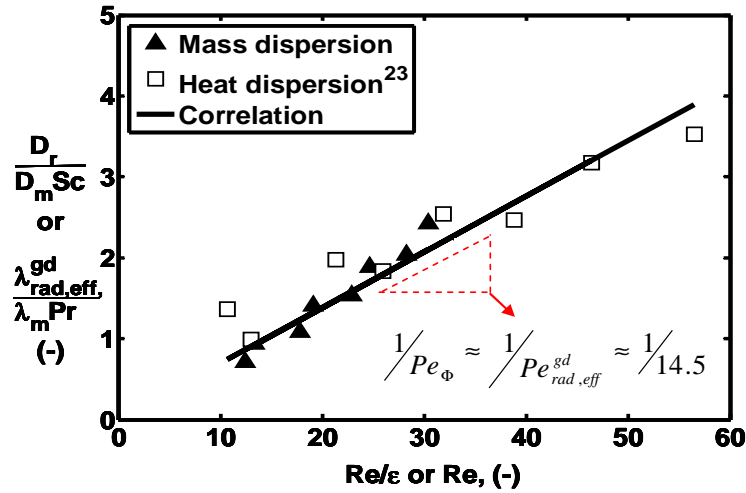


Figure 4-6: Verification of radial effective heat and mass-transfer analogy

In a standard fixed bed ( $\varepsilon \approx 0.4$ ), Gunn and Price<sup>13</sup>, Gunn<sup>19</sup> and more recently Delgado<sup>27</sup> gave asymptotic (high  $Re$ )  $Pe_R$  of the order of 12-16. Conversely, Edouard et al.<sup>26</sup> obtained  $Pe_{rad,eff}^{gd} \approx 6$  for extrudates, in agreement with Bauer and Schlünder<sup>28</sup>. The latter result gives  $Pe_{rad,eff}^{gd} / \varepsilon \approx 15$  which is close to  $Pe_\Phi$ . Thus, it seems that using the interstitial velocity instead of the superficial velocity in  $Pe_{rad,eff}^{gd}$  would lead to an asymptotic value independent of the porosity. More experimental results with foams of smaller porosities (between 0.4 and 0.9) would be required to get further insight. The influence of the tortuosity of the voids, which goes to 1 together with the porosity, should also be investigated.

#### **4.2.5. Conclusion**

The radial dispersion of a tracer in a liquid upflow through a solid foam structure has been measured. Extracting the radial dispersion from the measurements requires one to account for the axial dispersion process; with our experimental setup it was impossible to characterize a possible radially non-uniform velocity profile and the consequence upon the fitted radial dispersion. Assuming a flat velocity profile enables a satisfactory determination of the radial dispersivity, even though a slight dependence on the sample length is observed. The correlation established permits to determine the radial dispersion coefficient and allows an analogy between the heat and mass transfer process in similarly shaped foams. In addition, the radial Péclet number proposed in this work and the value of the ratio  $D_z/D_r$  obtained with our experimental conditions shows that the behaviour of the foams is similar to that of standard packed beds. Further studies with a wider range of foam porosity and of fluid velocity would be necessary to propose more accurate correlations. Effects of foam structure anisotropy, radial profile of axial velocity, foam sample diameter and stacking of foam samples represent other problems which should deserve further works.

#### **Acknowledgment**

The author would like to thank Total SA for financial support, Sicat SA for the supply of SiC foam samples and Dr. Jacques Bousquet for fruitful discussions.

## Nomenclature

$a$	window (pore) diameter,	(m)
$C$	local concentration of tracer in the liquid stream,	(mol.L <sup>-1</sup> )
$C_o$	radially averaged concentration of tracer,	(mol.L <sup>-1</sup> )
$C_t$	concentration of tracer in the solution supplied,	(mol.L <sup>-1</sup> )
$C_{pf}$	heat capacity of the fluid,	(J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
$D_m$	molecular diffusion coefficient,	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$D_z$	axial dispersion coefficient,	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$D_r$	radial dispersion coefficient,	(m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
$J_0, J_1$	Bessel function of the zeroth-, and the first-order	(-)
$n$	ratio of axial to radial dispersion coefficients,	(-)
$R$	radius of the reactor,	(m)
$r_{cap}$	inner radius of the capillary	(m)
$r$	radial coordinate in the bed,	(m)
$u_f$	interstitial velocity,	(m.s <sup>-1</sup> )
$u_o$	superficial velocity,	(m.s <sup>-1</sup> )
$z$	axial coordinate,	(m)

