



HAL
open science

Des limites à la réduction d'échelle en réacteur de test catalytique en lit fixe?

Matthieu Rolland

► **To cite this version:**

Matthieu Rolland. Des limites à la réduction d'échelle en réacteur de test catalytique en lit fixe?. Génie des procédés. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10142 . tel-01074129

HAL Id: tel-01074129

<https://theses.hal.science/tel-01074129>

Submitted on 13 Oct 2014

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

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

Année 2014

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

Spécialité : Génie des procédés

DIPLOME DE DOCTORAT
(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 7 Juillet 2014

par **Matthieu ROLLAND**

Des limites à la réduction d'échelle en réacteur de test catalytique en lit fixe ?

JURY

Directeur de Thèse : C. de Bellefon

Président : P. Fongarland

Rapporteur : J. Aubin Cano

Rapporteur : P. Perré

Membre : P. Pitiot

TABLE DES MATIÈRES

NOMENCLATURE	7
---------------------------	----------

RÉSUMÉ.....	11
--------------------	-----------

1 ÉTAT DE L'ART SUR LE TEST DE CATALYSEUR MIS EN FORME EN LIT FIXE 21

1.1 Développement et évaluation de catalyseurs de raffinage	21
1.1.1 Spécificité des charges hydrocarbonées.....	22
1.1.2 Les grandes étapes de développement du catalyseur	23
1.1.3 Test sur catalyseur mis en forme ou poudre ?.....	25
1.1.4 Les réacteurs de test de catalyseur mis en forme.....	27
1.1.5 Intérêt de la réduction de taille.....	30
1.2 Méthodologies d'extrapolation sur grains mis en forme	31
1.2.1 Démarche d'extrapolation académique	32
1.2.2 Démarches simplifiées	33
1.2.3 Synthèse sur les démarches d'extrapolation.....	36
1.2.4 Conséquence pour les outils de test	36
1.3 Les problématiques de la réduction de taille en lit fixe.....	36
1.3.1 Forces gouvernant les écoulements	37
1.3.2 Régimes d'écoulements	42
1.3.3 Aspects liés au chargement des solides	48
1.3.4 Modélisation des réacteurs lit fixe	55
1.3.5 Transferts de matière internes	70
1.3.6 Transferts de matière externes	72
1.3.7 Critère de ratio de diamètre de réacteur sur diamètre de particule	81
1.4 Résumé des problématiques scientifiques identifiées	84

2 ÉCOULEMENT GAZ – LIQUIDE EN μ-LIT FIXE	85
2.1 Objectif du chapitre.....	85
2.2 Bibliographie sur les écoulements gaz-liquide dans des réacteurs avec structures micro-métriques	85
2.2.1 Écoulement en milieux poreux : écoulement capillaire	85
2.2.2 Écoulements en μ -lit structuré	90
2.2.3 Écoulements en lit de poudre micrométrique.....	94
2.2.4 Écoulements en mousse	96
2.2.5 Écoulements en lits fixe de particules millimétriques avec remplissage de porosité.....	97
2.2.6 Synthèse de la bibliographie sur les écoulements en présence de micro particules.....	98
2.3 Quelques observations expérimentales	99
2.3.1 Observations d'écoulement en tube millimétrique	99
2.3.2 μ -tomographie.....	102
2.3.3 Synthèse des observations expérimentales.....	104
2.4 Écoulement capillaire en lit fixe	105
2.4.1 Écoulement capillaire.....	105
2.4.2 Comparaison entre écoulement capillaire et écoulement à bulle	106
2.4.3 Proposition de carte d'écoulement descendant G/L en μ -lit fixe.....	107
2.5 Conséquence pour le génie chimique des réacteurs pilotes	109
2.6 onclusion : écoulement gaz-liquide en μ lit fixe.	111
3 ÉCHANTILLONNAGE DES GRAINS DE CATALYSEURS	113
3.1 Les sources de variabilité entre grains catalytiques	113
3.2 istribution de taille de grains catalytiques	115
3.2.1 Granulométrie des billes	115
3.2.2 Granulométrie des extrudés	116
3.2.3 Synthèse des données granulométriques.....	118
3.3 Méthodologie d'évaluation de l'impact des variations dimensionnelles.....	118
3.3.1 Modélisation des effets de dimension sur l'activité d'un grain.....	119
3.3.2 Méthodologie d'évaluation de l'effet "dimensionnel"	124
3.3.3 Méthodologie d'évaluation de l'effet échantillonnage.....	124
3.3.4 Comparaison en écart d'activité exprimé en température.....	128
3.4 Résultats pour des billes.....	129
3.4.1 Effet dimensionnel	129
3.4.2 Effet de l'échantillonnage.....	130
3.4.3 Synthèse des effets sur les billes	132
3.5 Résultats pour des cylindres.....	133
3.5.1 Effet dimensionnel	133
3.5.2 Effet échantillonnage	134
3.5.3 Synthèse sur les cylindres	136
3.6 Conclusion sur l'échantillonnage	137
3.6.1 Principaux résultats	137
3.6.2 Proposition d'amélioration de l'incertitude induite par la granulométrie	139
3.6.3 Perspectives.....	139

4 EFFETS ALÉATOIRES ET MODÈLE DE RÉACTEUR.....	141
4.1 Introduction.....	141
4.2 Émergence du caractère piston-dispersion.....	141
4.3 Comment étudier le lien structure – performance de lits fixes ?	145
4.4 Approche semi-locale par réseau de pores.....	146
4.4.1 Principe du modèle de "réseau de pores"	146
4.4.2 Construction du réseau de pores	147
4.4.3 Résolution du débit dans chaque tube.....	149
4.4.4 Calcul réactif.....	151
4.4.5 Calcul de distribution de temps de séjour (DTS).....	156
4.4.6 Discussion sur le choix des lois de probabilités.....	159
4.4.7 Résultats pour le calcul réactif.....	162
4.4.8 Interprétation des résultats du calcul réactif par un modèle piston – dispersion.....	169
4.4.9 Calculs de distribution de temps de séjour.....	172
4.4.10 Conclusion sur l'approche réseau de pores.....	178
4.5 Simulation locale directe des écoulements.....	179
4.5.1 Principe des calculs CFD locaux.....	179
4.5.2 Mini lit fixe de "8 cylindres"	180
4.5.3 Calcul de transfert de matière liquide – solide.....	182
4.5.4 Calcul de DTS.....	186
4.5.5 Calcul réactif.....	187
4.5.6 Calcul réactif avec forte diffusion moléculaire.....	190
4.5.7 Application aux réactions de raffinage pétrochimie	193
4.5.8 Interprétation en terme de nombres adimensionnés.....	195
4.5.9 Synthèse sur les calculs CFD sur 8 grains	196
4.6 Conclusion du chapitre.....	197
5 CONCLUSION.....	199
5.1 Résumé des travaux	199
5.2 Synthèse des propriétés des réacteurs	200
5.3 Choix du mode d'écoulement	200
5.4 Perspectives.....	202
5.4.1 Vers un réacteur mono grain ?	202
5.4.2 Relier l'échelle locale et le modèle piston - dispersion	203
5.4.3 Aller plus loin sur les tailles d'échantillon.....	203
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	205

Nomenclature

Acronymes

DNS : simulation numérique directe (Direct Numerical Simulation en anglais)

DTS : distribution de temps de séjour

VVH : vitesse volumique horaire (= Q/V)

Lettres romaines

C ou c : concentration (mol/m³)

D : diamètre du réacteur

D_{ax} : dispersion axiale

D_{AX}^L : dispersion axiale estimée pour un réacteur de longueur L

D_T : dispersion transverse

D_m : diffusion moléculaire

D_m^* ou D_{eff} : diffusion moléculaire effective (par exemple dans un milieu poreux)

D_{ax} : dispersion dans la direction axiale de l'écoulement

D_T : dispersion dans la direction transverse à l'écoulement

H : hauteur du réacteur (équivalent à longueur de réacteur)

L : longueur du réacteur (équivalent à hauteur du réacteur)

M : nombre de tubes (modèle de réseau de pore)

N : nombre de nœuds (modèle de réseau de pore)

P : pression (Pa)

Q : débit de charge liquide

S : section du réacteur

V : volume de catalyseur

X : conversion $1-c_f/c_0$

c ou C : concentration (mol/m³)

c_s : concentration dans le liquide à la surface du solide (mol/m³)

c_l : concentration dans le cœur du liquide (mol/m³)

c_l^* : concentration dans le liquide en équilibre avec la phase gaz (mol/m³)

d_p : diamètre de particule

e_c : épaisseur de croute

f : fraction mouillée (sans unité)

g = 9.81 ms⁻², gravité

k : constante de réaction, les unités dépendent du cas. s⁻¹ pour une réaction volumique, m/s pour une réaction surfacique.

m : moyenne

n : ordre de réaction (réactif unique)

r : taux de réaction en mol/m³/s

s : écart-type

t_s : temps de séjour sur un chemin (modèle de réseau de pore)

u_{ls} : vitesse superficielle = Q/S

u_l : vitesse interstitielle

u_m : vitesse moyenne

Lettres grècques

δ : épaisseur du film

$\delta(t)$: fonction dirac : vaut 1 pour $t = 0$, et 0 ailleurs

ε : taux de vide, porosité

μ : viscosité Pa.s

η : viscosité Pa.s

ρ : densité kg/m³

σ : tension de surface, N/m

θ : angle de contact

ΔP : perte de pression (Pa)

Indices

L ou l : pour liquide

g : gaz

s : solide (ex :)

0 : initial (ex : c_0 : concentration initiale)

f : final (ex : c_f : concentration finale)

Exposants

+ : indique que la grandeur est adimensionnée

Nombres adimensionnés

$$B = \frac{(\rho_l - \rho_g) \cdot g \cdot d_p^2}{\sigma} \quad \text{Nombre de Bond}$$

$$Bi = \frac{k \cdot d_p}{D_m} \quad \text{Nombre de Biot (ou Damköhler)}$$

$$Bo = \frac{u \cdot d_p}{D_{ax}} \quad \text{Nombre de Bodenstein ou Péclet particulaire
(nombre de Péclet rapporté au diamètre de particule)}$$

$$Ca = \frac{\mu_l \cdot u_{ls}}{\sigma} \quad \text{Nombre capillaire, sur le liquide}$$

$$Pe = \frac{u \cdot L}{D_{ax}} \quad \text{Nombre de Péclet, basé sur la dispersion axiale}$$

$$Pe_m = \frac{u \cdot L}{D_m} \quad \text{Nombre de Péclet, basé sur la diffusion moléculaire}$$

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_p}{\mu} \quad \text{Nombre de Reynolds}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_m} \quad \text{Nombre de Schmidt}$$

$$Sh = \frac{k_{ls} \cdot d_p}{D_m} \quad \text{Nombre de Sherwood}$$

$$We = \frac{\rho \cdot u^2 \cdot d_p}{\sigma} \quad \text{Nombre de Weber (s'applique au liquide ou au gaz)}$$

Résumé

Pour des raisons de coûts, les tests de catalyseur mis en forme (billes, extrudés, ...) en réacteur est lit fixe sont mis en œuvre dans des réacteurs de plus en plus petits alors que la taille des objets catalytiques ne change pas. Cette évolution conduit à opérer les réacteurs dans des domaines où la connaissance et les modèles de réacteurs issus des travaux de recherches antérieurs en génie chimique peuvent ne plus être valides. Ce travail de thèse s'intéresse aux conséquences de la réduction d'échelle sur la physique dans le réacteur de manière à pouvoir préciser des règles de dimensionnement et de chargement des unités de test.

Une évolution des plans de chargement proposée dans les années 90 et aujourd'hui très répandue est l'utilisation de poudre fine ($\sim 100 \mu\text{m}$) pour remplir la porosité entre les grains de catalyseur de manière à stabiliser les écoulements gaz-liquide descendant au moyen des forces capillaires. Leurs effets sur la nature des écoulements gaz-liquide dans les lits fixes ne sont pas décrits dans la littérature de génie chimique. Nous proposons d'inclure l'écoulement capillaire dans les cartes d'écoulement en lits fixes et discutons des conséquences sur l'opération des réacteurs pilotes.

Avec la diminution de taille des réacteurs, se pose la question d'une limite inférieure sur le nombre de grains de catalyseur à tester pour que le résultat soit représentatif du lot initial. La non représentativité peut apparaître sous deux formes : 1) la représentativité de l'échantillon testé dans le réacteur de test, 2) l'impact de la manière (aléatoire) dont les grains se sont positionnés dans le réacteur sur la performance globale du réacteur. Pour des réactions limitées en transfert interne grâce à une méthodologie de type Monte-Carlo, nous avons montré que l'échantillonnage peut induire une incertitude sur l'évaluation de la performance du catalyseur de l'ordre de quelques °C. Les effets aléatoires d'empilement ont été étudiés par un modèle de réseau de pores aléatoire et par simulation numérique directe sur 8 grains cylindriques. À l'échelle du lit, les effets aléatoires sont amoindris quand la taille du lit fixe augmente indépendamment de la forme. À l'échelle locale, ils résultent d'une compétition entre la diffusion moléculaire transversalement à l'écoulement d'une part et convection et réaction d'autre part et apparaissent conjointement aux limitations au transfert externe. Une ébauche de carte d'apparition des effets aléatoires est proposée.

Le document s'articule autour de 5 chapitres : 1) une introduction détaillée du contexte avec un état de l'art sur les réacteurs à lit fixe de petite taille, 2) la réflexion autour de la nature des écoulements dans des lits fixes dont la porosité est remplie par de la poudre fine, 3) la présentation de la méthodologie d'évaluation des effets de granulométrie et les résultats associés, 4) l'étude des effets aléatoires sur la performance apparente, d'abord par réseau de pores aléatoire puis par simulation numérique directe sur un nombre réduit de grains, 5) une conclusion qui résume les critères de conception de réacteurs de tests à petite échelle, et propose des pistes de continuation du travail.

Mots clés

Réacteur catalytique, lit fixe, écoulement, réduction d'échelle, modélisation, représentativité, incertitude, réseaux de pores, simulation locale, transferts

On limits to downsizing of fixed bed catalytic reactors

Abstract

In order to lower costs, testing of catalytic pellets (spheres or extrudates) is performed in ever smaller fixed bed reactors whereas catalytic pellet size is unchanged. This trend leads to operate reactors in domains where traditional chemical engineering knowledge and reactor models may not hold any more. This thesis work focuses on consequences of downsizing in order to propose additional design guidelines for reactor design.

An evolution proposed in the 90's and quite widespread today is the use of fine powder ($\sim 100 \mu\text{m}$) to fill the void space in-between catalytic pellets. The aim is to stabilize gas-liquid down flow through capillary effects. Effects of capillarity is seldom described in the chemical engineering literature and we propose to add the "capillary flow" to gas-liquid flow maps and discuss consequences for pilot reactor operation.

With downsizing arises the question of a minimum number of pellets to test so as to be representative. Deviation can occur in two manners : 1) the sample tested is not representative, 2) the relative random position of all pellets in reactor has an effect on apparent chemical response. Regarding the first point, we showed that for internally mass transfer limited pellets, the number of pellets can induce an incertitude of a few $^{\circ}\text{C}$ on apparent performance. Effect of random position and orientation have been investigated using a pore network model and direct numerical simulation on a bed composed of 8 cylinders. On the fixed bed scale, effects of random packing are lowered when increasing the fixed bed size, independently of reactor shape. At a local scale, they result from a competition of molecular diffusion on one side and convective transport and reaction on the other side. They are concomitant with external mass transfer limitations. A tentative map of random effects is proposed.

The thesis is built in 5 chapters, 1) a detailed introduction of the context and a review of the literature on small fixed bed reactors, 2) a discussion about flow patterns in fixed beds filled with fine powder, 3) a presentation of a methodology to assess the impact of sampling and results in the case of internally mass transfer limited reactions, 4) a study of the effect of randomness in fixed beds first through a pore network model, then using direct numerical simulation, 5) a conclusion that summarizes design criteria and offers a few perspectives for R&D in downsizing .

Keywords

Catalytic reactor, fixed-bed, flow patterns, downsizing, modeling, representativity, incertitude, pore network model, local simulation, transfers.

Table des figures

Figure 1 : Exemple de chargement de catalyseur extrudé trilobe et billes dans des tubes en verre	26
Figure 2 : Les différents types de réacteur catalytique de laboratoire (d'après [9], figure 1).	28
Figure 3 : Réacteur agité à panier. Gauche : visualisation des écoulements. Droite : schéma de principe. Une turbine auto-aspirante injecte le gaz à mi-hauteur du panier. (Source : documents internes IFPEN, travaux de thèse de M. Braga).	28
Figure 4 : Exemple d'unité IFPEN. Gauche : pilote de 2l (1970). Droite : pilote 4 réacteurs de 10 ml (1990)	31
Figure 5 : Typologie d'écoulement gaz liquide en lit fixe, d'après [19] (a) régime ruisselant (trickle bed), (b) régime pulsé (pulse), (c) régime à brouillard (spray), (d) régime à bulles (bubble flow).....	43
Figure 6 : Carte d'écoulement gaz – liquide en lit fixe descendant proposée par Al Dahha [20] d'après les travaux de Fukushima [21].	44
Figure 7 : Évolution de la fraction mouillée f avec la vitesse superficielle. D'après Julcour [25], figure 4.	45
Figure 8 : Exemple d'arrangement de trilobes dans un tube de 10 mm de diamètre. Micro-tomographie IFPEN.	48
Figure 9 : Porosité moyenne du lit en fonction du ratio diamètre de réacteur sur diamètre de particule, d'après De Klerk [34] qui a utilisé les données de Leva[33].	49
Figure 10 : Profils de porosité radiale dans un tube, d'après [35], fig. 2. L'abscisse correspond à la distance à la paroi exprimée en nombre de diamètre de particules.....	51
Figure 11 : Effet de la répartition entre catalyseur (sombre) et diluant (clair) sur la conversion (x_{N_2O}), d'après [29], figure 4.	54
Figure 12 : Recommandation de valeurs de nombre de Bodenstein Bo d'après Gierman [26]......	58
Figure 13 : Valeur de Bo (Pe_L sur le graphique = $u_L dp / D_{ax} = Bo$) en fonction de Pem (= $u dp / D_m$). [14]. Gauche : phase gaz, Droite : phase liquide. A titre indicatif, en unité pilote les Pem sont de l'ordre de 1 pour la phase gaz et 100 pour la phase liquide	58
Figure 14 : Coefficients de dispersion axiale (D_{11}) en fonction du temps dans le lit fixe (τ). D'après [46] figure 14.....	65
Figure 15 : Modèle du double film	72
Figure 16 : HEPT réduite (adimensionnée par dp) en fonction du ratio D/dp d'après [59] (figure 3)..	82
Figure 17 : Carte d'écoulement en milieu poreux (drainage) d'après [[65]]. Localisation des conditions en réacteurs pilotes de raffinage.....	87

Figure 18 : Carte de forme des interfaces lors d'un séchage en milieu poreux [67].	89
Figure 19 : Exemple de géométrie de micro-lit fixe structuré, d'après De Loos [<loos2010>].	90
Figure 20 : Schéma du dispositif avec injection de gaz par les côtés, d'après [68].	92
Figure 21 : Écoulement gaz-liquide dans un réseau de tube avec (gauche) ou sans (droite) zone de piliers plus resserrés. D'après [31].	92
Figure 22 : Photographie des écoulements d'après [69] figure 5. Gauche : écoulement dans le canal vide. Droite écoulement dans le canal avec piliers espacés de 17 μm	93
Figure 23 : Photographie des écoulements d'après [69] figure 5. Gauche : écoulement dans le canal vide. Droite écoulement dans le canal avec piliers espacés de 7 μm	94
Figure 24 : Photographie de l'entrée du dispositif utilisé par Losey [70]. A : injection gaz - liquide pulsée ; B : injection gaz - liquide « stable »	95
Figure 25 : Photographie d'écoulement dans des canaux remplis de mousse. D'après Tourvieille [74].	97
Figure 26 : Schéma du dispositif d'observation des écoulements en tube en μ lit fixe. Le tube peut être horizontal ou vertical avec écoulement ascendant ou descendant. La visualisation est réalisée au moyen d'un appareil photo numérique.	100
Figure 27 : Tube rempli avec des extrudés (jaunes/verts) et des billes de verre Duran de 60 μm et exposé à des écoulements alternés d'heptane et d'azote. Les particules de verre Duran sont "invisibles" quand elles sont mouillées par de l'heptane.	101
Figure 28 : billes de 60 μm dans un tube de 6 mm. Noir = gaz, Gris = liquide, Clair = bille.	103
Figure 29 : Proposition de carte d'écoulement gaz-liquide descendant en pilote lit fixe	109
Figure 30 : Histogramme de diamètre des billes pour 9 échantillons de catalyseur Axens – LD241 fabriqués après prélèvement dans le même lot de support.	116
Figure 31 : Distribution de longueur pour l'échantillon 2.	117
Figure 32 : Exemple de profil de concentration dans un grain	122
Figure 33 : Graphe de parité : efficacité simulation (Comsol) et efficacité calculée par la formule de cylindre infini pour 143 couples longueur x constante cinétique. Chaque groupe correspond à une même valeur du module de Thiele et des longueurs différentes.	123
Figure 34 : Principe de la modélisation d'un réacteur avec des tailles de particules aléatoires.	125
Figure 35 : Énergie apparente d'activation en fonction du module de Thiele.	129
Figure 36 : Effet de la réduction du diamètre de 0.1 mm sur l'évaluation de performance.	130
Figure 37 : Billes : Incertitude sur l'activité en fonction de la taille de l'échantillon et du module de Thiele (entre 0.25 et 10) et de la taille d'échantillon. m = 3 mm, s = 0.4 mm.	131

Table des figures

Figure 38 : Billes : Effet de la largeur de distribution. $m = 3$, module de Thiele = 1.	131
Figure 39 : Billes : Effet de l'ajout d'un bruit de 10 % sur la constante cinétique intrinsèque en fonction du module de Thiele (0.25, 1 et 2), $m = 3$ mm, $s = 0.4$ mm	132
Figure 40 : Cylindres : Surperformance apparente suite à une modification des dimensions	134
Figure 41 : Cylindres : Incertitude sur l'activité en fonction de la taille de l'échantillon et du module de Thiele (entre 0.25 et 10) et de la taille d'échantillon. $m = 3$ mm, $s = 0.6$ mm.	135
Figure 42 : Cylindres : Effet de la largeur de la distribution. $m = 3$ mm, module de Thiele = 1.	135
Figure 43 : Cylindres : Incertitude sur l'activité en présence d'un bruit aléatoire sur l'activité.....	136
Figure 44 : Comparaison de la solution analytique de l'équation piston – dispersion avec une loi normale.....	143
Figure 45 : Gauche : photo d'un empilement de catalyseur dans un tube Droite : représentation d'un réseau de 5 couches de 5 nœuds.	146
Figure 46 : Exemple de champ de concentration Rouge = concentration initiale, Bleu = concentration nulle (axe de symétrie vertical à gauche, paroi réactive à droite, écoulement de bas en haut).....	153
Figure 47 : Solution du problème de convection – diffusion avec réaction en paroi pour différentes valeurs de k^* et z^*	155
Figure 48 : Exemple d'un chemin dans un réseau de tubes.....	157
Figure 49 : Courbes de distribution de temps de séjour de $E(t)$ et $F(t)$ pour 5 couches et 10 nœuds par couche.....	158
Figure 50 : Distribution du contact d'une bille avec d'autres billes, Gauche : cas grain 3D – Droite : cas LMGC, courbe restreinte à $n < 12$ [81].....	160
Figure 51 : Nombre de tubes connectés a un pore, gauche : loi de poisson, droite : loi binomiale....	161
Figure 52 : Comparaison des deux lois de connectivité – 15 nœuds par couche sur la moyenne des concentrations en sortie de réseau.	161
Figure 53 : Exemple de concentration aux nœuds, réacteur de 20 couches. Gauche : vue 3D – Droite : projection en 2D.....	163
Figure 54 : Exemple de concentration aux nœuds, réacteur de 100 couches. Gauche : vue 3D – Droite : projection en 2D	163
Figure 55 : Conversion apparente du réacteur : effet du nombre de couches à iso VVH, cas 90 % de conversion. Les barres d'erreur représentent l'incertitude ($\pm 2 \sigma$). Les calculs à 65 et 100 couches ont été répétés 12 fois seulement et sont présentés à titre indicatif.....	165
Figure 56 : Effet de la longueur sur l'incertitude. (95 % des valeurs sont dans la gamme +/-1C).....	166

Figure 57 : Effet de la forme sur la concentration moyenne en sortie. Les barres d'erreur représentent l'incertitude ($\pm 2 \sigma$)	167
Figure 58 : Effet de la forme sur l'incertitude	168
Figure 59 : Principe du calcul de Pe associé à chaque calcul obtenu par Modèle de réseau de pores. Haut Gauche : résultats du modèle de réseau de pores, Haut Droite : résultats du modèle piston-dispersion, Bas : Relation déduite entre nombre de couches et Pe	170
Figure 60 : Nombre de bodenstein apparent en fonction du nombre de couches. Barres d'erreur : $\pm 2 \sigma$	171
Figure 61 : Courbes de DTS pour 100 tirages – cas 5 couches de 10 nœuds.	172
Figure 62 : Courbes de DTS moyennes pour 2 à 5 couches de 10 noeuds – Comparaison avec le cas réacteur piston - dispersion	174
Figure 63 : Évolution du nombre moyen de chemins avec le nombre de couches.....	175
Figure 64 : Modification de la DTS en enchaînant les lits.	176
Figure 65 : Convolution de DTS et comparaison avec le modèle de réacteur piston - dispersion	177
Figure 66 : Géométrie du calcul (cas H&V contact).....	180
Figure 67 : Concentration moyenne en sortie pour les différents arrangements de cylindre.....	183
Figure 68 : Profils de concentration (écoulement vers le bas). Rouge : $c=1$, Bleu : $c=0$. Gauche : cas « H » – Droite : cas « V »	184
Figure 69 : Profils de concentration (écoulement vers le bas). Rouge : $c=1$, Bleu : $c=0$. Gauche : Cas horizontaux alternés. Droite : Cas aléatoire B.	185
Figure 70 : Flux de dissolution en surface des cylindres. Bleu = flux nul, Rouge : flux = maximal..	186
Figure 71 : Profil de concentration suite à un échelon de concentration. Cas Horizontal Alterné.	187
Figure 72 : Calcul réactif pour quatre configurations, $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	188
Figure 73 : Calcul réactif sur le cas cylindre alterné sans contact, $k = 10^{-4} \text{ m/s}$ (activité moyenne). Rouge = 1, Bleu = 0.	189
Figure 74 : Profils de concentration à forte conversion ($k = 10^{-2} \text{ m/s}$) . Rouge = 1, Bleu = plus faible. Échelles différentes selon les cas. Gauche : cas cylindres parallèles. Droite : cas aléatoire B....	189
Figure 75 : Flux de consommation en surface des cylindres ($k = 10^{-4} \text{ m/s}$). Bleu = flux nul, Rouge : flux = $10^{-4} \text{ mol/m}^2/\text{s}$	190
Figure 76 : Calcul réactif pour $D_m = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$: tous les empilements ont les mêmes performances.....	191

Figure 77 : Calcul réactif à fort coefficient de diffusion moléculaire ($k = 10^{-3} \text{ m/s}$, $D_m = 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$). Rouge = 1, Bleu = 0.5. Echelles identiques pour les deux calculs. Gauche : cylindres parallèles. Droite : cylindre alternés..... 191

Figure 78 : Profil de concentration pour $D_m = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ et $k = 10^{-4} \text{ m/s}$ (gauche), $k = 10^{-3} \text{ m/s}$ (milieu), $k = 10^{-2} \text{ m/s}$ (droite). (Même échelle de couleur pour les 3 cas : Rouge, $c=1$, Bleu, $c=0$). 192

Figure 79 : Évolution des concentrations moyennes en sortie en fonction du coefficient de diffusion moléculaire D_m pour deux empilements. $k = 10^{-3} \text{ m/s}$ 193

Figure 80 : Activité apparente pour différents empilements en fonction de la constante d'activité surfacique k . $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 194

Figure 81 : Concentration en fonction du Biot et du Péclet. Échelle logarithmique. Courbe tracée pour une seule valeur de la vitesse. 195

Figure 82 : Carte des effets d'empilement dans le plan $Bi - Pe$. Echelle logarithmique. 196

1 État de l'art sur le test de catalyseur mis en forme en lit fixe

Le développement d'un procédé de conversion chimique, consiste à proposer un enchaînement d'étapes unitaires (mélange, réaction, séparation, ...) en maximisant les rendements en produits valorisables et en diminuant les coûts associés. Le développement de procédé inclut celui des catalyseurs et des technologies associées notamment du réacteur. Ce document concernera uniquement les procédés mettant en jeu des solides (catalyse hétérogène ou purification/séparation) et opérant sur des charges de type hydrocarbures (gaz et/ou liquide). Ce choix est motivé par les domaines d'activité de l'IFPEN et de sa filiale Axens qui commercialise majoritairement des procédés de raffinage et de pétrochimie opérant avec des catalyseurs solides poreux et mis en forme.

1.1 Développement et évaluation de catalyseurs de raffinage

Pour donner des ordres de grandeur, les volumes des réacteurs de raffinage sont compris entre 1 et 100 m³. Un procédé de raffinage vaut entre 100 M€ et 1000 M€. La dimension, le coût et les impératifs de rentabilité des installations de raffinage et de pétrochimie interdisent bien évidemment des essais de développement à échelle 1. L'enjeu est alors de réaliser à moindre coût des essais à échelle réduite en recueillant assez d'information pour pouvoir dimensionner et garantir les performances industrielles tant au niveau des rendements, sélectivités et qu'au niveau de la fiabilité. Les conséquences financières d'un échec étant désastreuses, la démarche d'extrapolation est une étape critique. La démarche s'appuie assez souvent sur une analyse de risque qu'il faut alimenter. La méthode de développement doit aussi donner suffisamment confiance aux décideurs (clients ou commerciaux) pour accepter de prendre le risque d'investir dans une innovation. A titre d'exemple, voici une expression qui revient régulièrement dans le monde de la chimie : "Everybody wants to be the second to buy a new technology".

Avant d'aborder les méthodologies de développement de catalyseur, il est nécessaire de préciser le contexte des charges traitées dans les industries du raffinage et de la pétrochimie.

1.1.1 Spécificité des charges hydrocarbonées

Les performances de la plupart des catalyseurs sont différentes selon les charges employées, notamment vis-à-vis du vieillissement et de l'empoisonnement. Dans certaines applications, ces variations de performance sont bien comprises et prédictibles, mais pour d'autres l'identification des descripteurs de réactivité est encore l'objet de recherches .

Les charges présentes en raffinerie présentent une complexité chimique élevée et, mises à part les coupes légères (molécules avec moins de 5-6 atomes de carbone), il est très difficile d'obtenir une analyse chimique détaillée de la charge. Une première raison est le nombre d'isomères qui augmente exponentiellement avec la longueur de chaîne [1] : 347 isomères pour un alcane avec 15 atomes de carbone, 366 319 isomères pour un alcane avec 20 atomes de carbone et 36 797 588 isomères pour 25 atomes de carbone. Une autre est la résolution des techniques analytiques qui ne permet pas toujours de discriminer les molécules présentant des signatures trop proches. Les charges pétrolières sont donc généralement décrites plus par les propriétés physico-chimiques [1] (densité, viscosité, indice de réfraction, courbe de distillation, degré API), des propriétés d'usages (point de trouble, l'indice de cétane / iso-octane) ou la réactivité à certaines réactions (indice de Brome).

Dans certaines étapes du développement de catalyseur, les tests sont conduits en utilisant des charges "modèles", c'est-à-dire des charges recomposées en laboratoire en mélangeant des corps purs commerciaux. Cela permet d'une part de limiter la consommation des charges ex-raffinerie, parfois très difficiles à obtenir et avec des compositions très variables, et d'autre part d'étudier les effets spécifiques des concentrations de certaines espèces (polluants, poisons, ...) sur l'activité du catalyseur. Bien qu'extrêmement importants pour dégager des pistes de développement, les tests avec des molécules modèles peuvent présenter des limitations car le comportement du catalyseur (performance initiale ou vieillissement) peut être assez différent de son comportement avec la charge réelle, ce qui requiert une étape de validation supplémentaire. En effet, certaines molécules à l'état de traces (ppm ou ppb) dans la charge réelle peuvent modifier profondément l'activité [2] et leurs teneurs peuvent être difficile à maîtriser.

Certains tests, notamment les validations de catalyseurs, sont conduits avec des charges ex-raffineries dites "de référence" qui sont utilisées sur plusieurs années jusqu'à l'épuisement. Chaque changement de charge conduit à réaliser de nouveaux essais de "référence" sur un ou des catalyseurs connus. Ces essais dits de "calage", bien qu'importants pour la suite du développement du catalyseur, n'apportent que peu d'informations pour le développement de nouveaux catalyseurs et sont donc à minimiser.

Les charges issues de raffinerie sont relativement difficiles à obtenir. Les charges d'intérêt pour le test des catalyseurs ne sont pas des produits commerciaux respectant des spécifications, mais au contraire des produits avant traitement (ex : Gazole soufré à 1 %, ...). La seule possibilité d'approvisionnement est d'aller les chercher en raffinerie. Il faut alors prélever de manière représentative quelques centaines de litres de liquide des installations prévues pour traiter en continu des centaines de m³/h. Une excellente entente avec le raffineur est nécessaire pour gérer les aspects de sécurité et de logistique. Les produits n'étant pas commerciaux, leur transport est administrativement compliqué (directive REACH). A l'exception des charges comportant des dioléfinés (diènes), les charges de raffinage sont relativement stables, ce qui permet de les stocker pendant plusieurs années sans modification majeure des propriétés.

Pour toutes ces raisons, il est donc très intéressant de minimiser la consommation de charge ex-raffinerie. Plusieurs voies sont généralement suivies : la première, consiste à minimiser le nombre d'essais sans valeur ajoutée, et donc d'augmenter la fiabilité, la répétabilité et la capacité à garantir a priori la qualité des résultats. Une deuxième voie concerne la méthodologie d'accès à l'information en travaillant sur la réduction de la durée des tests, sur la diminution des débits ou bien en opérant les tests différemment. La première voie implique une amélioration de la compréhension du fonctionnement des unités pilotes dont les réacteurs, la deuxième voie s'intéresse plus à la réduction de taille des réacteurs¹ et à la méthodologie d'acquisition de connaissance.

1.1.2 Les grandes étapes de développement du catalyseur

Le développement d'un catalyseur hétérogène repose sur la conception, fabrication et évaluation de catalyseurs prototypes qui incorporent des innovations et évolutions sur le support et la phase active.

Dans une première étape dite de sélection (*screening*), il s'agit d'évaluer rapidement les performances d'un grand nombre mais surtout d'une grande variété de catalyseurs prototypes sur un nombre réduit de critères (conversion, sélectivité, etc.) et de les classer en conséquence. Les résultats sont utilisés immédiatement pour proposer un nouveau plan d'expérience. Le test de sélection doit idéalement être rapide, opéré sur peu de catalyseurs en utilisant une charge facilement disponible à un coût réduit. Il doit permettre de classer les catalyseurs en fournissant un ou plusieurs résultats quantitatifs. Pour ces tests, la répétabilité

¹ Nous verrons au § 1.2.2 que le critère d'extrapolation le plus retenu est la conservation du temps de séjour chimique, ce qui conduit à un débit dans un réacteur à lit fixe proportionnel à la taille du réacteur.

et la capacité à discriminer (résolution) *comparativement* sont plus pertinentes que la valeur des mesures. Il peut exister plusieurs niveaux de sélection, l'idée étant de limiter les essais les plus longs ou coûteux aux candidats les plus prometteurs. Une stratégie possible, par exemple si les charges de raffinerie sont difficiles d'accès, est un test sur charge modèle pour la bibliothèque complète des candidats suivi d'un test sur charge réelle pour les meilleurs.

A la fin de l'étape de sélection, les catalyseurs présentant des performances les plus prometteuses sont sélectionnés comme candidats pour la validation qui a pour objectif de mesurer en détail les performances du catalyseur et de valider qu'il respecte bien tous les aspects du cahier des charges. La dernière étape est l'étape d'extrapolation qui consiste à réunir suffisamment d'information pour permettre de dimensionner les unités industrielles. L'évaluation du catalyseur est alors plus orientée sur la mesure détaillée des effets de charges, le vieillissement, la régénération du catalyseur.

Le Tableau 1 propose une stratégie de développement basé sur 4 étapes. Selon les projets et applications, certaines étapes peuvent être regroupées.

Tableau 1 : Résumé des types de test nécessaire au développement

Type de test	Sélection primaire	Sélection secondaire	Validation	Extrapolation
Nombre de catalyseurs testés	100	10	1 à 3	1
Durée des tests	Jour	Jours	Semaines	Mois
Type de charges	1 charge modèle	1 charge réelle	1 charge réelle	Nombreuses charges réelles
Plage de condition opératoires	Limitée (Ex : 1 pression, 1 débit, 3 températures)	Limitée (Ex : 1 pression, 1 débit, 3 températures)	Étendue (Ex : 3 pressions x 3 débits x 3 températures)	Étendue
Aspects importants pour l'exploitant	Rapidité Coût	Capacité à classer et à discriminer	Précision et Fiabilité	Précision et Fiabilité

Les outils de test de catalyseur n'ont donc pas les mêmes objectifs selon les étapes du développement.

1.1.3 Test sur catalyseur mis en forme ou poudre ?

En catalyse hétérogène, la réaction a lieu sur une surface solide : pour réagir une molécule doit donc migrer d'une phase fluide vers le solide, puis éventuellement diffuser dans le solide, s'adsorber et réagir (idem pour les produits dans l'autre sens).

La voie "royale" d'extrapolation proposée dans les ouvrages académiques de génie de la réaction chimique consiste dans les étapes suivantes :

- 1- mesure de l'activité intrinsèque sur le catalyseur en poudre
- 2- détermination d'un modèle cinétique
- 3- reconstruction de l'activité de grain par modèle de diffusion intra-granulaire + validation expérimentale. Le modèle de grain décrit les éventuelles limitations au transfert interne sur les flux de matière et de chaleur.
- 4- insertion de la cinétique de grain dans un ou plusieurs modèles de réacteur industriel (lit fixe ruisselant par exemple). Le modèle de réacteur décrit les éventuelles limitations au transfert externe sur les flux de matière et de chaleur.
- 5- comparaison des technologies de réacteur et choix de la technologie industrielle
- 6- dimensionnement en utilisant le modèle de l'étape 4.

Cette démarche est scientifiquement séduisante mais se heurte à au moins trois difficultés pratiques majeures.

Un premier point délicat concerne la préparation d'un échantillon de poudre et sa représentativité :

- 1) Quand le catalyseur mis en forme (bille ou extrudé - Figure 1) n'est pas formé par compactage de poudre fine, un broyage est nécessaire pour obtenir la poudre. Le broyage est une opération mécanique avec contact "métal – catalyseur" générant des points chauds et il n'est pas garanti que les propriétés "catalytiques" du catalyseur ne soient pas impactées lors du broyage.
- 2) Les catalyseurs nécessitent fréquemment un traitement de mise en régime (sulfuration, réduction, ...) et il est possible que l'effet du traitement soit différent sur cette poudre ou sur les grains, par exemple en cas de limitations au transfert interne. Broyer après traitement de mise en régime nécessiterait de broyer tout en conservant l'environnement de traitement ce qui est très complexe et n'est jamais réalisé. Les résultats des mesure sur poudre peuvent donc être « biaisées » et leur utilisation induire un biais systématique dans les prédictions des modèles.

- 3) Les catalyseurs modernes comportent souvent plusieurs fonctionnalités qui peuvent être distribuées spatialement dans le grain de catalyseurs, avec des longueurs caractéristiques du même ordre de grandeur que celles atteintes par l'opération de broyage. Dans ces conditions, le broyage détruirait les propriétés attendues du catalyseur.



Figure 1 : Exemple de chargement de catalyseur extrudé trilobe et billes dans des tubes en verre

Une deuxième difficulté est que la reconstruction de l'activité par modèle de grain est imprécise. La description du transport par diffusion dans les pores reste très approximative du fait de la complexité du problème : il faudrait décrire la diffusion brownienne de molécules de tailles variées, à co- et contre-courant, dans des pores rugueux de tailles variant sur plus de 2 ordres de grandeur, de formes et connectivités inconnues. La connaissance de la géométrie reste limitée à des mesures macroscopiques dont l'interprétation donne accès à des informations nano ou microscopiques. La physisorption azote donne accès à la surface développée dite BET [3] et à la distribution méso-poreuse [4]. Le suivi de l'adsorption de traceurs spécifiques permet de définir des indices d'accessibilité de certains sites acides [5]. La porosimétrie mercure donne accès à la distribution de taille des micros et nano-pores. A ce jour, le modèle le plus utilisé suppose que le transport dans le catalyseur obéit à une loi de Fick. Le coefficient de diffusion utilisé est généralement la diffusion effective, c'est-à-dire la diffusion moléculaire corrigée de la porosité (numérateur) et de la tortuosité (dénominateur), ce dernier paramètre incluant tout ce qui est mal connu [6, 7]. D'après les mesures de Sharma [6], la diffusion effective est inférieure à la diffusion moléculaire d'un ratio compris entre 5 et 20 selon le type de catalyseur. Ce modèle ne prend généralement pas en compte les interactions entre le fluide et les surfaces. La caractérisation locale de la porosité à l'échelle sub-micronique (distribution de taille de pore, distribution de taille des passages, connectivité) en est aujourd'hui à ses débuts avec le développement de la nano-tomographie 3D par microscopie électronique en transmission, qui va ouvrir la possibilité d'utiliser les approches

de type modèles de pores avec réaction développée à l'échelle supérieure (milieux poreux par exemple).

Dernier point, du fait de la complexité des charges, la modélisation d'un réseau de réactions avec des centaines de milliers de molécules parfois mal quantifiées pose des difficultés. Les approches qui donnent de bons résultats se basent sur la prédiction de propriétés globales (densité, teneur en soufre, ...) ou le regroupement des molécules en famille (*lumping*) et la description de réactions entre *lumps* [8]. Une première conséquence est que la détermination d'un modèle cinétique pour un catalyseur nécessite de définir un réseau cinétique simplifié puis de déterminer les nombreuses constantes cinétiques et constantes d'adsorption. Cette détermination nécessite de réaliser de nombreux essais en modifiant les compositions, pression et température. La démarche complète est coûteuse et nécessite plusieurs mois voire années et doit être répétée pour chaque génération de catalyseur. Elle suppose en outre que les échantillons de catalyseur utilisés soient homogènes. Une fois la cinétique intrinsèque décrite, il faudra répéter certains essais pour valider le modèle de grain : l'approche est très coûteuse.

En pratique la majorité des tests est réalisée avec du catalyseur mis en forme. Certains tests sont réalisés avec catalyseurs broyés afin d'être comparés aux tests sur catalyseur mis en forme et statuer sur l'existence de limitations diffusionnelles internes (voir également § 1.3.5).

1.1.4 Les réacteurs de test de catalyseur mis en forme

De nombreux types de réacteurs de test de catalyseur ont été proposés (Figure 2) [9, 10]. Du fait du besoin de tester les catalyseurs mis en forme, deux technologies sont généralement retenues : le réacteur agité et le réacteur à lit fixe.

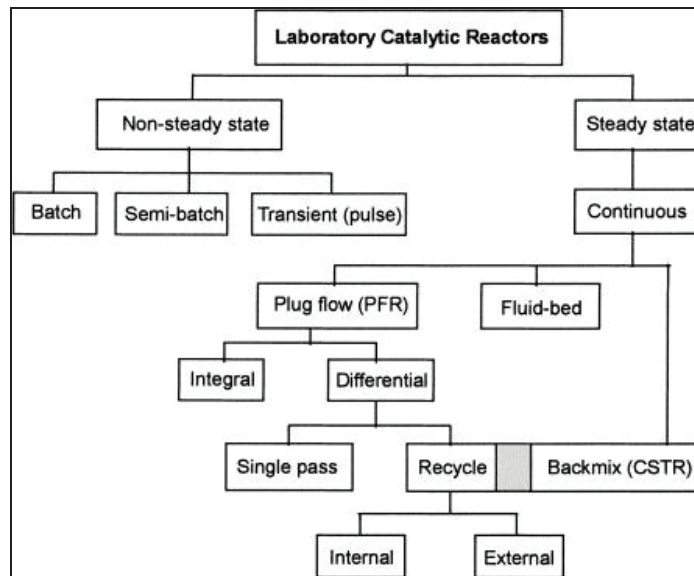


Figure 2 : Les différents types de réacteur catalytique de laboratoire (d'après [9], figure 1).

Le réacteur agité (Figure 3) consiste en une enceinte pressurisée et contrôlée en température contenant les réactifs, le catalyseur et un moyen d'agitation (agitateur ou recycle externe). Le catalyseur peut être contenu dans un panier (exemple "Robinson Mahoney" ou "Berty") ou dispersé simplement dans le liquide (réacteur de type "Grignard" ou "autoclave"). Les réacteurs sans panier sont destinés aux tests de poudres mais sont parfois utilisés avec des catalyseurs millimétriques ne craignant pas l'attrition par choc ou ne présentant pas de limitations aux transferts internes (de sorte que les fines résultant de l'attrition ne changent pas l'activité apparente).