## Non-Dimensional Groups

$Pe_R = \frac{u_f R}{D_r}$	radial Péclet number based on column diameter,	(-)
$Pe_\phi = \frac{u_f \Phi}{D_r}$	radial Péclet number based on cell size,	(-)
$Pe_{rad,eff}^{gd} = \frac{u_o \Phi \rho_f C_{pf}}{\lambda_{rad,eff}^{gd}}$	radial thermal Péclet number,	(-)
$Pr = \frac{\mu C_{pf}}{\lambda_f}$	Prandtl number,	(-)

$$Re = \frac{\rho_f u_0 \Phi}{\mu} \quad \text{Reynolds number,} \quad (-)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_f D_m} \quad \text{Schmidt number,} \quad (-)$$

*Greek Symbols*

$$\alpha \quad \text{capillary dimensionless radius (= } r_{cap}/R), \quad (-)$$

$$\varepsilon \quad \text{total porosity of the packed bed,} \quad (-)$$

$$\lambda_i \quad \text{roots of the equation } J_1(\lambda_i) = 0, \quad (-)$$

$$\lambda_f \quad \text{heat conductivity of the fluid,} \quad (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$$

$$\lambda_{rad,eff}^{gd} \quad \text{flow contribution to the radial effective heat conductivity,} \quad (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$$

$$\mu \quad \text{fluid viscosity,} \quad (\text{Pa.s})$$

$$\eta \quad \text{dynamic viscosity of fluid flow,} \quad (\text{N.s.m}^{-2})$$

$$\zeta \quad \text{dimensionless axial coordinate,} \quad (-)$$

$$\rho \quad \text{dimensionless radial position of the fluid velocity,} \quad (-)$$

$$\rho_f \quad \text{specific mass of the fluid,} \quad (\text{kg.m}^{-3})$$

$$\Phi \quad \text{cell size,} \quad (\text{m})$$

*Superscripts and Subscripts*

$$eff \quad \text{effective}$$

$$f \quad \text{fluid}$$

$$gd \quad \text{gas dispersion}$$

## Literature Cited

- (1) Tianjian, L. Ultralight porous metal: from fundamentals to application. *Acta Mech. Sinica, Chinese J. Mech.*, **2002**, *18*, 457.
- (2) Ledoux, M. J.; Pham-Huu, C. Silicon carbide: a novel catalyst support for heterogenous catalysis. *Cat Tech*, **2001**, *5*, 226.
- (3) Philippe, R.; Lacroix, M.; Dreibine, L.; Pham-Huu, C.; Edouard, D.; Savin, S.; Luck, F.; Schweich, D. Effect of structure and thermal properties of a Fischer-Tropsch catalyst in a fixed bed. *Catal. Today*, **2009**, *147*, 305.
- (4) Tronconi, E.; Groppi, G. "High conductivity" Monolith catalysts for gas/solid exothermic reactions. *Chem. Eng. Technol.*, **2002**, *25*, 743.
- (5) Chin, Y.H.; Hu, J.; Cao, C.; Gao, Y.; Wang, Y. Preparation of a novel structured catalyst based on aligned carbon nanotube arrays for a microchannel Fischer-Tropsch synthesis reactor. *Catal. Today*, **2005**, *110*, 47.
- (6) Richardson, J.T.; Garrat M.; Hung, J. K. Carbon dioxide reforming with Rh and Pt-Re catalysts dispersed on ceramic foam supports. *Appl. Catal., A*, **2003**, *255*, 69.
- (7) Richardson, J. T.; Peng, Y.; Remue, D. Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop. *Appl. Catal., A*, **2000**, *204*, 19.
- (8) Lacroix, M.; Nguyen, P.; Schweich, D.; Pham-Huu, C.; Savin-Poncet, S.; Edouard, D. Pressure drop measurements and modeling on SiC foams. *Chem. Eng. Sci.*, **2007**, *62*, 3259.
- (9) Stemmet, C. P.; Jongmans, J. N.; van der Schaaf, J.; Kuster, B. F. M.; Schouten, J. C. Hydrodynamics of gas-liquid counter-current flow in solid foam packings. *Chem. Eng. Sci.*, **2005**, *60*, 6422.
- (10) Edouard, D.; Lacroix, M.; Pham, C.; Mbodji, M.; Pham Huu, C. Experimental Measurements and Multiphase Flow Models in Solid SiC Foam Beds. *AIChE J.*, **2008**, *54*, 2823.
- (11) Richardson, J.T.; Remue, D.; Hung, J. K. Properties of ceramic foam catalyst supports: mass and heat transfer. *Appl. Catal., A*, **2003**, *250*, 319.
- (12) Giani, L.; Groppi, G.; Tronconi, E. Mass-transfer characterization of metallic foams as supports for structured catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*, 4993.