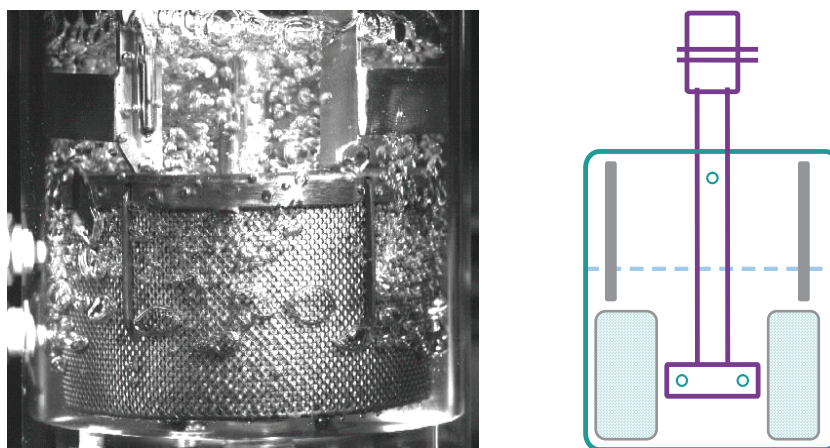


Figure 3 : Réacteur agité à panier. Gauche : visualisation des écoulements. Droite : schéma de principe. Une turbine auto-aspirante injecte le gaz à mi-hauteur du panier. (Source : documents internes IFPEN, travaux de thèse de M. Braga).

Le réacteur agité peut fonctionner selon 3 modes :

- fermé (batch) sur tous les réactifs,
- ouvert sur tous les réactifs,
- semi-ouvert : fermé sur les réactifs liquides et ouvert sur les réactifs gazeux.

Le mode totalement fermé est déconseillé si l'un des réactifs est gazeux car la pression diminue avec le temps, donc sa concentration dans le liquide également : l'interprétation des résultats est difficile. Les réacteurs agités fermés sur le liquide sont des outils de choix pour la sélection de catalyseur car ils permettent d'obtenir des résultats en quelques heures. La procédure de démarrage des réacteurs fermés sur le liquide doit être soignée : le catalyseur n'attend pas que la pression et la température cibles soient atteinte pour réagir. Comme en raffinage, l'hydrogène gazeux est un réactif indispensable à la réaction, le réacteur est chauffé à la température cible sous atmosphère interne puis pressurisé en quelques secondes à l'hydrogène. Pour cette raison, les réacteurs semi-fermés permettent l'accès à la cinétique initiale après quelques minutes de fonctionnement. La durée d'expérimentation est limitée par la quantité de réactif initialement présente dans le liquide (quelques heures) de sorte que ce type de test n'est pas adapté aux études de désactivations sur quelques jours ou semaines, ni pour l'étude de catalyseur nécessitant une mise en régime de quelques heures. Dans ces deux cas, des réacteurs continus (ouverts sur tous les réactifs) sont recommandés.

Les réacteurs à lits fixes sont opérés en mode ouvert avec injection continue de charge dans un réacteur préalablement rempli de catalyseur. Ces réacteurs permettent le test de catalyseur nécessitant une mise en régime assez longue et de réaliser des mesures à plusieurs conditions expérimentales. Les réacteurs contiennent également des solides chimiquement inertes dont les fonctions peuvent être variées :

- remplissage du réacteur en amont et en aval de la section réactionnelle, par exemple dans les zones où la température n'est pas constante
- ajout d'un volume inerte entre 2 zones réactionnelles ce qui peut être intéressant d'un point de vue transfert de chaleur ou matière
- dilution du catalyseur dans le volume réactionnel
- amélioration de l'hydrodynamique : mouillage, écoulement et distribution
- amélioration des transferts de chaleur
- ...

1.1.5 Intérêt de la réduction de taille

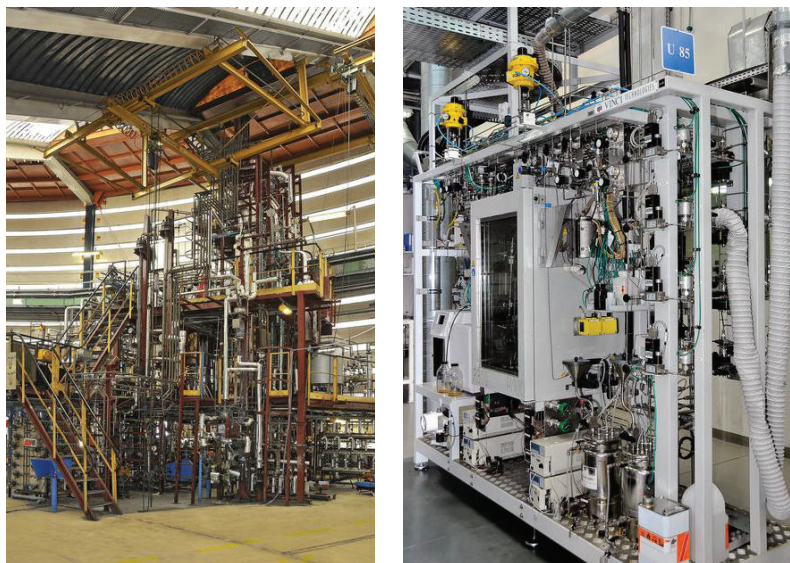
La réduction de taille permet de paralléliser les réacteurs dans la même unité et permet d'obtenir plus de résultats par surface de laboratoire (gain de place) et diminution du coût d'investissement par réacteur via la mutualisation des postes onéreux (études, automatismes et utilités). Sur le plan opérationnel, une unité plus petite conduit également à :

- moins de catalyseur à fabriquer et à gérer après test : économie de métaux rares, moins de stock, moins de déchets
- moins de charge à mettre en œuvre : économie de charges difficiles à obtenir, économie de stockage, augmentation du nombre de tests sans changer de charge de référence, diminution du nombre de tests de calage, économie des quantités d'effluents à stocker et à détruire.

Les limites à la réduction de taille peuvent être la conception et fabrication du réacteur, la quantité de produit nécessaire pour les analyses, ou technologiques comme par exemple le contrôle de débit.

De très nombreuses équipes développent depuis les années 2000 des systèmes de taille milli-, micro- voir nanométrique pour la mesure d'activité cinétique dans des conditions très bien maîtrisées et en un minimum de temps. La réduction de taille est au cœur de l'approche dite d'expérimentation haut débit (EHD ou **H**igh **T**hroughput **E**xperimentation) qui vise à tester un très grand nombre de possibilités puis à réaliser une étude statistique des réponses et proposer des pistes d'amélioration inédites [11, 12, 13].

A IFPEN, le volume de catalyseur testé dans les unités pilotes lit fixe a diminué progressivement du litre (1970) à 200 cm³ (1990) puis à 50 cm³ ou moins pour les tests servant à extrapoler. Pour les tests de sélection de catalyseur (screening), les volumes de catalyseur mis en œuvre sont typiquement aujourd'hui compris entre 0.1 et 10 cm³.



*Figure 4 : Exemple d'unité IFPEN.
Gauche : pilote de 2l (1970). Droite : pilote 4 réacteurs de 10 ml (1990)*

Un des points clés est que la taille du réacteur a fortement diminué, mais pas celle des catalyseurs mis en forme. Cela conduit à opérer les réacteurs dans des conditions a priori exclues par les critères de conception des décennies passées.

1.2 Méthodologies d'extrapolation sur grains mis en forme

Une fois le futur catalyseur commercial validé, les essais ont pour objectif de permettre le dimensionnement des unités industrielles ce qui inclut un engagement de performance de la part du bailleur de licence ou du vendeur de catalyseur. L'enjeu financier est considérable et l'étape d'extrapolation est une étape critique.

Différentes démarches d'extrapolation sont possibles avec leurs avantages et inconvénients.

1.2.1 Démarche d'extrapolation académique

En restant dans la logique de la méthodologie d'extrapolation théorique présentée ci-dessus (§ 1.1.3), et en testant le catalyseur mis en forme, la démarche d'extrapolation devient :

- 1) tests sur catalyseur mis en forme, en variant les conditions opératoires (pression, débit et température) et la charge (concentrations)
- 2) détermination de la cinétique en cherchant à prédire les résultats expérimentaux en couplant un modèle de réacteur² et un modèle cinétique dont les paramètres sont alors déterminés par comparaison modèle-expérience (régression...).
- 3) insertion de la cinétique dans un ou plusieurs modèles de réacteur industriel
- 4) choix de la technologie industrielle
- 5) dimensionnement en utilisant le modèle de l'étape 3

Cette démarche peut être résumée schématiquement ainsi :

Acquisition de résultats Expérimentaux

Modèle Cinétique = Résultats Expérimentaux – Modèle de réacteur pilote

Extrapolation = Modèle Cinétique + Modèle de réacteur industriel

Les modèles de réacteur pilote et réacteur industriel doivent décrire l'hydrodynamique, la thermodynamique, les transferts de chaleur³ et de matière. Ces physiques sont décrites par des modèles 1D ou 2D axisymétrique en utilisant des corrélations pour simplifier la description.

L'incertitude sur les corrélations de prédiction est assez importante comme on peut s'en rendre compte dans les articles de type "review" [14, 15, 16, 17]. Des écarts de 100 % entre les corrélations de prédiction de coefficients de transfert de matière ont été reportés [17]. L'incertitude sur le modèle cinétique ne pourra être meilleure que l'incertitude expérimentale combinée à celle du modèle de réacteur pilote. A l'étape d'extrapolation, se rajoute également l'incertitude du modèle de réacteur industriel. La combinaison de ces incertitudes peut rendre la méthode théorique peu précise malgré un coût élevé (expérimentation et mise au point des modèles).

² Dans le cas où le réacteur est idéal, c'est-à-dire sans limitation aux transferts de matière externes et de type réacteur piston 1D, le modèle de réacteur n'est plus nécessaire.

³ Les aspects thermiques sont souvent prépondérants : les cinétiques dépendent fortement de la température et les réactions génèrent ou absorbent de la chaleur.

Historiquement, la modélisation était trop complexe pour être utilisée et des méthodes simplifiées ont été développées. Les démarches simplifiées présentées ci-après sont : extrapolation à iso VVH, extrapolation par une cinétique d'ordre apparent (aussi appelée point pivot) et gain d'activité. De nos jours, ces méthodes simplifiées restent privilégiées et la démarche théorique présentée ci-dessus est utilisée quand les modèles donnent de bien meilleurs résultats et/ou permettent de prédire des propriétés spécifiques des produits.

1.2.2 Démarches simplifiées

1.2.2.1 Extrapolation à iso- VVH

L'extrapolation à iso VVH consiste à considérer que les performances en unité industrielle et unité pilote seront identiques si le temps de séjour chimique également appelé temps de contact (V/Q) ou son inverse VVH ($=Q/V$, Vitesse Volumique Horaire généralement en h^{-1} .) est conservé, tout autre paramètre opératoire étant conservé, en particulier les aspects thermiques.

Cette approche se justifie dans le cas où les réacteurs d'unité pilote et d'unité industrielle peuvent être décrit par exactement le même modèle de réacteur. Par exemple, si les deux réacteurs peuvent être décrits par un modèle de réacteur piston "idéal" (pas de dispersion, pas de limitations aux transferts de matière) et en supposant en outre un écoulement monophasique, stationnaire sans variation de la densité, et une réaction catalytique sur un seul composé, l'équation de bilan matière dans un réacteur lit fixe idéal, s'écrit⁴ :

$$u_{ls} \frac{dC}{dz} = r(C) \text{ avec } r(C) \text{ taux de réaction en mol/m}^3/\text{s}.$$

Équation que l'on peut réécrire sous la forme (à température constante) :

$$\int \frac{dC}{r(C)} = \frac{H}{u_{ls}} = \frac{V}{Q} = \frac{1}{VVH}$$

Le terme correspondant à la partie réactive (terme de gauche) ne dépend que de la VVH (terme de droite).

⁴ L'équation détaillée est présentée au § 1.3.4

Supposer les mêmes modèles de réacteur suppose que la technologie des réacteurs est similaire et que les conditions opératoires conduisent à des hydrodynamiques similaires (écoulement et transfert de matière et de chaleur). Comme la plupart des procédés de raffinage sont opérés en lit fixe, les tests pilotes d'extrapolation seront préférentiellement réalisés en réacteurs lit fixe et extrapolé à iso VVH.

Les réacteurs industriels peuvent mesurer plusieurs mètres de hauteur et sont 10 à 100 fois plus longs que les unités pilotes lit fixe. Cela conduit à des vitesses superficielles beaucoup plus faibles en unité pilote, avec pour conséquence une dégradation de l'hydrodynamique (diminution du nombre de Péclet, § 1.3.4) et des transferts de matière (§ 1.3.6). Les réacteurs pilotes sont donc généralement moins idéaux que les réacteurs industriels. Cela conduit à envisager le cas où le réacteur industriel est idéal mais le réacteur pilote ne l'est pas (présence de limitations aux transferts de matière et/ou une hydrodynamique non parfaite).

Pour les procédés où la cible est la conversion, sans recherche de sélectivité particulière avec des réactions parallèles, les performances apparentes en pilote sont potentiellement inférieures à celles qu'on obtiendrait en réacteur industriel. Une extrapolation sur la base de la VVH conduira à des performances du réacteur industriel meilleures que prédites. Au vu des enjeux financiers, cette marge de sécurité du bailleur de procédé est plutôt intéressante : extrapoler en négligeant la non-idéalité du réacteur pilote est une méthode très courante. Une règle empirique est d'ailleurs fréquemment entendue : "l'unité industrielle marchera toujours mieux qu'une unité pilote".

Par contre, dans le cas de réactions consécutives où une sélectivité est recherchée, négliger la non-idéalité n'est pas recommandé car des limitations au transfert de matière peuvent améliorer ou dégrader la sélectivité apparente selon le schéma cinétique. L'extrapolation pourrait alors être aussi bien conservatrice que trop optimiste donc risquée.

Du fait de sa simplicité, la méthode d'extrapolation à iso VVH est très attrayante et est appliquée très fréquemment. Elle est en outre parfaitement valide pour les réacteurs de grande taille (industriel et gros pilote) où l'hydrodynamique sera quasi idéale et pour des réactions "lentes" qui ne seront donc pas limitées en transfert. Sa limitation est que la prédiction de performance n'est possible que si des données expérimentales sont disponibles pour exactement les mêmes conditions.

1.2.2.2 Démarche simplifiée 2 : extrapolation par une cinétique d'ordre ou "point pivot"

L'approche par point pivot, consiste à étendre l'approche iso-VVH en modélisant le schéma réactionnel par une cinétique d'ordre apparent afin de prédire des résultats dans des conditions non testées (par extrapolation ou interpolation). Par exemple, les réactions d'hydrodésulfuration de gazole sont représentables par une pseudo-réaction d'ordre n sur l'hydrogène, m sur le soufre et suivant une loi d'Arrhenius (activité et énergie d'activation), soit 4 paramètres (k , E_a , n et m).

$$r(C_{\text{Soufre}}) = k \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot P_{H_2}^n \cdot C_{\text{Soufre}}^m$$

La méthode du point pivot consiste à réaliser une expérimentation de référence (pivot) et des variations par rapport à ce pivot (débit, température, pression, concentration, ...) pour déterminer les paramètres inconnus. Une fois ces paramètres déterminés, il est possible d'utiliser le modèle simplifié pour prédire des performances à d'autres températures, pressions et concentrations.

Cette approche est très courante pour le dimensionnement d'unité industrielle. Elle permet une prédiction de performances avec une précision raisonnable et un effort réduit. Tout comme l'extrapolation à iso VVH, cette approche suppose que les réacteurs industriels et unités pilotes peuvent être décrits par les mêmes modèles, d'où une préférence pour des tests pilote en réacteur lits fixes. Comme précédemment, la non idéalité du réacteur pilote n'est pas trop gênante pour des réactions parallèles car elle conduit potentiellement à sur-dimensionner le réacteur.

1.2.2.3 Démarche simplifiée 3 : extrapolation par gains d'activité

L'extrapolation par gain d'activité consiste à prédire la performance d'une unité industrielle avec un nouveau catalyseur en supposant que le nouveau catalyseur a exactement les mêmes performances que l'ancien mais à une température inférieure de x °C. La mesure de gain d'activité est réalisée pour un unique jeu de conditions opératoires (pression, VVH, ratio gaz / liquide, type de charge). Cette approche est très peu coûteuse en terme de nombre de tests mais peut donner des résultats erronés, notamment si les ordres apparents de réactions sont différents pour les deux catalyseurs. Une difficulté est le couplage fort entre l'énergie d'activation apparente et l'ordre supposé de réaction : un changement sur l'ordre peut conduire à un écart de température important.

L'approche du gain d'activité est très couramment utilisée pour les tests de sélection de catalyseur car elle permet en peu d'expériences de classer les catalyseurs avec une information quantitative (température pour atteindre une cible). Le gain d'activité se déduit très facilement de la méthode du point pivot.

1.2.3 Synthèse sur les démarches d'extrapolation

En synthèse des méthodologies d'extrapolation, la complexité et les incertitudes d'une modélisation conduisent historiquement à préférer des approches simplifiées d'interprétation des résultats des tests de catalyseur mis en forme. Les méthodologies simplifiées sont justifiées pour les applications où les réactions sont parallèles : elles permettent de proposer un dimensionnement industriel qui dépassera généralement la performance cible. Ces approches simplifiées sont parfois abusivement étendues au cas des réactions parallèles où la performance dépend de l'hydrodynamique et des transferts de matière. Dans ce cas une méthodologie plus complète devrait être utilisée.

1.2.4 Conséquence pour les outils de test

Un outil de test de catalyseur doit permettre de tester des grains mis en forme avec une répétabilité inférieure à l'écart souhaité entre deux générations de catalyseur, et avec un comportement proche de l'idéal (hydrodynamique, isotherme, transfert de matière) ou à défaut un comportement caractérisé, permettant une approche de modélisation. La justesse est nécessaire si le développement s'appuie sur plusieurs outils pilotes.

1.3 Les problématiques de la réduction de taille en lit fixe

Du fait de la réduction de taille, principalement pour des raisons économiques, la taille des réacteurs a fortement diminué, alors que celle des catalyseurs mis en forme n'a pas évolué. Les diamètres de réacteur lit fixe sont entre 2 et 19 mm, ce qui correspond à un ratio diamètre de réacteur sur diamètre de particule inférieur à 10, valeur fortement déconseillée par le génie chimique classique. L'opération des réacteurs à iso VVH ($VVH = u_l / L$) conduit à une relation proportionnelle entre longueur du réacteur et vitesse. Les vitesses superficielles de liquide dans les réacteurs sont très faibles ($u_{ls} = 0.027$ mm/s dans un réacteur de 10 cm de long opéré à $VVH = 1$ h⁻¹). La réduction de taille a conduit à opérer les unités dans des conditions peu habituelles vis-à-vis du génie chimique. Lors des tests, il est souhaitable que la

vitesse de réaction mesurée (apparente) ne soit impactée que par l'activité du grain de catalyseur et non pas par des effets liés à l'écoulement (régime d'écoulement, distribution, mouillage) ou à l'arrangement des solides dans le réacteur (porosité moyenne et locale, orientation des grains, ...).

Dans cette partie, nous passons en revue les différentes physiques et critères de dimensionnement afin de définir les domaines où la connaissance est insuffisante.

1.3.1 Forces gouvernant les écoulements

Dans un réacteur à lit fixe, les catalyseurs solides mis en forme sont empilés aléatoirement puis mis en contact avec un écoulement gaz, liquide ou gaz-liquide. La réaction a lieu au cœur du catalyseur solide : pour réagir une molécule doit donc migrer d'une phase fluide vers le solide, puis diffuser dans le solide, s'adsorber et réagir (idem pour les produits dans l'autre sens).

1.3.1.1 Les forces en jeu

Les écoulements multiphasiques en réacteurs lit fixe sont régis par de multiples phénomènes physiques qui peuvent s'additionner ou s'opposer (Tableau 2) :

- la force d'Archimède / gravité
- les effets d'inertie des phases fluides
- les forces visqueuses dans le liquide et le gaz
- les forces capillaires.

Tableau 2 : Physique régissant les écoulements gaz-liquide dans un lit fixe.
Les forces sont exprimées dans les unités usuelles de la mécanique des fluides ($\text{Pa} = \text{J}/\text{m}^3 = \text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$).

	Expression	Expression en remplaçant les distances caractéristiques par la taille de la particule, <i>sans tenir compte du changement d'échelle</i>
Gravité (Archimède)	$\Delta\rho.g.h$	$\Delta\rho.g.d_p$
Inertie	$\rho.u^2$	$\rho.u^2$
Viscosité	$\frac{\mu.u}{r}$	$\frac{\mu.u}{d_p}$
Capillarité	$\frac{\sigma}{r}$	$\frac{\sigma}{d_p}$

La force d'Archimède agit sur les bulles et gouttes en tendant à séparer les phases. Cette force participe à ce que les phases liquide et gaz ne circulent généralement pas à la même vitesse dans le lit (notion de vitesse de glissement) et que les écoulements soient différents selon qu'ils soient ascendant ou descendant ou horizontaux. Les effets d'inertie ($\rho.u^2$) ne sont pas strictement parlant une force mais expriment l'énergie requise pour dévier un écoulement ou déformer les lignes de courant dans une expansion ou une contraction. Les forces visqueuses ou forces de cisaillement sont proportionnelles au gradient de vitesse perpendiculairement à l'écoulement. Elles dépendent de l'échelle via la distance de cisaillement qui correspond à la taille des passages, qui est de l'ordre de grandeur du diamètre des particules. Les forces capillaires expriment l'énergie nécessaire à augmenter l'aire d'interface. Du fait de la rugosité des supports catalytiques (en lien avec la porosité interne des solides) ainsi que de la très forte mouillabilité des hydrocarbures, nous négligerons dans la suite les forces de contact solide – gaz et solide – liquide. Dans ce cas, les forces capillaires se réduisent à la force nécessaire pour courber une interface gaz-liquide. Elles dépendent du rayon de courbure, et comme pour les forces visqueuses sont reliées au diamètre des grains.

Ces forces peuvent être comparées entre elles au moyen de 6 nombres adimensionnés (Tableau 3).

Tableau 3 : Nombre adimensionnés permettant de comparer les forces

Nombre adimensionnel		Expression	Rapport des forces	Domaine d'utilisation habituel
Reynolds	Re	$\frac{\rho \cdot d_p \cdot u}{\mu}$	Inertie / Viscosité	Mécanique des fluides : transition régime laminaire – turbulent
Capillaire	Ca	$\frac{\mu \cdot u}{\sigma}$	Viscosité / Capillarité	Milieus poreux
Mouillage ou Irrigation	I	$\frac{\mu \cdot u}{\Delta \rho \cdot g \cdot d_p^2}$	Viscosité / Gravité	Génie chimique. Voir [18] et discussion au § suivant.
Bond	B	$\frac{(\rho_l - \rho_g) \cdot g \cdot d_p^2}{\sigma}$	Gravité / Capillarité	Déformation de gouttes
Weber	We	$\frac{\rho \cdot u^2 \cdot d_p}{\sigma}$	Inertie / Capillarité	Impact de gouttes
Froud	Fr	$\frac{u^2}{d_p \cdot g}$	Inertie / Gravité (en posant $\Delta \rho \approx \rho$)	Écoulements à surface libre

Les plus utilisés pour la physique des lits fixes sont : nombre de Reynolds, nombre capillaire et nombre de Mouillage (ou Irrigation), ce qui est suffisant au sens du théorème de Vaschy-Buckingham (théorème pi).

1.3.1.2 En tenant compte de l'opération à iso VVH

Bien qu'aucune grandeur de longueur de réacteur n'intervienne dans les expressions ci-dessus, le choix d'opérer à iso VVH conduit à une relation proportionnelle entre longueur du réacteur et vitesse superficielle ($u_l = L \times VVH$). En remplaçant la vitesse par la longueur dans le Tableau 2, il est alors possible de mieux appréhender les effets d'un changement d'échelle de réacteur sur la physique (Tableau 4).

Les forces de gravité et de capillarité ne sont pas impactées par un changement d'échelle, alors que les forces de viscosité sont réduites de manière proportionnelles à la longueur du réacteur et les forces d'inertie de manière quadratique. Le passage d'un réacteur industriel de longueur caractéristique 5 m à un réacteur pilote de longueur caractéristique 0.5 m, soit une diminution par 10 de la longueur, conduit à une diminution de 2 ordres de grandeur des effets d'inertie et de 1 ordre de grandeur des effets de viscosité.

Tableau 4 : Physique régissant les écoulements gaz-liquide dans un lit fixe et effets d'échelle sur la taille des réacteurs.

	Expression en tenant compte du changement d'échelle à iso VVH
Gravité (Archimède)	$\Delta\rho.g.d_p$
Inertie	$\rho.L^2.VVH^2$
Viscosité	$\frac{\mu.L.VVH}{d_p}$
Capillarité	$\frac{\sigma}{d_p}$

1.3.1.3 Quelques ordres de grandeur

Les propriétés physiques des fluides dans des réactions de type hydrogénation sélective, hydro désulfuration, hydrotraitement et hydrocracking sont présentées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Valeurs caractéristiques des propriétés des fluides utilisés en pilote de raffinage

	Masse volumique (kg/m ³)	Viscosité (Pa.s)	Tension de surface (N/m)
Liquide	700-900	1 à 4 .10 ⁻⁴	5 à 15 .10 ⁻³
Gaz	10-100	1 à 4 .10 ⁻⁵	

Les particules de catalyseur se présentent sous forme de billes dont le diamètre est généralement dans la gamme 1,4 et 4 mm ou d'extrudés (cylindre, trilobes, quadrilobes) de diamètre 1,2 à 1,8 mm et de longueur moyenne 4 mm. Dans la suite, nous considérerons une dimension caractéristique d_p de 3 mm pour le catalyseur. Afin d'améliorer l'hydrodynamique, il est courant d'utiliser des particules fines en remplissage de porosité avec des diamètres de l'ordre 60 à 250 μm selon les laboratoires [18]. A noter que le diamètre de passage entre les particules est de l'ordre⁵ de $d_p/6$, soit environ 500 μm entre des grains de catalyseur et 10 μm entre des particules de 60 μm

⁵ Le diamètre d'une bille inscrite entre 3 billes de diamètre d_p est $d_p \left(\frac{2\sqrt{3}}{3} - 1 \right)$.

Les ordres de grandeur des vitesses et des nombres adimensionnés en réacteur lit fixe d'unité pilote sont présentés dans les Tableau 6 et Tableau 7 respectivement.

Tableau 6 : Valeurs typiques des vitesses en réacteur lit fixe d'unité pilote

	Vitesse superficielle (mm/s)
Liquide	0.01 à 1
Gaz	0.1 à 10

**Tableau 7 : Ordres de grandeur des nombres adimensionnés rapportés 1) à la taille des particules ($d_p = 3 \text{ mm}$), 2) à la taille des particules fines utilisées en remplissage de porosité ($d_p = 60 \mu\text{m}$).
Sauf indication contraire, les nombres sont calculés pour la phase liquide.**

Nombre adimensionnel		Expression	$d_p = 3 \text{ mm}$	$d_p = 60 \mu\text{m}$
Reynolds	Re	$\frac{\rho \cdot d_p \cdot u}{\mu}$	Liquide : Re = 0.1 à 12 Gaz : Re = 1 à 100	Liquide : Re < 0.3 Gaz : Re < 2
Capillaire	Ca	$\frac{\mu \cdot u}{\sigma}$	Ca ~ $2 \cdot 10^{-5}$	
Bond	B	$\frac{(\rho_l - \rho_g) \cdot g \cdot d_p^2}{\sigma}$	B ~ 7	B ~ $3 \cdot 10^{-3}$
Weber	We	$\frac{\rho \cdot u^2 \cdot d_p}{\sigma}$	W ~ $2 \cdot 10^{-4}$	W ~ $7 \cdot 10^{-7}$
Froud	Fr	$\frac{u^2}{d_p \cdot g}$	F ~ $3 \cdot 10^{-5}$	F ~ $3 \cdot 10^{-7}$
Mouillage ou Irrigation	I	$\frac{\mu \cdot u}{\Delta \rho \cdot g \cdot d_p^2}$	I ~ $6 \cdot 10^{-6}$	I ~ $6 \cdot 10^{-3}$

1.3.2 Régimes d'écoulements

Pour les réactions opérées en phase gaz-liquide en présence d'un catalyseur solide, les écoulements sont assez complexes et résultent d'un équilibre entre les différentes forces physiques en jeu : gravité, inertie, viscosité et capillarité. La nature de l'écoulement détermine comment le catalyseur sera mouillé et alimenté en réactif liquide et gazeux et est critique en catalyse hétérogène.

Une typologie assez classique d'écoulement gaz-liquide co-courant est celle décrite par Reinecke [19] présentée en Figure 5. Certains régimes se présentent en écoulement ascendant et descendant, d'autres uniquement en régime descendant. Le régime ruisselant ou trickle bed (a) correspond à une phase continue et majoritaire de gaz, le liquide s'écoulant sous forme de film sur les grains de catalyseur. Ce régime correspond à une forte inertie de la phase gaz et un drainage du liquide par la gravité (écoulement descendant). Le régime à bulle, bubble flow, (d) correspond à une phase liquide continue et majoritaire et un écoulement de gaz sous forme de bulles. Ce régime se rencontre soit en écoulement ascendant, soit en écoulement descendant avec un débit très élevé de liquide. Entre ces deux régimes se trouve le régime pulsé (b) : avec des bulles de gaz de grande taille qui alternent avec des bouchons de liquide. En partant du régime ruisselant, quand la vitesse gaz augmente, des instabilités (vagues) se développent en surface des films liquides. Ce régime (non représenté en Figure 5) est appelé régime "à vague" ("wavy") . Quand la vitesse gaz devient assez forte pour arracher des gouttelettes de liquide aux films, survient le régime à brouillard ou spray (c) : une partie du liquide se trouve alors sous forme dispersée.

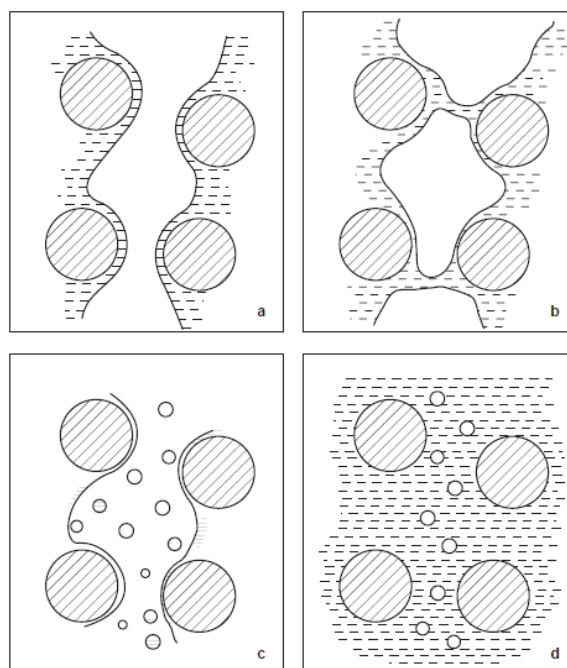


Figure 5 :
Typologie d'écoulement gaz-liquide en lit fixe, d'après [19] (a) régime ruisselant (trickle bed), (b) régime pulsé (pulse), (c) régime à brouillard (spray), (d) régime à bulles (bubble flow)

De nombreuses cartes d'écoulement ont été proposées suite à des travaux expérimentaux pour prédire les transitions entre les différents régimes. Nous citons à titre d'exemple celle proposée par Al Dahhan [20] d'après les travaux de Fukushima [21] en Figure 6. Cette carte est basée sur des Reynolds de la phase gaz et la phase liquide basée sur les vitesses superficielles et le diamètre du réacteur. D'autres cartes utilisent des vitesses ou des débits spécifiques ($\text{kg/m}^2/\text{s}$) avec éventuellement des termes correctifs pour tenir compte des effets de pression (densité de gaz plus élevée), de capillarité ou du taux de vide [22, 23, 24]. Il est toutefois déconseillé [16] de transposer des résultats en phase aqueuse à des hydrocarbures ou inversement (hold-up, perte de pression, ...).

La force gravitaire est implicitement prise en compte dans la proposition de cartes qui diffèrent sensiblement selon la direction de l'écoulement (ascendante ou descendante).

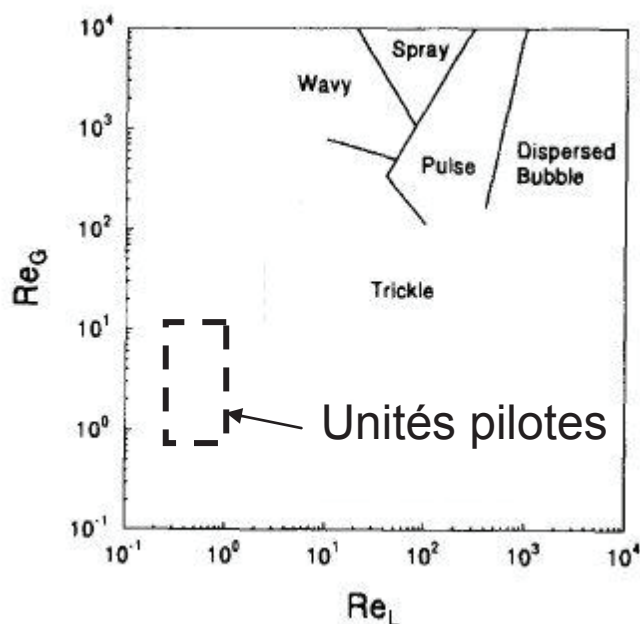


Figure 6 : Carte d'écoulement gaz – liquide en lit fixe descendant proposée par Al Dahha [20] d'après les travaux de Fukushima [21].

Dans les réacteurs de test de catalyseur en lit fixe, la conservation de la VVH conduit à des vitesses superficielles liquides de l'ordre de $10^{-1} - 10^{-3}$ cm/s (selon les réacteurs et les applications). Les nombres de Reynolds correspondants et basés sur le diamètre de particule sont de l'ordre de 0.5 pour la phase liquide et 10 pour la phase gaz. D'après la carte présentée en Figure 6, des écoulements descendants de type ruisselant sont attendus mais la gamme de Reynolds cités ci-dessus se situe loin des domaines caractérisés de sorte qu'on peut se poser la question de la validité des carte en unité pilote lit fixe.

En écoulement ascendant, les écoulements en unité pilote lit fixes sont toujours de type régime à bulle.

Bien qu'il n'existe pas de critères de transition laminaire / turbulent dans des lits fixes, les écoulements dans la phase liquide seront très probablement laminaires avec dans certains cas des débuts de recirculation. Le mélange sera assuré par la diffusion moléculaire et par les effets induits par le passage de bulles et de bouchons de liquide.

1.3.2.1 Mouillage en écoulement ruisselant

En écoulement descendant, le mouillage des grains de catalyseur peut ne pas être total [20]. Si les réactifs sont présents en phase liquide, cela conduit à une performance apparente du catalyseur inférieure à l'activité réelle du catalyseur. La fraction mouillée du catalyseur dépend principalement de la vitesse de la phase liquide (Figure 7) mais également de la viscosité du liquide, de la forme et taille des grains [25].

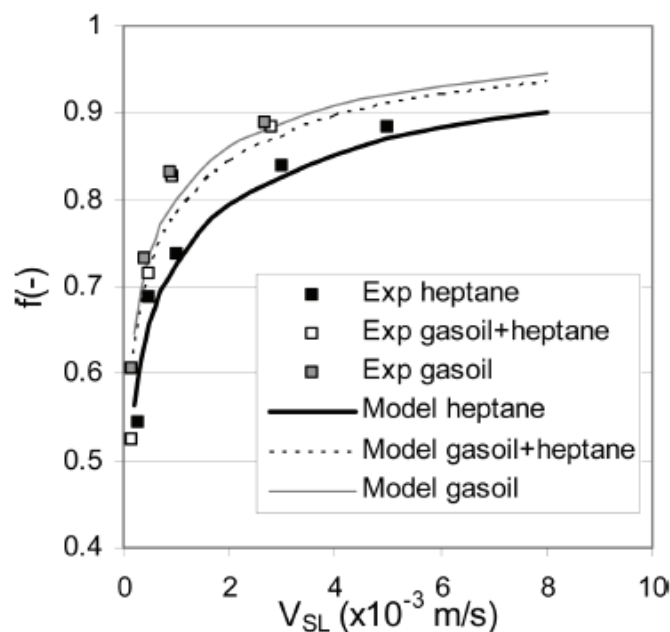


Figure 7 : Évolution de la fraction mouillée f avec la vitesse superficielle.
D'après Julcour [25], figure 4.

En unité industrielle, les vitesses superficielles sur le liquide sont de l'ordre de 1 à 5 cm/s, ce qui correspond à un mouillage supérieur à 90 %. Dans les réacteurs de test de catalyseur en lit fixe, la conservation de la VVH conduit à des vitesses superficielles liquides de l'ordre de 10^{-3} - 10^{-1} cm/s (selon les réacteurs et les applications) : en écoulement descendant, le mouillage en réacteur d'unité pilote est significativement plus faible (< 0.8) que dans les réacteurs d'unités industrielles.

1.3.2.2 Critère d'irrigation (ou de mouillage) en écoulement descendant

En écoulement gaz-liquide descendant, Sie [18] a proposé⁶ un critère de mouillage (*wetting number*). Sie s'intéresse à l'écoulement du liquide et la force de gravité qui a tendance à "déstabiliser" l'écoulement avec les forces visqueuses qui tendent à stabiliser l'écoulement en "ralentissant" le liquide dans les passages. Pour Sie, les forces visqueuses favorisent la répartition du liquide sur toute la section et donc le mouillage des particules de solide. En simplifiant la perte de pression au premier terme de la loi d'Ergun et en utilisant un coefficient $A = 180$ (usuel pour les sphères), Sie propose le critère suivant pour assurer que la gravité ne contrôle pas l'écoulement :

$$\frac{\left. \frac{dP}{dz} \right|_{friction}}{\left. \frac{dP}{dz} \right|_{gravité}} = \frac{\frac{180 \cdot \mu_l \cdot (1 - \varepsilon_l)^2 \cdot u_{ls}}{\varepsilon_l^3 \cdot d_p^2}}{\varepsilon_l \cdot \rho_l \cdot g} = \frac{180 \cdot \mu_l \cdot (1 - \varepsilon_l)^2 \cdot u_{ls}}{\varepsilon_l^4 \cdot d_p^2 \cdot \rho_l \cdot g} > 1$$

En supposant un taux de liquide de 0.15, valeur typique du régime ruisselant, Sie obtient le critère suivant :

$$W = \frac{\mu_l \cdot u_{ls}}{\rho_l \cdot d_p^2 \cdot g} > 4 \cdot 10^{-6}$$

Si le critère est respecté alors le liquide aura tendance à se répartir sur toute la largeur du lit plutôt qu'à couler en quelques endroits sous l'effet de la gravité et de l'empilement. A notre avis, ce critère est plus un critère d'irrigation transverse (distribution) qu'un critère de mouillage.

Le non-respect du critère d'irrigation explique peut-être également les très faibles valeurs de Bo reportées par Sie à faible vitesse liquide [26] (Figure 12) ou par Burkhardt [27] ($W=2 \cdot 10^{-6}$ et $Bo \sim 0.02$ dix fois plus faible qu'en écoulement ascendant).

Le critère de Sie permet de déterminer la vitesse de liquide minimale requise pour opérer un lit fixe en écoulement gaz-liquide descendant sans que la gravité n'impacte l'écoulement. Le respect de ce critère ne garantit pas un bon mouillage. Ce critère peut être amélioré en prenant en compte la force d'Archimède plutôt que la gravité, c'est-à-dire en utilisant l'écart de densité entre phase gaz et liquide au lieu de la densité du liquide. Ainsi, nous proposons le critère d'irrigation :

⁶ Dans cet article, Sie fait référence à un article de Gierman et Harmsen mais la référence bibliographique pointe sur un article de Gierman [26] qui ne contient pas cette notion.

$$I = \frac{\mu_l \cdot u_{ls}}{(\rho_l - \rho_g) \cdot g \cdot d_p^2} > 4 \cdot 10^{-6}$$

1.3.2.3 Intérêt du remplissage de porosité en écoulement descendant

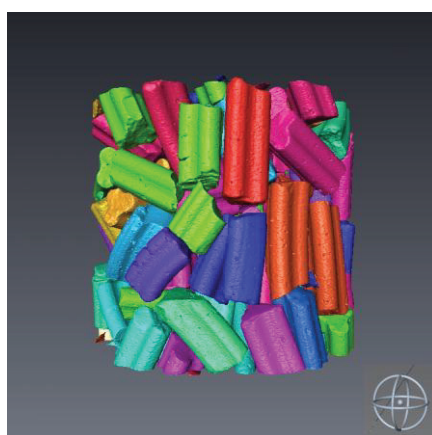
Depuis les années 90, de nombreux travaux ont été publiés concernant des réacteurs lit fixe où la porosité entre les grains de catalyseur a été remplie par de la poudre fine (60-350 μm), l'un des premiers publiés étant ceux de Al-Dahhan et Dudukovic [28]. Cette approche a été développée suite aux constats que 1) certains réacteurs lit fixe plus étroits opérés en écoulement gaz – liquide descendant présentaient des résultats moins bons que des réacteurs plus gros ou des réacteurs opérés en écoulement ascendant, 2) que les écarts disparaissaient si la porosité était remplie de poudre fine. Les causes de perte de performance en réduisant le diamètre sans précaution ont été présentées ci-dessus : mauvaise distribution du liquide sur la section (critère de mouillage / irrigation de Sie) et diminution du taux de mouillage. L'utilisation de poudre fine dans la porosité conduit à augmenter fortement le critère W (terme en $1/d_p^2$) et à modifier les équilibres de force avec en particulier l'apparition des forces capillaires. **En présence de particules fines, la plupart des publications suppose un écoulement ruisselant sans que cela ait pu être montré. La littérature des milieux poreux n'envisage pourtant pas ce type d'écoulement. Le chapitre 2 sera consacré à la nature de l'écoulement en présence de particules fines et d'en déterminer les conséquences pour les tests catalytiques (taux de vide, écoulement différencié gaz – liquide, dissolution du gaz ...).**

1.3.2.4 Perte de pression

Les pertes de pression en unité pilote lit fixe sont généralement faibles (< 1 bar) et dépendent moins de la partie catalytique que du reste du chargement du réacteur (poreux, lit amont et aval de la zone catalytique) de sorte que cela n'est pas un critère de dimensionnement. La perte de pression aux bornes du réacteur est suivie pour détecter les bouchages dans le réacteur, qui correspondent à des montées en pression amont de 10 à 20 bars.

1.3.3 Aspects liés au chargement des solides

Les procédures de chargement de réacteur sont connues pour avoir une influence sur les résultats [26, 18, 28, 29, 30, 31, 32]. L'objectif de ces procédures est de garantir la répétabilité de l'essai alors même que le chargement est par nature aléatoire : les grains de dimension aléatoire ou non, sélectionnés de manière aléatoires dans un lot, sont mis en place dans un réacteur par chute puis tassés par vibrations. Un exemple de chargement obtenu par μ -tomographie est montré en Figure 8. Lorsque plusieurs solides sont mis en œuvre, les différences de masse volumique, de forme et de diamètre de particules peuvent conduire à des ségrégations et à des chargements non uniformes.



*Figure 8 : Exemple d'arrangement de trilobes dans un tube de 10 mm de diamètre.
Micro-tomographie IFPEN.*

Les procédures de chargement sont propres à chaque laboratoire ou entreprise, et font parfois partie des instructions fournies par les vendeurs de catalyseur. Il n'est pas rare que dans certaines organisations, une seule personne soit habilitée à réaliser les chargements⁷. Il est de plus en plus courant que les réacteurs soient chargés de manière automatisée (alimentation automatique et régulée). La maîtrise des procédures a permis de réaliser des tests catalytiques en régime d'écoulement descendant à très faible volumes de catalyseur. Des tests sont opérés quotidiennement avec des volumes catalytiques inférieurs à 1 cm³ dans des réacteurs de 2,2 mm de diamètre (technologie Flowrence proposée par Avantium).

⁷ Par exemple chez la société C-Solution (Grèce) prestataire de tests de catalyseur.

1.3.3.1 Porosité moyenne

La porosité moyenne du lit est définie comme le volume contenu entre les grains divisé par le volume du lit. Les mesures expérimentales [33] indiquent que la porosité moyenne dépend :

- du tassement qui permet de densifier le lit (Figure 9) ;
- du ratio diamètre de réacteur sur diamètre de particule (Figure 9) ;
- de la forme des particules ;
- de la rugosité des particules.

La porosité moyenne du lit est élevée à faible ratio diamètre de réacteur sur diamètre de particule et diminue quand ce ratio augmente. A partir d'un ratio de 8 – 10, la porosité moyenne ne dépend plus du diamètre du réacteur.

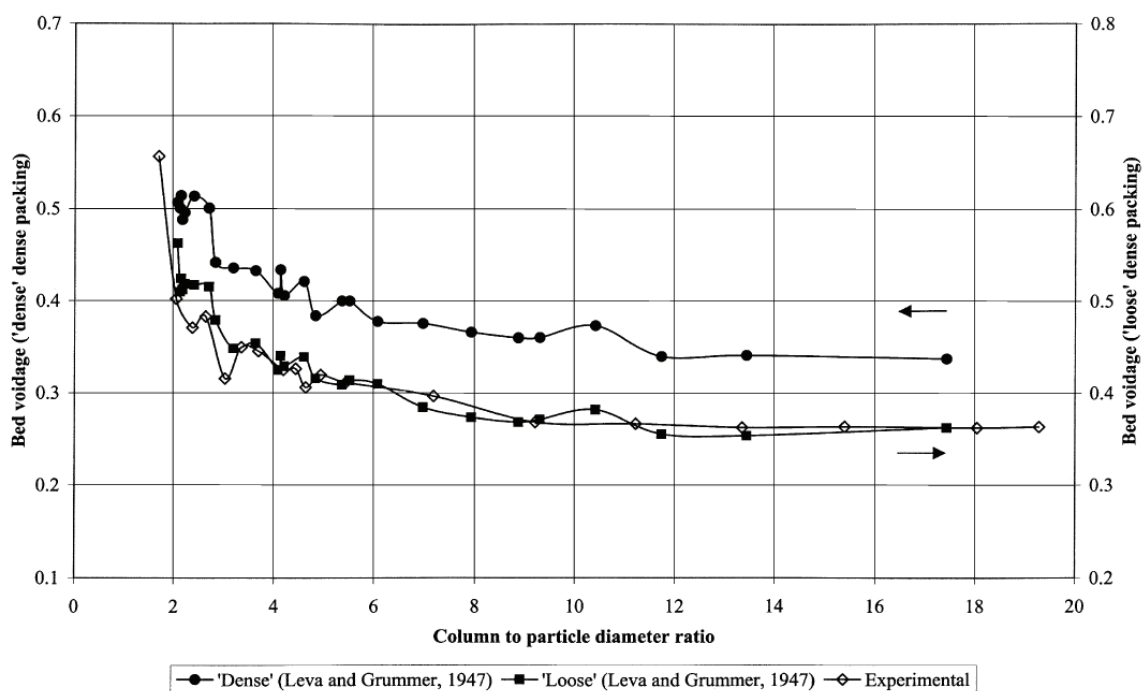


Figure 9 : Porosité moyenne du lit en fonction du ratio diamètre de réacteur sur diamètre de particule, d'après De Klerk [34] qui a utilisé les données de Leva[33].