- (13) Gunn, D. J.; Pryce, C. Dispersion in packed beds. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **1969**, *47*, 341.
- (14) Stemmet, C. P.; van der Schaaf, J.; Kuster, B. F. M.; Schouten, J.C. Solid Foam Packings for Multiphase Reactors: Modelling of Liquid Holdup and Mass Transfer. *Chem. Eng. Res. Des.*, **2006**, *84*, 1134.
- (15) Hassiger, R. C.; von Rosenberg, D. U. A mathematical and experimental examination of transverse dispersion coefficients. *Soc. Petrol. Eng. J.*, **1968**, 195.
- (16) Ziokowski, D.; Szustek, S. Effect of fluid velocity radial profile on the radial mass dispersion in a fluid stream in a packed bed tubular apparatus. *Chem. Eng. Sci.*, **1989**, *44*, 1822.
- (17) Montillet, A.; Comiti, J.; Legrand, J. Axial dispersion in liquid flow through packed reticulated metallic foams and fixed beds of different structures. *Chem. Eng. Sci.*, **1993**, *52*, 63.
- (18) Schnitzlein, K. Modeling radial dispersion in terms of the local structure of packed beds. *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, *56*, 579.
- (19) Gunn, D. J. Axial and radial dispersion in fixed beds. *Chem. Eng. Sci.*, **1987**, *44*, 363.
- (20) Stemmet, C. P.; Meeuwse, M.; van der Schaaf, J.; Kuster, B. F. M.; Schouten, J. C. Gas-liquid mass transfer and axial dispersion in solid foam packing. *Chem. Eng. Sci.*, **2007**, *62*, 5444.
- (21) Harleman, D. R. F.; Rumer, R. R. Longitudinal and lateral dispersion in an isotropic porous medium. *J. Fluid Mech.*, **1963**, *16*, 385.
- (22) Wen, C. Y.; Fan, L. T. Models for flow systems and chemical reactors. *M. Dekker*, New York, **1975**.
- (23) Wakao, N.; Kaguei, S. Heat and mass transfer in packed beds. *Gordon & Breach Sci. Pub.*, New York, **1982**.
- (24) <http://www.sicatcatalyst.com>.
- (25) Truong-Huu, T.; Lacroix, M.; Pham-Huu, C.; Schweich, D.; Edouard, D. Towards a more realistic modeling of solid foam: use of the pentagonal dodecahedron geometry. *Chem. Eng. Sci.*, **2009**, *44*, 363.

- (26) Edouard, D.; Truong-Huu, T.; Pham-Huu, C.; Luck, F.; Schweich, D. The effective thermal properties of solid foam beds: experimental and estimated temperature profiles. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **2010**, *53*, 3807.
- (27) Delgado, J. M. P. Q. Longitudinal and transverse dispersion in porous media, *I. Chem. E.*, **2007**, *85*, 245.
- (28) Bauer, R.; Schlünder, E. U. Effective radial thermal conductivity of packings in gas flow, *Int. Chem. Eng.*, **1978**, *18*, 181.





# **Conclusions et perspectives**



Les mousses solides présentent une porosité élevée, qui permet de réduire considérablement la perte de charge dans le lit catalytique à haute vitesse d'écoulement des fluides ; elles présentent aussi une structure solide interconnectée qui favorise le transfert de chaleur vers l'extérieur du milieu réactionnel. Ces propriétés rendent les mousses solides intéressantes en tant que supports de catalyseur. Cependant, du point de vue du génie chimique, les propriétés de transport des mousses alvéolaires ne sont pas encore complètement maîtrisées. Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse était donc d'étudier les propriétés de transport au sein des mousses alvéolaires de carbure de silicium beta. Les résultats obtenus dans ce travail nous permettent de proposer les conclusions et les perspectives suivantes.