La porosité moyenne se déduit théoriquement d'une mesure de hauteur de lit. Cette dernière est en pratique un critère très utilisé pour valider un chargement. De nombreuses personnes considèrent que la performance du réacteur est corrélée avec la hauteur du lit catalytique même si cela nous paraît à relativiser. En unité industrielle, la densité de chargement ("loose" ou "dense") a un impact sur la quantité de catalyseur chargé dans le réacteur et donc sur les performances du réacteur : pour un débit donné, plus le réacteur contient de catalyseur et plus les spécifications sont faciles à atteindre. Les industriels ont donc tendance à charger les réacteurs le plus densément possible. Par contre, en unité pilote, les tests sont réalisés avec des conditions de chargement figées. Des mesures⁸ de performance catalytique en hydrodésulfuration réalisées dans des réacteurs de diamètre différents (D/d_p entre 6.3 et 1.5) avec des porosités très différentes donnent les mêmes résultats à condition de conserver le ratio débit de charge / masse de catalyseur. L'écriture du bilan matière en supposant un réacteur non dispersif (piston idéal) et l'absence de limitations aux transferts de matière montre qu'une hauteur de catalyseur plus faible, conduit à un temps de séjour plus court ($\tau \approx \frac{1}{\varepsilon_s}$), exactement compensé par une activité volumique plus élevée ($k \approx \varepsilon_s$).

En unité industrielle, la densité de chargement ("loose" ou "dense") a un impact sur la quantité de catalyseur chargé dans le réacteur et donc sur les performances du réacteur : pour un débit donné, plus le réacteur contient de catalyseur et plus les spécifications sont faciles à atteindre en début de vie, et plus la durée de vie du catalyseur sera longue. Un chargement dense permet également de minimiser les écarts de porosité entre différents endroits du lit et d'éviter des zones moins denses où la chimie peut être différente. Les industriels ont donc tendance à charger les réacteurs le plus densément possible.

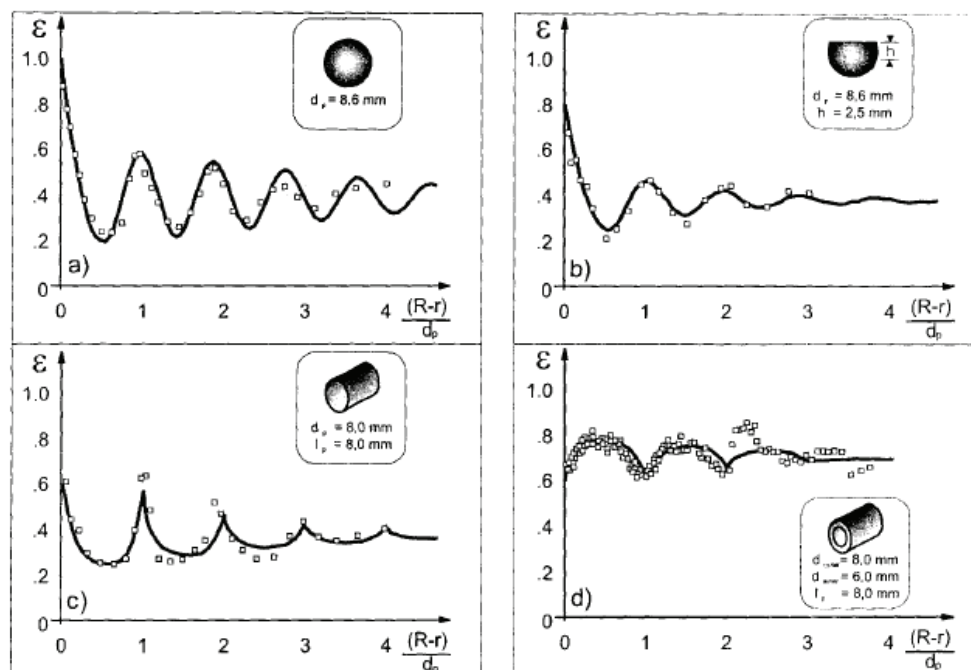
1.3.3.2 Profil de porosité radiale

Les profils de porosité radiale ont été mesurés⁹ dans un réacteur tubulaire [35] pour différentes formes de particule (Figure 10) avec un ratio D/d_p constant ($D/d_p = 9.3$). Afin de permettre la comparaison entre géométrie, les courbes sont exprimées en distance à la paroi divisée par le diamètre des particules. Si les particules ne sont pas sphériques, il n'y a pas consensus sur la dimension caractéristique à utiliser, le diamètre équivalent (= 6 Volume / Surface) étant toutefois le plus souvent cité. Près des parois, la porosité moyenne tend vers 1. En s'éloignant de la paroi, le profil de porosité présente une forme de sinusoïde amortie, de

⁸ Essais IFPEN et IFPEN/NTUA non publiés.

⁹ Mesure dans un cylindre tournant à grande vitesse, ce qui permet de centrifuger un liquide et de déduire la porosité de l'épaisseur de liquide et de la quantité injectée dans le cylindre.

période un diamètre de particule, et qui tend vers la densité moyenne après 4 - 10 diamètres selon la forme des particules.



*Figure 10 : Profils de porosité radiale dans un tube, d'après [35], fig. 2.
L'abscisse correspond à la distance à la paroi exprimée en nombre de diamètre de particules.*

En écoulement monophasique, Giese [35] a également mesuré par vélocimétrie laser - doppler les évolutions radiales des vitesses axiales : les vitesses sont maximales dans les zones de forte porosité (près des parois par exemple) et minimales dans les zones de faible porosité (centre du réacteur par exemple). Les fluctuations de porosité conduisent donc à une irrigation différente des grains de catalyseur selon leur position radiale avec un effet sur la distribution de temps de séjour .

1.3.3.3 Critère de qualité de chargement

Un critère usuel de répétabilité du chargement est l'invariance de la hauteur du lit catalytique à masse de solide donnée, autrement dit de la porosité moyenne d'un chargement à l'autre. Comme nous l'avons vu, la porosité moyenne n'est pas un indicateur direct de performance. Cette vérification permet néanmoins de détecter avant la mise en pression du réacteur une erreur (oubli d'une couche par exemple) ou des défauts locaux à l'échelle millimétrique (une zone sans grain catalytique ou dans le cas de remplissage de porosité sans particule fine).



En unité pilote, la perte de pression dans le réacteur n'est pas un bon indicateur car elle est faible, et dépend en grande partie des zones en amont et aval du lit catalytique : les écarts de perte de pression entre deux chargements sont difficilement mesurables. Un changement de fluide ou une augmentation de débit ne sont généralement pas possible car pour des raisons de coûts, les unités sont dimensionnées sur la base des débits et fluide des conditions de test de catalyseur.

Les techniques de tomographie à rayon X et gamma sont une option pour obtenir une image 3D des chargements dans les réacteurs. Cependant, cette technique est très coûteuse et la résolution limitée par le fait que les réacteurs sont en acier inox. De plus le lien entre structure de l'empilement et réactivité apparente n'est pas encore compris et nous ne savons pas quelle structure il faut éviter ou rechercher. Cette question est sous-jacente aux études CFD présentées au chapitre 4.

1.3.3.4 Effet des vibrations sur l'orientation

Dans une expérimentation, nous avons chargé des trilobes de diamètre 1.6 et longueur comprise entre 2 et 3 mm dans des tubes en verre. Le processus de tassement a été réalisé soit au moyen de coups de maillet latéraux (une dizaine de coup, fréquence ~ 1 Hz), soit par vibration (50 Hz pendant une vingtaine de secondes, amplitude ~ 1 mm). Pour chaque mode de tassement, l'angle moyen des extrudés par rapport à l'horizontale a été évalué en moyennant les angles mesurés sur tous les extrudés visibles sur deux photos prises avec un angle de 90° . Comme indiqué dans le Tableau 8, les extrudés sont plus verticaux après avoir été vibrés. L'écoulement dans le chargement "vibré" sera en moyenne plus vertical, moins tortueux. Il est raisonnable de penser que les écoulements moins tortueux conduisent à moins d'échange entre lignes de courant et potentiellement des performances réactives différentes.

Tableau 8 : Effet du mode de tassement sur la structure du lit catalytique.

	Tassement au maillet	Tassement à la vibreuse
Photo de l'empilement		
Angle moyen par rapport à l'horizontale:	32°	51°

Quelles sont les conséquences de ces différences de structure d'empilement sur la réactivité apparente ? A iso-méthode de chargement, quels sont les écarts de réactivité apparente liée aux positions aléatoires ? Existe-t-il des géométries de réacteur ou des procédures permettant de minimiser les écarts ? A notre connaissance, ces points n'ont pas encore fait l'objet de publications et seront abordés dans le chapitre 4.

1.3.3.5 Effet d'une dilution non uniforme des grains de catalyseur

Rewinkel [36] s'est intéressé aux lits dilués et a montré que les effets aléatoires induits par dilution pouvaient conduire à des variabilités importantes sur les mesures de coefficient de transfert de matière. Berger [29] a montré que la répartition spatiale des grains de catalyseur dans le réacteur avait un impact conséquent sur l'activité apparente du réacteur (Figure 11). L'impact est d'autant plus visible que l'activité du catalyseur est importante. Van herk a proposé des méthodologies pour éviter la ségrégation des solides [32] lors du chargement : utilisation d'entonnoir, choix de diluants avec des densités ajustés de manière à uniformiser le terme $\rho.d_p^2$ pour toutes les particules.

Ces études indiquent l'importance d'un chargement homogène sur chaque section du réacteur mais ne donnent pas de réponse à la dilution maximale possible pour que les effets aléatoires ne deviennent prépondérant. Il manque des critères de dimensionnement permettant de limiter les conséquences des effets aléatoires dans les lits fixes.

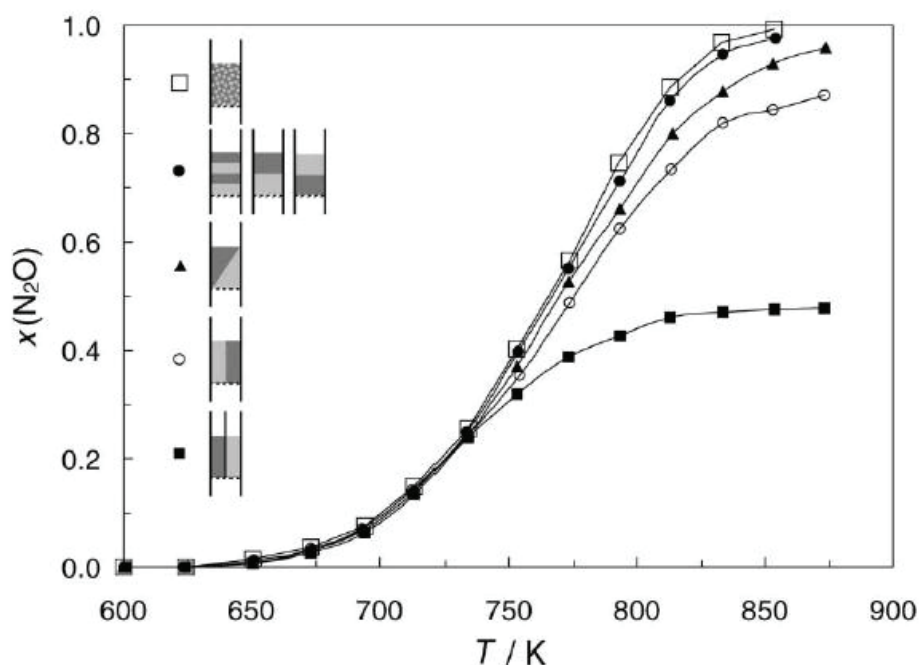


Figure 11 : Effet de la répartition entre catalyseur (sombre) et diluant (clair) sur la conversion (xN_2O), d'après [29], figure 4.

1.3.3.6 Nombre minimal de grains à tester

Les grains de catalyseur ne sont pas tous identiques avec par exemple de légères différences de dimension (usure des filières ou inhérente au procédé de synthèse), de forme (attrition), teneur et répartition en phase active, ... A priori, l'activité chimique des grains peut donc être différente pour chaque grain. A cela s'ajoute les tolérances de fabrication en grandes quantités, l'histoire du catalyseur (stockage, transport, exposition, ...) qui peut conduire à des hétérogénéités entre grains du même lot.

Le nombre de grains par unité de volume de réacteur est de l'ordre de 120 grains / cm³ (calculé sur la base d'extrudés de diamètre 1.6 mm et longueur 4 mm). Avec la diminution de taille des réacteurs, les quantités de catalyseur exprimées en nombre de grains catalytique atteignent des niveaux (~ centaine) où les questions de représentativité des échantillons peuvent se poser. A notre connaissance, seul Gierman [26] a publié une étude sur l'effet de variabilité de l'activité d'une fraction du catalyseur testé. La méthodologie de calcul n'est pas détaillée et la présentation des résultats peu claire. D'après l'étude de Gierman, l'activité

apparente du réacteur est influencée par la fraction la plus active de catalyseur. Gierman recommande donc des unités de grande taille pour "lisser" les résultats. Les résultats restent qualitatifs.

Combien faut-il de grains au minimum pour obtenir un résultat représentatif du lot ? Avec quelle répétabilité ? Faut-il définir une procédure de sélection des grains choisis pour le test catalytique dans le lot ? Le chapitre 3 proposera une méthodologie et des réponses à ces questions.

1.3.4 Modélisation des réacteurs lit fixe

1.3.4.1 Intérêt d'une modélisation globale

Dans la porosité, les écoulements sont régis par les équations de Navier-Stokes dont la résolution donne accès aux grandeurs locales : vitesse, pression. La distance caractéristique d'évolution des vitesses locales est alors le diamètre des passages soit 100 à 1000 μm en l'absence de particules fines. En couplant ces équations avec l'équation de conservation de transport locale incluant la réaction et la diffusion moléculaire, on peut accéder aux champs de concentration locaux. La distance caractéristique de variation de concentration est également de l'ordre de la taille des passages soit 100 à 1000 μm . Afin de décrire correctement un écoulement réactif monophasique, notre expérience montre qu'il est nécessaire de résoudre les équations avec une discrétisation minimale de l'ordre de 10 éléments par passage soit 10-100 μm . La description d'un écoulement réactif en lit fixe dans un volume cubique de 1 cm de côté nécessite donc de résoudre les équations en 400 millions de points¹⁰. Pour un lit fixe d'unité pilote de 50 cm de haut et 20 mm de diamètre, ce nombre est encore plus important et hors de portée des moyens de calculs actuels, sans parler d'un réacteur "unité industrielle". Tenir compte des écoulements diphasiques (interface) ou des particules fines augmente significativement la taille du problème.

La modélisation d'un réacteur lit fixe nécessite donc de "simplifier la physique" au moyen d'approches multi-échelles. Une simplification très courante est le modèle piston-dispersion, utilisé pour interpréter les expériences de caractérisation de réacteur (transfert de matière, § 1.3.6) et pour dériver des modèles cinétiques d'après les résultats des tests catalytiques.

¹⁰ $0.4 \text{ (taux de vide)} \times (10 \text{ mm} / 10 \mu\text{m})^3 = 400 \cdot 10^6$

1.3.4.2 Modèle piston – dispersion

Le modèle habituellement utilisé pour décrire les réacteurs lit fixe est le modèle "piston-dispersion". Ce modèle suppose que l'écoulement est purement axial (dans l'axe du réacteur) et utilise une valeur concentration moyennée sur un volume implicite et indéfini.

Le modèle de réacteur piston (idéal) est dérivé en écrivant le bilan matière sur un volume de contrôle. Cette dérivation en 1D suppose que la concentration ne dépend que de la position axiale dans le réacteur (z) et que l'écoulement transporte la concentration à la vitesse moyenne. En tenant compte de la porosité, on obtient alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{u_{ls}}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial z} = r(C)$$

avec r , terme source (réaction transfert de matière, adsorption ...)

L'expérience montre que cette formulation ne permet pas toujours de décrire les réacteurs et qu'il est nécessaire de rajouter des termes pour tenir compte de la "non idéalité" de l'écoulement. Le choix habituel est de compléter ou remplacer le terme de diffusion moléculaire par un terme dit de "dispersion axiale" qui conduit à un étalement des fronts de concentration et représente le fait que toutes les molécules ne séjournent pas la même durée dans le réacteur :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{u_{ls}}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial z} - D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = r(C)$$

La dispersion axiale a la même unité que la diffusion moléculaire mais est supérieure de plusieurs ordres de grandeur. Cette grandeur regroupe toutes sources de non idéalité : écoulement diphasique pulsé (bulle / bouchon) avec les effets de sillage associés, passages préférentiels liés aux profils de porosité, aux variations des diamètres des passages et à la manière dont les grains sont empilés.

La solution de l'équation piston-dispersion dépend mathématiquement du nombre de Péclet (uL/D_{ax}) (et non pas uniquement de la dispersion axiale), de sorte qu'un réacteur est généralement caractérisé par son Péclet. Un Pe faible ($Pe < 10$) correspond à un réacteur dispersif alors qu'un Pe élevé (> 50 pour donner un ordre de grandeur) correspond à un réacteur peu dispersif. Pour $Pe > 100 - 200$, le réacteur est expérimentalement indiscernable d'un réacteur piston idéal.

A des fins de prédiction de performance a priori, le nombre de Bodenstein ($Bo = u \cdot d_p / D_{ax}$) est préféré au Pe car il ne dépend pas de la longueur du réacteur (si la dispersion axiale ne dépend pas de la longueur). Le Pe se déduit alors en appliquant la formule reliant Pe et Bo, qui revient à multiplier le nombre de Bodenstein par le nombre de couche de particules ($\sim L / d_p$).

$$Pe = Bo L/d_p$$

Un résultat classique concernant le modèle piston – dispersion est qu'un réacteur avec un Pe (calculé sur la longueur du réacteur) supérieur à 40 présente une distribution de temps de séjour très proche de celle d'une cascade de N réacteurs parfaitement agités en série avec $Pe = 2xN$. L'accord entre les deux formulations est d'autant meilleur que le nombre de réacteurs en cascade augmente. Par analogie avec la formule reliant Pe et Bo ($Pe = Bo \cdot L/d_p$), un Bo de 2 correspond au cas où chaque couche de particules (nombre de couches $\sim L/d_p$) agit comme un réacteur agité.

1.3.4.3 Valeur de dispersion axiale

La dispersion axiale est mesurée indirectement après analyse de la distribution de temps de séjour (DTS). Une mesure de DTS consiste à injecter un signal de concentration en traceur en entrée de réacteur et à mesurer le signal de concentration en sortie du réacteur. La dispersion axiale est alors choisie de manière à ce que le modèle piston dispersion prédise correctement la concentration en sortie. Pour des signaux d'entrée spécifiques (Dirac, créneau), il existe des solutions analytique pour la sortie de sorte que la dispersion peut être évaluée analytiquement. Cependant, des signaux d'entrée idéaux sont difficiles à réaliser expérimentalement et un modèle numérique est généralement requis pour déterminer par calage la valeur de dispersion représentant le mieux le réacteur.

En écoulement diphasique ascendant, Thanos [37, 38] a mesuré des Bo = 0.1 entre 0.5 selon les vitesses gaz et liquide. Burkhardt [27] a trouvé Bo \sim 0.15 sur une colonne de 80 cm de haut. Bellos [39] a trouvé en calant un modèle de conversion des Bo entre 0.08 et 0.16 pour un réacteur de 14 cm de haut. Thanos a également constaté une dépendance de la dispersion axiale avec la vitesse ($u_{ls}^{0.2}$) ainsi qu'avec la longueur du réacteur.

En écoulement diphasique descendant, sur la base d'essais de traçage radioactif non publiés, Gierman [26] a proposé un graphique (Figure 12) pour estimer le nombre de Bo. A faible nombre de Reynolds, ce qui est le cas en unité pilote, le nombre de Bo ne dépend pas de la vitesse et vaut entre 0.03 à 0.05 en écoulement diphasique et 0.1 à 1 en écoulement monophasique liquide.

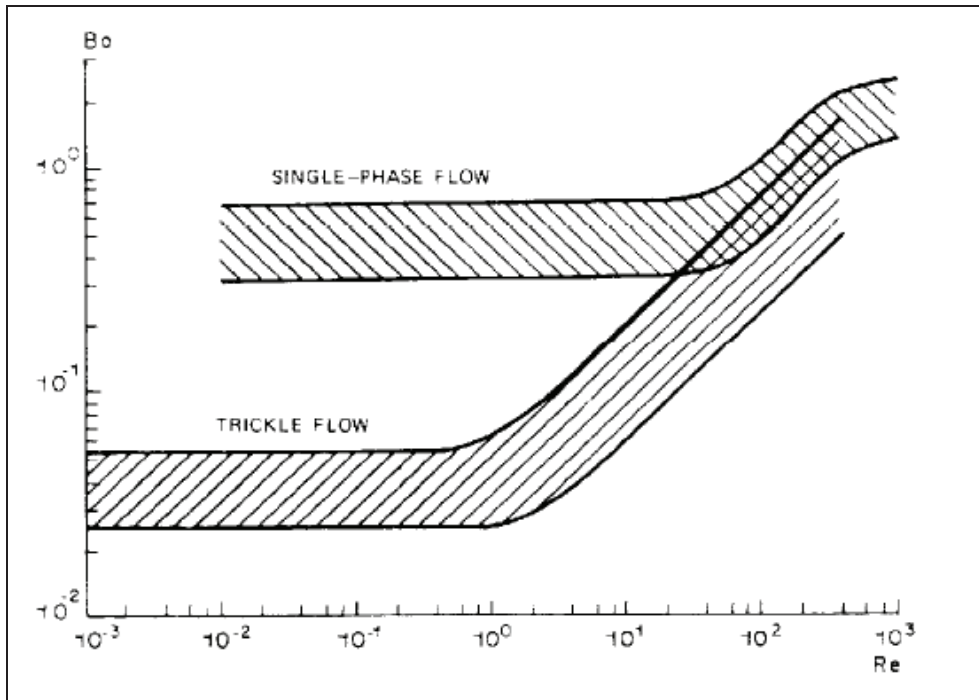


Figure 12 : Recommandation de valeurs de nombre de Bodenstein Bo d'après Gierman¹¹ [26].

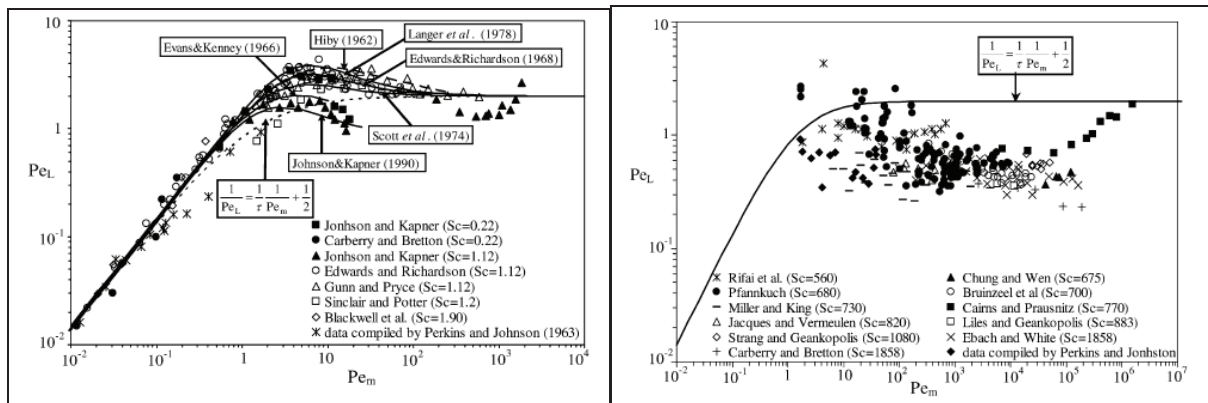


Figure 13 : Valeur de Bo (Pe_L sur le graphique = $u_L \cdot d_p / D_{ax} = Bo$) en fonction de Pe_m ($=u d_p / D_m$). [14].

Gauche : phase gaz, Droite : phase liquide.

A titre indicatif, en unité pilote les Pe_m sont de l'ordre de 1 pour la phase gaz et 100 pour la phase liquide

Un article synthèse de Delgado [14] regroupe des données publiées en écoulement monophasique (Figure 13). On en déduit que la bande d'écoulement monophasique dans le graphique de Gierman (Figure 12) correspond à un écoulement liquide. Delgado [14] indique que la différence de comportement entre gaz et liquide est due à un effet du nombre de

¹¹ L'article [26]. ne précise pas si la courbe single-phase flow correspond à du liquide, du gaz ou les deux. De même, il n'est pas précisé si le Reynolds concerne la phase liquide ou la phase gaz. L'usage en hydrotraitement est de ne considérer que la phase liquide et nous pensons que les données correspondent à la phase liquide.

Schmidt ($Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_m}$). En effet, les nombres de Reynolds (à iso Bo_m) sont beaucoup plus importants sur les gaz que sur les liquides (facteur 10^5) de sorte qu'en écoulement gaz, les régimes avec recirculations ou turbulence permettent un mélange des flux entre chaque grain ce qui n'est pas le cas en écoulement liquide. La différence de comportement serait donc liée à un meilleur mélange local, ce qui revient à avoir plus de réacteurs agités en cascade dans les écoulements gaz.

En conclusion, les valeurs à retenir pour évaluer a priori un nombre de Péclet pour un réacteur sont :

- écoulement monophasique gaz : $Bo = 2$
- écoulement monophasique liquide : $Bo = 0.3$ à 1
- écoulement gaz/liquide ascendant (bulle) : $Bo = 0.1$ à 0.5
- écoulement gaz/liquide descendant (ruisselant) : $Bo = 0.03$ à 0.05

Les valeurs à prendre en compte dans le cas de μ -lit fixe (lit fixe dont la porosité est remplie avec de la poudre micrométrique) seront discutés au chapitre 2.

1.3.4.4 Domaine de validité de l'équation piston – dispersion

Le modèle piston – dispersion a été développé et validé pour décrire des réacteurs de grandes dimensions et des unités pilotes. Ce modèle est assez simple et sa robustesse encourage à l'appliquer à tous les réacteurs lit fixe. Or, l'écoulement dans un réacteur composé d'un unique grain catalytique ne peut pas être piston – dispersion. Quand la dimension du lit fixe diminue, il existe donc une limite de validité du modèle "piston-dispersion" et il est intéressant dans le cadre de la problématique de réduction d'échelle de cerner cette limite. La dérivation théorique de l'équation piston-dispersion (échelle du réacteur) à partir de l'équation de convection – diffusion (échelle locale) permet de donner des éléments de réponse.

L'équation piston-dispersion a été dérivée de manière théorique au moyen d'une homogénéisation des équations de la mécanique des fluides appliquée aux milieux poreux. Dans cette approche, un changement d'échelle est introduit en passant des écoulements locaux décrits par les termes locaux (vitesse, pression, fonction indicatrice de présence de solide, concentration) à des écoulements moyennés décrits par valeurs moyennes de champs (vitesses, pression et concentration). La dérivation proposée par Dagan [40, 41, 42] est résumée ci-après en mettant en évidence les conditions de validité, qui seront notées C1, C2, ... dans l'ordre de leur apparition.

Tous les champs locaux (vitesse, concentration, température, porosité...) sont décrits par des variables aléatoires (fonctions de densité de probabilité) dépendant uniquement de la position. À chaque grandeur locale est associée une longueur caractéristique appelée "échelle intégrale" qui est une estimation de la distance à partir de laquelle la valeur d'une variable cesse d'être corrélée à la valeur à la position de départ. L'échelle intégrale est donc une mesure de l'échelle d'hétérogénéité. Il existe une échelle intégrale par variable (vitesse, concentration, ...). Afin que l'échelle intégrale soit "finie", il faut que le milieu ne soit pas périodique (C1). La définition des échelles intégrales ne tient compte que de la distance à une position sans donner de poids particulier à une direction : cela revient à supposer que milieu est isotrope (C2) (toutes les directions se valent). Le cas d'un milieu à symétrie axiale (réacteur tubulaire par exemple) n'est pas développé dans l'ouvrage. La condition C2 sera a priori remplie si le diamètre du réacteur est très grand devant toutes les échelles caractéristiques du système. A titre d'exemple, l'échelle intégrale I_ε de la porosité pour un empilement 3D de sphères identiques de diamètre d_p , est de l'ordre de $I_\varepsilon \sim \frac{2.\varepsilon.d_p}{3} \approx \frac{d_p}{4} \sim 1 \text{ mm}$ (avec $\varepsilon \approx 0.4$, $\frac{2.\varepsilon}{3} = 0.267 \approx \frac{1}{4}$).

Les variables macroscopiques sont définies comme les valeurs moyennes des variables locales sur un volume dit volume de contrôle. Le volume de contrôle doit être suffisamment grand pour lisser les variations locales de porosité. On définit le volume élémentaire représentatif (VER) comme le plus petit volume de contrôle pour lequel toutes les grandeurs moyennées ne dépendent plus de la dimension du volume.

La méthode de dérivation des équations moyennées consiste à partir des équations de bilan locale (masse, quantité de mouvement, chaleur) et à les moyenner sur le volume de contrôle. Afin de pouvoir commuter les opérateurs dérivés, il est nécessaire de supposer l'hypothèse d'ergodicité : la moyenne d'ensemble (au sens moyenne de N réalisations des variables aléatoire) est égale à la moyenne spatiale. Dagan montre que cette égalité est vérifiée si l'échelle intégrale est très petite devant la taille du VER (C3) et si cette dimension VER est elle-même petite devant l'échelle caractéristique d'évolution des gradients (C4). Pour un arrangement en 3D de sphères¹² de même diamètre d_p , Dagan a estimé selon un critère assez sévère (erreur de 1 % sur la porosité moyenne) que la condition C3 était satisfaite si le diamètre du volume de contrôle était supérieur à 26 d_p . Pour des grains de 3 mm, cette condition conduit à un volume élémentaire de 78 mm. La condition C3 est respectée pour un réacteur industriel mais ne l'est pas dans un réacteur pilote de diamètre 20 mm. En acceptant une erreur de 10 % sur la porosité moyenne, la condition C3 devient " $D/d_p > 7.8$ "

¹² En 2D, il faudrait une dimension égale à 142 d_p et 3333 d_p en 1D.

($D > 23$ mm). La condition C4 indique que l'échelle de variation des gradients, notamment de concentration, doivent être grands devant $26 d_p$!

En s'intéressant au transport d'un composé, en supposant l'absence de réaction ou d'adsorption (C5), et que les variations de concentration n'influencent pas les propriétés physiques (C6) (afin de garantir que les variables sont indépendantes les unes des autres), l'opération de moyenne de l'équation de transport conduit à l'équation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \bar{u} \cdot \bar{\nabla} C = -\bar{\nabla} \cdot (-D_m^* \cdot \bar{\nabla} C + \langle \bar{u}' \cdot c \cdot h \rangle)$$

avec :

u' : variations de vitesse par rapport à la vitesse moyenne

c : concentration microscopique

h : fonction indicatrice de présence du fluide.

- Le terme $-D_m^* \cdot \bar{\nabla} C$ correspond au transport moléculaire effectif, avec un coefficient de diffusion moléculaire effectif inférieur au coefficient de diffusion moléculaire du fait de la tortuosité induite par la présence de solides. Expérimentalement il est établi que $D_m^* \approx \frac{2}{3} D_m$.
- Le terme $\langle \bar{u}' \cdot c \cdot h \rangle$ est la contribution des mouvements microscopiques au transport convectif.

Afin d'obtenir une représentation de type Fickienne, il est alors postulé¹³ que ce terme s'écrit sous la forme :

$$\langle \bar{u}' \cdot c \cdot h \rangle = -\bar{\bar{D}} \cdot \bar{\nabla} C$$

où $\bar{\bar{D}}$ est un tenseur de coefficients de dispersion effective, qui dépend a priori de la dimension de l'espace entre grain, du champ de vitesse local et de la diffusion moléculaire. Il est généralement admis que la dispersion provient de 3 termes : diffusion moléculaire, non uniformité des champs de vitesse (à l'échelle locale) et topologie du réseau poreux ("branching").

¹³ En cohérence avec l'approche de linéarisation à l'ordre 1 utilisée pour dériver l'équation de transport.

L'équation "piston dispersion" apparaît alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} C = \vec{\nabla} \cdot ((D_m^* + \overline{D}) \cdot \vec{\nabla} C)$$

soit en 1D :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \cdot \nabla C = \nabla \cdot ((D_m^* + D) \nabla C)$$

En présence de termes sources ou de modifications des propriétés, les grandeurs microscopiques (u , c) ne sont plus statistiquement indépendantes et la dérivation de l'équation n'est plus rigoureuse (non-respect de la condition C5 et C6).

Le terme de transport $\langle \vec{u}' \cdot C \cdot h \rangle$ peut être résolu analytiquement pour certains cas particuliers :

- 1) Dans un capillaire (tube circulaire vide), où le profil de vitesse est de type Poiseuille, Taylor-Aris [43, 44] ont montré que si le temps de transport (L/u) est grand devant le temps de diffusion radiale dans le tube (a^2/D_m), l'écoulement peut être décrit avec un modèle piston dispersion avec :

$$D_{ax} = D_m + \frac{a^2 \cdot u_{moyen}^2}{48 \cdot D_m}, \text{ avec } a \text{ rayon du capillaire}$$

La condition est remplie si le traceur a le temps de diffuser radialement pendant son séjour dans le tube.

Si on assimile un canal entre grains à un tube de longueur $L = d_p$ et de rayon $a = d_p/5$. Cette condition qui requiert $u \ll D_m L/a^2$ soit $u \ll 8.3 \cdot 10^{-6}$ m/s (avec $d_p = 3$ mm et $D_m = 10^{-9}$ m²/s). La condition n'est pas remplie en unité pilote : le transport dans un canal entre grains fixe ne peut être assimilé à un transport de type piston-dispersion.

- 2) Une dérivation du terme de transport moyenné dans le cas d'un réseau de tubes identiques et d'orientation aléatoire isotropique a été proposée par Saffman [45]. Une hypothèse de son calcul est que les pores soient assez longs pour que la dispersion de Taylor-Aris soit établie. Comme nous l'avons vu cela n'est pas valable dans les réacteurs à lit fixe.

Il est physiquement intéressant que dans un lit fixe, le transport ne soit pas piston-dispersion dans les canaux entre grains mais le devienne à l'échelle du lit fixe : le caractère piston émerge en partie des réunions et bifurcations des lignes de courant.

Dagan ([41]) propose des expressions asymptotiques du terme de transport pour des milieux aléatoires tridimensionnels différentes pour des temps de séjour "courts" et des temps de séjour "longs". La condition des temps longs suppose que le lit fixe est "long" devant la taille d'une particule (C7). Après quelques manipulations mathématiques, on obtient :

$$t \gg d_p/u, D_{ax} \approx \alpha.(1-\varepsilon)^2 \frac{u}{d_p} + \frac{2}{3}D_m \text{ et } D_T \approx \frac{2}{3}D_m$$

(avec α , coefficient numérique de l'ordre de 10)

La condition des temps courts (épaisseur de lit ~ 1 particule) conduit à un coefficient de dispersion croissant linéairement avec la position dans le lit (z) :

$$t \ll d_p/u, D_{ax} \approx 20.(1-\varepsilon)^2 \frac{u}{d_p^2} z + \frac{2}{3}D_m$$

La théorie statistique montre que si les conditions C1 à C7 sont respectées, un écoulement en lit fixe peut être décrit par l'équation piston-dispersion. La théorie prédit en outre que la dispersion axiale dépend linéairement de la vitesse moyenne et est inversement proportionnelle au diamètre de particule. La théorie prévoit également qu'un lit plus tassé devrait être plus dispersif.

L'ensemble des conditions à respecter pour dériver l'équation piston-dispersion de manière rigoureuse est présenté dans le Tableau 9. En résumé, l'équation piston-dispersion est justifiée si :

- l'écoulement est monophasique ;
- les dimensions du réacteur sont grandes devant la dimension du VER (volume élémentaire représentatif) ;
- la longueur du réacteur est au minimum de 10-20 couches ;
- en l'absence de termes sources (réaction, adsorption).

La dimension théorique du VER dépend de la précision acceptée pour la dérivation et vaut $26 d_p$ (hypothèse ergodique avec une précision de 1 %) ou $8 d_p$ (hypothèse ergodique avec une précision de 10 %). Comme le diamètre de particule à prendre en compte est celui qui gouverne les fluctuations de vitesse et porosité dans la phase liquide, nous proposons d'utiliser le diamètre des particules les plus petites. La condition de dimension du réacteur grande devant le VER est respectée en réacteur industriel et en unité pilote avec remplissage de porosité. Nombre de mesures expérimentales de coefficient de dispersion ont été réalisées sur des réacteurs pilotes sans remplissage de porosité ne respectant pas les critères de dimensions

et ces essais ont pourtant permis de constater un écoulement piston dispersion et d'en déduire des valeurs de coefficient de dispersion axiale.

Le cas diphasique n'est pas discuté dans les références que nous avons trouvées. Dans la mesure où la dimension caractéristique des bulles et bouchons de liquide est de l'ordre du diamètre de particule, soit donc l'échelle du VER, l'écoulement apparaît comme pseudo-homogène, donc assimilable à un écoulement monophasique.

La théorie statistique ne traite pas le cas d'un écoulement réactif (avec termes sources).

Tableau 9 : conditions de validité de la dérivation théorique du modèle piston dispersion

	Conditions	Critère	Condition remplie en lit fixe ?
C1	Fonction d'auto-corrélation tend vers 0 avec la distance	Non périodicité	Oui, sauf réacteurs structurés
C2	Milieu isotrope dans les 3 dimensions	$D \gg VER$	Oui en unité industrielle
C3	Ergodicité (1) : échelles intégrales petites devant dimension du volume de contrôle (ou VER) et	$VER = 26 d_p$ (à 1% d'erreur) $VER = 8 d_p$ (à 10% d'erreur)	Non en unité pilote
	Volume de contrôle petit devant la dimension du système	$L \gg l_{VER}$ $D \gg l_{VER}$	
C4	Ergodicité (2) : dimension du volume de contrôle petite devant l'échelle des gradients des valeurs moyennées.	$L \gg l_{VER}$	
C5	Pas de termes source (réaction ou adsorption)	Gradients de concentration faibles à l'échelle du VER	Non
C6	Pas de changements de propriété du milieu du fait des changements de concentration		Oui en phase liquide Généralement oui en phase gaz.
C7	Partie stationnaire grande devant la partie transitoire en début de lit	$L > 10-20 d_p$	Oui en unité industrielle Pas toujours en unité pilote

Cenedese [46] a mesuré des coefficients de dispersions en écoulement monophasique liquide en utilisant l'approche statistique proposée par Dagan au moyen d'une technique de PIV par adaptation d'indice (Particle Image Velocimetry) dans des conditions proches d'unité pilote ($u_{ls} \sim 0.1$ cm/s). Au lieu de s'intéresser aux lignes de courant, les auteurs ont traité les vitesses observées comme des réalisations de variables aléatoires centrées sur la vitesse moyenne (verticale). Cette approche est très proche de la dérivation théorique et permet de la valider. Les échelles intégrales pour la vitesse ainsi que des coefficients de dispersions sont mesurées entre 0.4 et 0.8 diamètre de particules, valeurs supérieures aux prédictions pour des sphères de diamètre uniforme ($\sim d_p/4$). L'expérimentation de Cenedese confirme en partie la dérivation de Dagan et précise des limites d'applicabilité du modèle piston – dispersion, notamment :

- 1) le coefficient de dispersion axiale augmente puis se stabilise (Figure 14). La stabilisation survient après 10-20 diamètres de particules. Cela permet de préciser un critère numérique pour la condition C7 (longueur de lit).
- 2) l'expérience [46] indique une dépendance du coefficient de dispersion en d_p , alors que la théorie de Dagan propose $1/d_p$
- 3) l'expérience [46] confirme que le coefficient de dispersion axiale n'est pas une constante de la vitesse : tout changement de débit conduit à un changement de coefficient de dispersion axial.

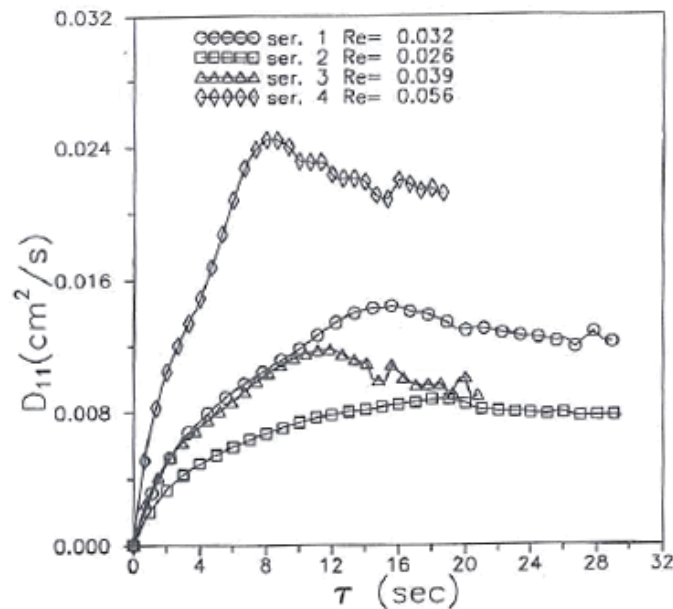


Figure 14 : Coefficients de dispersion axiale (D_{11}) en fonction du temps dans le lit fixe (τ).
D'après [46] figure 14.

La synthèse de Delgado [14] confirme les travaux de Cenedese sur deux points importants :

- 1) une longueur minimale de 12 diamètres de particule est nécessaire pour arriver à une stabilisation de la dispersion axiale, en cohérence avec la plage déduite des mesures de Cenedese (10 à 20 d_p) ;
- 2) la dispersion augmente avec le diamètre des particules, ce qui est l'inverse de ce qui est prévu par le modèle de Dagan ($D_{ax} \sim 1/d_p$).

La chromatographie s'est également intéressée à la dispersion des écoulements dans les colonnes chromatographiques (monophasiques). Dans cette application, un capillaire très fin et rempli ou non de particules sert à séparer les molécules sur la base de leur affinité avec les surfaces de solide (adsorption). La séparation est d'autant meilleure que la dispersion dans la colonne est faible. En chromatographie, la performance est exprimée en hauteur équivalente de plateau théorique (HEPT) : pour une même longueur, une colonne avec une HEPT plus petite comportera plus d'étages théoriques de séparation et sera plus performante. La dispersion est égale au produit de la HEPT par la vitesse. Comparé à un lit fixe, les colonnes sont beaucoup plus étroites (quelques dizaines de μm), beaucoup plus longues (longueur en mètres) bien qu'avec des temps de séjour similaires (~ 1 h). Pour ces raisons, nous nous limiterons à une revue qualitative et brève. La HEPT dans les colonnes chromatographiques est modélisée par la somme de 3 termes (équation de Van Deemter) :

$$HEPT \approx \alpha.d_p + \beta \frac{D_m^{eff}}{u} + \gamma.u$$

- $\alpha.d_p$: un terme dû à la "convection" qui correspond à la dispersion induite par des chemins plus ou moins longs, proportionnel au diamètre des particules et à un facteur de forme mais indépendant de la vitesse
- $\beta \frac{D_m^{eff}}{u}$: terme correspondant à la diffusion moléculaire effective, inversement proportionnel à la vitesse (plus le temps de séjour est grand, plus ce terme est important)
- $\gamma.u$: terme de "transfert de matière" qui prend en compte les autres phénomènes comme les effets inertiels (mélange), la dispersion induite par le profil de vitesse non linéaire entre les solides ainsi que le transport dans les solides. Ce terme est proportionnel à la vitesse.

En multipliant par la vitesse, on obtient une expression de la dispersion axiale :

$$D_{ax} \approx \alpha.d_p.u + \beta.D_m^{eff} + \gamma.u^2$$

Cette expression est identique à celle de Dagan, sauf en deux points :

- 1) dépendance linéaire avec le diamètre de particule dans le premier terme et
- 2) présence d'un troisième terme, celui de "transfert de matière".

En synthèse, Dagan a proposé une dérivation théorique de l'équation piston dispersion dans laquelle le terme de dispersion de forme « Fickienne » est un "postulat" découlant logiquement de la linéarisation des équations. Les prédictions de cette théorie sont vérifiées expérimentalement sauf la dépendance au diamètre des particules de la dispersion axiale.

Les conditions de dérivation de l'équation ne sont généralement pas respectées en lit fixe de petit taille mais le sont en lit fixe industriel. L'expérience montre pourtant que les écoulements réactifs en lit fixe sont correctement décrits avec un modèle piston-dispersion, ou plus exactement que la précision des modèles est satisfaisante pour dimensionner des unités industrielles.