## **5.1. Conclusions**

### **Le modèle dodécaèdre :**

Les résultats publiés dans la littérature semblent indiquer que les modèles géométriques utilisés jusqu'ici pour estimer les propriétés de transport au sein d'une mousse alvéolaire, sont soit valables pour des porosités supérieures à 0.9, soit nécessitent l'optimisation des paramètres de la corrélation à partir du résultat mesuré. Dans le dernier cas, ces corrélations ne sont pas vraiment « *universelles* » dans l'application pour toutes les mousses. Le modèle basé sur la géométrie dodécaèdre pentagonal régulier, qui a été développé dans ce travail, présente plusieurs avantages. Tout d'abord, l'utilisation de cette géométrie permet d'établir des relations simples entre les paramètres morphologiques de la mousse ( $d_s$ ,  $a$ ,  $\Phi$  ou  $\varepsilon$ ). Par la suite, ce modèle a permis d'estimer la surface spécifique géométrique, la perte de charge, ainsi que le transfert externe de matière sur une gamme étendue de paramètres morphologiques de la mousse alvéolaire (en particulier pour des porosités inférieures à 0.9). Cependant, en comparant avec les autres modèles géométriques, surtout le modèle basé sur une cellule d'octaèdre tronqué, notre modèle présente certains inconvénients. Tout d'abord, la géométrie dodécaèdre pentagonal régulier ne pave pas l'espace. Ensuite, les relations induites dans notre modèle ne prennent pas en compte les fenêtres bouchées ainsi que la présence de ponts creux (voir la figure 5-1 :A et B ci-dessous). Par exemple, la cellule d'octaèdre tronqué utilisée par Amer et al.[1] pour calculer la surface spécifique, montre que les ponts creux jouent un rôle non négligeable dans l'estimation de cette surface.

## **L'étude du transport de chaleur :**

L'étude du transport de chaleur au sein des mousses de carbure de silicium beta est le principal sujet de ce travail. Donc, un état de l'art sur les méthodes de mesure de la conductivité thermique effective des mousses solides a été réalisé ; ce travail montre que la conductivité thermique effective peut être obtenue par trois méthodes différentes. La première est une méthode inverse basée sur un modèle (méthode 1), la deuxième est basée sur la mesure simultanée des puissances thermiques échangées et la différence de température dans l'échantillon (méthode 2). La dernière, est une méthode se basant sur le rapport des pentes du profil de température dans deux échantillons placés côte à côte (méthode 3). Dans notre travail, deux systèmes différents ont été développés pour mesurer la conductivité thermique effective des mousses alvéolaires de carbure de silicium beta. L'interprétation des résultats expérimentaux a été réalisée par les trois méthodes indiquées précédemment.

Dans le premier système, les mesures des profils axiaux et radiaux de température ont été effectuées dans un tube cylindrique garni de mousses ou d'extrudés et parcouru par un écoulement de gaz. L'interprétation de ces profils par la méthode 1 permet d'estimer la conductivité thermique effective radiale des échantillons. Les résultats obtenus dans cette étude permettent de quantifier l'effet de la conductivité thermique intrinsèque ainsi que la morphologie de l'échantillon sur la conductivité thermique radiale ; de plus, l'effet des propriétés de transport du fluide en mouvement sur les propriétés de transport de chaleur a été confirmé. L'avantage majeur de cette méthode est qu'elle peut être utilisée quelle que soit la perte thermique du système ; par contre, la valeur de la conductivité thermique effective radiale, obtenue indirectement, dépend de la qualité du modèle.

Le deuxième système a été développé dans l'objectif de mesurer directement la conductivité thermique. Ce système est un montage symétrique constitué par trois plaques ; la méthode 2 a été utilisée pour estimer la conductivité thermique. Avec ce système, la méthode 2 permet de mesurer cette conductivité et d'estimer les incertitudes des mesures. Néanmoins, pour les échantillons ayant une conductivité thermique plus faible, la quantité de chaleur échangée entre les plaques est faible ; dans ce cas, la perte thermique rend les résultats inexploitable. Dans ce contexte, la méthode 3 a été utilisée pour exploiter les résultats expérimentaux dans ce même système. Cette méthode nous permet de déterminer la conductivité thermique effective statique des mousses ainsi que de voir le rôle majeur de la

porosité sur cette conductivité. Cependant, les valeurs de la conductivité thermique déterminées par cette méthode sont largement inférieures à celle obtenue avec la méthode 1 (dans le système de mesure indirecte).