1.3.4.5 Autre modèle de réacteur

D'autres modèles de réacteur ont été proposés pour représenter les réacteurs lit fixe : cascade de réacteur agité (présenté ci-dessus), ... Nous présentons ici une approche proposée par Balakotaia [47] pour la modélisation des écoulements dispersifs dans des capillaires avec écoulement de Poiseuille. L'approche est basée sur l'écriture de l'équation piston – dispersion dans un système à coordonnées cylindriques. L'équation de transport en absence de réaction / adsorption est donnée par :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + 2.u.\left(1 - \left(\frac{r}{a}\right)^2\right) \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{D_m}{r} \frac{\partial}{\partial t} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + D_m \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

L'auteur introduit la concentration dite de mélange C_m ("mixing cup") égale à la moyenne de la concentration locale pondérée par la vitesse locale ; cette concentration est celle qu'on obtiendrait en recueillant le fluide dans un mélangeur parfait. En réécrivant les équations avec cette concentration et appliquant la technique de résolution de Lyapunov-Schmidt¹⁴ le terme de vitesse de poiseuille disparaît et une équation légèrement différente émerge :

¹⁴ Cette méthode revient globalement à résoudre l'équation en effectuant un développement limité sur le temps et en ne conservant que les termes prépondérants.

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} + u \cdot \frac{\partial C_m}{\partial z} + u \cdot \frac{a^2}{48D_m} \frac{\partial^2 C_m}{\partial z \partial t} - D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} = 0 \text{ pour } t \gg \frac{a^2}{48D_m}$$

La dérivation fonctionne également en présence de termes sources (réaction, adsorption) et Balakotaiah suggère que cette équation hyperbolique (au sens mathématique) devrait être utilisée en lieu et place de l'équation de piston dispersion car elle donne la même solution que l'équation piston – dispersion à fort nombre de Péclet. Cette équation hyperbolique permet également de décrire des régimes non piston de type zone stagnante et est numériquement plus facile à résoudre que l'équation piston dispersion (qui est une équation parabolique au sens mathématique).

Balakotaiah a proposé [48] une extension de l'approche aux réacteurs à lit fixe sans toutefois aller au bout de la démonstration. L'équation hyperbolique proposée pose problème du fait de la présence au 2nd terme de dérivées par rapport à (r, θ) de la concentration moyenne qui par définition ne devrait dépendre que de z . Les publications ultérieures de cet auteur se sont restreintes aux réactions en monolithe (écoulement turbulent) et nous pensons que cette approche n'a pas débouché.

1.3.4.6 Synthèse sur la modélisation d'écoulement en réacteur lit fixe

Le réacteur lit fixe est quasi universellement modélisé par une équation de type piston-dispersion. Cette équation peut être dérivée en effectuant un bilan matière sur un volume de contrôle et en ajoutant un terme dispersif analogue à une diffusion et qui représente la non-idéalité de l'écoulement.

Cette équation peut être démontrée sous certaines hypothèses très contraignantes en appliquant la mécanique des fluides statistiques à un milieu poreux comme Dagan l'a proposé. La théorie de Dagan permet de prédire des tendances pour les coefficients de dispersion dont certaines ont été observées expérimentalement (mise en régime de 10 à 20 couches en début de lit, augmentation avec la vitesse), et d'autres non (augmentation avec d_p).

La littérature expérimentale montre que le modèle a été appliqué avec succès en dehors du domaine de validité proposé ci-dessus pour déduire des coefficients de dispersion par des mesures de distribution de séjour (DTS) même pour des réacteurs avec écoulement gaz-liquide et de petit diamètre. Il serait intéressant de pouvoir corrélérer la qualité de la représentation des modèles avec la taille du réacteur. Ce recul historique permet de penser que le modèle piston-dispersion est relativement "robuste". L'établissement sur 10-20 couches ayant été mesuré expérimentalement, une longueur minimale de 20 couches est recommandée.

Il est intéressant de noter que la formulation de type fickienne (analogue à une diffusion) est un postulat (terme de fermeture nécessaire). Ce postulat peut être justifié en disant que cette formulation est une approximation du 1^{er} ordre du terme moyenné correspondant. Il est tout à fait possible que d'autres postulats puissent décrire les écoulements. Un exemple est proposé par Balakotaiah qui aboutit à une équation de transport légèrement différente (hyperbolique) pour des écoulements en tube capillaire.

Les mesures expérimentales permettent de conclure que les coefficients de dispersion dépendent de manière complexe de la vitesse d'écoulement, de sorte que ni Dax, ni Pe, ni Bo ne sont des invariants de la vitesse : un changement de vitesse (par exemple changer de longueur de lit à iso VVH) conduit à un changement des coefficients de dispersion. La littérature expérimentale, bien que présentant de fortes disparités, incite à proposer que Bo ne dépende pas de la vitesse dans la gamme d'intérêt.

1.3.4.7 Critère sur la longueur du lit, via la dispersion axiale

Mears [49] a proposé en 1971 un critère sur la longueur minimale de lit nécessaire pour mesurer la cinétique d'une réaction. Mears a supposé que le réacteur lit fixe avait un comportement de type piston-dispersion 1D et un unique réactif. Dans ce modèle, la dispersion axiale est inversement proportionnelle à la longueur du réacteur. De manière analytique, Mears a cherché la longueur minimale permettant de respecter un critère sur l'erreur d'estimation de la cinétique comparé à celle qu'on mesurerait en réacteur piston idéal. En fixant la précision requise à 5%, il a proposé la formule suivante :

$$\frac{L}{d_p} > \frac{20.n}{Bo} \ln\left(\frac{C_o}{C_f}\right)$$

Le critère peut s'écrire également en fonction du Péclet et de la conversion :

$$Pe > 20.n \ln\left(\frac{1}{1-X}\right)$$

Sur la base d'essais non publiés et en expliquant qu'une précision de 10% était acceptable, Gierman [26] (Shell) a proposé toujours pour l'hydrodésulfuration un critère moins strict :

$$Pe > 8.n \ln\left(\frac{1}{1-X}\right) \text{ (critère de Mears – Gierman)}$$

La dérivation de ce critère suppose la validité modèle piston dispersion donc a priori $L > 10-20$ dp. La valeur numérique à utiliser dépend probablement un peu de la réaction chimique de sorte que nous recommandons l'utilisation de ce critère de manière plus qualitative ou comparative que quantitative.

Ce critère permet de faire le lien entre le degré de conversion attendu et le nombre de Pe minimum du lit (Tableau 10). Comme le Pe est proportionnel à la longueur du lit, ce critère est un critère sur la longueur minimale de lit : plus la conversion est forte, plus l'écoulement doit être idéal et plus le lit doit être long. Ainsi une réaction avec une conversion de 99% nécessitera un lit 2 fois plus long qu'une réaction à 90% de conversion. Pour 99.9% de conversion (HDS profonde), la longueur de lit devra être 3 fois plus long que pour une conversion de 90%. La longueur minimale est reliée au Pe par :

$$Pe = Bo \frac{L}{d_p} \text{ (voir ci-dessus et en conclusion pour les valeurs de Bo).}$$

Tableau 10 : Pe minimum en fonction de la conversion cible, critère de Mears-Gierman avec $n=1$

Conversion	Pe minimum
90%	18.42
95%	23.97
99.0%	36.84
99.5%	42.39
99.9%	55.26

1.3.5 Transferts de matière internes

Les limitations aux transferts internes sont intrinsèques au catalyseur et seront également présentes dans les outils de tests et les unités industrielles. Ces limitations sont généralement évaluées afin de déterminer les voies d'amélioration du catalyseur, par exemple la distribution de taille de pore, la dimension ou la forme du grain de catalyseur.

La détermination des transferts internes par calcul reste peu précise. Les approches de Thiele ou de Weiss permettent de déterminer des efficacités mais les tentatives de reconstruction des cinétiques apparentes de grain à partir des cinétiques obtenues sur poudre ne sont pas satisfaisantes. Il y a trop d'incertitude sur la physique et les constantes associées pour être précis : la modélisation de la diffusion à contre-courant de molécules dans des réseaux de pores de diamètre variables n'est pas encore fiable. L'approche analytique suppose également une unique réaction sur un unique composé et une concentration uniforme en surface du

solide. Une approche numérique est indispensable pour prendre en compte des systèmes réactionnels avec plusieurs composés et le couplage avec l'hydrodynamique qui conduit à des concentrations non uniformes en surface du grain [50]).

L'absence de limitation aux transferts internes est en pratique vérifiée en comparant les résultats du catalyseur mis en forme avec ceux du même catalyseur broyé et tamisé (pour restreindre l'étendue de la distribution de diamètre de poudre). Comme le fait de réduire le diamètre peut conduire à une modification de l'hydrodynamique (voir chapitre 1), il est fortement recommandé de comparer les résultats des tests sur poudre broyée avec des tests sur catalyseur mis en forme réalisés avec remplissage de porosité (ou dilution) dans une poudre de même diamètre que le catalyseur broyé. Si les résultats sont identiques, le catalyseur ne présente pas de limitations internes pour cette application. Si le catalyseur broyé est plus performant, le catalyseur en forme présente des limitations aux transferts internes. Si le catalyseur broyé est moins performant, il faut se poser des questions sur la mise en œuvre de la réaction, notamment les aspects thermiques. L'approche peut être utilisée avec des catalyseurs en croûte en prenant bien soin de vérifier que la phase active n'a pas évolué lors du broyage (même répartition, teneur).

Une autre méthode consiste à évaluer l'énergie apparente d'activation de la réaction et à la comparer à l'énergie d'activation "théorique" de la réaction (Tableau 11). Un développement théorique [51] utilisant le module de Thiele montre qu'en présence de limitation aux transferts de matière interne, l'énergie apparente d'activation de la réaction est divisée par deux¹⁵. Cette approche est en pratique limitée car les systèmes étudiés concernent plusieurs réactions simultanées et parce que la valeur "théorique" de E_a est rarement connue pour les catalyseurs prototypes. Dans ce cas, l'énergie d'activation théorique peut être assimilée à celle mesurée avec du catalyseur sous forme poudre ou l'énergie apparente d'activation la plus élevée obtenue dans d'autres réacteurs. Si $E_a \sim 5 - 10$ kJ/mol, les limitations internes sont très probables.

¹⁵ Le facteur $\frac{1}{2}$ provient de la racine carrée présente dans l'expression du module de Thiele qui conduit à une division par 2 du terme dans l'exponentielle d'Arrhenius.

Tableau 11 : Test de limitations par l'énergie apparente d'activité.
Ea est l'énergie d'activation théorique de la réaction étudiée sur ce catalyseur (typiquement entre 50 et 200 KJ/mol) . D'après[51].

Énergie apparente d'activation	Conclusion
E_a	Pas de limitations
$E_a / 2$	Limitations externes probables
5-10 kJ/mol	Limitations internes probables

1.3.6 Transferts de matière externes

Les transferts de matière externes concernent le transport de molécules d'une phase à l'autre. Ces transferts ne sont pas instantanés et peuvent limiter l'approvisionnement du catalyseur en réactif, voir masquer totalement la cinétique. Dans la suite, seuls les transferts gaz-liquide, liquide-solide seront abordés.

1.3.6.1 Le modèle du film

Les transferts de matières entre phases sont modélisés par le modèle dit du "film" avec à nouveau une approche Fickienne où le flux est proportionnel à un gradient de concentration sur l'épaisseur d'un film théorique au travers duquel se fait l'échange gaz-liquide ou liquide solide (Figure 15). En dehors des films, les concentrations dans les fluides sont supposées constantes. La concentration en surface solide est la concentration du composé dans le liquide situé dans les pores de surface du catalyseur. A l'interface gaz-liquide, la concentration utilisée est la concentration dans le liquide en équilibre avec la phase gaz, par exemple via une constante de Henry.

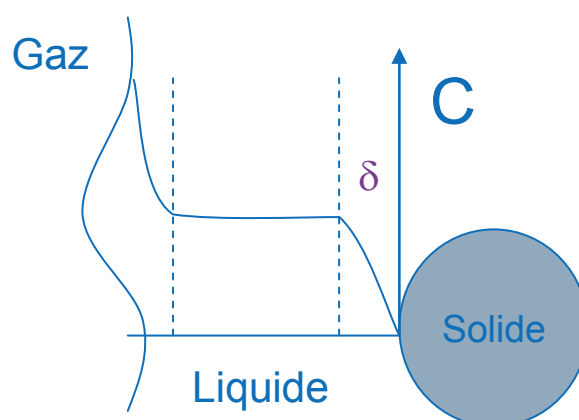


Figure 15 : Modèle du double film

En l'absence d'écoulement, le flux au travers du film d'épaisseur δ est donné par la diffusion moléculaire :

$$\varphi = D_m \cdot \nabla C \approx D_m \frac{\Delta C}{\delta} = \frac{D_m}{\delta} \Delta C, \text{ mol/m}^2/\text{s}$$

Par extension, avec écoulement, on définit les coefficients de transfert de matière k_{xx} par :

$$\varphi = k_{xx} \cdot \Delta C, \text{ mol/m}^2/\text{s}$$

avec k_{xx} , coefficient de transfert,

xx = ls pour liquide-solide,

xx = l pour gaz-liquide coté liquide

Les coefficients de matière dépendent fortement de l'écoulement.

En multipliant par la surface de contact entre les phases, on obtient un flux en mol/s. Cette aire de contact est proportionnelle au volume de réacteur, de sorte qu'on préfère utiliser l'aire spécifique en m^2 d'interface par m^3 de réacteur¹⁶. L'aire interfaciale est assez facile à calculer pour les interfaces avec les solides : elle se déduit de la taille des particules et de la porosité du lit. Une correction pour le taux de mouillage est parfois nécessaire. Elle est par contre difficile à prédire a priori pour les interfaces entre fluides. Comme la mesure dissociée du coefficient de transfert fluide-fluide et de la surface spécifique n'est pas possible, c'est le produit " $k_l \cdot a$ " qui est généralement utilisé. Cela conduit à des définitions de nombre de Sherwood différentes pour les transferts liquide-solide (ou gaz-solide) et liquide-gaz.

En pratique pour les réactions du raffinage, le transfert entre gaz et liquide est limité par le côté liquide¹⁷, et le transfert gaz – liquide est noté k_l . Avec ces conventions, le transfert de matière est donné par les équations :

$$\text{Liquide – solide : } F_{ls}[\text{mol/m}^3/\text{s}] = k_{ls} \cdot a_{ls} \cdot (C_l - C_s)$$

$$\text{Gaz – liquide : } F_{lg}[\text{mol/m}^3/\text{s}] = k_l \cdot a \cdot (C_l - C_l^*)$$

¹⁶ L'aire interfaciale est parfois également définie par m^2 de fluide, ce qui diffère à un ε près.

¹⁷ le coefficient de transfert k_g (coté gaz) est très élevé par rapport au k_l

1.3.6.2 Épaisseur du film avec écoulement

L'hypothèse principale du modèle de film est que la concentration dans la phase fluide est constante sauf dans les films. Cela suppose que les films soient très "fins" par rapport à la taille caractéristique de la zone de cœur du fluide. Les valeurs typique de k_{ls} en lit fixe sont dans la gamme 10^{-6} à 10^{-5} m/s, ce qui avec $D_m = 10^{-9}$ m²/s conduit à une épaisseur de film $\delta = D_m / k_{ls} \sim 0.1$ à 1 mm. Or la taille caractéristique des passages entre grains est de l'ordre de $d_p/6$, soit 0.01 à 0.5 mm selon la taille des particules. L'épaisseur de film est donc plus grande que la taille des passages. Le modèle du double film ne peut donc pas s'appliquer à des grandeurs locales mais sur des grandeurs moyennées. De fait, l'approche du double film n'est valable que pour des réacteurs où l'échelle géométrique (hauteur et largeur du réacteur) est très supérieure à la taille des particules et des films. Nous retrouvons la discussion sur le VER et la taille du réacteur (§ 1.3.4). Un réacteur comprenant quelques grains de catalyseur ne pourra pas être décrit en utilisant le modèle de film. Cette remarque conduit à proposer qu'il existe une échelle critique en dessous de laquelle le modèle du double film doit être abandonné au profit d'une approche locale modélisant les phénomènes locaux : diffusion, convection, mélange local, couche limite, ...

1.3.6.3 Mesure des coefficients de transfert de matière

Les mesures des coefficients de transfert k_{ls} et k_{la} sont des mesures indirectes où un modèle de réacteur est nécessaire pour déduire les coefficients de transfert de matière d'après la concentration mesurée en sortie du réacteur. Nous avons constaté que beaucoup de données publiées supposent un modèle de réacteur idéal (piston parfait) sans avoir vérifié cette hypothèse ou que les coefficients de dispersion utilisés dans le modèle ne sont pas cités. En écoulement ruisselant, le taux de mouillage n'est pas toujours considéré dans l'interprétation.

Afin d'estimer l'incertitude induite en négligeant la dispersion axiale, nous avons simulé des expériences avec dispersion et coefficient de transfert connu et estimé les coefficients de transfert en négligeant la non idéalité, puis comparé la valeur estimée à la valeur initiale¹⁸.

¹⁸ Les différents cas évoqués ci-dessus peuvent se ramener à l'équation générale :

$$-\varepsilon_L D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + u_{Ls} \frac{\partial C}{\partial z} = -k_1 \cdot C + k_2 (C^* - C) \text{ avec } k_1 \text{ et } k_2 > 0$$

Méthode	k1 (s ⁻¹)	k2 (s ⁻¹)	C* (mol/m ³)	C(z=0) (mol/m ³)
k _{1s} – dissolution solide	0	k _{1s} ·a _{1s}	C saturation	0
k _{1a} – dissolution gaz	0	k _L ·a	Concentration à l'équilibre avec la phase gaz	0
k _{1s} – réactive	$\frac{k \cdot k_{LS} \cdot a_{LS}}{k + k_{LS} \cdot a_{LS}}$	0	N/A	C° (via le ratio H2/HC)
K _{1a} – global, réactive	$\frac{k \cdot k_{LS} \cdot a_{LS}}{k + k_{LS} \cdot a_{LS}}$	k _L ·a	Concentration à l'équilibre avec la phase gaz	C*

Note : Dans le cas des coefficients de transfert mesurés par méthode réactive, il est impossible de découpler cinétique et transfert. La connaissance de la cinétique de réaction est nécessaire pour conclure.

L'équation de bilan générale admet comme solution :

$$c = \lambda_1 e^{\alpha_1 z} + \lambda_2 e^{\alpha_2 z} + \frac{k_2}{k_1 + k_2} C^* \text{ avec}$$

$$\alpha_1 = \frac{u_{Ls} + \sqrt{u_{Ls}^2 + 4 \cdot (k_1 + k_2) \cdot \varepsilon_L \cdot D_{ax}}}{2 \cdot \varepsilon_L \cdot D_{ax}} > 0 \text{ et } \alpha_2 = \frac{u_{Ls} - \sqrt{u_{Ls}^2 + 4 \cdot (k_1 + k_2) \cdot \varepsilon_L \cdot D_{ax}}}{2 \cdot \varepsilon_L \cdot D_{ax}} < 0$$

Les constantes d'intégration sont déterminées en utilisant les conditions aux limites :

C(z=0)

$$\left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \text{ (flux convectif)}$$

La solution générale est la somme d'un terme constant (si k₂ ≠ 0) et de deux termes exponentiels, l'un croissant, l'autre décroissant. Du fait de la condition aux limites en sortie de réacteur (flux convectif), aucun de ces termes exponentiels n'est nul.

En introduisant le nombre de Péclet $Pe = \frac{u_{Ls} \cdot L}{\varepsilon_L \cdot D_{ax}}$, on peut écrire la concentration en sortie de réacteur sous la

forme :

$$c(z=L) = \lambda_1 e^{\beta_1} + \lambda_2 e^{\beta_2} + \frac{k_2}{k_1 + k_2} C^*$$

avec

$$\beta_1 = \frac{Pe}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4}{Pe} \cdot (k_1 + k_2) \cdot \frac{L}{u_{Ls}}} \right) > 0$$

Pour les différentes techniques expérimentales simulées (transfert liquide – solide : méthode de dissolution d'un solide et méthode réactive transfert gaz-liquide par méthode réactive), négliger la non-idéalité du réacteur conduit à surestimer les coefficients de transferts (Tableau 12). L'erreur est supérieure à 50% avec un réacteur moyennement dispersif ($Pe = 20$) pour toutes les mesures. Elle reste importante (10-40%) pour les mesures de transfert gaz-liquide et ce même avec un réacteur peu dispersif ($Pe = 100$). L'erreur est négligeable pour les réacteurs très peu dispersifs (>300).

Tableau 12 : Facteurs de surestimation des valeurs de coefficient de transfert de matière en négligeant la non idéalité du réacteur.

Pe	20	100	> 300
Exemple de lit fixe correspondant	Lit de 20 cm en écoulement à bulle ascendant	Lit de 1 m en écoulement à bulle	Lit > 20 cm avec remplissage de porosité
Transfert L/S, dissolution	1.6	~ 1	~1
Transfert L/S, réactive	1.85	~ 1	~1
Transfert G/L, réactive	entre 1.3 et 2 (dépend du k_{1a} initial)	entre 1.1 et 1.4 (dépend du k_{1a} initial)	~1

Les mesures de coefficient de transfert doivent impérativement être exploitées en utilisant un modèle de réacteur incluant une valeur réaliste de dispersion axiale.

La forte dispersion dans les valeurs disponibles dans la littérature peut être expliquées par la non prise en compte du terme de dispersion lors de l'exploitation des résultats.

$$\beta_2 = \frac{Pe}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4}{Pe} (k_1 + k_2) \frac{L}{u_{ls}}} \right) < 0$$

Le ratio L/u_{ls} est égal à $1/VVH$.

1.3.6.4 Valeur des coefficients de transfert de matière

Les coefficients de transfert publiés dans la littérature sont généralement présentés sous forme de nombre de Sherwood en fonction de paramètres physiques et hydrodynamiques, même si parfois les paramètres physiques n'ont pas été variés (changement de fluide par exemple). L'aspect adimensionnel des corrélations peut donc être trompeur : l'expérience montre qu'une corrélation établie pour un type de fluide peut ne pas s'appliquer avec un autre type de fluide. Un autre facteur d'incertitude est que les groupements adimensionnés sont parfois mal définis, par exemple il n'est pas toujours clair si le nombre de Reynolds est calculé sur la base de la vitesse superficielle ou de la vitesse interstitielle.

Une revue très complète comparant les corrélations donnant les coefficients de transfert de matière en lit fixe (ascendant et descendant) a été réalisée par Larachi et ses étudiants [17]. Les corrélations représentant le mieux les données expérimentales sont présentées dans le Tableau 13. Les erreurs moyennes de prédiction pour ces "meilleures" corrélations peuvent atteindre 50 à 100 % en écoulement diphasique. Larachi a également proposé des architecture de réseaux de neurones (et coefficients de réponse associés) permettant d'améliorer significativement les prédictions.

L'aspect indirect de l'évaluation et l'utilisation plus ou moins justifiée d'un modèle de réacteur approché conduit à une incertitude importante sur les coefficients de transfert qui s'ajoute aux incertitudes expérimentales.

Tableau 13 : Corrélations de transfert de matière en lit fixe recommandées par Larachi [17].

	Écoulement monphasique	Écoulement ruisselant	Écoulement à bulle
Transfert liquide-solide $Sh = \frac{k_{LS}d_p}{D_m}$	Ranz [52] modifié par Marshall : $Sh = 2 + 0.6Re_L^{1/2} Sc_L^{1/3}$	Lakota et Levec [53] $Sh = 0.487(Re_L)^{0.495} Sc_L^{1/3}$	Jadhav et Pangarkar [54] $Sh = 0.221Re_L^{0.64} Sc_L^{1/2}$
Transfert gaz-liquide $Sh = \frac{k_L a d_H^2}{D_m}$		Wild [55] $Sh = 0.45[\chi_G^{0.5} Re_L^{0.8} We_L^{0.2} Sc_L^{0.5} \varphi^{0.25}]^{1.3}$ avec $\chi_G = \sqrt{\frac{We_G}{We_L}}$, $\varphi = \frac{a_c d_H}{1 - \varepsilon}$ et $d_H = d_p \left(\frac{16\varepsilon^3}{9\pi(1 - \varepsilon)^2} \right)^{0.33}$	Saada [56] $Sh = 10.72 Re_L^{0.32} Re_G^{0.22} \left(\frac{d_p}{D} \right)^{0.33}$

Prises dans leur ensemble, les corrélations de transferts de matière indiquent que les coefficients de transfert de matière liquide-solide et gaz-liquide dépendent de la vitesse superficielle liquide avec un exposant de l'ordre de 0.5 (entre 0.3 et 0.8). Idéalement, il faudrait opérer les unités pilotes avec les mêmes transferts de matière qu'en unité industrielle, ce qui revient à opérer à iso- u_{ls} . Comme vu précédemment, une extrapolation à iso-VVH permet, en l'absence de limitations aux transferts de matière, de prédire correctement les performances industrielles d'après celles des pilotes. La VVH étant égale au ratio de u_{ls} par la longueur du réacteur, une réduction d'échelle des réacteurs à iso- u_{ls} et iso-VVH serait possible en conservant la longueur des réacteurs. En pratique, cela n'est pas réalisable car les longueurs industrielles sont de l'ordre de la dizaine de mètre. Pour cette raison, les tests sont réalisés à iso-VVH. Afin de limiter le risque de présence de limitations au transfert de matière, il est recommandé lors de la réduction de taille de réduire plutôt les diamètres que les longueurs des réacteurs.

Du fait de la forte imprécision des mesures et des corrélations de transferts de matière dans un lit fixe, l'utilisation d'un modèle de réacteur avec transfert de matière pour interpréter les résultats peut entraîner de fortes incertitudes. Il est préférable d'opérer les catalyseurs dans des réacteurs pas ou peu limités en transfert de matière, ce que l'on appelle "régime chimique".

1.3.6.5 Critère de vérification d'absence de limitation aux transferts externes

L'approche proposée dans la littérature (voir par exemple [51]) consiste à utiliser la dépendance d'ordre 0.5 sur la vitesse du liquide (Tableau 13). En changeant le volume catalytique et en opérant à iso VVH, la vitesse du liquide est modifiée ce qui impacte les coefficients de transferts externes. Si des essais réalisés avec des quantités de catalyseur différentes, donc des vitesses différentes donnent des résultats identiques, alors il est conclu que les changements des transferts de matière externes n'ont pas d'effet sur la réaction et donc qu'il n'y a pas de limitations aux transferts externes. Un peu de mathématique permet de montrer les limitations de ce raisonnement.

Cas de limitations au transfert gaz-liquide

Le bilan matière sur un composé en phase liquide s'écrit en coordonnées adimensionnées (modèle 1D piston dispersion isotherme avec transfert gaz-liquide, stationnaire, cinétique de grain d'ordre n sur unique réactif) :

$$\frac{\varepsilon_L D_{AX}^L}{L^2} \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^{+2}} - \frac{u_{LS}}{L} \frac{\partial C_L}{\partial z^+} - k_{cin} \cdot C_L^n + k_{LG} \cdot (C_L^* - C_L) = 0$$

L'invariance de la solution à un changement d'échelle (changer la longueur du réacteur) nécessite l'invariance des ratios $\frac{\varepsilon_L D_{AX}^L}{L^2}$ et $\frac{u_{LS}}{L}$ (= VVH) ainsi que du coefficient k_{LG} .

Cas de limitations au transfert gaz-liquide et liquide – solide.

Les inconnues sont maintenant la concentration dans la phase liquide et en surface du solide. Les équations de bilan sont alors

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon_L D_{AX}^L}{L^2} \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - VVH \frac{\partial C_L}{\partial z^+} + k_{LG} \cdot (C^* - C_L) - k_{LS} \cdot (C_L - C_S) &= 0 \\ -k_{cin} \cdot C_s^n + k_{LS} (C_L - C_S) &= 0 \end{aligned}$$

Il est mathématiquement possible de transformer la 2^{ème} équation pour exprimer C_s en fonction de C_L et de réécrire le système sous la forme :

$$\begin{aligned} C_s &= f(C_L, k_{cin}, n, k_{LS}) \\ \frac{\varepsilon_L D_{AX}^L}{L^2} \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - VVH \frac{\partial C_L}{\partial z^+} + k_{LG} \cdot (C^* - C_L) - k_{LS} \cdot (C_L - f(C_L, k_{cin}, n, k_{LS})) &= 0 \end{aligned}$$

Cette dernière équation est invariante par changement d'échelle si $\frac{\varepsilon_L D_{AX}^L}{L^2}$, $\frac{u_{LS}}{L}$ (égal à la VVH), k_{LG} et k_{LS} sont inchangés.

Discussion

Dans les deux cas : si 1) le réacteur n'est pas dispersif et si 2) les transferts externes sont négligeables, alors des tests à volume de catalyseur variable et iso VVH donneront les mêmes résultats. La proposition logique conjuguée est : "Si les résultats sont différents, alors la cause de différence peut venir de la dispersion et/ou des transferts de matière externes". Si le réacteur est dispersif, une augmentation de la longueur du lit conduit généralement à diminuer la dispersion axiale et donc à améliorer les performances du réacteur. Dans ce cas, il est possible d'attribuer à tort cette amélioration à un effet des transferts de matière et donc à la présence de limitations diffusionnelles.

Une limitation importante du test de variation de volume est qu'en modifiant la hauteur de zone catalytique, le catalyseur peut ne plus être placé dans la zone isotherme du réacteur. Or les catalyseurs sont très sensibles à la température, d'où des difficultés d'interprétation voir des conclusions erronées.

Une autre méthode de détection de limitations aux transferts internes est basée sur l'énergie apparente d'activation. Dans le cas d'un fonctionnement en régime de transfert externe, l'effet de la température sur la réactivité n'est pas du aux énergies d'activation des réactions mais aux variations des grandeurs physiques (constante de diffusion et solubilité avec la température), variations supposées faibles sur une plage de 10-20°C. Dans ce cas, l'énergie apparente d'activation est de l'ordre de quelques kJ/mol [51]¹⁹. Voir Tableau 11. Les énergies d'activation des réactions en raffinage pétrochimie sont de l'ordre de 50-200 kJ/mol, de sorte qu'en présence de limitations internes, l'énergie apparente d'activation est de l'ordre de 25-100 kJ/mol, soit très supérieure à celle des limitations externes. Quand l'activité d'un catalyseur augmente (ou que la température augmente), les limitations au transfert interne apparaissent généralement avant les limitations externes. Inversement, la détection de limitations externes implique très certainement la présence de limitations internes.

1.3.6.6 Synthèse sur les transferts de matière

Le modèle du double film permet de proposer une caractérisation des vitesses de transfert de matière dans les réacteurs. Les corrélations de la littérature sont relativement imprécises (+/-100 %) de sorte que leur utilisation est plus qualitative que quantitative.

Du fait des vitesses de fluide plus faibles en unité pilote, les transferts de matière sont plus faibles en unité pilote qu'en unité industrielle, ce qui peut conduire - si les transferts ne sont pas pris en compte lors de l'extrapolation - à des écarts de performance. La conversion sera meilleure en réacteur industriel mais la sélectivité peut être impactée dans un sens ou dans l'autre selon le schéma réactionnel et selon les ordres réactionnels. Pour cette raison, il est préférable d'opérer les réacteurs d'unité pilote en régime chimique.

Parmi les méthodologies de test d'absence de limitations aux transferts externes, la technique de l'énergie apparente d'activation est recommandée car elle permet également de détecter des limitations internes (voir des effets de dispersion axiale).

Lors de la réduction d'échelle, il est recommandé de réduire plutôt le diamètre que la longueur afin de maximiser les vitesses de passage et rester dans de domaine de validité du modèle de film. A défaut d'information, nous pourrions supposer qu'il s'agit du domaine de validité du modèle piston – dispersion, soit 15- 20 couches.

¹⁹ Le Page [51] propose un critère sur l'énergies apparente d'activation en régime de transfert de l'ordre de 5 kcal/mol. En refaisant les calculs, nous avons abouti à une valeur de 5 kJ/mol.

1.3.7 Critère de ratio de diamètre de réacteur sur diamètre de particule

Un critère de dimensionnement très courant en génie des réacteurs catalytiques est le ratio entre le diamètre du réacteur et le diamètre d'une particule (D/d_p) : une valeur minimale entre 4 et 25 est généralement proposée. Mederos [57] (tableau 3) a publié une revue des critères proposés dans la littérature. Plusieurs arguments existent pour justifier ce critère.

Une famille de publications (par exemple [18]) utilise la courbe de porosité moyenne en fonction du ratio D/d_p (Figure 9) et propose que les lits fixes doivent être opérés dans la partie où la porosité moyenne ne dépend pas du diamètre du réacteur. Comme discuté au § 1.3.3, la porosité moyenne n'a probablement pas d'effet sur la performance apparente du réacteur.

Une autre famille de publications (par exemple [58]) se base sur les modèles de perte de pression en lit fixe qui prédisent mieux les pertes de pression quand le ratio D/d_p est suffisamment grand, autrement dit quand les effets de parois sont négligeables devant les pertes de pression dans le cœur du lit. Dans la mesure où les pertes de pression ne sont pas déterminantes en test de catalyseur, cet argument n'est pas retenu pour dimensionner les lits fixes de petite taille.

Une troisième famille de publications recommande un ratio D/d_p faible pour limiter les gradients thermiques radiaux et améliorer le caractère isotherme des réacteurs. Ce critère est intéressant, bien que les transferts thermiques internes au lit puissent également être améliorés en chargeant en sus des grains de catalyseur des particules à forte conductivité thermique (SiC par exemple) sous forme de diluant ou de remplissage de porosité.

Une dernière famille de publications se base sur la présence de passages préférentiels en paroi de réacteur (Figure 10) et préconise de choisir des ratios D/d_p suffisamment grands pour que les passages préférentiels en "paroi" soient négligeables au regard du débit dans la partie centrale du réacteur. Ce raisonnement suppose que les passages de fluide en paroi dégradent systématiquement la dispersion axiale qui est effectivement déterminante pour les tests à forte conversion (voir § 1.3.4). En écoulement monophasique, Sternberg et Poulson [59] ont pourtant mesuré en 1964 que dans les colonnes chromatographiques, diminuer le ratio D/d_p résultait en une diminution de la hauteur équivalente de plateau théorique HEPT²⁰ donc de la dispersion axiale (Figure 16). Quelques années plus tard Knox et Parcher [60] ont confirmé ce résultat expérimentalement et proposé un modèle analytique explicatif. Le modèle suppose que le profil radial de porosité et le profil radial de vitesse sont connus. Le profil radial de concentration est obtenu en résolvant une équation de diffusion – convection dans laquelle la

²⁰ La HEPT est égale à la dispersion axiale divisé par la vitesse d'écoulement. Voir § 1.3.4.

diffusion est uniquement radiale et la convection uniquement axiale. La HEPT se déduit alors du produit concentration par vitesse radiale. Ce modèle prédit les bonnes tendances, notamment une augmentation de la HEPT (dispersion) avec le ratio D/d_p vers une valeur asymptotique si $D/d_p > 20$. Cet effet est connu sous le nom de Knox-Parcher. Les travaux plus récents sur les mesures de porosité en réacteur et de vitesse radiale permettraient d'améliorer le modèle et sa représentativité. Ces résultats sont valables pour des colonnes chromatographiques très longues (plusieurs mètres) : la diffusion radiale peut alors rendre l'écoulement piston-dispersion (voir discussion sur le modèle de Taylor- Aris au § 1.3.4).

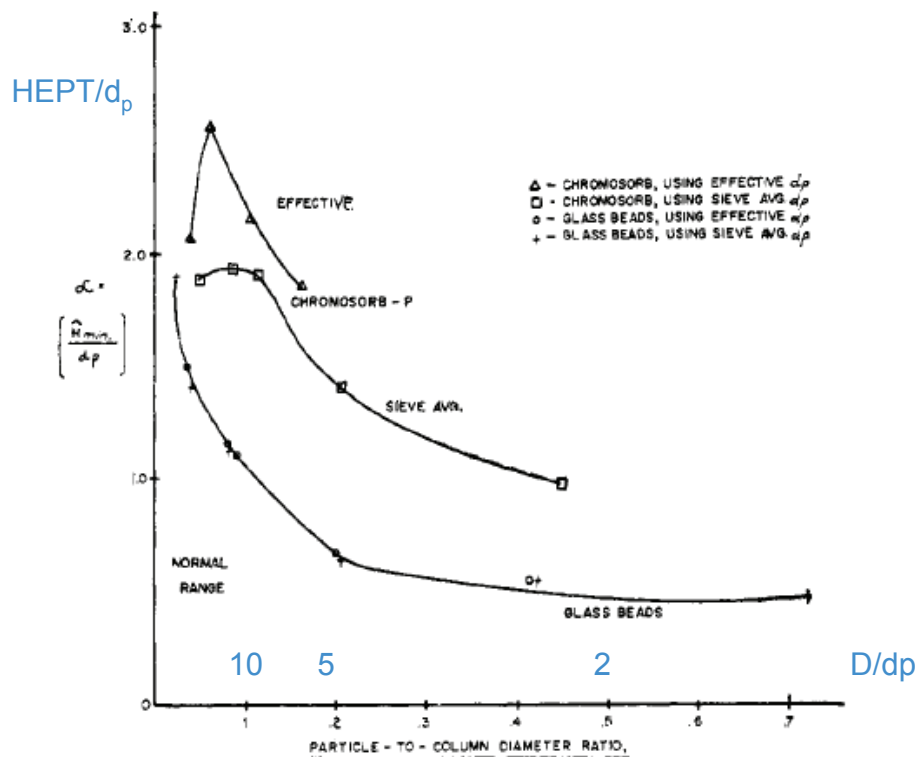


Figure 16 : HEPT réduite (adimensionnée par d_p) en fonction du ratio D/d_p d'après [59] (figure 3)

Sur des lits fixes, Augier et al [61] ont montré par simulation numérique que, pour des lits fixes utilisés en séparation de molécules en phase liquide, et sur la gamme D/d_p entre 16 et 166, la HEPT présentait un profil en cloche avec un maximum vers $D/d_p = 60$, autrement dit que pour minimiser la dispersion axiale il valait mieux travailler avec un lit assez étroit ($D/d_p \ll 60$) ou très large ($D/d_p \gg 60$) qu'un lit de diamètre intermédiaire.

Dans des réacteurs de diamètre 2 et 2.5 mm chargés avec des extrudés (diamètre 1.6 mm x longueur 3 mm) sur une longueur de 4 m, Kallinikos a mesuré des Pe entre 200 et 1000 en écoulement monophasique liquide ($Bo \sim 0.25$ à 0.5) et des Pe entre 50 et 400 pour des écoulements gaz-liquide ($Bo \sim 0.05$ à 0.2). Les valeurs de Bo sont typiques des lits fixes (voir § 1.3.4). Hipolito et al. [62] ont montré que la situation n'était pas la même dans un réacteur carré de 1 m de long, avec des ratios D/d_p entre 1 et 2 (dans ce cas D est la largeur

du carré), l'écoulement liquide n'est pas piston-dispersion à faible vitesse et le devient pour $u_{ls} > 20$ mm/s).

Des mesures de transfert liquide-solide en lit fixe (sphères de diamètre moyen compris entre 60 et 180 μm) par Tidona [63] indiquent que le transfert de matière était légèrement inférieur avec $4 < D/d_p < 8$ que pour des ratios $D/d_p < 4$. Les meilleurs transferts de matière ayant été mesurés à $D/d_p = 24.4$. Les auteurs proposent qu'à faible D/d_p , il n'y a pas séparation du flux en zone pariétale ou centrale.

L'ensemble de la littérature indique qu'en écoulement monophasique, en réduisant le ratio D/d_p , le couplage entre les différents phénomènes (écoulement, transfert de matière, diffusion, ...) évolue en passant d'un comportement de type lit fixe de grande taille où les effets de parois sont négligeables à un régime intermédiaire à éviter avec une séparation des flux en zone pariétale et zone centrale avec des vitesses différentes, puis en continuant à diminuer le ratio D/d_p à un régime de réacteur étroit peu étudié présentant des caractéristiques intéressantes pour les réacteurs. Dans ce régime de réacteur étroit (D/d_p faible), les transferts de matières liquide solide ne diminuent plus, la dispersion axiale est réduite et les lois usuelles de perte de pression de lit fixe ne s'appliquent plus. Nous proposons qu'à faible diamètre, la diffusion moléculaire transverse joue un rôle plus important et permet d'uniformiser radialement les concentrations plus rapidement (temps caractéristique $\sim D^2/Dm$) avec un effet positif sur la dispersion axiale et les transferts de matière en diminuant les effets de sillage (cf chapitre 4).

La grande majorité des réacteurs sont opérés en régulant la température grâce à un thermocouple glissé dans un tube cylindrique placé au centre du réacteur. Dans ce cas, l'espace annulaire entre le tube thermométrique et la paroi du réacteur est de l'ordre de 5-10 mm soit 2 à 4 diamètre de catalyseur seulement. Les réacteurs avec thermocouple sans remplissage de porosité sont donc probablement opérés dans le régime où un faible ratio D/d_p n'est pas nuisible aux performances du réacteur.

En écoulement diphasique, la distribution gaz – liquide est assez complexe et très dépendante du régime d'écoulement. Il est très délicat d'extrapoler le comportement du lit fixe d'après les mesures en liquide seul. Une meilleure performance en hydrodésulfuration poussée a été constatée dans un réacteur de diamètre 10 mm sur extrudés (diamètre 1.6 mm x longueur 3 mm) opéré avec remplissage de porosité avec canne thermométrique (diamètre 0.9 mm) que sans canne [64].

En conclusion de cette partie, nous recommandons de ne pas utiliser de critère sur le ratio D/d_p . Si l'application nécessite une faible dispersion axiale (forte conversion ou adsorption), nous recommandons l'utilisation de particules fines pour remplir la porosité.

1.4 Résumé des problématiques scientifiques identifiées

Au travers de cet état de l'art, les connaissances sur les lits fixes, leur caractérisation et modélisation ont été évaluées. Afin de pouvoir définir des critères de dimensionnement, les points suivants doivent être approfondis.

Le premier point identifié est une interrogation sur les écoulements gaz-liquide descendants en présence de particules fines. Suivant les cartes d'écoulement (Figure 6), les réacteurs lit fixe en unité pilote fonctionnent en régime ruisselant dans une région loin des domaines de validité des cartes et, au vu des vitesses superficielles, possèdent un mouillage très partiel ($f < 0.5$). Les observations [18, 28] indiquent a contrario qu'en présence de particules fines, le mouillage est quasi total du fait des effets capillaires. En présence de ces particules, l'écoulement n'est probablement pas ruisselant bien que la plupart des publications le suppose ou évite la question de la nature de l'écoulement. Le chapitre 2 sera consacré à déterminer la nature de l'écoulement en présence de particules fines et d'en déterminer les conséquences sur les tests catalytiques.

La réduction de taille des réacteurs conduit également à se poser des questions de représentativité des essais du point de vue de l'échantillonnage des grains de catalyseur : combien faut-il de grains au minimum pour obtenir un résultat représentatif du lot ? Avec quelle répétabilité ? Faut-il définir une procédure de sélection des grains choisis pour le test catalytique dans le lot ? Le chapitre 3 proposera une méthodologie et des réponses à ces questions.

Un autre enjeu est apparu lors de la discussion. Il existe une taille minimale de système nécessaire pour que l'approche de modélisation de réacteur (piston – dispersion, modèle du double film) basée sur la concentration "moyenne" soit valide : en dessous de cette limite, une modélisation locale est nécessaire pour appréhender la physique. Dès lors, les effets aléatoires doivent être pris en compte. Dans le chapitre 4, l'étude portera sur la relation entre le caractère global (écoulement piston-dispersion) et le caractère local et aléatoire du lit fixe. En particulier, l'étude s'intéressera au mode de chargement (vibré ou tassé) qui conduit à des orientations d'extrudés plus ou moins verticales et pose la question de l'effet de la structure du lit sur l'écoulement et la performance apparente. A iso-méthode de chargement, quels sont les écarts de réactivité apparente liée à des arrangements différents ?

2 Écoulement gaz – liquide en μ -lit fixe

2.1 Objectif du chapitre

Au chapitre 1, nous avons conclu à un besoin de révision des cartes d'écoulement G/L en présence de fines particules, de manière à concilier les observations sur l'absence d'effet de la gravité sur l'écoulement (ascendant ou descendant) avec les études publiées dans le domaine du génie chimique. En effet ces dernières prévoient un écoulement à bulle en écoulement ascendant et un écoulement ruisselant en écoulement descendant et donc un effet important de la gravité sur les transferts de matière et la distribution des fluides. L'objectif de ce chapitre est de décrire les écoulements G/L en présence de fines particules et de préciser les conséquences de ces écoulements en réacteurs de test catalytique.

Nous allons aborder le problème par une étude bibliographique sur les écoulements dans les milieux poreux présents en réacteurs micro-structurés et en micro-lit fixe (lit fixe rempli de poudre micro-métrique). Ensuite, grâce à quelques observations expérimentales, nous serons en mesure de proposer de nouvelles cartes d'écoulement. Pour terminer ce chapitre, nous examinerons les conséquences sur la modélisation des aspects réactionnels et proposerons des critères de conception pour les lits fixes en présence de particules fines.

2.2 Bibliographie sur les écoulements gaz-liquide dans des réacteurs avec structures micro-métriques

2.2.1 Écoulement en milieux poreux : écoulement capillaire

Les écoulements de fluides dans les milieux poreux ont été abondamment étudiés pour améliorer les taux de récupération d'huile dans les roches sédimentaires ou comprendre les écoulements dans les aquifères (approvisionnement en eau des villes ou gestion des pollutions des nappes phréatiques).

Le déplacement d'une phase mouillante par une phase non mouillante, par exemple déplacement d'huile ou d'eau par du gaz, est appelé drainage. Inversement, le déplacement d'une phase non mouillante par une phase mouillante, par exemple le déplacement de gaz par de l'huile est appelée imbibition. Les vitesses caractéristiques des écoulements sont de l'ordre de quelques $\mu\text{m/s}$ ($\text{Re} \ll 1$).

Lenormand [65] a proposé en 1988 sur la base de simulations et de résultats expérimentaux une carte d'écoulement en milieux poreux dans le cas du drainage : la phase non mouillante pousse la phase mouillante (ex : le gaz pousse le liquide). Cette publication a été citée au moins 565 fois depuis et est la référence du domaine. Cette carte (Figure 17) présente trois types d'écoulements :

- écoulement stable ("stable displacement") : une phase pousse l'autre avec une interface plane et stable.
- digitation visqueuse ("viscous fingering") : quand la phase "poussante" est moins visqueuse, elle remplace la phase plus visqueuse sous forme de doigts étroits présentant un aspect fractal .
- digitation capillaire ("capillary fingering") : la phase "poussante" remplace la phase précédente en formant des doigts assez larges et potentiellement interconnectés.

Dans la carte de Lenormand, l'axe des ordonnées est le nombre capillaire qui compare les forces visqueuses aux forces de capillarité, dans ce cas la comparaison est calculée pour le fluide "poussant" (la nouvelle phase, indice 2) :

$$Ca = \frac{\mu u}{\sigma}$$

μ (= μ_2): viscosité de la nouvelle phase, Pa.s

u : vitesse locale du de la nouvelle phase (u_{xs} / ϵ), m/s

σ : tension de surface, N/m

Le deuxième axe est le rapport de viscosité entre les deux fluides (viscosité nouvelle phase 2 / viscosité ancienne phase 1).

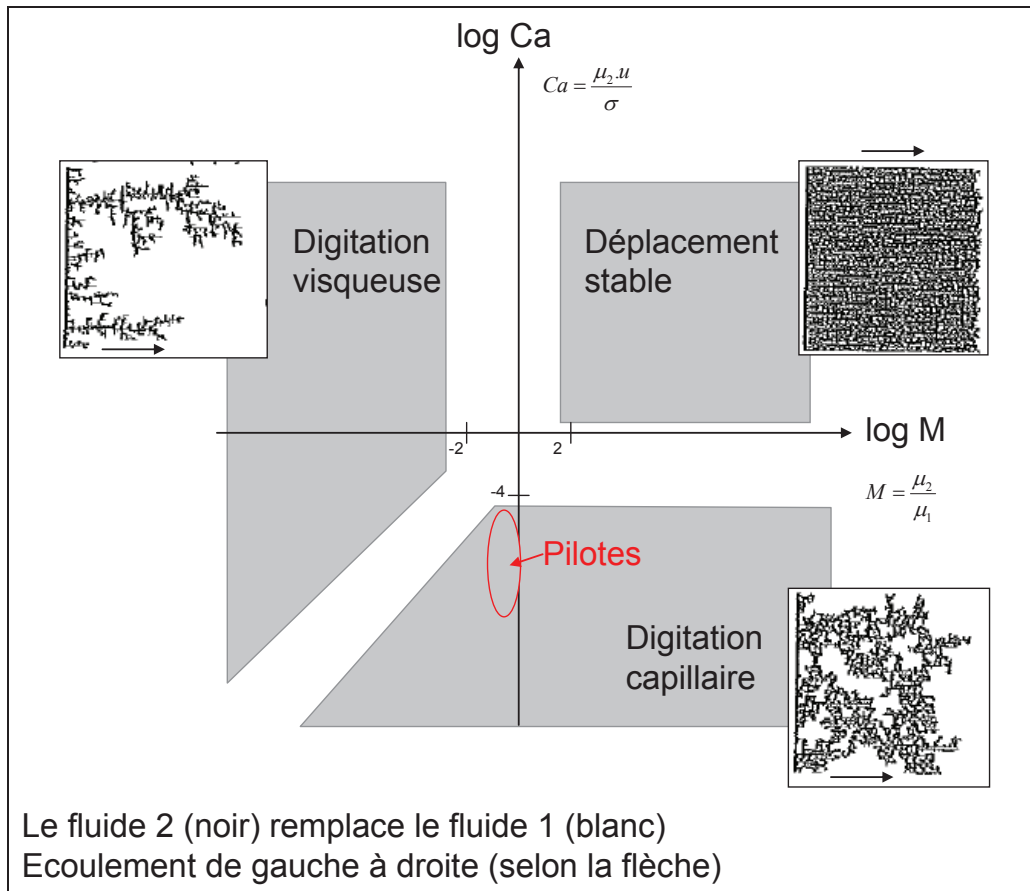


Figure 17 : Carte d'écoulement en milieu poreux (drainage) d'après [[65]]. Localisation des conditions en réacteurs pilotes de raffinage

Les transitions entre ces régimes peuvent s'expliquer assez simplement d'un point de vue énergétique. En l'absence d'effet capillaire, déplacer la phase la plus visqueuse sur toute la largeur de la zone d'écoulement nécessite plus d'énergie que de la "percer" : c'est la digitation visqueuse qui a lieu quand la phase nouvelle est beaucoup moins visqueuse ($\mu_2/\mu_1 \ll 1$). Inversement, si la phase nouvelle est plus visqueuse ($\mu_2/\mu_1 \gg 1$), et toujours en l'absence d'effet de capillarité, la nouvelle phase poussera la phase la moins visqueuse sur toute la largeur avec un front de déplacement "stable". Le critère de transition entre l'écoulement stable et la digitation visqueuse est le ratio des viscosités.

Les effets de capillarité interviennent lorsque la perte de pression au passage d'un col²¹ ($\Delta P \propto \frac{2\sigma}{r}$) est plus forte que la perte de pression induite par le cisaillement des phases déplacées ($\Delta P \propto \max(\frac{\mu_1 \cdot u}{r}, \frac{\mu_2 \cdot u}{r})$) avec r rayon du col. Dans ce cas, l'interface entre la nouvelle phase et l'ancienne phase progresse en passant par les passages les plus gros où la

²¹ Lieu le plus étroit d'un passage entre 2 pores.

perte de pression capillaire est la plus faible. C'est l'écoulement de type "digitation capillaire". Quand la viscosité de la nouvelle phase augmente, le cisaillement ralentit la progression de l'interface qui peut alors soit évoluer vers le type "front stable" si la viscosité de la nouvelle phase est plus élevée que l'ancienne, soit vers le type digitation visqueuse si la viscosité de la nouvelle phase est plus faible que l'ancienne. Le ratio des deux pertes de pression, le nombre capillaire, est un bon descripteur de transition entre les régimes à condition de considérer la phase la plus visqueuse :

- entre digitation capillaire et front stable (nouvelle phase plus visqueuse), la transition dépend du nombre capillaire sur la nouvelle phase : $Ca = \frac{\mu_2 \cdot u}{\sigma}$. cette transition correspond à une droite horizontale dans la carte de Lenormand.
- entre digitation capillaire et visqueuse (nouvelle phase moins visqueuse), la transition dépend du nombre capillaire sur l'ancienne phase : $Ca = \frac{\mu_1 \cdot u}{\sigma}$. Cette transition se traduit par une droite à 45° dans la carte de Lenormand.

Lenormand a proposé les frontières entre les 3 régions suite à des simulations et des expérimentations sur différents couples de fluide. Les simulations sont basées sur un modèle d'écoulement diphasique dans des réseaux de pores structurés avec des tailles aléatoires de passages entre pores. Le modèle suppose que la nouvelle phase envahit totalement un pore jusqu'aux cols entre pores et ne dépasse un col que si l'écart de pression entre les pores séparées par ce col est supérieur à la pression capillaire. La pression dans chaque pore dépend de la vitesse de circulation des phases.

Dans cette carte, les vitesses sont suffisamment faibles pour pouvoir négliger les effets d'inertie (termes en u^2). Les effets de la gravité, plus exactement de la force d'Archimède, ont été également été négligés car le nombre Bond, $B = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot r^2}{\sigma}$ est petit devant 1 [66]. Dans les cas où la gravité a un effet, des adaptations de la carte de Lenormand ont été proposées, dont par exemple la carte proposée par Prat [67] dans un cas de séchage de milieu poreux (Figure 18).

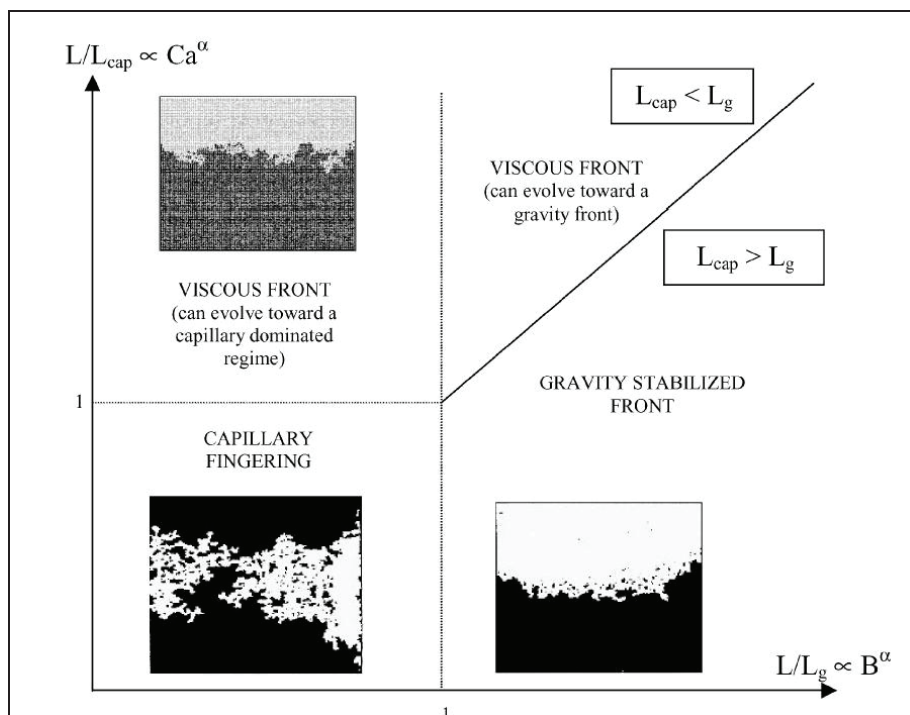


Figure 18 : Carte de forme des interfaces lors d'un séchage en milieu poreux [67].

En drainage, les digitations capillaire et visqueuse peuvent se rencontrer dans des milieux poreux avec des tailles de passage aussi grandes que $500 \mu\text{m}$, dimensions de passage que l'on retrouve dans des empilements de particules de 3 mm de diamètre²². En présence de particules fines de $60 \mu\text{m}$, la taille des passages est de l'ordre de $10 \mu\text{m}$. La carte d'écoulement de Lenormand en drainage de milieu poreux est donc potentiellement intéressante pour décrire les écoulements de gaz dans un réacteur lit fixe initialement rempli de liquide.

Les valeurs caractéristiques des fluides rencontrés en pilote sont présentés dans le Tableau 5 pour des réactions de type hydrogénation sélective, hydro désulfuration, hydrotraitement et hydrocracking.

²² Le diamètre du passage entre 3 billes en contact vaut $\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 dp \sim 0.15 dp \sim dp/6$ avec d_p diamètre de bille.

Tableau 14 : Valeurs caractéristiques en pilote de raffinage

	Viscosité (Pa.s)	Densité (kg/m ³)	Vitesse superficielle (mm/s)	Tension de surface (N/m)
Liquide	1 à 4 .10 ⁻⁴	700-900	0.01 à 10	5 à 15 .10 ⁻³
Gaz	1 à 4 .10 ⁻⁵	10-100	0.07 à 10	

Le ratio de viscosités M entre les phases ($M = \mu_2/\mu_1$) est de l'ordre de 0.1 et dans les pilotes le nombre capillaire sur la nouvelle phase de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-7} . Dans la carte de Lenormand, cette région correspond à la digitation capillaire (Figure 17). Autrement dit, d'après la littérature des milieux poreux, et donc en l'absence d'effet gravitaire, les effets capillaires vont influencer l'écoulement. Le gaz va progresser dans la porosité du lit en passant par les passages les plus gros où la perte de pression capillaire est la plus faible.

Nous n'avons pas trouvé de carte d'écoulements dans le cas de l'imbibition.

2.2.2 Écoulements en μ -lit structuré

Les techniques de photolithographie de l'industrie du semi-conducteur permettent la préparation de géométries structurées à l'échelle de la centaine de micromètres (μm), par exemple des canaux avec des piliers de forme variées (Figure 19). Ces géométries périodiques et à haute symétrie permettent d'étudier les écoulements dans des conditions maîtrisées et propice à la modélisation.

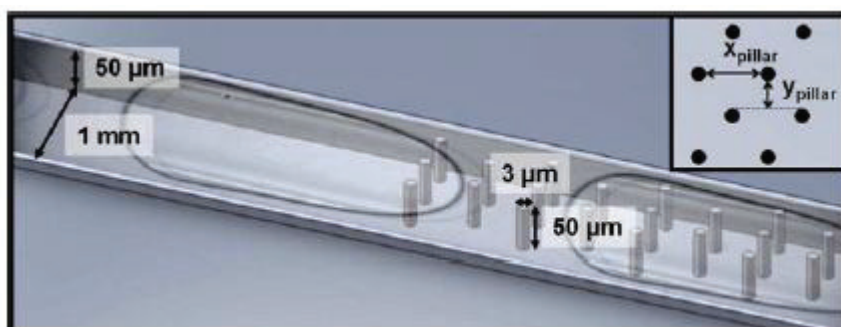


Figure 19 : Exemple de géométrie de micro-lit fixe structuré, d'après De Loos [DeLoos2010].

Wilhite [80] a étudié les écoulements dans un lit fixe structuré constitué de piliers d'environ $50 \mu\text{m}$ régulièrement espacés ($20 / 86 \mu\text{m}$ selon la direction radiale ou axiale). Les écoulements étaient de 2 types :

- 1) pour des débits gaz faible : écoulement annulaire avec le liquide sur les bords et le gaz au centre du lit et une interface gaz-liquide statique allant de pilier en pilier
- 2) pour des débits gaz plus élevés, l'interface gaz - liquide se déplace latéralement et continuellement en allant de pilier en pilier (écoulement chaotique "churn flow"). Il semble que la phase gaz et la phase liquide soient continues mais séparées.

Les transitions entre régime ne correspondent pas aux transitions dans des cartes d'écoulement en tube ou en lit fixe arrosé.

Dans un dispositif où le gaz est injecté sur les côtés et liquide dans l'axe du canal (Figure 20), McGovern a obtenu des résultats légèrement différents [68]:

- à faible débit gaz, l'écoulement est qualifié de "dominé par le liquide" avec le liquide en phase continue qui entraîne des bulles de taille caractéristique correspondant à plusieurs espacement entre piliers ;
- à fort débit gaz, l'écoulement est qualifié de type "dominé par le gaz" avec des interfaces liquide - gaz statiques et des grandes bulles de gaz qui contournent le liquide ;
- à débit gaz intermédiaire, les interfaces gaz-liquide sont mobiles avec une alternance périodique de liquide et de gaz à un endroit donné. Dans ce régime, des gouttes stagnantes pouvaient persister au milieu de zones de gaz.

Les transitions entre les régimes sont décalées vers les débits gaz plus élevés si le débit liquide augmente.

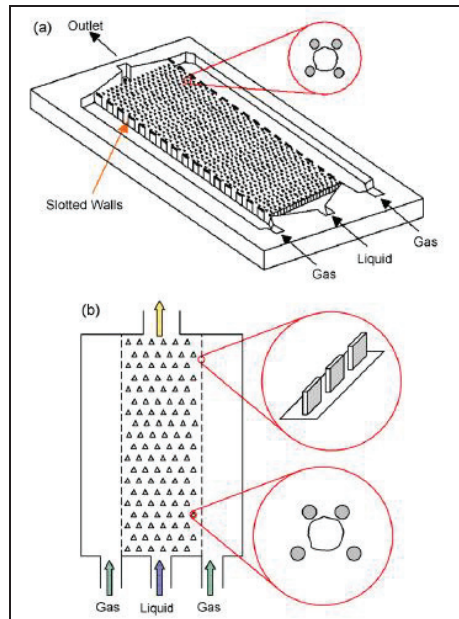


Figure 20 : Schéma du dispositif avec injection de gaz par les côtés, d'après [68].

Van Herk [31] a étudié l'effet d'un changement de l'espace entre pilier sur les écoulements gaz-liquide. Dans un réseau où l'espacement entre piliers est constant ($150\ \mu\text{m}$), le gaz progresse de manière aléatoire avec un taux de présence moyen temporel assez uniforme en tout endroit du réseau (Figure 21 - droite). Par contre en présence d'une bande sectionnelle de piliers plus resserrés que le reste du réseau, le gaz circule uniquement dans les passages les plus larges et se répartit de manière très inhomogène (Figure 22 – gauche).

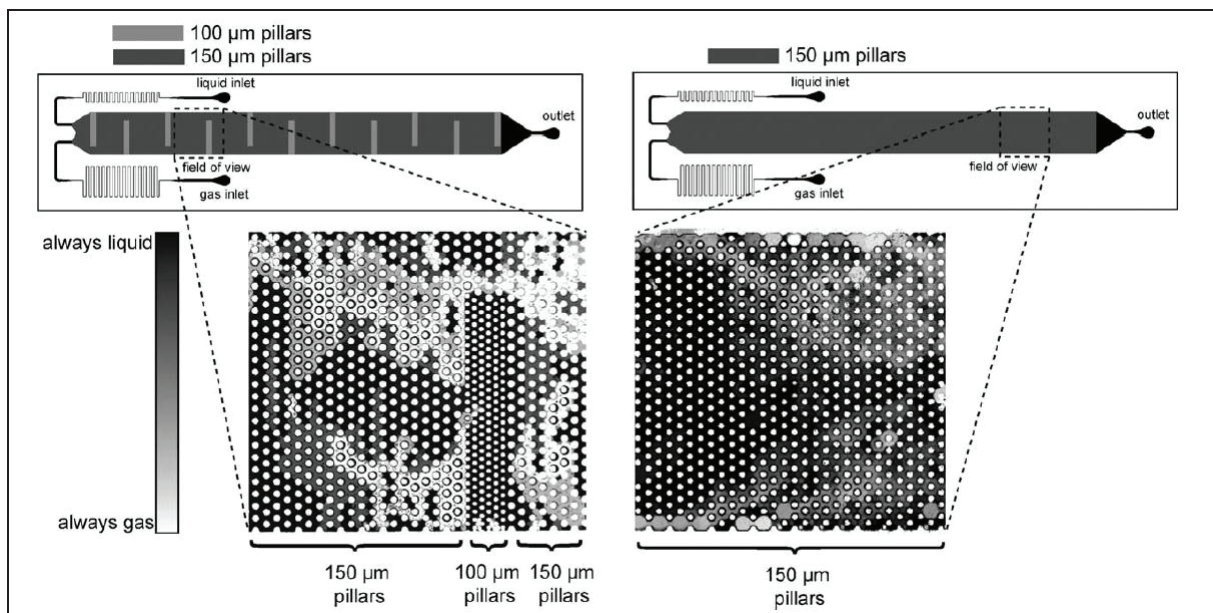


Figure 21 : Écoulement gaz-liquide dans un réseau de tube avec (gauche) ou sans (droite) zone de piliers plus resserrés. D'après [31].

DeLoos [69] a étudié les régimes d'écoulement dans un réseau de piliers en silicium de $3 \mu\text{m}$ avec différents espacements (7, 12 et $17 \mu\text{m}$) pour un système eau – azote dans un canal de $1 \text{ mm} \times 50 \mu\text{m} \times 6.6 \text{ mm}$ (largeur x profondeur x longueur). L'expérimentation permet d'observer l'écoulement en canal vide puis en canal rempli du réseau de piliers. Les régimes d'écoulement dans la partie vide du canal correspondent à ceux prédits dans la littérature des écoulements gaz-liquide dans un canal : alternance de bouchons liquide et bulles (écoulement de Taylor) qui évolue vers un écoulement annulaire plus ou moins stable à fort débit gaz. Les écoulements dans le réseau de piliers espacés de $17 \mu\text{m}$ étaient identiques à ceux du canal vide (Figure 22). Par contre, dans le réseau avec un espacement de $7 \mu\text{m}$, le régime d'écoulement changeait drastiquement et devenait indépendant des conditions de débits gaz et liquide (Figure 23). On observe sur les photographies de cet écoulement des bulles et portions liquides de formes "branchées" (dendritiques) très caractéristiques des écoulements diphasiques en milieux poreux. Comme l'écoulement en entrée est instationnaire, il est difficile de conclure si le caractère instationnaire de l'écoulement dans le lit de piliers est intrinsèque à l'écoulement ou aux conditions d'entrée. Des modèles de perte de pression ne tenant pas compte de la capillarité sont proposés sans permettre de décrire correctement les observations.

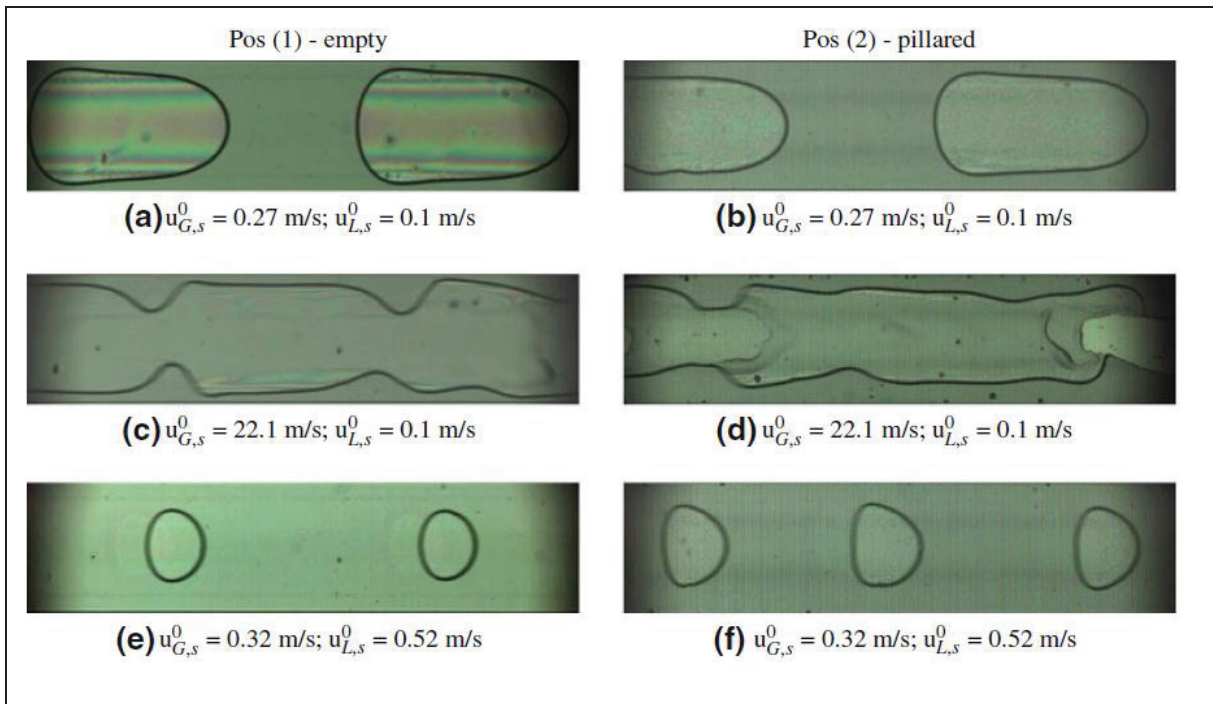


Figure 22 : Photographie des écoulements d'après [69] figure 5. Gauche : écoulement dans le canal vide. Droite écoulement dans le canal avec piliers espacés de $17 \mu\text{m}$

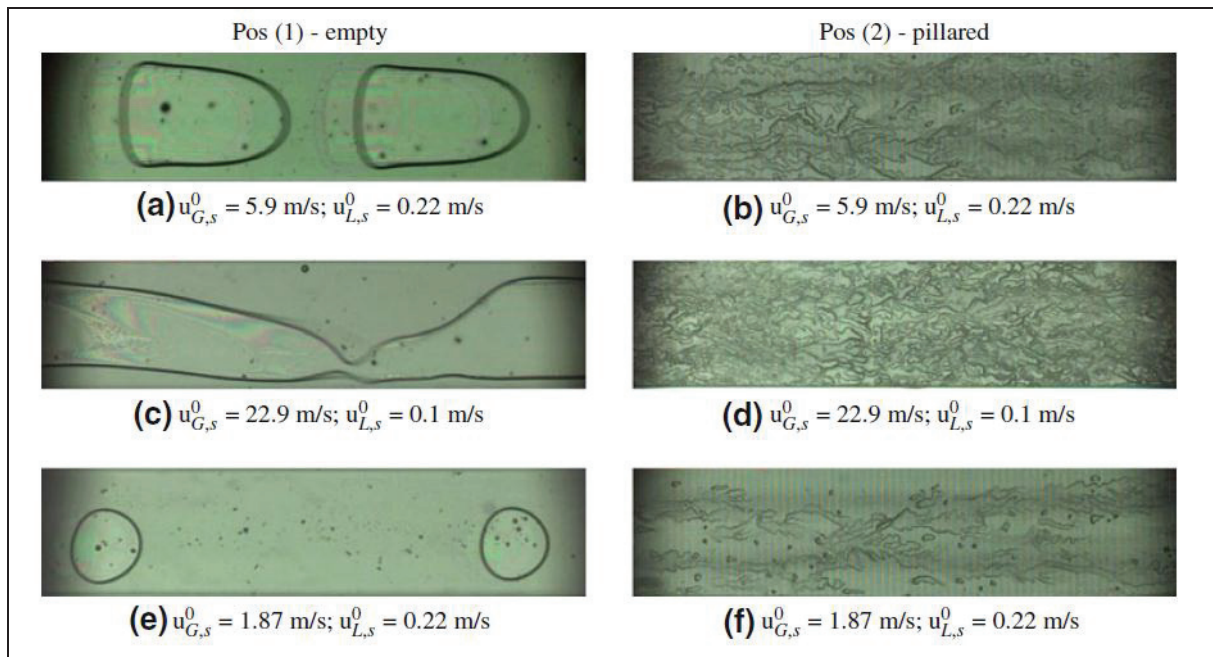


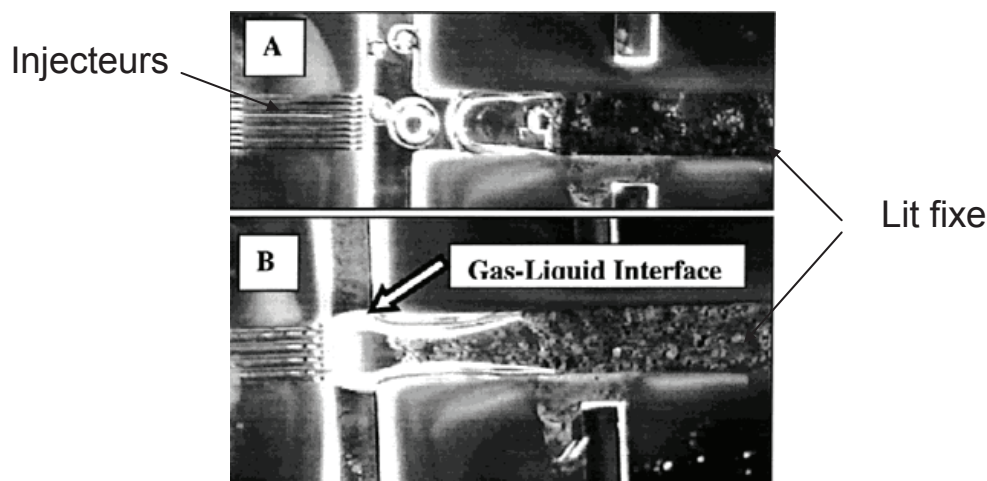
Figure 23 : Photographie des écoulements d'après [69] figure 5. Gauche : écoulement dans le canal vide. Droite écoulement dans le canal avec piliers espacés de $7 \mu\text{m}$

Les écoulements en lit micro-structurés de type pilier ont mis en évidence des régimes hydrodynamiques dépendant de la taille des passages, avec une séparation spatiale des phases assez marquée (qui permet de minimiser l'aire d'interface gaz-liquide) et parfois des écoulements de type dendritiques (espace entre pilier très restreint). Le gaz circule préférentiellement dans les passages les plus importants. Les régimes sont fortement dynamiques mais l'aspect instationnaire peut être induit par des conditions d'injection pulsées.

2.2.3 Écoulements en lit de poudre micrométrique

Parallèlement aux travaux en lits micro-structurés, des équipes ont étudié les écoulements dans des lits fixes remplis de poudre micrométrique, que nous appellerons μ -lit fixes.

Losey [70], de l'équipe de Jensen au MIT, a caractérisé et opéré un μ lit fixe plat (largeur $625 \mu\text{m}$, hauteur $300 \mu\text{m}$ et longueur non précisée $>$ dizaines de mm) formé de particules de $50\text{-}75 \mu\text{m}$. Le gaz et le liquide sont introduits dans le canal par un réseau de canaux parallèles de manière à assurer un bon mélange entre phase (Figure 24). Les fluides parcourent quelques millimètres de canal non rempli de particules avant d'atteindre le lit fixe.



*Figure 24 : Photographie de l'entrée du dispositif utilisé par Losey [70].
A : injection gaz - liquide pulsée ; B : injection gaz - liquide « stable »*

Les auteurs ont observé deux types d'écoulement dans le lit fixe :

- un régime pulsé avec assèchement périodique du lit à fort débit gaz et liquide (Figure 24-A) ;
- un régime "stable" à faible débit liquide et gaz (Figure 24-B). La nature de l'écoulement stable n'est pas précisée.

Il apparaît que l'écoulement en entrée de lit fixe dépend fortement du débit gaz : le gaz forme des bulles à faible débit (Figure 24-A) et forme une interface quand le débit gaz augmente et que les bulles coalescent (Figure 24-B). Dans ce dernier cas, dans la zone avant le lit fixe, le liquide s'écoule sur le bord et le gaz au centre. Il est probable que cela a une incidence sur la rétention des phases dans le lit (plus de gaz au centre) mais ce point n'est pas discuté dans l'article. Les coefficients de transfert gaz-liquide ont été estimés à des valeurs très élevées, entre 5 et 15 s^{-1} , par une approche de film globale (sans modèle de réacteur) et en soustrayant la cinétique intrinsèque (estimée à 16 s^{-1}) au flux de réaction apparent.

Van Herk [30] a mesuré les distributions de temps de séjour pour des écoulements gaz-liquide (éthanol – azote) descendants dans des tubes de diamètre 2 mm remplis avec des particules sphériques de 100 μm de diamètre sur une hauteur de 500 mm. Van Herk constate qu'en écoulement liquide et à faible débit, le temps de séjour moyen est systématiquement plus faible qu'attendu, ce qui indique des zones du réacteur où le liquide ne circule pas (zone stagnante ou bulles de gaz résiduelles). Selon les débits gaz et liquide, les nombres de Péclet (basés sur la longueur de réacteur) sont compris entre 150 et 1000 ; les nombres de Bodenstein correspondants sont de l'ordre de 0.1 (entre 0.04 à 0.3). La dispersion axiale dépend peu du débit liquide et ne dépend pas du débit gaz pour des vitesses gaz supérieures à 2 cm/s.

Marques [71] a continué les travaux de Van Herk en mesurant des distributions de temps de séjour (DTS) du liquide dans les mêmes conditions mais en variant la nature du liquide (tétradécane, méthyl-stéarate, cumène, hexane et isopentane). Marques note qu'après arrêt de l'alimentation, aucun liquide ne sort du réacteur sous l'effet de la gravité : la rétention liquide statique est (supérieure ou) égale à la rétention dynamique. Le taux de liquide dans le réacteur dépend très peu du débit gaz et est très élevé (65 à 85 % de la porosité) et supérieur à certaines mesures réalisées en écoulement ascendant (à bulles). Le nombre de Bodenstein est de 0.4 pour un écoulement purement liquide et dans la gamme 0.1-0.25 pour les écoulements gaz-liquide. Il dépend peu du débit gaz. Pour expliquer la faible dépendance en fonction du débit gaz, les auteurs proposent une faible interaction entre les phases gaz et liquide, par exemple que les bouchons de gaz passent rapidement dans le réacteur sans pousser de liquide ce qui s'apparente à une séparation spatiale des phases ("channeling").

Iliuta [72] a étudié les modèles de perte de pression et de rétention qui décrivent le mieux les mesures réalisées avec un écoulement air-eau dans un lit fixe horizontal de particules sphériques de 55 μm . Parmi les conclusions de l'étude, on peut retenir l'importance de la tension capillaire qui conduit à une "séparation" des phases ("channeling") : le gaz circule préférentiellement dans les régions à forte porosité (près de la paroi) et le liquide circule préférentiellement au centre. Ces conclusions rejoignent les observations en lit μ -structuré.

L'hydrodynamique dans les réacteurs lit fixes avec de la poudre semble relativement piston, avec une séparation ou une faible interaction des phases gaz et liquide. Les taux de rétention liquide dans le réacteur sont très élevés et indépendants du débit confirmant l'importance de la capillarité.

2.2.4 Écoulements en mousse

Les études sur les écoulements gaz-liquide en mousse ouverte apportent des données complémentaires avec des taux de vide plus élevés.

Stemmet a été un des premiers à étudier les écoulements gaz liquide dans les mousses initialement en contre-courant puis en co-courant ascendant [73]. Ces études ont été réalisées dans des mousses dont la taille de pore (10 à 40 pores per inch, soit des pores de 0.6 à 2 mm) correspondrait à celles de lits fixes avec des particules de 3 à 10 mm. Il propose une transition entre le régime "à bulle" et le régime "pulsé" quand la vitesse superficielle de gaz dépasse 30 cm/s. Les résultats présentés (perte de pression, transfert de matière) correspondent à ceux attendus avec des lits fixes remplis de grosses particules.

Tourvieille [74] a étudié les écoulements dans des mousses horizontales insérées dans un canal de 2 mm environ. Il a constaté que dans une mousse avec une taille de col (fenêtre) de 400 μm , le gaz circule sous forme de bulles allongées, qui, à fort débit, forment un cylindre méandreux continu (Figure 25 - gauche). Dans des mousses avec des tailles de col deux fois plus petites (175 μm), le gaz occupe un volume plus tortueux et avec des ramifications (Figure 25 - droite), caractéristiques typiques de l'écoulement capillaire.

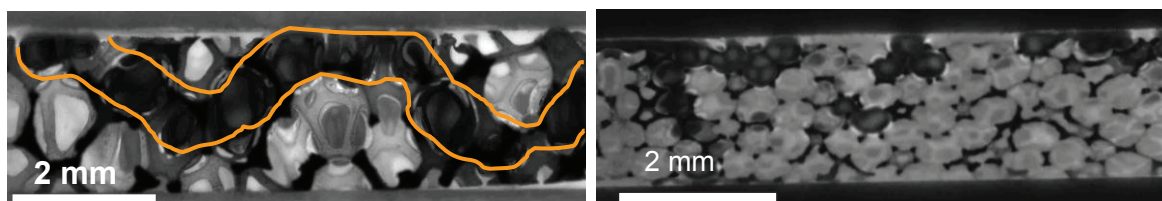


Figure 25 : Photographie d'écoulement dans des canaux remplis de mousse. D'après Tourvieille [74].

Gauche : Bulle de gaz dans une mousse avec une taille de col de 400 μm .

Droite : idem dans une mousse avec une taille de col de 175 μm . Le gaz correspond à la zone sombre (délimitées par les traits de couleur à gauche).

La littérature des écoulements gaz-liquide dans des mousses démontre à nouveau que les mousses "larges" (à grandes pores) se comportent comme un lit fixe, alors que les mousses "fines" (à petites pores) présentent des caractéristiques typiques des écoulements capillaires. Tout comme dans les lits μ structurés et μ lit fixes, il semble exister une échelle géométrique en dessous de laquelle les effets capillaires prennent le dessus et les écoulements deviennent ceux des milieux poreux.

2.2.5 Écoulements en lits fixe de particules millimétriques avec remplissage de porosité

Un dernier type de résultats concerne les écoulements dans les lits fixes de particules millimétriques, généralement du catalyseur, dont la porosité est remplie de particules micrométriques, généralement inerte. Dans ce cas, il y a co-existence de deux échelles de longueur : celle des particules millimétriques et celle des particules μ -métriques. Les particules millimétriques agissent comme parois pour des écoulements dans les μ particules. Ce type de chargement est celui pratiqué couramment dans les tests de catalyseur mis en forme [18].

Thanos [75] a mesuré les distributions de temps de séjour du liquide dans des réacteurs chargés avec des particules de type trilobes ($d = 1.5\text{mm}$, $l = 2.7\text{ mm}$) diluées dans de la poudre fine (250 μm) à différentes températures avec des écoulements gaz (N_2) – liquide

(hydrocarbure de type diesel) ascendant. Le taux de rétention liquide est très important (85 à 95 % de la porosité). Le taux de rétention liquide augmente avec la température. Inversement, le nombre de Péclet du réacteur diminue rapidement avec la température, ce qui correspond à des valeurs du nombre de Bodenstein²³ chutant de 1 à 0.1, et semble corrélé linéairement avec la viscosité cinématique de la charge. Nous proposons pour expliquer ces résultats, qu'avec l'augmentation de la température et la baisse de viscosité, le liquide soit plus mouillant, plus précisément que des films moins épais deviennent mobiles (par diminution des cisaillements). Dès lors, le liquide peut occuper des espaces très resserrés par mouillage mais ces volumes sont trop contraints pour que le liquide y circule : il y a augmentation des zones stagnantes et dégradation de la dispersion axiale.

Bellos [39] a constaté visuellement que dans des lits fixe avec ou sans poudre fine entre les grains de catalyseur, en écoulement ascendant, le gaz sort des lits sous forme de train de bulles en quelques endroits seulement. L'article conclut que les bulles suivent des chemins assez définis dans le lit et que l'interaction gaz-liquide est assez faible dans les deux cas. Nous retrouvons les caractéristiques apparentes des écoulements capillaires.

2.2.6 Synthèse de la bibliographie sur les écoulements en présence de micro particules.

La littérature des milieux poreux, qui néglige les effets gravitaires, propose des cartes de remplacement d'une phase par une autre. Les conditions en unité pilote correspondent sur la carte d'injection de gaz dans du liquide (drainage) à un écoulement capillaire. Les écoulements capillaires se caractérisent par une phase gaz occupant un réseau sinueux de pores avec des ramifications. Des écoulements de type capillaire sur le gaz ont été observés par DeLoos [69] dans un réseau de piliers espacés de 7 μm et dans des mousses [74].

Les écoulements en lit μ structurés de type pilier et en réacteur lit fixes avec de la poudre ont mis en évidence une séparation spatiale des phases assez marquée, l'importance des effets capillaires (taux de rétention liquide très élevée, passage des bulles de gaz préférentiellement dans les passages les plus gros, existence de ramification du réseau de gaz). Les études en lit fixe de particules millimétriques avec remplissage de porosité indiquent des tendances similaires et également que la physique des écoulements est contrôlée par les particules les plus petites. Ces études confirment qu'il existe une dimension des passages en dessous de laquelle, les processus physiques dominants diffèrent de ceux des écoulements lit fixe

²³ calculé sur la base des particules μ métriques.

ruisselants classiques avec des particules ou pores millimétriques (taux de gaz important, film en surface des particules).

La littérature en lit fixe structuré ou poudre indique également que les conditions d'injection ont une grande importance : à ces échelles, le mélange gaz-liquide en entrée de lit se présente soit sous forme d'un écoulement de Taylor (alternance de bulles et de bouchon), soit de deux phases séparées et donc une distribution non homogène sur la section. Une injection de type écoulement de Taylor correspond pour le lit fixe à une alternance de drainage / inhibition, auquel cas la dynamique de mise en régime de l'écoulement va interagir avec celle de l'injection.

Avant de continuer la réflexion sur les cartographies d'écoulement, des expériences ont été menées pour observer le comportement de μ lits fixes notamment en imbibition (injection de liquide dans un lit fixe sec), et approfondir l'effet des conditions d'injection dans le μ lit fixe.

2.3 Quelques observations expérimentales

2.3.1 Observations d'écoulement en tube millimétrique

Les écoulements en μ lit fixe ont été observés au moyen d'une expérimentation de visualisation très simple (Figure 26). Un tube de verre de 6 mm de diamètre a été rempli avec des extrudés (Trilobes, diamètre 1.6 mm) et des billes de verre Duran de 60 μm (Figure 27-a). Le tube a été exposé alternativement à de l'heptane (liquide) et de l'azote sous forme d'écoulement de Taylor (alternance de bouchon de liquide et bulles de gaz) à pression proche de l'atmosphérique. Les débits n'étaient pas mesurés. La vitesse des bulles et des bouchons était de l'ordre de 1 cm/s. La longueur des bouchons et bulles étaient suffisantes pour que le lit ait changé "d'état" sur toute sa longueur avant l'arrivée de la bulle ou du bouchon suivant. Nous avons observé la surface externe du lit de billes fixe. L'indice de réfraction des billes de verre Duran est quasiment égal à celui de l'heptane de sorte que quand les billes sont mouillées, elles deviennent invisibles. Inversement, quand les billes sont sèches, elles apparaissent blanches.

Les expériences ont été répétées en changeant l'orientation du lit fixe (horizontal, vertical ascendant, vertical descendant) sans modification apparente des écoulements.

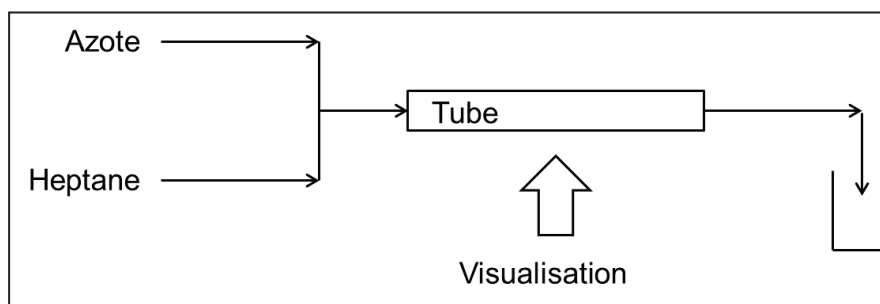


Figure 26 : Schéma du dispositif d'observation des écoulements en tube en μ lit fixe.
Le tube peut être horizontal ou vertical avec écoulement ascendant ou descendant.
La visualisation est réalisée au moyen d'un appareil photo numérique.

Imbibition : Quand on injecte de l'heptane dans le lit préalablement drainé (sec) (Figure 27-b), l'heptane mouille totalement la poudre. Le liquide progresse selon un front de propagation continu. Ce front n'est ni plan, ni perpendiculaire à l'écoulement. La forme du front dépend de la position axiale dans le tube. La vitesse de progression est proportionnelle au débit liquide.

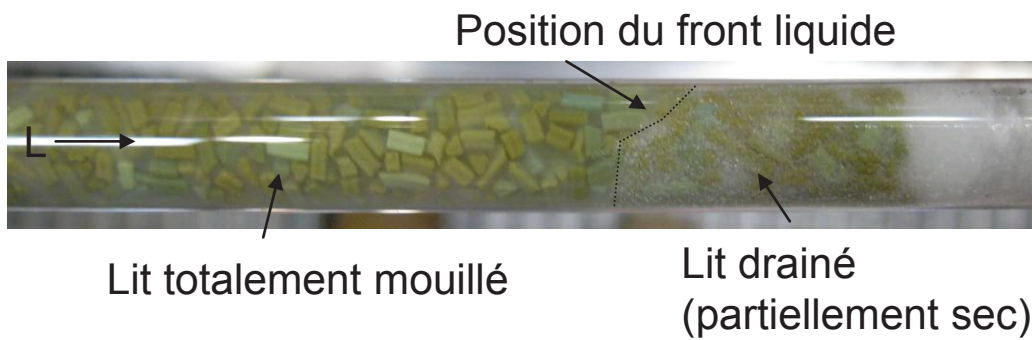
Drainage : Quand on injecte du gaz dans le lit initialement mouillé (Figure 27-c), le gaz progresse par "à-coup" et de manière branchée (digitation). A débit de gaz constant, à partir du moment où le gaz atteint la sortie, le nombre et la position des passages de gaz ne changent plus : la rétention gazeuse est stable. Une augmentation de débit de gaz conduit à une augmentation de la rétention gaz (Figure 27-d) allant jusqu'au séchage.

Ces observations confirment que le mécanisme de mouillage (imbibition) peut ne pas être stable (front non plan) avec un effet de la géométrie via la capillarité. Un écoulement capillaire du gaz dans le liquide est confirmé. Les conditions d'injection alternées (gaz/liquide) conduisent à des écoulements pulsés dans le lit fixe.

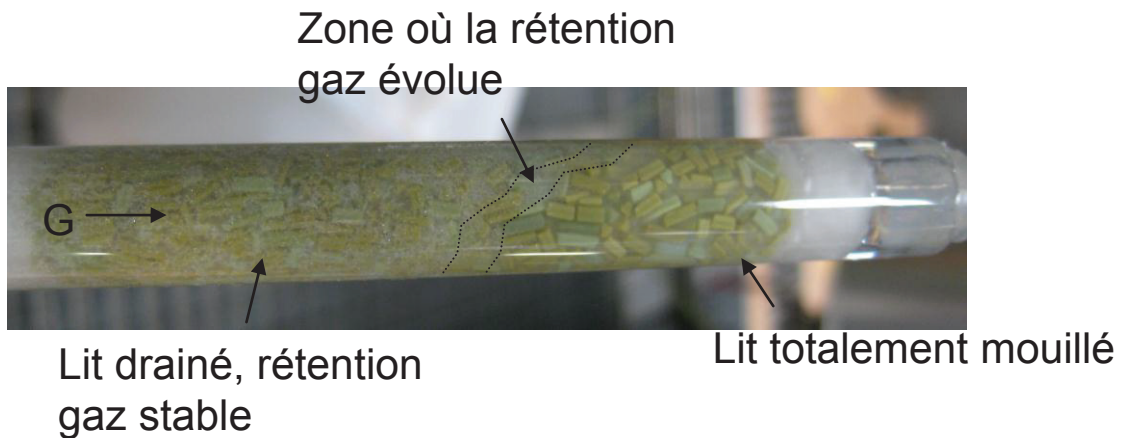
a) Tube sec avant exposition à l'écoulement



b) Liquide entrant à gauche et mouillant toutes les particules



c) Gaz entrant à gauche et envahissant l'espace poral mouillé



d) Après exposition à un fort débit gaz



Figure 27 : Tube rempli avec des extrudés (jaunes/verts) et des billes de verre Duran de $60\ \mu\text{m}$ et exposé à des écoulements alternés d'heptane et d'azote. Les particules de verre Duran sont "invisibles" quand elles sont mouillées par de l'heptane.