### **L'étude du transport de matière :**

Un montage 'classique' pour l'étude de la dispersion radiale a été développé. C'est un système qui permet d'injecter localement un traceur à l'entrée de l'échantillon, en son centre, et de mesurer la concentration de ce traceur à la sortie. Une méthode analytique a été utilisée pour interpréter les données expérimentales. Les résultats de simulation montrent que, dans nos conditions opératoires, la dispersion axiale n'est pas négligeable dans l'estimation du coefficient de la dispersion radiale. Dans ce cas, la corrélation proposée par Montillet et al. apparaît suffisante pour estimer ce coefficient.

Une corrélation a ensuite été proposée pour estimer le coefficient de dispersion radiale : elle nous permet de vérifier une analogie entre les processus de transfert thermique et de transfert de matière au sein de la mousse. De plus, la conformité entre le nombre de Péclet et les rapports entre les coefficients de dispersion axiale et radiale obtenus dans un milieu poreux de mousse et d'un lit fixe conventionnel, permet de vérifier un comportement similaire dans ces deux milieux poreux.

## 5.2. Perspectives

### Le modèle géométrique de la mousse :

L'observation des photos des mousses, montre certaines fenêtres des cellules bouchées (Fig.5-1 :A) et des ponts creux (Fig.5-1 :B). Ces facteurs peuvent avoir des conséquences non négligeables en terme de surface spécifique comme indiqués dans la publication récente d'Amer et al. [1]. De plus, les fenêtres bouchées, causent également l'augmentation de la perte de charge (cette dernière est à peu près proportionnelle à la surface spécifique). Donc, ce modèle géométrique pourrait être encore amélioré en prenant en compte la présence de ces facteurs.

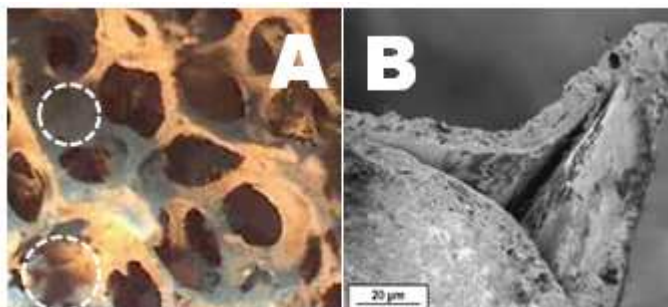


Figure 5-1 : A : fenêtrées bouchées, B : pont creux

### L'étude du transport de chaleur :

La confrontation des résultats obtenus dans les systèmes de mesures indirecte et directe, montre qu'il existe un écart élevé entre ces valeurs. En effet, il existe certaines différences dans les conditions opératoires ainsi que dans le traitement des échantillons utilisés dans ces deux systèmes. Dans ce cas, il est indispensable d'effectuer d'autres mesures dans le même système et les mêmes conditions opératoires (en présence d'un fluide en mouvement ou au repos) avec des mousses qui n'ont pas subi d'étape de décarbonisation, dans un premier temps, puis décarbonisées dans un second temps. Cela permettrait de savoir si cette étape entre en jeu dans cette différence.

Avec les échantillons de conductivité thermique faible, la méthode 2 est très sensible à la perte thermique. Une amélioration de la boîte isolante, comme par exemple la mise sous vide des parois et le remplacement de la plaque chaude d'origine par une plaque chauffée

électriquement (meilleure précision sur la puissance de chauffe) seraient donc intéressants pour avoir des résultats davantage exploitables.

### **L'étude du transport de matière :**

L'utilisation de la corrélation de Montillet et al. dans l'estimation du coefficient de la dispersion radiale donne des résultats qui semblent satisfaisants. Cependant, cette corrélation n'est pas « *universelle* » et a été établie pour une mousse de porosité (0.975) largement supérieure à celle des mousses utilisées dans notre travail (0.85 et 0.9). Il serait donc intéressant d'étudier la dispersion axiale des mousses en écoulement monophasique, dans l'objectif de chercher une corrélation valable sur une gamme de porosité étendue, afin de confirmer ce résultat. De plus, des études supplémentaires dans une gamme plus large de porosité de la mousse et de vitesse d'écoulement du fluide seraient nécessaires pour proposer des corrélations mieux étayées.

### **Perspective générale :**

Jusqu'à présent, les échantillons de mousses ne sont disponibles que sous forme d'objets de taille modeste. L'étude des propriétés de transport lors d'empilements réguliers de ces objets seraient utile afin de cerner le rôle des interfaces entre ces objets qui peuvent être de répercussions diverses :

- Court-circuit en écoulement, favorable à une réduction de la perte de charge, mais défavorable à un transfert fluide solide.
- Absence de ponts thermiques entre objets élémentaires défavorable au transfert de chaleur.

Le progrès dans les méthodes de synthèse permettent aussi d'envisager des objets élémentaires de plus grandes dimensions (jusqu'à plusieurs décimètres) : les corrélations établies dans notre travail sont-elles encore valables ? Une autre façon de poser la question est de se demander si nos échantillons et les résultats que nous proposons ne sont pas restreints à des petites tailles, inférieures au décimètre.

La plupart des mousses solides actuellement disponibles sont en métal ou en céramique et présentent des tailles de cellule de quelques centaines de micromètres à quelques

millimètres et des porosités alvéolaires de 85 à 95% environ. Il serait souhaitable d'avoir des matériaux similaires mais de propriétés différentes :

- Des porosités comprises entre 0.5 et 0.80 seraient les bienvenues pour combler le fossé entre les mousses actuelles très poreuses et le lit fixe, tant sur le plan des applications que sur le plan compréhension.
- Des tailles de cellules beaucoup plus petites. A ce titre les « méso-mousses » de silice (ou de polymère) que l'on sait produire maintenant mériteraient d'être étudiées : les ponts ainsi que les pores (fenêtres) de ces matériaux sont de quelques micromètres [2]. Les pertes de charges et les transferts solide-fluide sont-ils efficaces dans ces matériaux? Les corrélations proposées ici s'appliquent-elles ?

Certaines mousses peuvent être formées, taillées, structurées et insérées à volonté dans d'autres objets [3]. Certaines peuvent avoir des structures régulières [4, 5]. En particulier les mousses à géométries régulières du CTIF [5] permettraient de tester la qualité des modèles géométriques envisagés.

La caractérisation géométrique macroscopique des mousses demeure encore assez empirique : la notion de PPI, de diamètre de fenêtre, de pont, la diversité des tailles caractéristiques employées dans les corrélations démontrent le besoin de mesures fiables et automatisées telles que peuvent les fournir l'imagerie et le traitement numérique des images obtenues. Cette approche est en plein développement et devra être mise à profit pour compléter et améliorer les techniques employées actuellement.

Enfin, le problème du contact à la paroi est aussi capital pour les applications en réacteur chimique.



## **Références**

[1] Amer Inayat, Hannsjörg Freund, Thomas Zeiser, Wilhelm Schwieger, *Determining the specific surface area of ceramic foams: The tetrakaidehedra model revisited*, *Chemical Engineering Science*, Volume 66, Issue 6, (2011), pp. 1179-1188.

[2] Kazuki Nakanishi, *Pore structure control of silica gels based on phase separation*, *J. Por. Materials* 4 (1997), pp. 67-112.

## **Références des sites internets**

[3] <http://www.alantum.com/en/index.html>

[4] <http://www.sicatcatalyst.com>

[5] <http://www.ctif.com/innovation-ctif.asp>

# Annexe

## Liste des travaux

### Publications

1. *Tri Truong Huu, Maxime Lacroix, Cuong Pham Huu, Daniel Schweich, David Edouard\**.

**Towards a more realistic modeling of solid foam: Use of the pentagonal dodecahedron geometry.** Chemical Engineering Science, Volume 64, Issue 24, 16 December 2009, Pages 5131-5142.

2. *David Edouard\*, Tri Truong Huu, Cuong Pham Huu, Francis Luck, Daniel Schweich.*

**The effective thermal properties of solid foam beds: Experimental and estimated temperature profiles.** International Journal of Heat and Mass Transfer, *Volume 53, Issues 19-20, September 2010, Pages 3807-3816.*

3. *Tri Truong Huu, Régis Philippe\*, Patrick Nguyen, David Edouard\*, Daniel Schweich.*

**Radial dispersion in liquid upflow through solid SiC foam beds.**

[dx.doi.org/10.1021/ie1017942](https://doi.org/10.1021/ie1017942)/Ind.Eng.Chem.Res. 2011,50,4329-4334.

### Posters:

#### **1. Congress: EURO foam 2008:**

**Two phase pressure drop and total liquid holdup measurement in solid SiC foam beds**

David Edouard\*, Tri Truong Huu, Patrick Nguyen, Cuong Pham Huu.

#### **2. Congress Chisa 2010-ECCE 7:**

**Radial Dispersion in Liquid Upflow Through Solid SiC Foam Beds**

Tri Truong Huu\*, Régis Philippe, David Edouard, Daniel Schweich.