2.3.2 μ -tomographie

Dans une autre expérimentation, un empilement de billes de verre de 60 μm chargées dans un tube de 6 mm de diamètre a été exposé à un mouillage total par l'heptane. Une alimentation par un débit modéré d'azote a ensuite conduit à un dé-mouillage partiel du lit. Le tube a alors été scellé de manière à empêcher l'évaporation de l'heptane.

Le tube a été observé par μ tomographie²⁴ à rayon X à forte résolution spatiale (résolution ~ 6 μm). Le principe de la tomographie consiste à mesurer l'atténuation d'un faisceau de rayon X au travers du réacteur pour différentes positions angulaires et à reconstruire le contenu du volume par un traitement mathématique. Le degré d'atténuation du signal est proportionnel à la masse atomique des éléments de sorte qu'il est possible de distinguer les phases dans le réacteur. Les billes de verres apparaissent en blanc, le liquide en gris et le gaz en noir (Figure 28). La technique donne accès à la répartition du liquide dans le lit fixe.

²⁴ Appareil modèle Nanotom (Phoenix X-Ray, germany). Conditions d'acquisition : 90 KV, 170 μA . Détecteur Hamamatsu (110 mm x 110 mm, 2304 pixel x 2034 pixel). Acquisition de projections 2D en 360 pas de 1°. Résolution d'acquisition : 3 μm . Résolution de reconstruction : 6 μm .

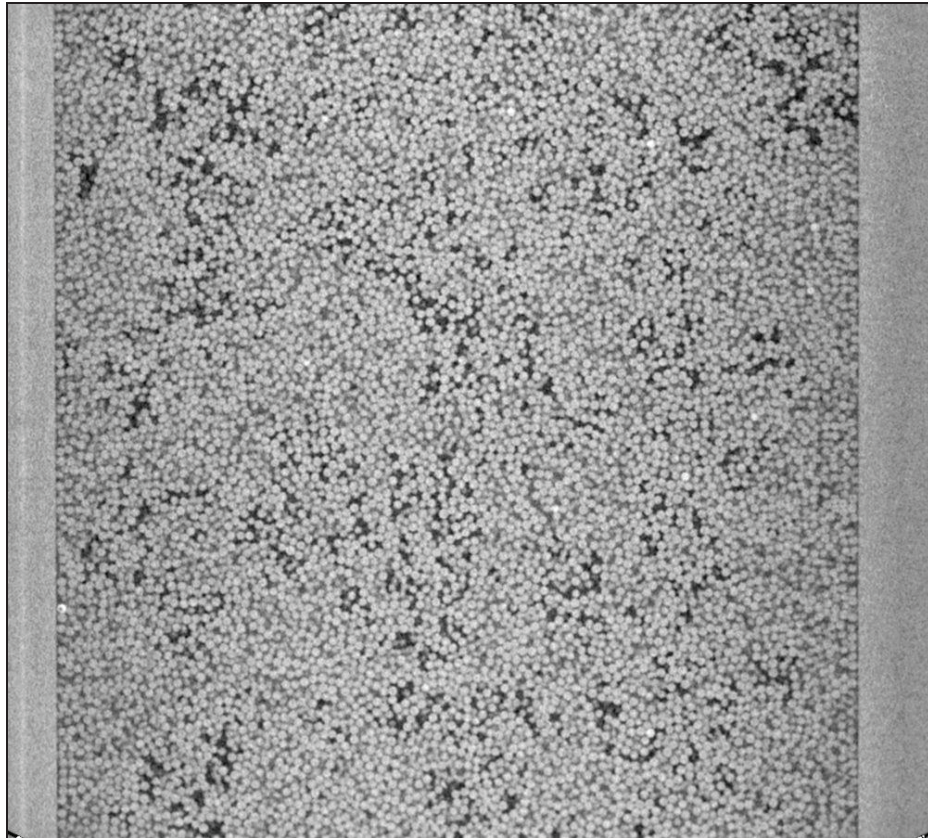


Figure 28 : billes de 60 μm dans un tube de 6 mm. Noir = gaz, Gris = liquide, Clair = bille.

La tomographie a été réalisée 2 mois environ après la préparation de l'échantillon sans modification apparente de l'aspect externe de l'échantillon. Marques [71] a constaté que dans des lits fixes de poudre de 100 μm , la rétention n'évolue pas après arrêt de l'écoulement (pas d'écoulement en dehors du lit). Comme l'échantillon était scellé, nous pensons que l'évaporation a été négligeable. La répartition de phase observée sur la Figure 27. correspond probablement à la situation en écoulement (rétention et répartition dynamique).

Les billes sont aisément reconnaissables et s'organisent sous forme de régions très denses séparées par des zones moins denses et avec des espaces assez importants (entre 0,5 et 1 diamètre environ). Une telle organisation de billes en zones à empilement régulier compact séparées par des zones de défauts assez larges a été observée en empilement bidimensionnel par Lumay [76].

Le gaz (sombre) occupe une très faible fraction de l'image et se retrouve principalement dans les zones de défauts d'arrangement donc comportant les sections de passage les plus importantes. Le gaz s'organise dans ces zones de moindre compacité sous forme de canaux avec une allure proche de la digitation.

Le liquide (gris) occupe une très large majorité de la porosité, en accord avec les taux de rétention très élevés relevés dans la littérature spécialisée. Le liquide occupe l'intégralité des zones denses et des parois, où les billes sont arrangées de manière très régulières. Dans ces zones, la taille des passages est trop faible pour que le gaz puisse "ouvrir" les passages.

L'image présente un éclairage non constant (certaines billes près des bords sont plus grises que du liquide au centre), ce qui rend imprécise une estimation des taux de solide, gaz et liquide par analyse d'image. Il est également difficile de savoir si les structures observées sont résultent uniquement du tassement initial, ou ont été affectées par l'écoulement voir par une éventuelle évaporation.

2.3.3 Synthèse des observations expérimentales

Les observations réalisées dans des conditions de débit faible ou avec des lits fixes remplis avec des particules fines (60 μm) montrent que les écoulements n'étaient pas de type ruisselant (ni à bulle) mais plutôt de type capillaire avec une forte rétention liquide, une présence de gaz uniquement dans les zones les moins compactes.

L'injection de liquide dans un μ lit fixe sec conduit à un mouillage total avec un front de progression du liquide régulier bien que non plan et non perpendiculaire à l'axe du tube. L'imbibition en μ lit fixe est contrôlée par la tension de surface et conduit à un mouillage total.

Inversement, l'injection de gaz dans un μ lit fixe mouillé conduit à une progression par à-coup du gaz selon une structure arborescente de type "digitation capillaire" comme prévu par la carte d'écoulement de Lenormand.

L'injection des deux phases gouverne le type d'écoulement en début de lit. Dans le cas d'une injection continue des deux phases, par exemple par un écoulement annulaire, la répartition des phases ne sera pas homogène avec séparation assez marquée des phases. De forts débits peuvent contribuer à des instabilités d'écoulements et à des mouvements de la position des interfaces [31, 69]. Une injection alternée des phases fluides, par exemple un écoulement de Taylor, conduit à une alternance temporelle de zones totalement mouillées par un processus de type "déplacement stable" et de zones asséchées par un processus de digitation capillaire.

En s'éloignant de la zone d'injection, les effets dynamiques s'estompent [77] et l'écoulement alterné devient progressivement un écoulement capillaire continu avec le gaz minoritaire dans les gros passages, et le liquide mouillant le reste de la porosité entre particules [71, 72, 39, 75, 69].

2.4 Écoulement capillaire en lit fixe

2.4.1 Écoulement capillaire

La synthèse de nos observations expérimentales et de la littérature conduit à proposer une typologie d'écoulement supplémentaire dans les lits fixes avec de petites particules. Dans la suite nous appellerons "écoulement capillaire" l'écoulement résultant de l'injection de gaz et liquide dans des conditions où la capillarité gouverne l'écoulement. L'écoulement capillaire se caractérise par :

- une phase liquide très majoritaire
- une phase gaz présente uniquement dans les plus gros passages entre objets sous forme de canaux et avec une structure arborescente
- un mouillage quasi total sauf peut-être dans les passages gaz
- un écoulement liquide principalement dans les passages "moyens"

La perte de pression dans les μ lits fixes est due aux forces de viscosité. Le taux de rétention liquide (ou gaz) résulte de l'équilibre entre les pertes de pression gaz et liquide (décalée de la pression capillaire). Un débit de gaz plus élevé conduit à une pression amont plus importante ce qui va permettre au gaz d'occuper plus de pores et de développer de nouveaux passages. L'ouverture de passages étant liée au dépassement de seuils de pression capillaire, le taux de rétention du gaz augmentera "en escalier" (par saut) en fonction du débit gaz.

La gravité n'a pas d'effet sur l'écoulement capillaire.

2.4.2 Comparaison entre écoulement capillaire et écoulement à bulle

En écoulement ascendant, l'écoulement liquide est stabilisé à la fois par la gravité et les forces visqueuses. Le régime d'écoulement à bulle correspond au passage de bulles ou train de bulles dans le lit fixe rempli de liquide. Dans ce régime, les observations visuelles²⁵ d'écoulement à bulle ascendant par adaptation d'indice indiquent que les bulles passent toujours aux mêmes endroits et semblent suivre les passages les plus larges. En régime capillaire, le gaz circule également dans les passages les plus larges mais sous forme de canaux de gaz. Le régime capillaire est en quelque sorte un régime à bulle où les bulles sont très allongées et continues. La transition correspond à la disparition des interfaces bulles / liquides.

Dans ces deux régimes, le mouillage est quasi-total et la distribution du liquide est liée aux pertes de charge et donc à l'empilement. La dispersion radiale est probablement meilleure en écoulement à bulle : en effet, en écoulement capillaire, la dispersion radiale est assurée par la diffusion moléculaire (échelle de temps en minutes), alors qu'en écoulement à bulle (lit fixe millimétrique), l'agitation créée au passage des bulles / bouchons et les forts diamètres de passage permet d'uniformiser rapidement les concentrations sur toute la section (échelle de temps en seconde).

Le régime à bulle possède probablement des propriétés supérieures en terme de transfert de matière gaz-liquide du fait des alternances bulles / bouchons similaires à un écoulement de Taylor qui contribue à des renouvellements d'interface et des circulations [78, 79]. En calant un modèle, Bellos a effectivement proposé des coefficients de transfert de matière gaz-liquide plus petits de 30 % en présence de poudres fines [39] pour un réacteur opéré à même vitesses gaz et liquide. Inversement, il a été observé d'excellents transfert de matière dans les μ lit fixes en canal étroit [70] et dans des mousses confinées à de petits canaux [74]. Cela a fait l'objet d'un brevet²⁶ déposé par IFPEN. Ces écarts de tendance proviennent probablement de l'effet de largeur du réacteur. En écoulement capillaire, l'alimentation en gaz des grains de catalyseurs situés "loin" des quelques passages gaz se réalise par diffusion moléculaire, et est donc plus lente que pour ceux situés près des passages gaz. Un réacteur large et avec peu de passages gaz apparaîtra moins performant en terme de transfert gaz-liquide.

²⁵ Travaux internes IFPEN non publiés.

²⁶ Brevet FR 2 956 040

En synthèse, d'un point de vue hydrodynamique et génie chimique, les écoulements à bulle et capillaire sont très proches à la dispersion radiale près. En écoulement ascendant, la transition entre les régimes est progressive avec un allongement progressif des bulles en diminuant la taille des passages.

2.4.3 Proposition de carte d'écoulement descendant G/L en μ -lit fixe

Les régimes d'écoulement à porter sur une carte d'écoulement gaz-liquide descendant sont à minima l'écoulement ruisselant et l'écoulement capillaire. Le régime ruisselant peut être déstabilisé par la gravité dans le cas où les forces visqueuses sont insuffisantes pour stabiliser le front d'avancement du liquide [18]. Nous appellerons écoulement gravitaire un tel écoulement où la distribution du liquide n'est pas uniforme sur la section et où le mouillage est incomplet et très insuffisant.

Une carte d'écoulement descendant dans les μ lit fixe doit permettre de prédire la transition entre ces trois écoulements. Les forces à prendre en compte sont : capillarité, forces visqueuses et gravité, ce qui permet a priori de définir 3 ratios, dont deux indépendants :

- Nombre capillaire = visqueuse / capillarité
- Nombre d'irrigation = viscosité / gravité
- Nombre de Bond = gravité / capillarité

Nous écartons les phénomènes d'inertie car les nombre de Reynolds en lit fixe sont très faibles ($Re \sim 1$).

Sur la carte de Lenormand, le nombre capillaire permet de décrire la transition entre écoulement stable et écoulement à digitation visqueuse (drainage). Nous proposons d'utiliser le nombre capillaire sur la phase liquide comme un critère de transition entre écoulement gouverné par la capillarité (écoulement capillaire) et écoulement gouverné par les forces visqueuses (écoulement laminaire gouverné par la viscosité).

$$Ca = \frac{\mu_l u_{ls}}{\sigma}$$

Sur des bases expérimentales et de simulation, Lenormand [65] a proposé une transition vers une valeur de $Ca \sim 10^{-4}$ (basé sur la vitesse superficielle) pour le drainage.

Pour la transition entre ruisselant et gravitaire, nous proposons de nous inspirer du critère de Sie [18]. Comme discuté dans le chapitre 1, nous pensons que ce critère est plus un critère d'irrigation (ou de distribution) qu'un critère de mouillage. Ce nombre ne tient pas compte de la densité du gaz qui peut être importante dans les unités opérées avec de fortes pressions ($\sim 150 \text{ kg/m}^3$). Nous proposons donc de le modifier en incluant la force d'Archimède et en l'appelant nombre d'irrigation :

$$I = \frac{\mu_l \cdot u_{ls}}{(\rho_l - \rho_g) \cdot g \cdot d_p^2}$$

Nous retenons la même valeur du critère de transition que Sie ($4 \cdot 10^{-6}$) : si cette valeur est dépassée alors l'écoulement est ruisselant. Du fait de la très forte sensibilité de la valeur du critère²⁷ sur le taux de liquide, le critère doit plus être pris comme une indication.

La transition entre écoulement capillaire et écoulement gravitaire peut être estimée au moyen du nombre de Bond. La hauteur de remontée d'un fluide dans un tube de rayon R est donnée par la loi de Jurin :

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{(\rho_l - \rho_g) \cdot g \cdot R}$$

Les effets gravitaires dominant si $h \ll R$, donc si $\frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{(\rho_l - \rho_g) \cdot g \cdot R} \ll R$. Le diamètre d'un passage entre grain est de l'ordre de $d_p/6$. En posant $\cos \theta = 0.5$, le critère devient $1 \ll \frac{(\rho_l - \rho_g) \cdot g \cdot d_p^2}{36 \cdot \sigma}$, soit en faisant apparaître le nombre de Bond :

$$B = \frac{(\rho_l - \rho_g) \cdot g \cdot d_p^2}{\sigma} \gg 36$$

Ce critère de transition revient à $I = Ca / 36$ et correspond à une droite à 45° dans le repère $Ca - I$. Le ratio des critères de transition $I/Ca = 4 \cdot 10^{-6} / 10^{-4}$ vaut $1/25$, valeur proche de $1/36$. Les 3 frontières de transition sont concourantes.

Sur la base de ces critères, issus de la littérature et de notre réflexion, nous proposons une nouvelle carte d'écoulement en régime gaz-liquide descendant pour les pilotes (Figure 29).

²⁷ Le critère est calculé avec la formule :
$$\frac{\varepsilon_l^4 \cdot d_p^2 \cdot \rho_l \cdot g}{180 \cdot \mu_l \cdot (1 - \varepsilon_l)^2 \cdot u_{ls}}$$

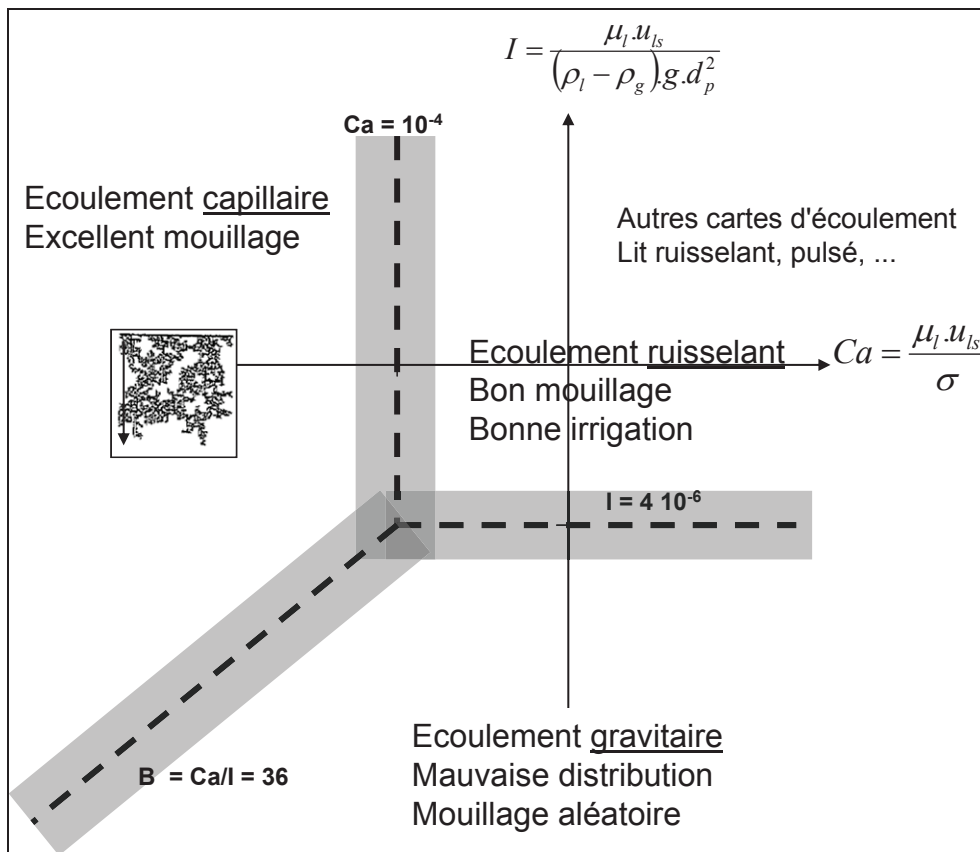


Figure 29 : Proposition de carte d'écoulement gaz-liquide descendant en pilote lit fixe

2.5 Conséquence pour le génie chimique des réacteurs pilotes

En régime capillaire, la direction de l'écoulement (verticale ou horizontale) n'a pas d'effet sur la réactivité apparente comme confirmé par Bellos [39].

Dans les zones de forte compacité, la taille des passages est minimale avec pour conséquence de fortes pertes de charge (de forts taux de cisaillement) : le liquide, plus visqueux, préférera contourner les zones compactes plutôt que de couler au travers. Au vu des résultats de DTS de Van Herk [30] qui montrent qu'à faible débit liquide le temps de séjour moyen du liquide est plus faible que le temps théorique, nous proposons même que dans ces zones compactes, le liquide soit stagnant. Le mécanisme de transport dans ces zones pourra être la diffusion moléculaire, donc assez lent et conduisant à des volumes morts. Un empilement de grains anguleux (de type concassés) est a priori plus intéressant que des billes car ces grains ne permettent pas la réalisation de zones "compactes" comme observées avec les billes. Avec des particules non régulières, les passages les plus larges sont uniformément distribués sur la section du réacteur. Une distribution granulométrique très étalée vers les fines est à proscrire

car les fines joueront le rôle de barrière sur le gaz. L'hydrodynamique étant contrôlée par la position des passages les plus larges et plus petits, la manière dont les particules sont arrangées, notamment la compacité, peut avoir une forte influence [31, 30, 28, 32]. Les procédures de chargement doivent être soigneusement définies et appliquées.

Du fait de la circulation en "passage gaz" et de la présence de zone compact (liquide stagnant), les répartitions du gaz et du liquide ne sont pas homogènes sur chaque section, ni identiques sur toutes les sections. L'homogénéisation radiale du lit se fait par diffusion radiale : un réacteur de faible diamètre est recommandé. Bellos a ainsi observé qu'un réacteur de 8 mm de diamètre apparaissait plus performant (+ 50 % sur l'activité catalytique apparente) qu'un réacteur de 25 mm de même hauteur [39].

Les phases gaz et liquide circulent dans des passages distincts : il y a peu d'interaction hydrodynamique entre les phases. Cela a pour première conséquence que les propriétés du lit fixe mesurées sur la phase liquide (Bo , transfert de matière) dépendent du débit liquide et peu du débit gaz [71, 75]. Le gaz n'est pas un facteur de mélange comme dans les écoulements à bulles. En écoulement capillaire, augmenter le ratio H_2/HC n'a que peu d'effet sur l'hydrodynamique et donc sur la réaction. Une deuxième conséquence est que le transfert de matière gaz-liquide sera plus lié à l'aire d'interface (canaux longs et étroits) qu'à l'interaction hydrodynamique entre le gaz et le liquide. Une augmentation du débit gaz peut conduire à plus de passages gaz, avec un effet positif sur le transfert G/L via une distance de diffusion plus faible et une aire interfaciale plus élevée, mais cette ouverture de passages sera réalisée de manière discontinue (en escalier en fonction du débit). Changer la longueur d'un μ -lit fixe à iso VVH ne permet probablement pas de statuer sur la présence de limitations diffusionnelles car les variations de vitesses, donc de pression, sont faibles et insuffisantes pour conduire à une modification de l'hydrodynamique. Une troisième conséquence, comme discuté au paragraphe précédent (comparaison avec l'écoulement à bulle) est que la dispersion radiale est assurée uniquement par la diffusion moléculaire et non plus par le mélange induit par le passage alterné de bulles et bouchons. Du coup, la distance entre le catalyseur et le passage gaz le plus proche devient un facteur déterminant et pour des réacteurs assez larges (> 15 mm), les transferts de matière gaz / liquide sont plus faibles qu'en écoulement à bulle. Les réacteurs étroits présenteront de meilleurs transferts gaz-liquide.

Le nombre de Bodenstein en écoulement gaz-liquide (basé sur les particules fines) étant compris entre 0.1 et 0.25, les réacteurs fonctionnant en régime capillaire présentent des Pe très élevés ($Pe = Bo \cdot \frac{L}{d_p}$, avec $\frac{L}{d_p} \approx \frac{10cm}{60\mu m} \approx 1600$) et sont adaptés à l'étude des réactions poussées. La faible dispersion radiale conduit à ce que les défauts de chargement ne soient pas corrigés radialement comme usuellement mais plutôt sur la longueur (effet de moyenne). Les réacteurs larges devront être longs.

2.6 Conclusion : écoulement gaz-liquide en μ lit fixe.

L'utilisation de particules fines pour remplir la porosité entre les catalyseurs millimétriques conduit à une modification des importances relatives des effets capillaires. Dans certaines conditions, un écoulement capillaire peut se mettre en place. Cet écoulement se caractérise par un mouillage quasi total des solides, une phase gaz passant dans les passages les plus gros et une partie de la phase liquide potentiellement stagnante dans les parties les plus compactes de l'empilement de particule. La physique de cet écoulement semble contrôlée par les particules les plus fines.

Une carte d'écoulement est proposée pour prédire les transitions entre les régimes capillaires, ruisselant et gravitaires (Figure 29). Le régime gravitaire est à éviter absolument en test catalytique : la distribution du liquide et le mouillage sont imparfaits de sorte qu'une partie du lit catalytique ne travaillera pas. L'utilisation de particules fines permet de travailler avec un écoulement capillaire. En présence de plusieurs diamètres de particules, le diamètre de particule à prendre en compte dans les calculs des critères est celui de la poudre fine.

L'écoulement capillaire est très ressemblant à un écoulement à bulle avec cependant une moindre interaction entre les phases gaz et liquide du fait que l'aire interfaciale gaz-liquide est restreinte aux passages entre solide. Cela a pour conséquence un moindre transfert de matière gaz-liquide. La dispersion radiale est assurée par la diffusion moléculaire et est donc très faible. Des réacteurs étroits et longs sont alors recommandés pour moyenniser les éventuels défauts de chargement.

3 Échantillonnage des grains de catalyseurs

Avec la réduction de volume des réacteurs, apparaît une question sur la représentativité de l'échantillon testé. Existe-t-il un nombre de grain minimal à tester ?

Dans cette partie, l'impact du nombre de grains catalytiques sur la précision et la reproductibilité de la mesure de la réactivité apparente est évalué. Nous supposons que le réacteur n'introduit aucune source de variabilité. La première étape est d'étudier les sources de variabilités d'activité catalytique d'un grain à l'autre.

3.1 Les sources de variabilité entre grains catalytiques

Les catalyseurs sont préparés en déposant des principes actifs sur des supports poreux. Le support intervient dans les mécanismes élémentaires de la réaction. Les principes actifs sont choisis en fonction de leur propriétés électroniques, par exemple des métaux nobles pour les hydrogénations ou des métaux du groupe Co Mo P Ni pour les catalyseurs d'hydrotraitement, ou bien par exemple des oxydes de type pérovskite pour les solides porteur d'oxygène dans les procédés de "chemical looping". A l'IFPEN, les supports sont généralement des oxydes (alumine, zircone, zéolithes, ...) choisis en fonction de leur propriété texturale (surface spécifique, taille, forme et connectivité des pores) et physico-chimique (acidité de support par exemple). Les supports peuvent être de différentes formes : billes ou extrudés cylindriques ou tri / quadri lobés.

Du fait des procédés de fabrications (dragéification), la forme et le diamètre des billes de support ne sont pas strictement identiques d'un objet à l'autre. Cela présente un avantage lors du chargement du lit fixe industriel car cela permet d'introduire plus de catalyseur que si les billes avaient toutes le même diamètre. Il existe des procédés permettant de produire des billes avec une granulométrie très contrôlée mais à un coût plus élevé parfois rédhibitoire.

Les extrudés sont fabriqués en poussant une pâte à travers une filière. Le diamètre peut légèrement varier d'une filière à l'autre mais cette variation est du second ordre par rapport aux variations de diamètre consécutives au séchage de la pâte. A l'intérieur d'un même lot de support les conditions de séchage sont identiques et la distribution des diamètres des extrudés est très étroite. Les longueurs des extrudés sont par contre variables car elles résultent de la casse naturelle des grains sous leur poids lors de leur extrusion (typiquement entre 4

et 10 mm, voire parfois 40 mm sur certaines applications) et des conditions de manipulation des grains (casse et attrition lors du transport et du chargement). Lors des tests en unité pilote de faible diamètre, les grains sont triés en fonction de leur longueur afin d'écartier les grains trop courts ($L < d$) et trop long ($L > 4$ mm par exemple).

Plusieurs méthodes peuvent être employées pour le dépôt de la phase active. Un premier type de dépôt est l'imprégnation à cœur. Le processus d'imprégnation consiste à mettre en contact une solution liquide contenant les précurseurs métalliques avec les grains à imprégner. Le volume de solution est égal au volume poreux. Le temps d'imprégnation et les concentrations de précurseur sont ajustés de manière à s'assurer que le liquide pénètre à cœur et que les concentrations déposées sont uniformes dans toutes les particules et dans chaque particule. Il s'agit de laisser suffisamment de temps aux précurseurs pour diffuser dans le grain et d'arriver à une adsorption des sels homogène sur la surface développée dans le support. Une étape en température permet de fixer les métaux sur la surface de manière définitive. Idéalement, la concentration en métal dans toutes les particules est identique et uniforme.

Un autre type de dépôt est l'imprégnation "en croûte" autrement dénommée « egg-shell ». Cette technique est utilisée sur des réactions catalytiques très limitées par le transfert intragranulaire (interne) et pour lesquelles il est inutile, coûteux ou nuisible (sélectivité) de déposer des métaux à cœur. Les métaux sont alors déposés sur une "croûte" de faible épaisseur ($\sim 200 \mu\text{m}$), c'est-à-dire en surface des pores situés à moins de $200 \mu\text{m}$ de la surface externe du grain. Pour les réactions les plus rapides, une fraction de la croûte seulement "travaille" : les limitations internes sont telles que la partie interne de la croûte n'est pas alimentée en réactif comme nous le démontrerons au § 3.3.1.

Tant pour les catalyseurs "à cœur" que pour les catalyseurs "en croûte", la littérature ne permet pas de savoir si la concentration en métal dans les particules est identique et uniforme sur toute la croûte, et si elle ne l'est pas, dans quelle mesure. Ces éléments, difficiles à obtenir, ne sont pas divulgués par les fabricants de catalyseur et les mesures peu précises (μ -sonde de castaing). Les spécifications commerciales des catalyseurs précisent que la teneur en phase active (masse de phase active ou de précurseur / masse totale du catalyseur frais) est constante d'un lot à l'autre, et suggère que c'est également le cas d'une particule à l'autre.

En synthèse, les principales sources de variation entre grains catalytiques sont les dimensions et l'uniformité de la teneur en phase active dans le grain. Ne disposant pas d'éléments sur l'uniformité de la teneur en phase active dans les grains, dans la suite nous supposons que la teneur locale en phase active est constante et uniforme dans les particules catalytiques. Afin d'évaluer l'effet d'une variabilité entre particules, une variation aléatoire d'activité de +/- 10% (bruit blanc) sera supposée pour certains calculs.

Les caractéristiques dimensionnelles sont par contre assez bien documentées et peuvent avoir un impact sur les performances apparentes de catalyseurs dans le cas de réactions limitées en transfert interne. Avant d'évaluer les conséquences des distributions de taille sur la réactivité apparente, nous allons présenter des données d'analyses granulométriques.

3.2 Distribution de taille de grains catalytiques

3.2.1 Granulométrie des billes

Des mesures²⁸ réalisées sur des catalyseurs en billes après test catalytiques et fabriqués à partir du même lot de support sont présentées dans le Tableau 15. Le diamètre moyen sur les 7719 particules de ces 9 échantillons est de 2.76 mm avec des diamètres moyens par échantillon compris entre 2.66 et 2.93, ce qui correspond²⁹ à une incertitude de +/- 0.16 mm sur le diamètre moyen. Les distributions présentent des écart-types proches de 0.37 mm.

Tableau 15 : Analyse granulométrique pour 9 échantillons de catalyseur Axens - LD24 fabriqués après prélèvement dans le même lot de support.

N° échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nb de billes	1108	1249	530	825	370	954	1030	467	1186
D min (mm)	2.19	2.12	2.15	1.92	2.2	2.12	2.08	2.05	1.98
D max (mm)	4.29	4.21	4.22	4.09	4.04	4.13	3.96	4.73	4.44
D moyen (mm)	2.83	2.79	2.72	2.80	2.93	2.72	2.66	2.71	2.76
Écart-type (mm)	0.37	0.4	0.36	0.37	0.38	0.36	0.35	0.4	0.38

La distribution granulométrique (Figure 30) indique une forme de distribution de type gaussienne tronquée pour les diamètres les plus petits (tamisage). Les histogrammes sont assez proches mais les différences auront des conséquences sur l'activité catalytique : les échantillons 3 et 7 par exemple possèdent plus de billes de petites tailles que les autres échantillons. Le lot 5 a une distribution plus étalée vers les hauts diamètres. On attend en

²⁸ Mesures IFPEN selon standards internes IFPEN. Analyse d'images automatique avec calibration. L'erreur sur la mesure de diamètre est inférieure à 5% du diamètre sur des billes calibrées.

²⁹ Le nombre d'échantillon étant supérieur à 5, nous pouvons calculer l'incertitude par la formule : $I = 2$ écart-types.

conséquence une activité apparente plus forte pour les lots 3 et 7 et une activité apparente plus faible pour le lot 5. Ces écarts de granulométrie se retrouvent sur le diamètre moyen.

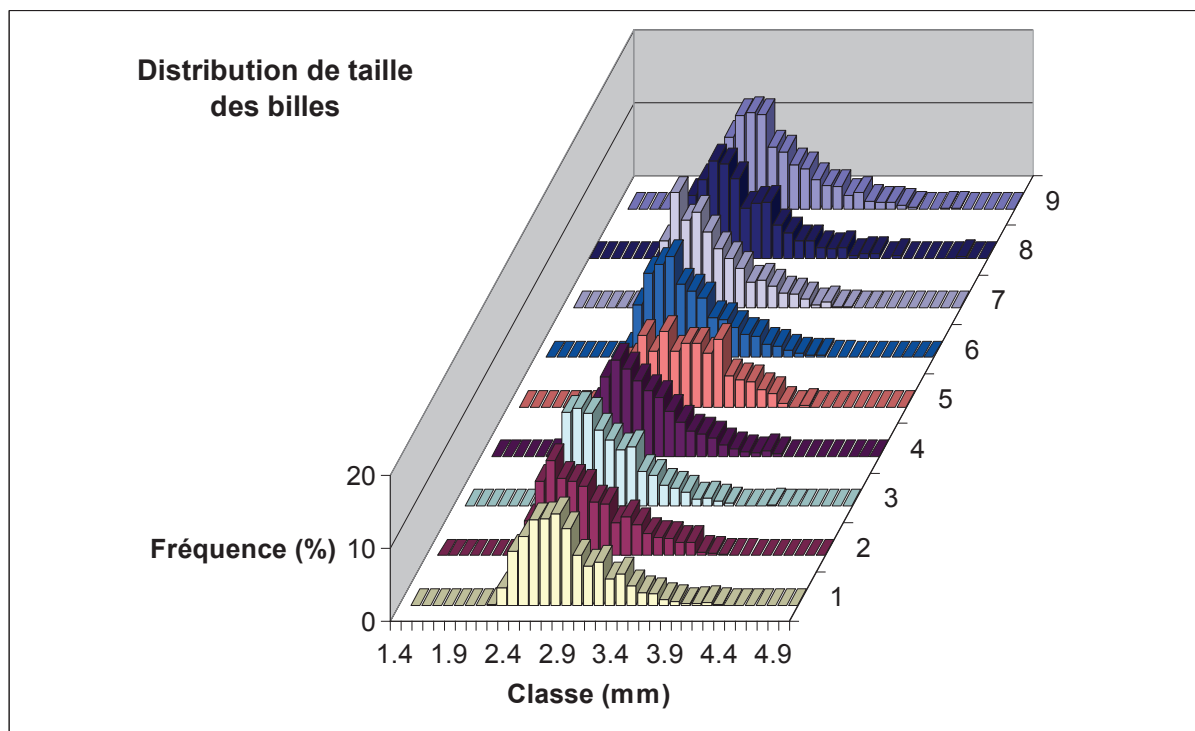


Figure 30 : Histogramme de diamètre des billes pour 9 échantillons de catalyseur Axens – LD241 fabriqués après prélèvement dans le même lot de support.

3.2.2 Granulométrie des extrudés

Des mesures³⁰ réalisées sur des catalyseurs extrudés de diamètre 1.6 mm après test et prélevés dans le même lot sont présentées dans le Tableau 16. Ces catalyseurs sont des extrudés de type trilobé, triés entre 2 et 4 mm. La moyenne des longueurs par échantillon est comprise entre 2.28 et 3.03 mm et la moyenne sur les 8 échantillons vaut 2.81 mm, ce qui correspond³¹ à une incertitude de +/- 0.32 mm sur la longueur moyenne.

³⁰ Mesure selon standards internes IFPEN. Analyse d'images automatique avec calibration. L'erreur sur la mesure de diamètre est inférieure à 5% du diamètre sur des billes calibrées.

³¹ Le nombre d'échantillon étant supérieur à 5, nous pouvons calculer l'incertitude par la formule : $I = 2$ écart-types.

Tableau 16 : Analyse granulométrique pour 8 échantillons de catalyseur Axens - HR626 après test.

N° d'échantillon	Nb particules	Longueur moyenne (mm) :	écart-type sur L (mm)	Minimum :	Maximum :
1	434	2.88	0.58	1.63	4.36
2	260	3.03	0.56	1.78	4.31
3	366	2.90	0.72	1.18	6.18
4	435	2.64	0.68	1.16	4.63
5	292	2.90	0.59	1.54	4.28
6	368	2.91	0.61	1.42	4.18
7	322	2.58	0.68	1.42	4.26
8	412	2.71	0.70	1.19	5.07
	Moyenne	2.81	0.64	1.41	4.66

Les distributions sont de type gaussiennes (Figure 31) avec un écart-type proche de 0.6 mm.

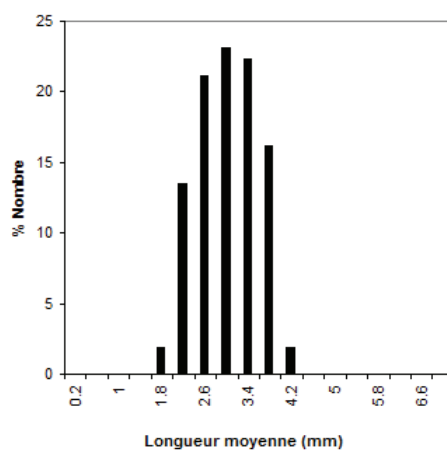


Figure 31 : Distribution de longueur pour l'échantillon 2

3.2.3 Synthèse des données granulométriques

L'analyse des données disponibles concernant la granulométrie des grains de catalyseur confirment que des échantillons prélevés dans un même lot de support présentent des écarts de granulométrie, quand bien même la population des échantillons était importante (~ 1000 pour les billes et ~ 400 pour les extrudés).

Le diamètre moyen (bille) ou la longueur moyenne (extrudé) varie d'un lot à l'autre, ce qui peut induire un effet sur la réactivité apparente en présence de limitations diffusionnelles internes.

Même si la forme des distributions pour les billes n'est pas une gaussienne, dans la suite, nous décrirons la granulométrie des billes par une loi normale de moyenne 3 mm et d'écart-type 0.4 mm. La longueur des extrudés est correctement décrite par une loi normale d'écart-type 0.6 mm. Dans la suite, nous choisissons la moyenne à 3 mm pour un diamètre de 1.6 mm.

Nous allons maintenant nous intéresser à évaluer l'impact de ces variations dimensionnelles sur la performance apparente.

3.3 Méthodologie d'évaluation de l'impact des variations dimensionnelles

En présence de limitations diffusionnelles, l'activité apparente du grain de catalyseur dépend de la taille de la particule : les grains les plus petits seront plus actifs. Deux échantillons ne présentant pas la même granulométrie auront donc des performances apparentes différentes. C'est ce que nous appellerons effet dimensionnel et que nous évaluerons sur la base du diamètre moyen de l'échantillon.

L'existence d'une distribution de taille de particule peut conduire lors d'un échantillonnage d'un nombre réduit de grains catalytiques à des échantillons présentant des distributions différentes et donc des performances apparentes différentes. Cet écart de performance induit une incertitude sur le résultat du test. Plus l'échantillon sera grand et plus il est probable que les écarts de performances apparentes soient faibles. Cet effet de taille de l'échantillon sera évalué par une approche statistique de type Monte-Carlo.

Les effets dimensionnels et d'échantillonnage peuvent s'additionner mais le couplage entre les deux n'a pas été évalué dans ce travail.

Afin d'évaluer la sensibilité à d'autres effets de variabilité potentiel (phase active), nous allons également évaluer pour certains cas, l'ajout d'une variabilité de +/-10 % (bruit blanc) sur l'activité intrinsèque des billes. Cette variabilité additionnelle est alors indépendante du diamètre.

3.3.1 Modélisation des effets de dimension sur l'activité d'un grain

Le développement analytique qui suit est proposé pour illustrer la démarche menée. Ce développement est basé sur le calcul de l'efficacité de grain et s'applique assez facilement aux objets (grains de catalyseur) ayant des géométries simples (sphère, cylindres infinis, plaquette) pour lesquels il existe des formules analytiques pour estimer l'efficacité de grain. Pour les autres formes, des résolutions numériques sont requises pour être en mesure de calculer une efficacité par tabulation ou corrélation en fonction du diamètre des particules. Nous en donnerons un exemple avec les cylindres de longueurs finies.

Ce développement est limité aux réactions d'ordre 1 sur un unique composé limitant. Ici, nous avons supposé que la constante d'activité est uniforme dans et entre les particules, ce qui suppose une distribution homogène des sites catalytiques dans le volume du grain ou de la croûte. Dans le cas de lois cinétiques particulières (inhibition forte par le produit de la réaction, ordre négatif en réactif), la notion d'efficacité de grain devient beaucoup plus complexe et le développement proposé n'est plus valable.

En présence de limitations internes, la diffusion effective n'est plus assez rapide et la concentration en réactif n'est pas uniforme dans le grain avec un minimum au cœur du grain. Dans ces conditions, la consommation de réactif est plus faible qu'en absence de limitations internes. On définit alors l'efficacité de grain η , ratio entre l'activité apparente du grain en présence de limitations diffusionnelles et l'activité qu'aurait le grain en absence de limitations diffusionnelles internes (et donc si la concentration dans le grain était égale à la concentration en surface). L'efficacité tend vers 1 en absence de limitations internes.

$$\eta = \frac{\int_{particule} r(c).dV}{\int_{particule} r(c_{surface}).dV} \text{ avec } r(c) \text{ taux de réaction dépendant de la concentration.}$$

Pour une réaction d'ordre 1 et de constante k (s^{-1}) uniforme dans le grain, la consommation de réactif dans le grain (mol/s) est exprimée par :

$$\text{Consommation}[\text{mol} / \text{s}] = \int_{\text{particule}} k \cdot c \cdot dV$$

et l'efficacité s'écrit :

$$\eta = \frac{\int_{\text{particule}} k \cdot c \cdot dV}{\int_{\text{particule}} k \cdot c_{\text{surface}} \cdot dV}$$

3.3.1.1 Solutions analytiques de l'efficacité

L'évaluation de l'efficacité nécessite de connaître la concentration en tout point du grain et donc nécessite la résolution de l'équation de diffusion dans le solide avec terme source (consommation). La résolution analytique est possible dans quelques géométries dont la sphère et le cylindre infini. Pour les autres cas, dont les cylindres courts, l'évaluation exacte nécessite une approche numérique. Les solutions analytiques font intervenir le module de Thiele qui compare la vitesse de consommation avec la vitesse de diffusion.

$$\text{Module de Thiele} : \phi = \frac{V}{S} \cdot \sqrt{\frac{k}{D_{\text{eff}}}}$$

avec

V : volume de la particule

S : Surface externe de la particule

Pour des sphères, l'efficacité est donnée par :

$$\eta = \frac{1}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi)} - \frac{1}{3\phi} \right) \text{ avec } \phi = \frac{V}{S} \cdot \sqrt{\frac{k}{D_{\text{eff}}}} = \frac{d_p}{6} \cdot \sqrt{\frac{k}{D_{\text{eff}}}}$$

Pour des cylindres infinis, l'efficacité est donnée par :

$$\eta = \frac{1}{\phi} \frac{I_1(2\phi)}{I_0(2\phi)} \quad (I_1 \text{ et } I_0 \text{ sont des fonctions de Bessel I d'ordre 1 et 0 respectivement)}$$

$$\text{avec } \phi = \frac{d_p}{4} \cdot \sqrt{\frac{k}{D_{eff}}}$$

Remarque : les expressions du module de Thiele pour les sphères et les cylindres diffèrent (diamètre / 4 et diamètre /6 respectivement).

3.3.1.2 Cas des cylindres de longueur finie

Il n'existe pas de solution analytique pour des cylindres de longueur finie. Nous avons évalué numériquement (avec Comsol Multiphysics) l'efficacité de grain pour différentes configurations. Le problème consiste en la résolution de l'équation de diffusion sans convection dans un cylindre, avec un terme source de réaction d'ordre 1. La condition aux limites est une concentration égale à 1 (sans unité) en surface du cylindre. Le résultat du calcul est le champs de concentration en tout point du cylindre, ce qui permet de calculer l'efficacité de la particule. Pour les calculs, le diamètre est fixé à 1.2 mm et la diffusion effective à $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Les paramètres sont la longueur (entre 1 et 6 mm par pas de 0.5 mm, soit 11 valeurs) et constante cinétique (entre 10^{-7} et 10^{-1} s^{-1} , soit 13 valeurs) ce qui correspond à des modules de Thiele (entre $1.88 \cdot 10^{-3}$ et 2.73), soit 143 combinaisons. Un exemple de champ de concentration dans le grain est présenté en Figure 32.

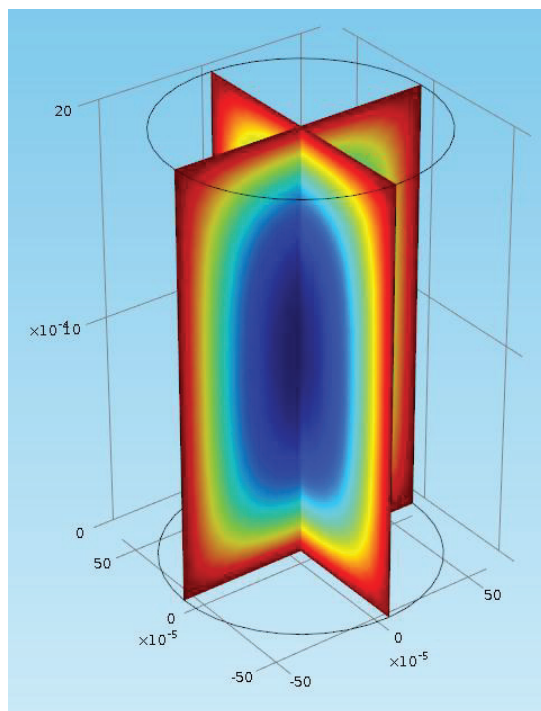


Figure 32 : Exemple de profil de concentration dans un grain

Il s'avère que l'équation pour les cylindres infinis est une bonne approximation de la solution numérique (voir Figure 33) en utilisant pour le module de Thiele la formule suivante :

$$\phi = \frac{V}{S} \cdot \sqrt{\frac{k}{D_{eff}}} = \frac{d_p \cdot L}{2 \cdot d_p + 4 \cdot L} \cdot \sqrt{\frac{k}{D_{eff}}}$$

Les écarts entre la solution numérique et la prédiction avec la formule des cylindres infinis sont inférieurs à 6 %, valeur atteinte à fort nombre de Thiele (réaction très limitée) où la formule des cylindres infinis surestime l'efficacité. Sur la Figure 33, les points sont placés par groupe : chaque groupe correspond à une même valeur du module de Thiele et des longueurs différentes

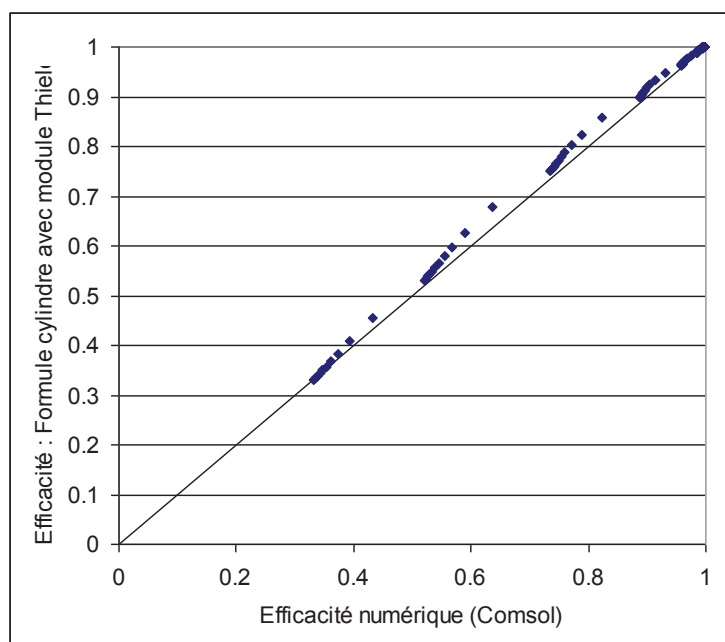


Figure 33 : Graphe de parité : efficacité simulation (Comsol et efficacité calculée par la formule de cylindre infini pour 143 couples longueur x constante cinétique. Chaque groupe correspond à une même valeur du module de Thiele et des longueurs différentes.

L'approche numérique pourrait être étendue à d'autre type de particules, par exemple trilobes ou quadrilobes³².

3.3.1.3 Cas des catalyseurs en croûte

L'approche de type module de Thiele est valable sans correction pour les catalyseurs en croûte si la concentration en réactif limitant devient nulle à une profondeur de pénétration inférieure à l'épaisseur de la croûte. L'épaisseur de pénétration peut être estimée en calculant l'efficacité et en assimilant l'efficacité au volume "utile". Pour une réaction rapide, par exemple une réaction d'hydrogénation utilisée pour mesurer les transferts de matière [80], la constante d'activité vaut k entre 1 et 10 s^{-1} (ou plus). En phase liquide, la diffusion effective est de l'ordre de 10^{-9} à $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Le calcul sur une bille de 3 mm de diamètre donne une épaisseur de pénétration comprise entre $6.3 \text{ }\mu\text{m}$ et $63 \text{ }\mu\text{m}$, soit moins que l'épaisseur de croûte (typiquement $200 \text{ }\mu\text{m}$).

³² Réalisé en interne à IFPEN par d'autres équipes.

3.3.1.4 Synthèse sur l'approche module de Thiele

En synthèse, l'approche du module de Thiele permet moyennant des hypothèses assez restrictives (loi cinétique simple d'ordre 1, et constante d'activité uniforme et indépendante du diamètre) d'évaluer l'activité apparente de billes ou de cylindres en fonction de leurs dimensions.

3.3.2 Méthodologie d'évaluation de l'effet "dimensionnel"

L'effet dimensionnel est défini comme l'écart de performance imputable à une différence de dimension moyenne entre échantillons. Dans ce cas, l'effet du nombre d'individus dans l'échantillon n'est pas pris en compte.

L'effet dimensionnel est évalué en comparant l'activité apparente d'un grain d'une taille de référence à celle d'un grain d'une taille plus petite, par exemple de 0.1 mm. Cette approche revient à assimiler la courbe de distribution de taille à un diamètre, le diamètre moyen par exemple.

Les effets dimensionnels sont évalués pour des billes et cylindres.

3.3.3 Méthodologie d'évaluation de l'effet échantillonnage

L'effet d'échantillonnage est défini comme l'incertitude sur la performance introduite par la sélection d'un nombre de particules limité : l'activité apparente de l'échantillon peut ne pas être identique à celle qu'on obtiendrait en testant une quantité infiniment grande du même catalyseur.

La méthodologie retenue consiste à évaluer la réactivité apparente d'un réacteur chargé avec des particules dont les dimensions sont tirées aléatoirement, puis à répéter ces calculs afin d'évaluer la statistique de performance apparente sur un grand nombre de réacteurs. La dimension aléatoire est le diamètre pour les particules sphériques, et la longueur pour les cylindres (de diamètre constant). Nous supposons que la dimension aléatoire (diamètre ou longueur) suit une loi normale de moyenne m et écart-type s . Le tirage aléatoire des

dimensions est réalisé par la méthode de Box-Muller³³ avec filtrage entre 2 et 4 mm (pour représenter le tamisage).

La conversion apparente du réacteur est estimée en représentant le réacteur par un modèle 1D et en décomposant le réacteur en une succession de N réacteurs piston idéaux identiques appelés "couches" (Figure 34). Dans chaque couche, l'activité apparente est calculée comme la moyenne des activités apparentes des particules ayant chacune un diamètre aléatoire. Nous supposons que le nombre de particules par couche (M) est identique pour toutes les couches.

L'activité catalytique apparente de chaque particule est calculée par une approche de type module de Thiele telle que présentée au paragraphe § 3.3.1 en supposant une réaction d'ordre 1 et une activité volumique identique pour toutes les particules et en chaque point des particules. Cette dernière hypothèse correspond à une densité volumique de sites actifs indépendante du diamètre des particules et à un réacteur isotherme. Selon que la particule est une bille ou un cylindre, les équations de calcul de l'efficacité seront différentes.

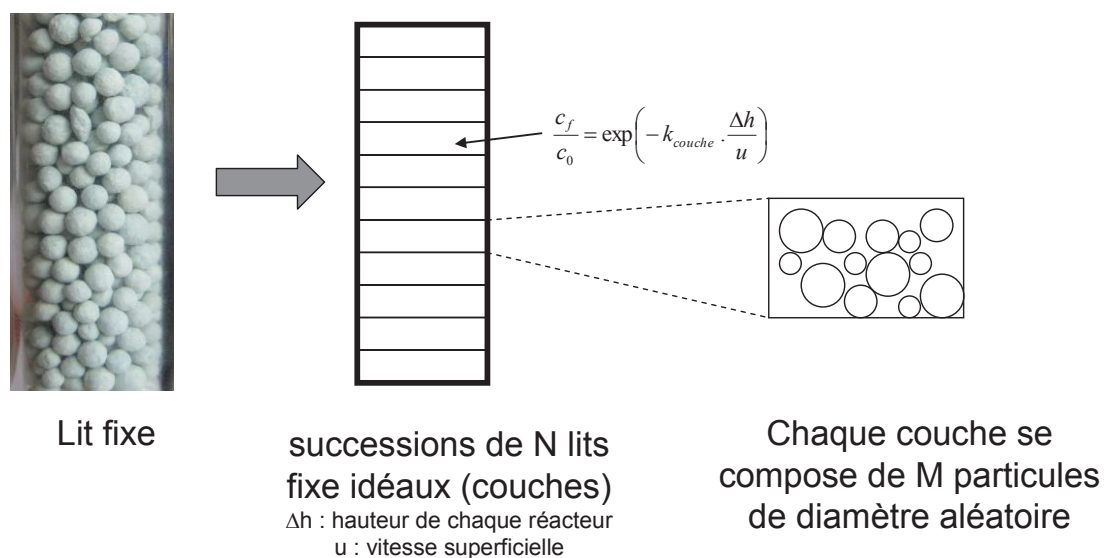


Figure 34 : Principe de la modélisation d'un réacteur avec des tailles de particules aléatoires.

³³ La méthode de Box-Muller permet d'effectuer un tirage aléatoire Z selon une loi normale (m=0, s²=1) à partir de deux nombres aléatoires U₁ et U₂ suivant une loi uniforme entre]0,1] avec la formule $Z = \sqrt{-2 \ln(U_1)} \sin(2\pi U_2)$. Les nombres aléatoires U₁ et U₂ sont obtenus par les fonctions de tirage aléatoire de type ran() ou rand().

L'hypothèse de couches réacteurs piston idéaux³⁴ et de réaction d'ordre 1 permet de calculer l'évolution de la concentration dans le réacteur :

$$\frac{c_{i+1}}{c_i} = \exp\left(-k_{couche_i} \cdot \frac{\Delta h}{u}\right)$$

avec c_{i+1} la concentration en sortie de couche i ($\Delta h/u$ correspond au temps pour parcourir une couche).

La concentration finale en sortie de réacteur est alors donnée par :

$$\frac{c_f}{c_0} = \exp\left(-\frac{\Delta h}{u} \cdot \sum_{i=1}^N k_{couche_i}\right)$$

avec N , nombre de couches.

En supposant que le réacteur global est également piston parfait et que la réaction globale est d'ordre 1, le temps de séjour dans le réacteur est alors donné par $N \cdot \Delta t$ et on a :

$$\frac{c_f}{c_0} = \exp\left(-k_{apparentréacteur} \cdot N \cdot \frac{\Delta h}{u}\right)$$

L'activité apparente du réacteur est alors la moyenne des activités de chaque couche.

$$k_{apparentréacteur} = \frac{1}{N} \sum_i k_{couche_i}$$

En introduisant la définition de l'activité de chaque couche :

$$k_{couche_i} = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M k_{apparentparticule_j,i}$$

³⁴ L'hypothèse de couches formées de réacteur agités idéaux conduit au même résultat :

$\frac{c_{i+1}}{c_i} = \frac{1}{1 + k_{couche_i} \cdot \frac{\Delta h}{u}}$. A l'ordre 1 : $e^{-a} \approx 1 - a \approx \frac{1}{1 + a}$, et on retrouve la formule du réacteur piston

idéal si les couches sont peu épaisses.

L'activité apparente du réacteur peut s'écrire :

$$k_{\text{apparentréacteur}} = \frac{1}{N} \sum_i \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M k_{\text{apparentparticule}_{j,i}} = \frac{1}{N.M} \sum_{k=1}^{M.N} k_{\text{apparentparticule}_k}$$

L'activité apparente du réacteur est la moyenne des activités apparentes de toutes les particules dans le réacteur indépendamment de leur ordre ou arrangement en couche. Dès lors, nous pouvons ne pas tenir compte de la position des particules mais uniquement de leur activité apparente.

La méthodologie se décline alors :

1. Calcul de l'activité apparente d'un réacteur composé de n particules :
 - Effectuer 1 tirage aléatoire des dimensions des n particules remplissant le réacteur.
 - Calculer pour chaque particule le module de Thiele, l'efficacité et l'activité apparente en fonction du diamètre et/ou de la longueur.
 - Calculer la moyenne de l'activité des particules = activité.
2. Répéter l'opération (1) sur m tirages (= m réacteurs).
3. Calculer la moyenne et l'écart-type de la distribution d'activité apparente des m réacteurs.
4. Évaluer l'incertitude associée (égale à 2 écart-type).

Pour que les calculs de l'étape 3 aient un sens, il faut un grand nombre de tirages (m). Nous avons choisi m = 500. Mathématiquement, cette méthodologie revient à évaluer la vitesse de convergence de la moyenne d'une fonction assez complexe de variables aléatoires quand on augmente la population de l'échantillon (n).

Les paramètres d'étude sont le module de Thiele et le nombre de particules n dans chaque réacteur. Les calculs ont été réalisés pour billes et extrudés, pour des nombres de Thiele (ϕ , basé sur la valeur moyenne de dimension) compris entre 0.25 et 10, ce qui correspond à des limitations internes très faibles à très fortes. A titre indicatif, le module de Thiele pour la réaction d'hydrogénation des essences de pyrolyse sur catalyseur Ni imprégné à cœur a été estimé entre 1 et 2 selon les diamètres et formes des particules.

3.3.4 Comparaison en écart d'activité exprimé en température

Afin faciliter l'interprétation des résultats, les valeurs d'activité apparente relative sont présentées en "écart d'activité" en °C : il s'agit d'évaluer l'écart de température qui permettrait d'obtenir la même activité apparente que :

- une population mono disperse pour les effets dimensionnels ;
- une population de taille infinie pour les effets d'échantillonnage.

L'activité intrinsèque est supposée suivre une loi de type Arrhenius avec une énergie d'activation. L'évaluation des écarts d'activité en °C a été réalisée avec une énergie d'activation de 16 kcal/mol (67 kJ/mol), typique des énergies d'activation d'hydrogénations sélectives. Cette valeur permet de retrouver l'énergie apparente d'activation mesurée en hydrogénation sélective d'essence de pyrolyse sur catalyseur Nickel mis en forme (environ 10 kcal/mol) pour laquelle le module de Thiele a été estimé à 2. Pour tous les calculs, la température de référence est fixée à 80 °C.

En présence de limitations internes (module de Thiele > 1), le gain d'activité en °C correspondant à un ratio d'activité donné (par exemple $k/k_{ref} = 110\%$) sera plus élevé avec que sans limitations au transfert internes car les limitations internes diminuent l'énergie d'activation apparente. Il est relativement aisé de calculer analytiquement pour un écart de température donné la variation d'activité apparente, cependant le calcul inverse est impossible de manière analytique du fait de la complexité des formules de calcul d'efficacité (fonctions de Bessel ou tangente hyperbolique). Dans cette étude, les écarts d'activité ont été évalués par interpolation "inverse" de tables "écart d'activité \rightarrow activité apparente relative" calculées pour chaque module de Thiele. Ces tables permettent de calculer l'énergie apparente d'activation et de vérifier la classique évolution vers une énergie d'activation de moitié moindre en présence de limitations au transfert (Figure 35).

Avec ces hypothèses, un bruit blanc de 10% sur l'activité correspond à une plage de variation de l'activité apparente de 3.2 à 6 °C sur chaque particule. Ce bruit aléatoire surestime très probablement toutes les sources aléatoires de variabilité réelle.

A titre comparatif, un écart entre 2 générations de catalyseur est souvent de l'ordre de 5-10 °C et l'incertitude expérimentale de l'ordre de 2 °C.

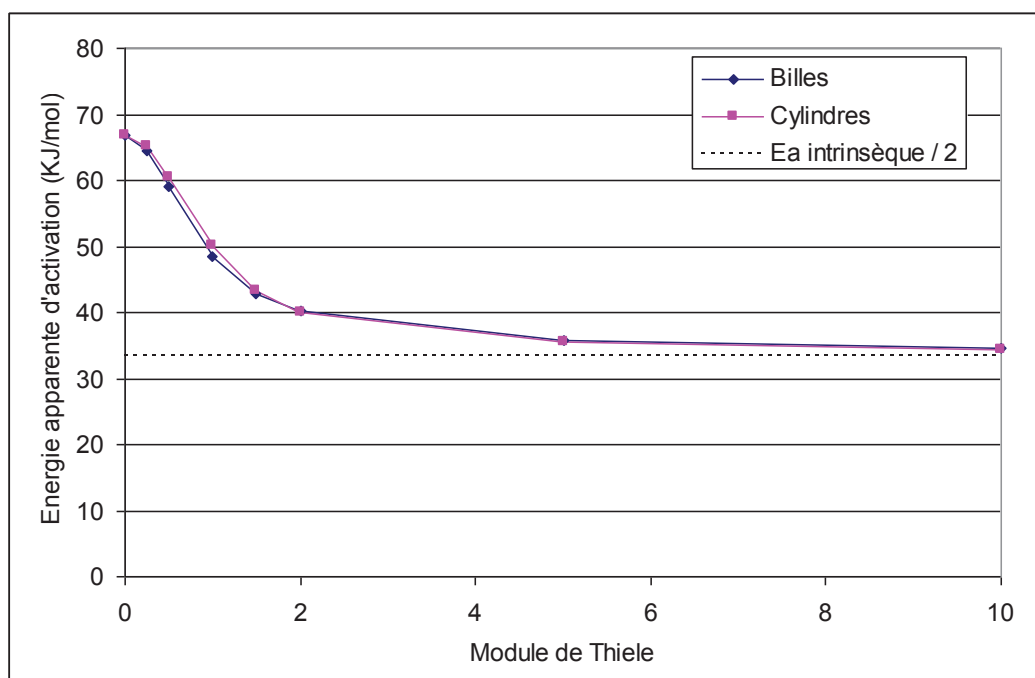


Figure 35 : Énergie apparente d'activation en fonction du module de Thiele

3.4 Résultats pour des billes

3.4.1 Effet dimensionnel

L'effet de la variation du diamètre moyen a été évalué en réduisant de 0.1 mm le diamètre par rapport à la référence ($d_p = 3$ mm) et en comparant les activités apparentes pour ces deux diamètres (Figure 36). A faible module de Thiele (très peu de limitations internes), l'effet dimensionnel est comme attendu très faible (< 0.1 °C). Quand le module de Thiele augmente, la surperformance apparente augmente rapidement de 0.1 °C ($\Phi = 0.1$) à 0.7 °C ($\Phi = 2$) pour se stabiliser vers 1 °C.

En se souvenant que l'incertitude sur le diamètre moyen a été évaluée à 0,16 mm, la surperformance apparente d'un lot est de ~ 1.4 °C pour des réactions très limitées (module de Thiele > 4) et ~ 0.1 °C pour des réactions peu limitées (module de Thiele ~ 0.25).

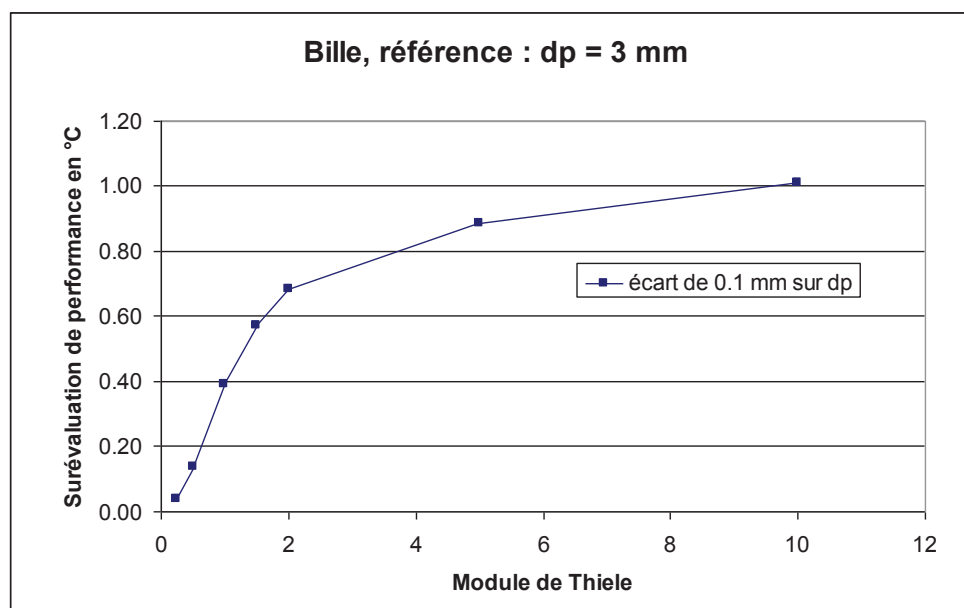


Figure 36 : Effet de la réduction du diamètre de 0.1 mm sur l'évaluation de performance.

3.4.2 Effet de l'échantillonnage

Les résultats du calcul pour une distribution de diamètre de bille centrée sur $m = 3 \text{ mm}$ et d'écart-type $s = 0.4 \text{ mm}$ sont présentés en Figure 37. Quand le nombre de billes dans l'échantillon augmente, l'incertitude introduite par la taille limitée de l'échantillonnage diminue, d'abord rapidement jusqu'à 600 billes, puis plus lentement. A faible nombre de Thiele (peu de limitations internes), l'incertitude induite par l'échantillonnage est évidemment très faible ($< 0.05 \text{ °C}$) et assez stable. Avec l'augmentation du module de Thiele, donc des limitations internes, l'incertitude induite par l'échantillonnage augmente fortement et peut atteindre des valeurs de l'ordre 0.2 °C à 0.6 °C à faible nombre de billes (~ 200).

L'incertitude à faible nombre de particules et fortes limitations internes provient essentiellement de la suractivité des petites particules dont le nombre dans échantillons varie selon les tirages. En présence de limitations internes, l'activité apparente du réacteur est plus élevée que celle de la population mono-disperse de même taille moyenne.

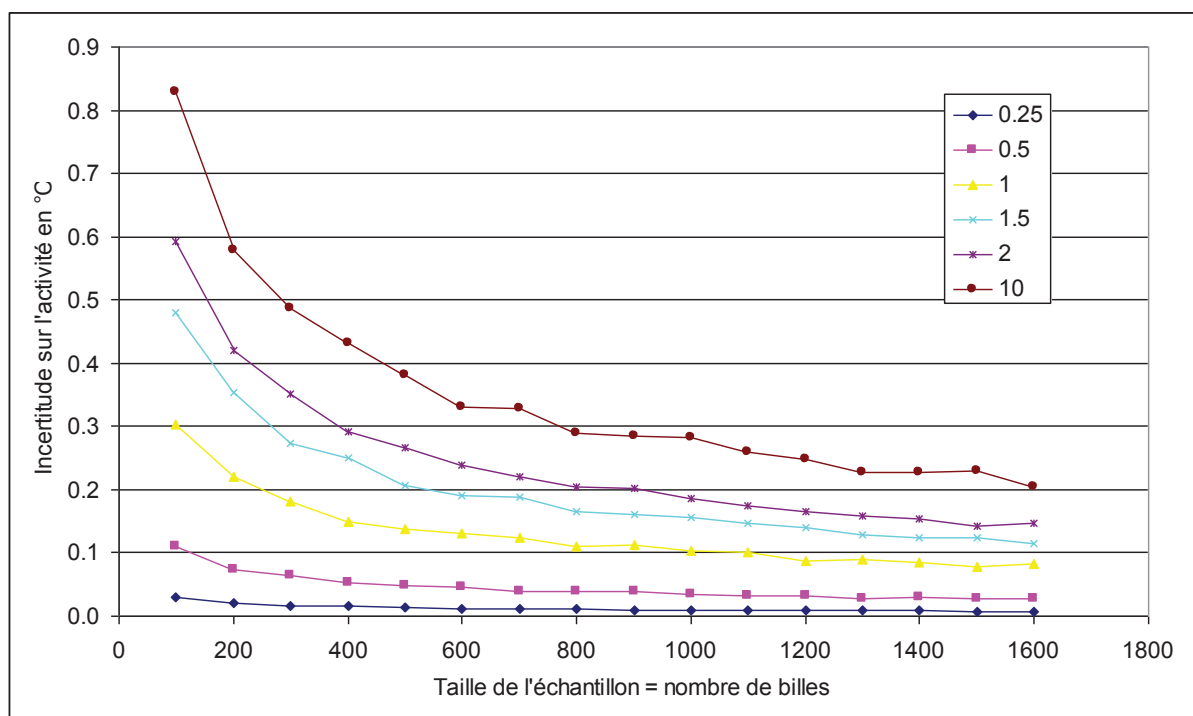


Figure 37 : Billes : Incertitude sur l'activité en fonction de la taille de l'échantillon et du module de Thiele (entre 0.25 et 10) et de la taille d'échantillon. $m = 3 \text{ mm}$, $s = 0.4 \text{ mm}$.

Une réduction de la largeur de distribution de $s = 0.4 \text{ mm}$ à $s = 0.3 \text{ mm}$ conduit à une diminution de $\sim 0.05 \text{ }^\circ\text{C}$ de l'incertitude (Figure 38). La valeur moyenne d'activité avec la distribution resserrée est plus proche de celle de la population mono dispersée. Le resserrement de la distribution conduit à une réduction de la probabilité de présence des particules les plus petites.

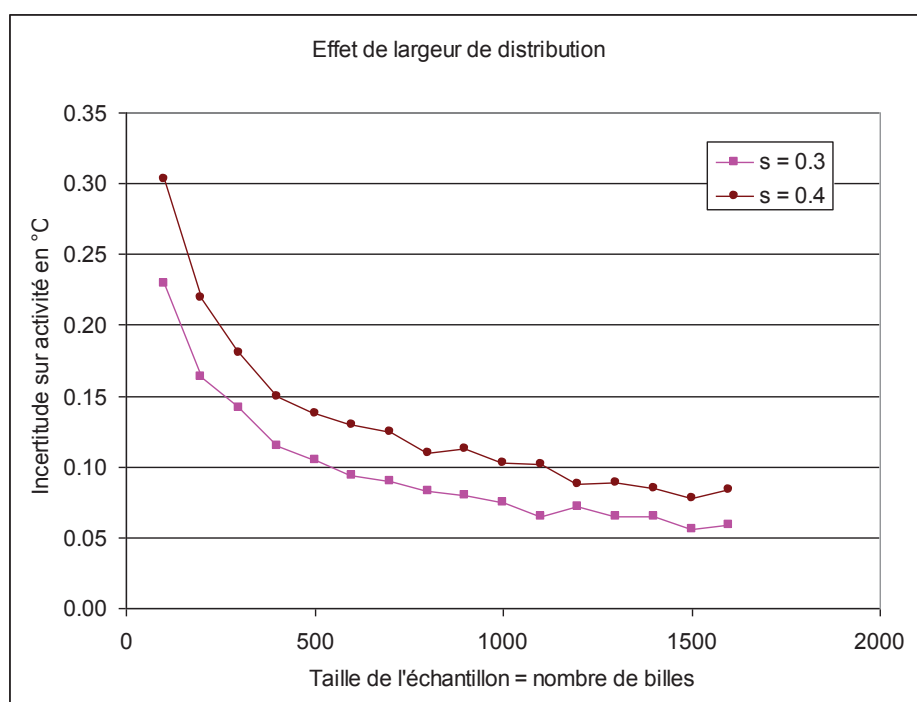


Figure 38 : Billes : Effet de la largeur de distribution. $m = 3$, module de Thiele = 1.

La prise en compte d'autres sources de différence d'activité catalytique entre particules par un bruit blanc aléatoire de 10 % sur l'activité intrinsèque de chaque particule conduit à une augmentation importante de l'incertitude à faible module de Thiele (Figure 39). L'effet diminue progressivement et disparaît totalement à partir d'un module de Thiele de 2 : en présence de fortes limitations internes, l'incertitude sur le diamètre de particules a des conséquences plus fortes que l'incertitude sur l'activité intrinsèque du catalyseur.

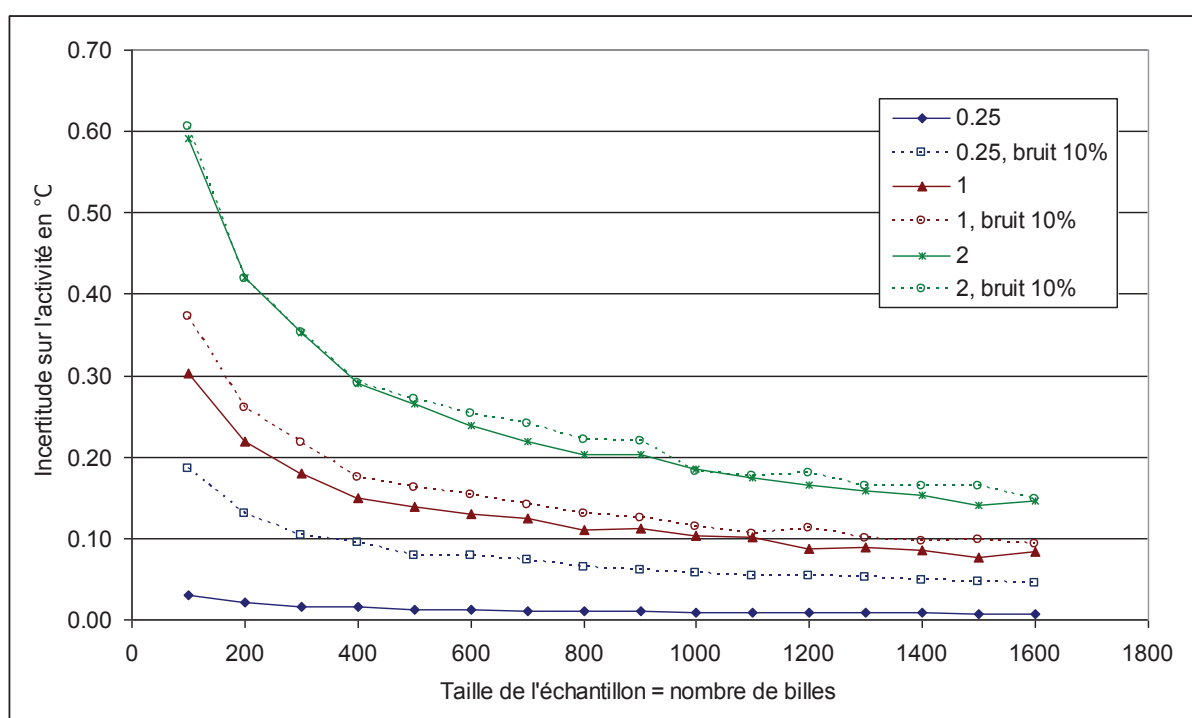


Figure 39 : Billes : Effet de l'ajout d'un bruit de 10 % sur la constante cinétique intrinsèque en fonction du module de Thiele (0.25, 1 et 2), $m = 3 \text{ mm}$, $s = 0.4 \text{ mm}$

3.4.3 Synthèse des effets sur les billes

Pour des billes, à faible module de Thiele (peu de limitations internes), l'incertitude induite par la variabilité des diamètres est très faible (incertitude $< 0.05 \text{ °C}$) quelle que soit la taille de l'échantillon. L'activité apparente est assez sensible à une autre source de variabilité et dans ce cas à la taille de l'échantillon mais en restant des valeurs acceptables (incertitude $< 0.1 \text{ °C}$ pour des populations supérieures à 400 billes).

A fort module de Thiele (limitations internes fortes), l'effet dimensionnel est prépondérant avec une suractivité pouvant atteindre environ 10 °C / mm de déviation sur le diamètre moyen. L'incertitude associée à l'échantillonnage est comprise entre 0.2 et 0.8 °C selon la taille de l'échantillon. Pour des réactions rapides, un contrôle précis de la granulométrie des

billes est recommandé et d'autant plus que la population de l'échantillon est réduite. Dans ce cas, un nombre minimum de 600 billes est recommandé (incertitude de 0.25 °C à module de Thiele = 2). Cela correspond à un volume de réacteur de 14 ml.

3.5 Résultats pour des cylindres

3.5.1 Effet dimensionnel

L'effet dimensionnel pour les cylindres a été évalué à la fois par une modification de la longueur et du diamètre (Figure 40). Cet effet est bien sûr apparent uniquement pour des réactions limitées en transfert interne.

Une modification de la longueur de 0.1 mm peut conduire à une variation d'activité correspondant à 0.2 °C. L'analyse granulométrique a montré une incertitude sur la longueur moyenne de +/- 0.32 mm, ce qui conduit donc à une incertitude sur l'évaluation de performance de l'ordre de +/- 0.6 °C pour des réactions fortement limitées (module de Thiele élevé).

Une modification du diamètre de 0.1 mm peut avoir un effet très important (jusqu'à 1.5 °C). Le procédé de fabrication des extrudés est tel que le diamètre des extrudés d'un même lot est constant. Toutefois, l'usure des filières à l'échelle de plusieurs mois ou années peut conduire à des diamètres légèrement plus élevés. Pour des réactions limitées en transfert interne, il faut donc être très vigilant sur les diamètres réels lorsque des tests comparent des lots fabriqués à des dates espacées dans le temps ou sur des extrudeuses différentes.

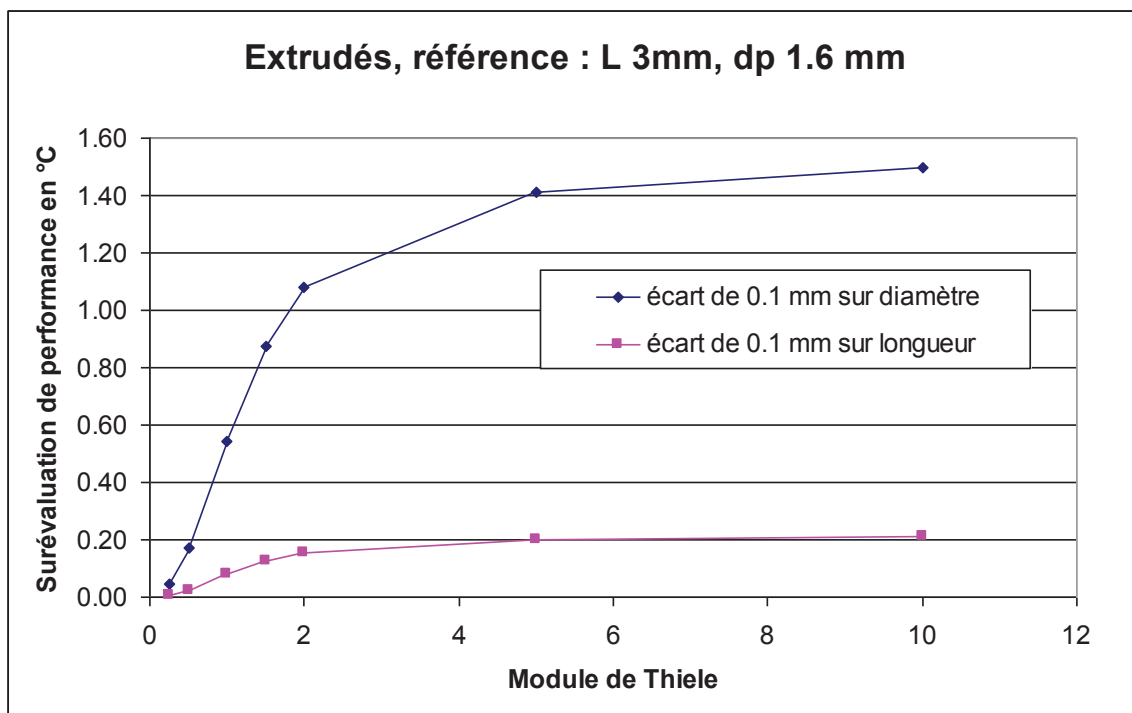


Figure 40 : Cylindres : Surperformance apparente suite à une modification des dimensions

3.5.2 Effet échantillonnage

Les calculs sur le cas extrudé (Figure 41) montrent les mêmes tendances que pour le cas des billes, cependant l'incertitude est beaucoup plus réduite avec dans le pire des cas (réaction très limitée et 100 billes), une incertitude correspondante à un écart d'activité de 0.25 °C. L'incertitude induite par les variations de longueur des extrudés reste faible, voir négligeable.

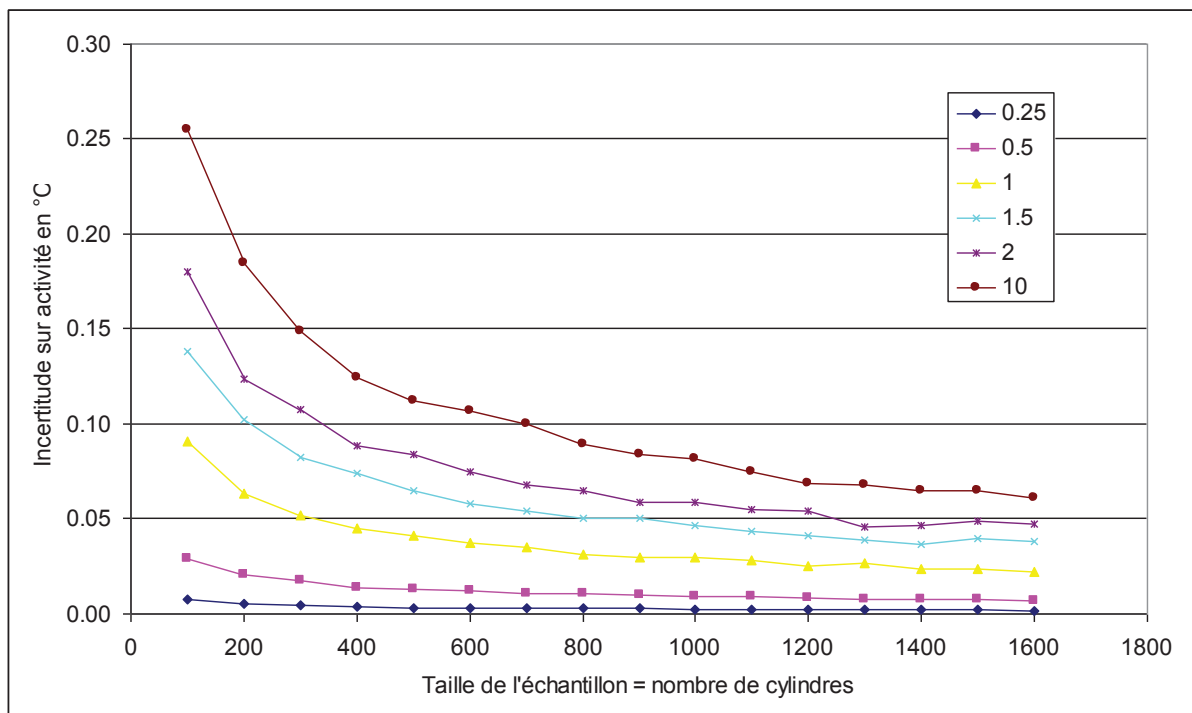


Figure 41 : Cylindres : Incertitude sur l'activité en fonction de la taille de l'échantillon et du module de Thiele (entre 0.25 et 10) et de la taille d'échantillon. $m = 3 \text{ mm}$, $s = 0.6 \text{ mm}$.

Une distribution plus large conduit là aussi à une augmentation de l'incertitude qui reste toutefois à des niveaux faibles (Figure 42).

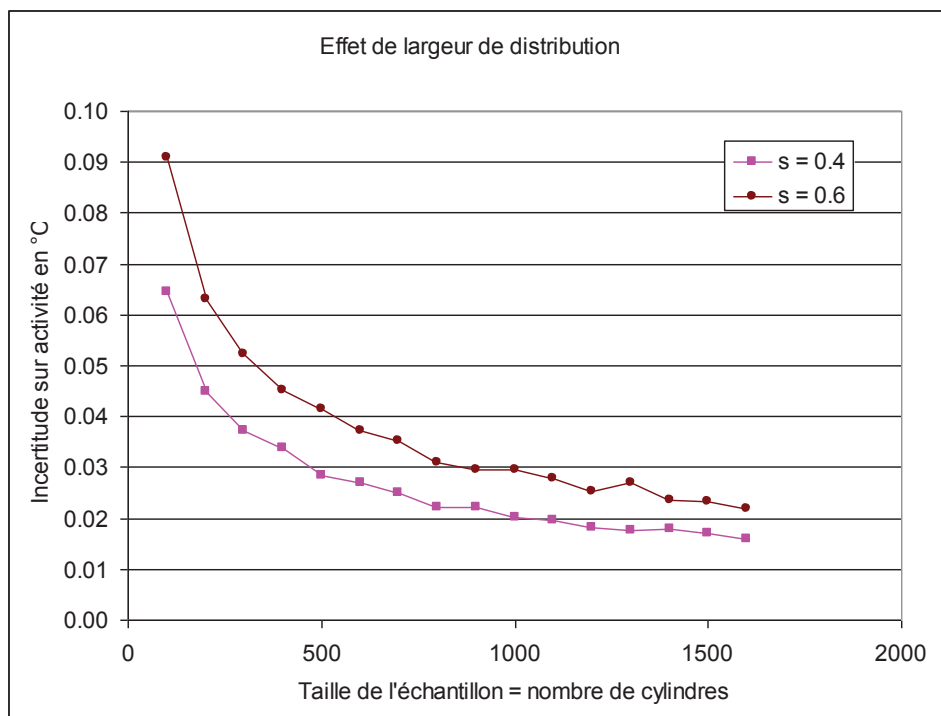


Figure 42 : Cylindres : Effet de la largeur de la distribution. $m = 3 \text{ mm}$, module de Thiele = 1.

L'ajout d'un bruit blanc de +/-10 % sur l'activité conduit à une courbe d'incertitude quasiment indépendante du module de Thiele (Figure 43) et une incertitude de 0.3 - 0.35 °C environ pour la taille d'échantillon la plus petite (100 cylindres). A faible module de Thiele, l'incertitude est d'ailleurs plus élevée qu'à fort module de Thiele : les limitations internes ont tendances à lisser les variations de la constante d'activité.

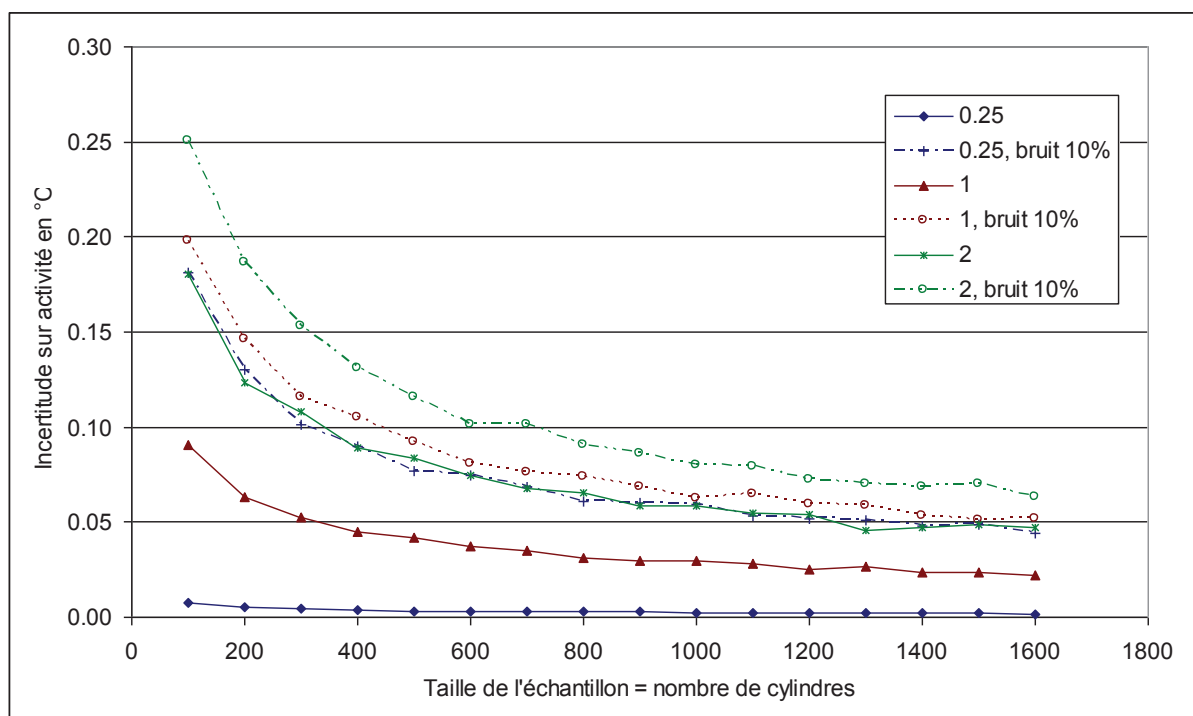


Figure 43 : Cylindres : Incertitude sur l'activité en présence d'un bruit aléatoire sur l'activité.

3.5.3 Synthèse sur les cylindres

Pour les cylindres, l'incertitude sur la performance apparente due à la variabilité entre grain de catalyseur est potentiellement de 0.6 °C pour l'effet dimensionnel (longueur) sur des réactions très limitées et au plus de 0.3 °C pour l'effet échantillonnage.

L'effet est beaucoup moindre que pour les billes.

Pour des réactions très limitées sur des cylindres, l'effet d'une variation du diamètre peut atteindre des valeurs très importantes (de l'ordre de 14 °C/mm) et nous recommandons de systématiquement vérifier les diamètres pour des comparaisons entre lots issus d'extrudeuses différentes ou de fabrications très éloignées dans le temps.

3.6 Conclusion sur l'échantillonnage

3.6.1 Principaux résultats

Dans ce chapitre, nous avons examiné les sources de variabilité entre grains catalytiques. Une source de variabilité concerne les variations dimensionnelles, à savoir le diamètre pour des sphères, le diamètre et la longueur pour des extrudés. Ces variations peuvent avoir deux conséquences, d'une part une modification de la valeur moyenne du diamètre du lot à évaluer, ce qui en présence de limitations internes peut modifier les activités apparentes. D'autre part, l'échantillonnage d'un nombre limité de grains dans une population poly disperse peut conduire à une incertitude de l'activité apparente d'un test à l'autre.

L'analyse des données disponibles concernant la granulométrie des grains de catalyseur confirme que des échantillons prélevés dans un même lot de support présentent des écarts de granulométrie, même avec des tailles d'échantillons importantes (~ 1000 pour les billes et 400 pour les extrudés). Nous avons ensuite présenté des méthodologies d'évaluation des effets des variations à deux niveaux :

- un niveau dimensionnel "moyen" qui peut induire une sur ou sous-évaluation des performances (= décalage)
- un niveau taille d'échantillon (approche statistique) qui induit une incertitude d'un test à l'autre (= incertitude de répétabilité).

Les méthodologies s'appuient sur une évaluation de l'activité apparente des grains basés sur une approche de type module de Thiele. La méthodologie a été déclinée en supposant des cinétiques intrinsèques d'ordre 1, un écoulement idéal 1D dans un réacteur et des constantes d'activité uniformes entre et dans les particules. Cette dernière hypothèse revient que la teneur locale en phase active dans les catalyseurs ne dépend du diamètre.

Les résultats sont résumés dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Effet de la variabilité de dimensions et l'échantillonnage.

Limitations internes	Billes	Cylindres
Faibles (Module de Thiele ~ 0.25)	Pas d'effet dimensionnel Forte sensibilité à la présence d'effets aléatoires, induisant une incertitude comprise entre 0.05 et 0.1 °C selon la taille de l'échantillon.	Pas d'effet dimensionnel Forte sensibilité à la présence d'effets aléatoires, induisant une incertitude comprise entre 0.1 et 0.3 °C selon la taille de l'échantillon.
Fortes limitations internes (Module de Thiele > 2)	Effet dimensionnel sur $dp =$ suractivité de ~ 10 °C/mm (soit 1.4 °C pour les ranulométries reportées ci-dessus) Effet échantillonnage induisant une incertitude de ~ 0.2 et 0.7 °C selon la taille de l'échantillon 600 billes minimum recommandées Autres effets aléatoires sur l'activité intrinsèque masqués	Effet dimensionnel sur $L =$ suractivité de 2 °C / mm Effet dimensionnel sur dp très fort de l'ordre de 14 °C/mm Effet échantillonnage sur longueur induisant une incertitude entre 0.1 et 0.3 °C selon la taille de l'échantillon Autres effets aléatoires sur l'activité intrinsèque masqués

Le nombre de grain minimal à tester dépend de :

- de l'importance des limitations internes ;
- de l'incertitude acceptable sur l'évaluation de la performance du catalyseur ;
- d'autre part des efforts possibles sur le contrôle de granulométrie ;
- de l'existence d'autres sources de variabilité.

Une évaluation de catalyseurs pour une réaction de type HDS (pas de limitations internes) sur extrudés et une imprégnation très optimisée (pas de variabilité) peut être opérée sur très peu de grains. Les essais IFPEN couramment réalisés sur 100 grains environ ne posent donc pas de problèmes d'échantillonnage.

Inversement, pour une réaction de type hydrogénation sélective, fortement limitée en transfert interne (module de Thiele = 2), nous recommandons :

- un nombre minimum de 600 grains pour limiter l'effet échantillonnage à 0.3 °C ;
- un contrôle de la granulométrie pour limiter l'effet dimensionnel (actuellement évalué à 1.4 °C).

Pour fixer les idées, le volume d'un lit catalytique de 600 billes est de l'ordre de 33 cm^3 pour des billes de 4 mm, 14 cm^3 pour des billes de 3 mm et 4 cm^3 pour des billes de 2 mm de diamètre. Ces dimensions de réacteur sont donc tout à fait compatibles avec les volumes actuels des réacteurs pilotes en opération (25 cm^3) mais posent la question des limites sur une réduction de taille des pilotes.

3.6.2 Proposition d'amélioration de l'incertitude induite par la granulométrie

Une proposition pour améliorer le contrôle de la granulométrie pourrait consister en une reconstruction granulométrique des lots (de support ou de catalyseur)

- tamiser le lot initial en 5 classes
 - *les classes les plus petites devront être les plus resserrées possibles*
 - *par exemple : 2 - 2.2, 2.2 - 2.5, 2.5 - 2.8, 2.8 - 3.2, 3.2 - 4.0*
- sélectionner dans chaque classe une masse de catalyseur
 - *les % masses sont sélectionnés pour être proches de la distribution moyenne*
 - *par exemple en % masse: 5, 25, 50, 25, 15*
- re-mélanger les classes sélectionnées.

3.6.3 Perspectives

Cette approche permet d'obtenir une granulométrie identique pour tous les catalyseurs, tout en limitant les quantités de catalyseur rejeté. Sa complexité conduit à envisager une automatisation.

Si la granulométrie peut être resserrée en éliminant les classes des petites et grandes particules, voir en ne gardant qu'une classe de particule, il serait alors possible de réduire significativement le nombre minimum de grains.

Limitations et perspectives

L'extension de la méthodologie développée ci-dessus à d'autres types de loi cinétique est théoriquement possible. Le calcul de l'activité apparente de grain devra certainement être réalisée numériquement. Toutefois, l'activité moyenne du réacteur ne sera plus égale à la moyenne des activités apparentes des particules : l'ordre des particules et leur position sur différents "chemins" d'écoulement parallèles conduiront à envisager de prendre en compte la

dispersion radiale. Bien que cela soit évident, il est intéressant de se souvenir que pour des cinétiques d'ordre non égale à 1, la concentration initiale a un effet sur la conversion.

La méthodologie peut être étendue à un réacteur non isotherme avec un profil de température axial en incluant la dépendance en température dans le calcul des constantes de vitesse apparentes.

Pour terminer, cette méthodologie suppose l'absence d'influence de la distribution granulométrique sur les écoulements et la réactivité. Il est évident que la distribution granulométrique a un impact sur la manière dont les grains s'empilent et par conséquent sur la réactivité « apparente du réacteur ». Le chapitre suivant présente des débuts d'étude de ce point.

4 Effets aléatoires et modèle de réacteur

4.1 Introduction

Au chapitre 1, il a été remarqué qu'à l'échelle d'un passage entre deux grains, le transport n'est pas de type piston-dispersion (critère de Taylor Aris non respecté) et que le caractère piston d'un lit fixe émerge après une longueur de réacteur de l'ordre de 10-20 diamètre de particules (§ 1.3.4.4). Il existe donc une taille minimale de système nécessaire pour que l'approche de modélisation de réacteur (piston – dispersion, modèle du double film) basée sur la concentration "moyenne" soit valide : en dessous de cette limite, une modélisation locale est nécessaire pour appréhender la physique. La discussion au chapitre 1 a également mis en évidence que la structure d'un lit de particules dépendait du mode de chargement et variait d'un chargement à l'autre. Un chargement vibré conduit par exemple à des orientations d'extrudés plus verticales. Ces différences de structure peuvent conduire à des modifications de l'écoulement et des transferts de matière. Avec la réduction d'échelle, il serait intéressant de pouvoir définir des critères de dimensionnement qui permettent de rester dans le domaine où l'approche globale (homogénéisation) est valable et où les effets aléatoires du chargement sont minimisés.

Ce chapitre commence par une courte discussion sur l'émergence statistique du caractère piston dispersion puis détaille une étude des effets aléatoires par des approches de modélisations semi-locale (réseau de pores) et locale (simulation numérique directe).

4.2 Émergence du caractère piston-dispersion

Comme discuté au chapitre 1 (§ 1.3.4), il existe plusieurs propositions de modèle d'écoulement pour un réacteur lit fixe, piston-dispersion, modèle hyperbolique et cascade de réacteurs agités, qui sont indiscernables pour des écoulements peu dispersifs. Dans ce paragraphe, nous proposons un modèle dont la distribution de temps de séjour (DTS) est proche du réacteur piston et qui propose une piste pour expliquer la similitude de DTS entre des modèles de réacteur à lit fixe si différents.

Une manière d'interpréter la DTS est que chaque molécule de traceur entrant dans le réacteur emprunte un des multiples chemins possibles et reste dans le réacteur un temps différent caractéristique des chemins empruntés. Dans le cas de réacteur à lit fixe, les chemins correspondent aux passages entre les particules. Pour chaque chemin, on peut alors définir un temps de séjour t_{chemin} associé à la probabilité $P(\text{chemin})$ que le traceur emprunte ce chemin.

La densité de probabilité $E(t)$ de rester le temps t est alors donnée par une somme discrète de fonctions Dirac pondérées :

$$E(t) = \sum_{\text{chemins}} P(\text{chemin}) \delta(t_{\text{chemin}} - t)$$

En regroupant les chemins possédant le même temps de séjour, on peut réécrire $E(t)$ en fonction de la probabilité d'occurrence de chaque temps de séjour :

$$E(t) = \sum_{\{t_{\text{sejour}}\}} P(t_{\text{sejour}}) \delta(t_{\text{sejour}} - t)$$

Avec ce formalisme la DTS apparaît une somme de variables aléatoires. Le théorème central limite et ses généralisations indiquent que, sous certaines hypothèses que nous n'avons pas vérifiées, toute somme de variables aléatoires tend vers une loi normale quand le nombre de termes de la somme augmente. Le nombre de chemins suivis est de l'ordre de m^p avec m nombre de connexion par pores (~ 3 [81]) et p nombre de couches ($\sim L/dp$) et est donc très important.

En appliquant le théorème centrale limite, $E(t)$ peut s'écrire sous la forme :

$$E(t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{t-t_m}{\sigma}\right)^2\right)$$

avec t_m , temps de séjour moyen

Cette formulation ressemble à celle obtenue par intégration analytique de l'équation de piston-dispersion pour un réacteur illimité (même dispersion axiale dans le réacteur, en amont et en aval), expression valable pour des $Pe > 20$ [82] :

$$E'(t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Pe}{\pi \cdot \tau \cdot t}} \exp\left(-\frac{Pe}{4 \cdot \tau \cdot t} (t - \tau)^2\right)$$

avec $\tau = \frac{V}{Q}$, temps de séjour théorique

Avec ces hypothèses, donc pour un réacteur peu dispersif, les DTS $E(t)$ et $E'(t)$ sont indiscernables (Figure 44). Du fait des incertitudes expérimentales, des résultats expérimentaux peuvent être aussi bien décrits par une formulation de type piston-dispersion, cascade de réacteur ou gaussienne.

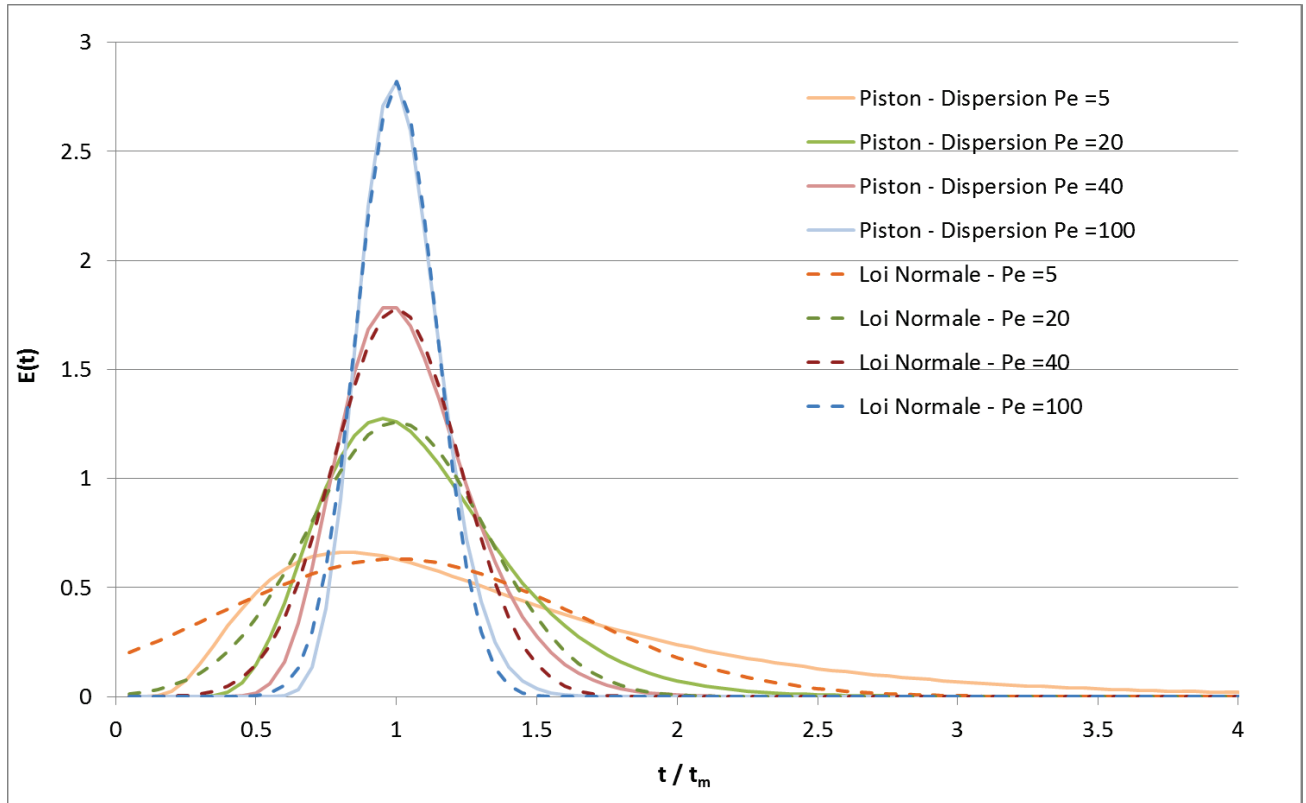


Figure 44 : Comparaison de la solution analytique de l'équation piston – dispersion avec une loi normale

Cette identité des expressions de $E(t)$ et $E'(t)$ se retrouve lorsque l'écoulement est peu dispersif. Dans ce cas, $t \sim t_m \sim \tau$ et $\sigma = \tau \sqrt{\frac{2}{Pe}}$, expressions assez proche de celle obtenue par résolution analytique de $E(t)$. Voir Tableau 18.

Tableau 18 : Comparaison des expressions, temps de séjour moyen et moment d'ordre 2 pour des distributions de temps de séjour issu du modèle piston-dispersion et d'un modèle gaussien.

	Distribution de temps de séjour	Temps de séjour moyen	Moment ordre 2
Modèle piston dispersion	$E'(t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Pe}{\pi \cdot \tau \cdot t}} \exp\left(-\frac{Pe}{4 \cdot \tau \cdot t} (t - \tau)^2\right)$	$\tau \cdot \left(1 + \frac{2}{Pe}\right)$	$\tau \sqrt{\frac{2}{Pe} + \frac{8}{Pe^2}}$
Modèle Gaussien (Théorème centrale limite)	$E(t) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{t - t_m}{\sigma}\right)^2\right)$	t_m	σ

Ce résultat permet de proposer que le caractère piston d'un réacteur émerge, en partie au moins, de la complexité du lit fixe via le nombre de chemins possible. Dans la mesure où le nombre de chemins en parallèle est proportionnel à la surface du réacteur et est une puissance du nombre de couches, le caractère piston émergera plus rapidement dans un réacteur étroit et long (type cigare) que large et étroit (type disque). Ce résultat ouvre également la porte à la possibilité d'autres formulations mathématiques pour décrire les écoulements en lit fixe.

Dans un même réacteur lit fixe, la dispersion axiale dépend du fluide utilisé ($Bo \sim 2$ en gaz, $Bo \sim 0.3$ à 1 en liquide) : la complexité du réseau d'écoulement n'est pas la seule explication à l'émergence du caractère piston.

Le théorème central limite ne donne pas d'information sur la vitesse de convergence vers la gaussienne aussi cette approche ne permet pas de proposer des critères de validité de l'approche moyennée. Afin d'aller plus loin, une modélisation locale est nécessaire.

4.3 Comment étudier le lien structure – performance de lits fixes ?

Pour étudier l'effet de la structure d'un empilement de grain sur les performances apparentes du réacteur, il serait intéressant de mesurer la performance catalytique d'un même échantillon de catalyseur chargé plusieurs fois dans le même réacteur. La seule différence entre chaque expérience serait la manière dont les grains de catalyseurs se sont positionnés dans le réacteur. Expérimentalement, la caractérisation de l'empilement nécessite de pratiquer des tomographies ce qui exclut les réacteurs en métal et donc les réactions sous pressions. Une difficulté supplémentaire serait l'analyse des tomographies : l'empilement est "subi" : comment identifier les facteurs déterminant en exploitant les activités apparentes d'empilements différents ? Une autre difficulté expérimentale est la stabilité de la performance du catalyseur d'une expérience à une autre qui serait impossible à vérifier. Une dernière difficulté est liée aux incertitudes (et dérives) expérimentales : l'expérience montre que les essais sont actuellement répétables avec une incertitude sur les performances catalytiques de l'ordre de 1 - 2 °C (selon les applications). A ce jour, nous ne savons pas quelle part est due à l'empilement et quelle part est due aux incertitudes de l'instrumentation. Pour ces raisons, des approches numériques ont été préférées car elles se prêtent très bien à des études paramétriques répétables et maîtrisées. La difficulté est alors de bien représenter les physiques en jeu. Afin de commencer par un cas où la physique est relativement simple, les écoulements sont supposés monophasiques.

Dans une première approche numérique, dite de "modèle réseau de pores", la porosité du lit fixe est remplacée par un réseau de pores cylindriques avec réaction en paroi des pores. La topologie du réseau et les dimensions des pores sont aléatoires. Cette approche permet de limiter le nombre de variables à résoudre et d'étudier les effets aléatoires avec un nombre important de couches de catalyseur. La limite de cette approche est bien évidemment la représentativité du modèle et en particulier le choix des lois de probabilités pour les variables aléatoires. L'approche par réseau de pores est une approche semi-locale : nous nous intéressons aux concentrations à chaque nœud du réseau sans pour autant modéliser les écoulements locaux.

La deuxième approche numérique est une approche locale avec la résolution des équations de Navier-Stokes et de transport de matière (équation de diffusion) par simulation numérique. L'approche est développée sur un cas comprenant 8 grains catalytiques de forme cylindrique et permet d'explorer le couplage écoulements - transferts de matière – réaction. Cette approche conclura ce chapitre sur l'approche locale.

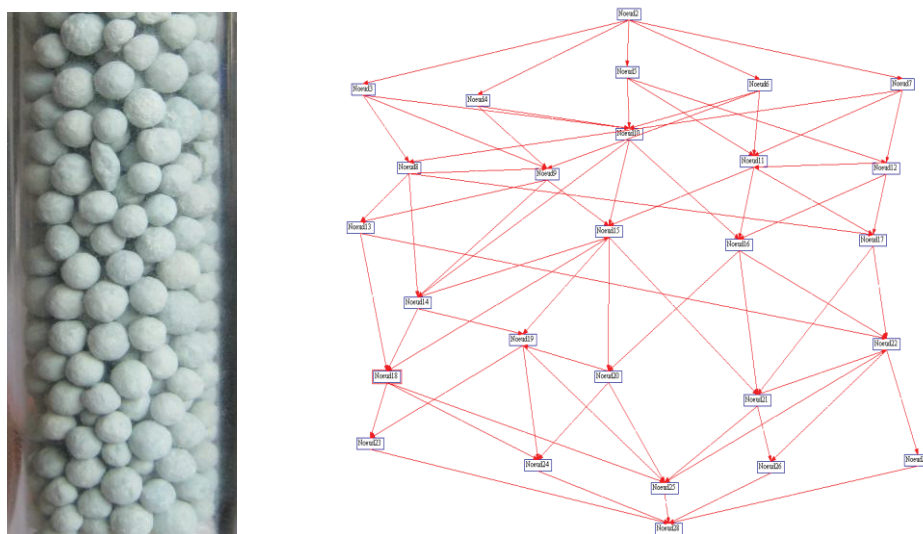
Ces deux approches composent la suite du chapitre.

4.4 Approche semi-locale par réseau de pores

Dans cette partie, le lit fixe est modélisé par un réseau de pores. Ce travail a fait l'objet de 2 stages par B. Pascal (construction du modèle et calculs réactifs) et J. Wongchanoi (calculs de DTS).

4.4.1 Principe du modèle de "réseau de pores"

L'espace entre les grains est modélisé par un réseau de tubes droits (Figure 45), représentant les pores, avec réaction en paroi des tubes. Les effets stochastiques sont pris en compte via une topologie et des dimensions de canaux aléatoires. Les tubes sont reliés à des nœuds (de volume nul) où les flux arrivant sont parfaitement mélangés et se distribuent dans les tubes partant des nœuds. Le débit dans chaque tube est calculé en équilibrant les pressions à chaque nœud et en supposant un écoulement de type Poiseuille dans chaque tube.



**Figure 45 : Gauche : photo d'un empilement de catalyseur dans un tube
Droite : représentation d'un réseau de 5 couches de 5 nœuds.**

La concentration en sortie de chaque tube est calculée en fonction du débit, de la réactivité de paroi et de la géométrie du tube en tenant compte de la compétition convection – diffusion radiale – réaction en supposant une cinétique d'ordre 1 sur le réactif. La concentration finale moyenne en sortie du réseau permet de calculer la conversion globale pour ce réseau. L'analyse de la distribution des concentration en sortie pour un grand nombre de tirages permet d'évaluer les liens entre les effets aléatoires et la performance du réacteur.

L'approche permet également d'évaluer des distributions de temps séjour en calculant pour chaque chemin, le temps nécessaire pour sortir du réseau.

Les résultats d'un calcul sont la topologie, les débits dans chaque tube, les concentrations en chaque nœud (ou la distribution de temps de séjour). La répétition des calculs donne accès à la variabilité induite par les effets aléatoires. Il est supposé que la concentration n'a pas d'effet sur les densité de sorte que le problème écoulement est découplé du problème concentration.

Cette approche s'inspire de l'approche classique en milieux poreux de modéliser l'espace poral par un enchaînement d'objets géométriques connectées [83] Les objets géométriques utilisés pour la description peuvent être des sphères, des cylindres de section ronde ou triangulaire, des sections de cône, ... avec ou sans continuité des diamètres. Les réseaux peuvent être construits à partir d'une analyse topologique d'une tomographie 3D, en utilisant par exemple le logiciel Aviso, ou générés aléatoirement. Les écoulements peuvent être monophasique ou poly-phasique avec prise en compte de la présence d'une phase mouillante en paroi. Les lois de perte de pression en fonction du débit traversant sont définies a priori pour chaque objet géométrique. Les choix diffèrent en fonction des objectifs des simulations : prédiction de perméabilité, de taux de présence des phases, dimension du réseau... En terme de complexité, notre modèle se situe dans la gamme intermédiaire.

Dans la suite, sont présentés en détail :

- la méthode de construction du réseau,
- les méthodes de calcul du débit dans chaque tube, des concentrations dans l'approche réactive et des distributions de temps de séjour,
- les résultats sur le calcul réactif avec une réflexion sur un lien entre réactivité apparente et dispersion axiale
- les résultats des calculs de DTS

4.4.2 Construction du réseau de pores

Le réseau de tubes est construit par couches successives de nœuds comprises entre un nœud d'entrée et un nœud de sortie. Le nombre de nœuds par couche et le nombre de couches sont fixés au début du calcul. Le nœud "entrée" est relié à tous les nœuds de la première couche ; de même le nœud "sortie" est relié à tous les nœuds de la dernière couche.

À chaque couche est associée une hauteur moyenne (correspondant à un écartement entre couches de $d_p = 3$ mm). La position de chaque nœud est défini par trois coordonnées x , y et z .

L'axe du réacteur est l'axe z (vertical). Les coordonnées x et y (dans la couche) sont calculées par un tirage de coordonnées cylindriques (r, θ) avec des lois uniformes entre 0 et R (rayon du réacteur) et entre 0 et 2π respectivement. La coordonnée z est la somme de la position moyenne de la couche auquel le nœud appartient et d'une composante aléatoire gaussienne. La compatibilité stérique n'est pas vérifiée, en d'autres termes, il n'est pas vérifié si les tubes entrent en « collision », ou si la densité de nœud a un sens physique. À la fin du tirage, le réseau comporte N nœuds (y compris le premier et le dernier).

Pour les nœuds autres que le premier et ceux de la dernière couche, le nombre de connexions descendantes (vers la couche aval) est tiré au hasard. Pour chacune de ces connexions descendantes, un tube est créé entre le nœud en cours de traitement et les nœuds de la couche aval les plus proches au sens euclidien. La longueur du tube est calculée comme la distance entre les nœuds qu'il relie. Le diamètre du tube est tiré au hasard. Les tubes reliant les premiers et derniers nœuds ont tous la même longueur et le même diamètre afin d'uniformiser la distribution / collecte sans favoriser un côté ou l'autre du réacteur. Ces tubes reliant la première et la dernière couche ne sont pas réactifs.

Le traitement informatique de la topologie utilise des tableaux qui contiennent pour chaque tube le numéro du nœud de départ, le numéro du nœud d'arrivée, les coordonnées des points et le diamètre du tube. A la fin du tirage, le réseau comporte M tubes.

En l'absence d'information sur la distribution de taille de pore, nous avons supposé que les longueurs et diamètres des tubes suivent une loi normale, bornée dans un intervalle prédéfini, que l'on cherchera à faire varier pour analyser la sensibilité de la distribution sur la conversion en sortie. Les lois de probabilités (type et valeurs) sont discutés au § 4.4.6.

En résumé, les variables d'entrée pour la construction du réseau sont :

- Diamètre d'une particule (fixée à 3 mm dans la suite)
- Le nombre de couches
- Le nombre de nœuds par couches
- Les moyenne et écart type des lois des longueurs et diamètre des tubes.

Le nombre de couches multiplié par le diamètre d'une particule donne une estimation de la hauteur du lit catalytique. En supposant que le nombre de nœuds par couche est égal au nombre de billes par couche, on peut estimer une surface de réacteur et donc un volume catalytique.

Nous n'avons pas cherché à respecter la porosité du lit, qui pourrait être estimée par le volume des tubes divisé par le volume total.

4.4.3 Résolution du débit dans chaque tube

L'écoulement dans les tubes est de type monophasique et laminaire. Cette hypothèse est justifiée par les faibles Re dans les conditions pilotes ($u_{ls} \sim 10^{-5}$ à 10^{-3} m/s et $Re \sim 10^{-1}$ à 1). Dans chaque tube, le profil de vitesse suit une loi de Poiseuille (champ de vitesse parabolique à vitesse nulle aux parois et maximale au centre), et conduit à une perte de pression proportionnelle au débit.

$$\Delta P = \frac{8\eta}{\pi R^4} Q.L$$

Les débits dans chaque tube et les pressions à chaque nœud sont calculés de manière à respecter la conservation de la masse à chaque nœud et la loi de perte de pression aux bornes de chaque tube. Les inconnues sont les débits dans les m tubes et les pressions aux n nœuds. Elles sont calculées en écrivant les équations de conversion du débit à chaque nœud ($N - 1$ équations indépendantes³⁵) et la loi de perte de pression pour chaque tube (M équations). Le calcul étant réalisé sur les écarts de pression, une pression de référence doit être fixée à un nœud, par exemple le premier nœud.

La conservation des débits à chaque nœud s'écrit :

$$\sum_{entrant} Q_i - \sum_{sortant} Q_i = 0$$

La perte de pression dans écoulement de Poiseuille est donnée pour chaque tube par :

$$P_j - P_i = \frac{8\mu}{\pi R^4} Q_k.L$$

avec μ viscosité du fluide, L longueur du tube et R rayon du tube.

Les conditions aux limites sont :

$$\begin{cases} \sum_{entrée} Q_i = Q_0 = \sum_{sortie} Q_i \\ P_{entrée} = p_1 \end{cases}$$

³⁵ La conservation du débit au dernier nœud ne peut être utilisée car elle est la somme de toutes les autres équations de conservation de débit ($Q_{entrée} = Q_{sortie}$)

Le problème peut s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{cases} B \cdot Q = q \\ -\alpha \cdot Q + D \cdot P = p \end{cases}$$

- Q est le vecteur des débits (M inconnues)
- P le vecteur des pressions ($N-1$ inconnues)
- p et q sont des vecteurs contenant les conditions aux bornes (débit entrée, pression en 1 point)
- B et D sont des matrices rectangulaires contenant des 0, des 1 ou des -1.
- α est une matrice diagonale inversible dont les coefficients proviennent de la loi de perte de charge,

Il serait possible de résoudre ce système qui comporte $N + M - 1$ inconnues et équations. Toutefois, en réarrangeant les équations, il est possible d'exprimer le débit Q en fonction de la pression P :

$$Q = -\alpha^{-1} \cdot (p - D \cdot P)$$

De sorte que le système peut s'écrire uniquement en fonction du vecteur des pressions P ($N-1$ inconnues) et on retrouve un problème linéaire de la forme " $A \cdot x = b$ " avec :

$$A = B \cdot \alpha^{-1} \cdot D$$

$$x = P$$

$$b = q + B \cdot \alpha^{-1} \cdot p$$

Dans cette formulation, le nombre d'inconnues à résoudre est beaucoup plus faible ($N-1$ au lieu de $M + N - 1$, sachant que $M \sim 5 N$). Les temps de calcul et besoin de mémoire sont donc considérablement réduits. La résolution est effectuée avec l'algorithme itératif du bi-gradient conjugué.

Des débits allant à contre-courant de la direction générale de l'écoulement ont été observés, ce qui est observé expérimentalement [46].

4.4.4 Calcul réactif

Dans ce cas, les concentrations à chaque nœud sont calculées en régime stationnaire et en présence d'une réaction en paroi.

4.4.4.1 Équations de bilan

Le modèle suppose que les nœuds sont des mélangeurs parfaits instantanés. Au nœud j , l'équation de bilan sur le réactif s'écrit :

$$\sum_{i \rightarrow j} Q_{i \rightarrow j} \cdot f_{i \rightarrow j}(C_i) = C_j \cdot \sum_{j \rightarrow k} Q_k, \text{ les débits } Q_i \text{ étant connus}$$

$f_{i \rightarrow j}(C_i)$ est la fonction qui permet de calculer la concentration moyenne en sortie du tube allant du nœud i au nœud j en fonction de la concentration d'entrée C_i dans le tube.

Si la fonction f est connue pour tous les tubes, la résolution du système d'équations formé par les équations de bilan et une concentration initiale permet de déterminer les concentrations à chaque nœud, dont le nœud de sortie. Ce système est également résolu avec l'algorithme itératif du bi-gradient conjugué.

4.4.4.2 Champ de concentration dans un tube

Le champ de concentration dans un tube (pore) est obtenu par intégration de l'équation de transport stationnaire avec diffusion axiale et radiale :

$$-D_m \cdot \Delta c + u(r) \cdot \frac{\partial c}{\partial z} = 0$$

avec

C : concentration locale

D_m : coefficient de diffusion moléculaire

$u(r)$: champs de vitesse local (Poiseuille)

z : position axiale dans le tube

Les conditions aux limites retenues sont :

- Symétrie axiale (coordonnées cylindriques)
- $c = C_0$ en entrée ($z=0$) ($C_0 = 1000$)
- Condition en paroi de tube ($r= R$) : réaction d'ordre 1

$$Dm \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} = k.c \text{ avec } k : \text{réactivité surfacique (m/s)}$$

Nous supposons donc que l'écoulement de Poiseuille est établi immédiatement dans le tube et n'influence pas le mélange au nœud de sortie ; la vitesse dans chaque tube ne dépend que du rayon selon la formule :

$$u(r) = 2.u_m \cdot \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)$$

La concentration moyenne en sortie C_f est obtenue par la moyenne des concentrations en sortie pondérée par la vitesse (moyenne de mélange) :

$$C_f = \frac{\int_{r=0}^R c_{\text{sortie}}(r).u(r).2\pi.r.dr}{\int_{r=0}^R u(r).2\pi.r.dr} = \frac{\int_{r=0}^R c_{\text{sortie}}(r).u(r).2\pi.r.dr}{Q} = f(C_0)$$

La physique correspond à une compétition entre 1) le transport par convection où la majorité du flux passe au centre du tube, 2) la réaction qui a lieu sur le bord avec un temps de séjour des molécules élevé du fait de la friction en paroi et 3) la diffusion moléculaire qui tend à équilibrer les gradients radiaux. La Figure 46 présente un exemple de champs de concentration.

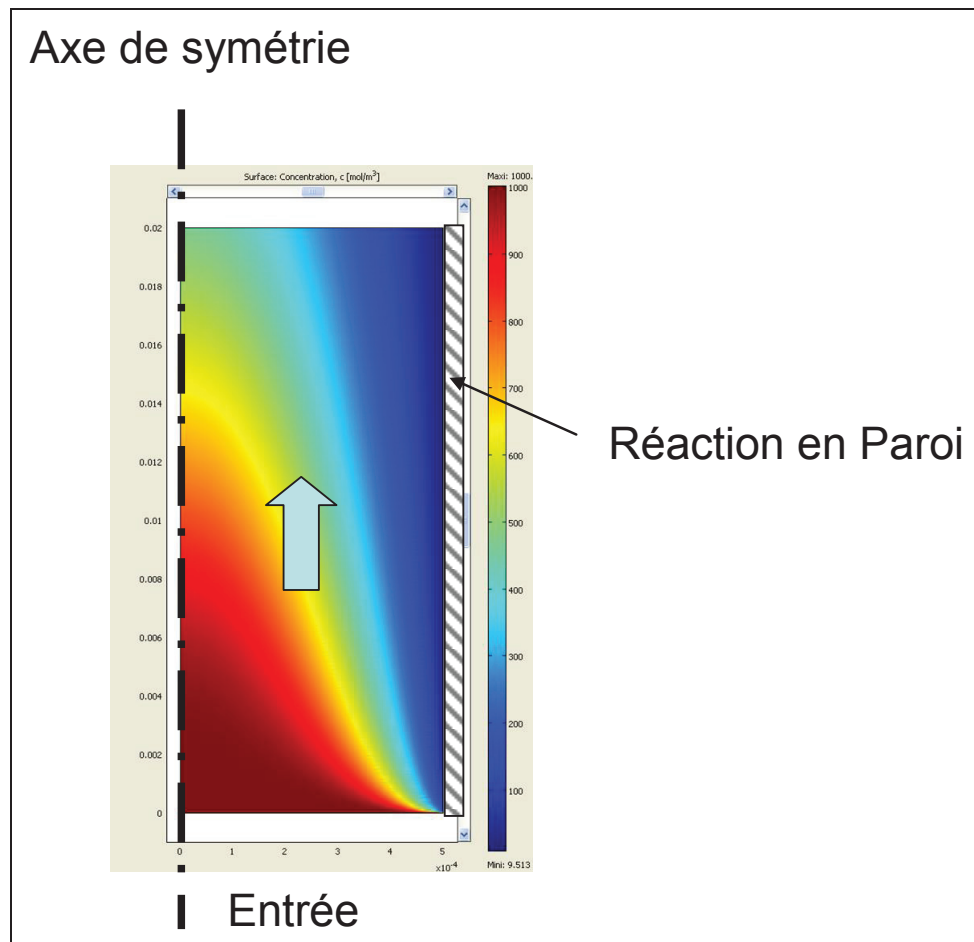


Figure 46 : Exemple de champ de concentration
Rouge = concentration initiale,
Bleu = concentration nulle (axe de symétrie vertical à gauche, paroi réactive à droite,
écoulement de bas en haut)

À notre connaissance, ce problème n'a pas de solution analytique explicite pour des tubes de courtes longueurs et nécessite une résolution numérique. Aussi, la fonction f a été évaluée pour un nombre raisonnable de cas avec pour objectif de tabuler et/ou corréler les résultats. En remarquant que le problème est linéaire³⁶ sur la concentration, la fonction de prédiction de la concentration en sortie peut s'écrire :

$$C_f = f(C_0, L, R, Dm, k, u_m) = C_0 \cdot f(L, R, Dm, k, u_m)$$

³⁶ Si f est solution du problème, alors $f(\lambda c) = \lambda f(c)$. Cette propriété résulte du choix d'une cinétique d'ordre 1.

Les paramètres du problème sont :

- L, longueur du tube (m)
- R, rayon du tube (m)
- D_m , coefficient de diffusion moléculaire (m^2/s)
- k, constante cinétique de réaction en paroi (m/s)
- u_m , vitesse moyenne (m/s)

La dimension de l'espace des variables a été réduite au moyen de l'analyse dimensionnelle. D'après le théorème de Vaschy-Buckingham ou théorème Pi, le problème peut être décrit avec 5 paramètres – 2 unités (m et s) = 3 paramètres adimensionnés. Nous avons retenu les nombres suivants :

- le nombre Péclet axial qui compare les temps de diffusion (L^2/D_m) et de convection (L/u) dans l'axe du tube

$$Pe = u L / D_m$$

- le nombre Péclet radial qui compare les temps de diffusion radiale (R^2/D_m) et de convection (L/u) et que nous avons réécrit pour faire apparaître une longueur adimensionnée

$$z^* = L D_m / (u R^2)$$

- une réactivité adimensionnée (nombre de Damköhler), qui est le ratio entre le flux de consommation par la réaction ($\sim k.c$) et le flux diffusif ($\sim D_m c/R$)

$$k^* = k R / D_m$$

La solution au problème est une fonction de Pe , z^* et k^* . Pour un écoulement liquide, le nombre Pe est de l'ordre de 10^3 ($u \sim 1$ mm/s, $L \sim 1$ mm et $D_m \sim 10^{-9}$ m^2/s), ce qui signifie que la diffusion moléculaire dans la direction axiale a peu d'impact. La solution recherchée est alors de la forme :

$$c/c^o = f(z^*, k^*)$$

Le problème a été résolu avec le logiciel Comsol pour des jeux de paramètre d'entrées correspondant à 180 couples (z^* , k^*). Les solutions sont présentées dans la Figure 47. Nous avons validé que la solution était identique pour des k^* et z^* obtenus avec des paramètres physiques différents.

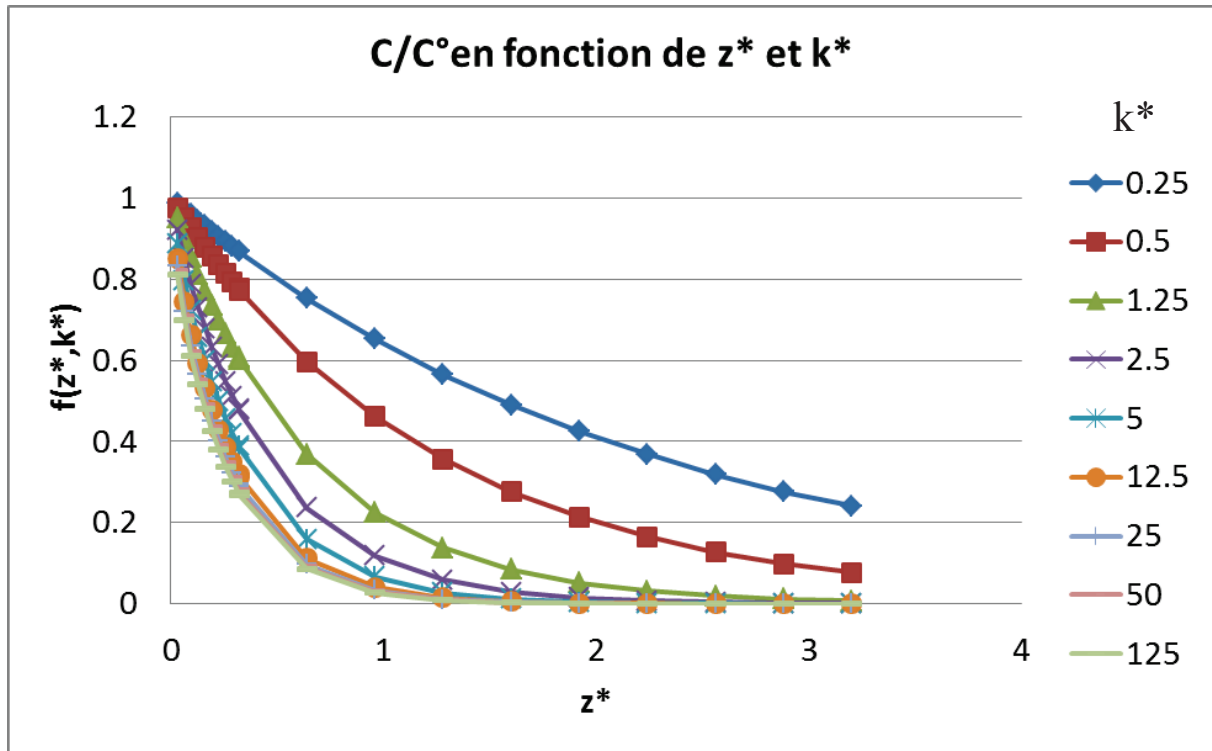


Figure 47 : Solution du problème de convection – diffusion avec réaction en paroi pour différentes valeurs de k^ et z^**

Les tentatives de corrélation de la fonction par des fonctions de type trigonométriques, hyperboliques, polynomiales et combinaisons n'ont pas été fructueuses, aussi nous avons tabulé la fonction f en fonction des paramètres k^* et z^* et calculer les valeurs par interpolation linéaire.

La valeur de la constante k a été choisie de manière à ce que la conversion du réseau (en moyenne) soit proche de la cible, 90 ou 99 % selon le cas.

4.4.4.3 Méthode d'analyse des résultats

Pour un cas donné (nombre de couche, nombre de nœuds par couche, débit), le calcul de concentration moyenne en sortie de réacteur est répété un grand nombre de fois (~100). La distribution des concentrations moyennes en sortie de réacteur est alors caractérisée par sa moyenne et son écart-type. Il a été vérifié que les distributions de concentration sont bien gaussiennes. Les calculs donnent donc deux types d'information : la valeur moyenne de la concentration finale, c'est-à-dire la "performance absolue apparente du réacteur", et la dispersion autour de cette valeur moyenne, c'est-à-dire l'incertitude induite par l'arrangement des grains.

Il est d'usage de comparer les catalyseurs sur la base d'un écart de température. Aussi dans la suite, les valeurs moyennes et les incertitudes seront exprimées en "°C". La conversion entre concentration en sortie et température est effectuée en supposant une cinétique d'ordre 1, et une loi d'Arrhenius pour l'énergie d'activation fixée et en fixant une température de référence pour la concentration moyenne (comme au Chapitre 3). Nous avons utilisée 2 jeux de valeur :

$$E_a = 92 \text{ kJ/mol et } T_{\text{référence}} = 330^\circ\text{C (valeurs typiques pour une HDS de Gazole)}$$

$$E_a = 50 \text{ kJ/mol et } T_{\text{référence}} = 40^\circ\text{C (valeurs typiques pour une hydrogénation sélective)}$$

Dans la suite, pour la partie réactive, nous présentons des valeurs d'intervalle de confiance avec la définition suivante : un intervalle de confiance de 3°C, signifie que 95% des points sont dans l'intervalle $T_{\text{référence}} \pm 3^\circ\text{C}$. Cette définition est celle de l'incertitude analytique et correspond à 2 écart-type pour une distribution gaussienne.

4.4.5 Calcul de distribution de temps de séjour (DTS)

La détermination d'une distribution de temps de séjour de manière analogue à une expérimentation de DTS (injection d'un traceur et suivi de la sortie) nécessiterait un calcul instationnaire, donc de discrétiser en temps et en espace (2D) la concentration dans les tubes, ce qui ne permet pas d'utiliser l'approche précédente. Afin d'éviter de résoudre un tel problème, la distribution de temps de séjour a été évaluée en raisonnant sur la base de tous les chemins possibles reliant l'entrée et la sortie (Figure 48). A chaque chemin, est associée la durée nécessaire pour parcourir ce chemin (t_s) et la probabilité qu'une molécule suive ce chemin. La distribution de temps de séjour, notée $E(t)$, est alors la somme des fonctions de probabilités associées à chaque chemin qui correspond à la probabilité de suivre ce chemin multiplié par une fonction dirac centrée sur le temps de séjour sur ce chemin :

Probabilité de temps de séjour pour un chemin :

$$E_{\text{chemin}}(t) = P(\text{chemin}) \cdot \delta(t_s(\text{chemin}))$$

DTS :

$$E(t) = \sum_{\text{chemin}} E(\text{chemin}) = \sum_{\text{chemin}} P(\text{chemin}) \cdot \delta(t_s(\text{chemin}))$$

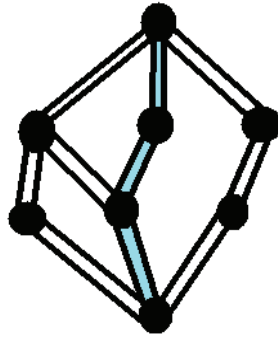


Figure 48 : Exemple d'un chemin dans un réseau de tubes

À chaque nœud, la probabilité $P(i)$ qu'une molécule choisisse le tube i plutôt qu'un autre est définie comme le rapport entre le débit dans ce tube et le débit traversant ce nœud.

$$P(i) = \frac{\text{débit tube } i}{\sum \text{débits sortant du nœud}}$$

Pour un chemin donné, la probabilité de suivre ce chemin est donnée par le produit des probabilités d'aller dans chaque tube successif.

$$P(\text{chemin}) = \prod_{i=1}^k P(i), \quad k \text{ est le nombre de tubes dans le chemin}$$

Le temps de séjour dans un tube est supposé identique pour toutes les molécules. Cette hypothèse, peu cohérente avec le profil de vitesse de Poiseuille, est nécessaire pour éviter de devoir discrétiser chaque tube dans le temps et l'espace (2D), et de résoudre pour chaque tube l'équation de convection diffusion. En terme de complexité, cela serait similaire à un calcul de simulation numérique directe.

Dans chaque tube, le temps de séjour $t_s(i)$ est défini comme le rapport du volume de tube $V(i)$ et du débit $q(i)$.

$$t_s(i) = \frac{V(i)}{q(i)}$$

En supposant finalement que le volume des nœuds est nul, le temps de séjour sur un chemin est la somme des temps de séjour dans chaque tubes i sur ce chemin.

$$t_s(\text{chemin}) = \sum_{i=1}^k t_s(i), \quad \text{avec } k \text{ nombre de tubes dans le chemin}$$

Pour chaque réseau différent tiré au hasard, une DTS différente est obtenue. En répétant le calcul, il est possible d'effectuer des statistiques sur les DTS. Afin d'obtenir des résultats

significatifs, nous avons réalisé entre 20 et 100 tirages pour chaque configuration. Le volume poreux est aléatoire et dépend de chaque tirage car il est la somme des volumes des tubes. De manière à comparer les DTS entre elles, il est nécessaire de normaliser les temps en utilisant le temps de séjour adimensionné défini comme suit :

$$\text{temps de séjour adimensionné} = \frac{t}{\tau}, \text{ avec}$$

$$\tau = \frac{\sum_{\text{tubes}} V(i)}{Q}$$

Le calcul sur les chemins est effectué de manière récursive : à chaque tube partant d'un nœud, une fonction s'appelle elle-même en modifiant les variables $P(i)$ et $t_s(i)$. Arrivée au dernier nœud (nœud sortant), la fonction renvoie la probabilité du chemin et le temps de séjour associé. Ces informations sont stockées dans un tableau qui à la fin du calcul contient l'histogramme de $E(t)$.

Il a été vérifié que la probabilité cumulée $F(t) = \int_0^{\infty} E(t_s) dt_s$ valait bien 1 et qu'un changement de débit n'avait pas d'impact sur la distribution de temps de séjour $E(t)$.

Un exemple de résultat est présenté en Figure 49. Par construction, $E(t)$ est une fonction discontinue et les résultats seront préférentiellement présentés sous forme de la fonction cumulée $F(t) = \int_0^t E(u) du$ qui est continue.

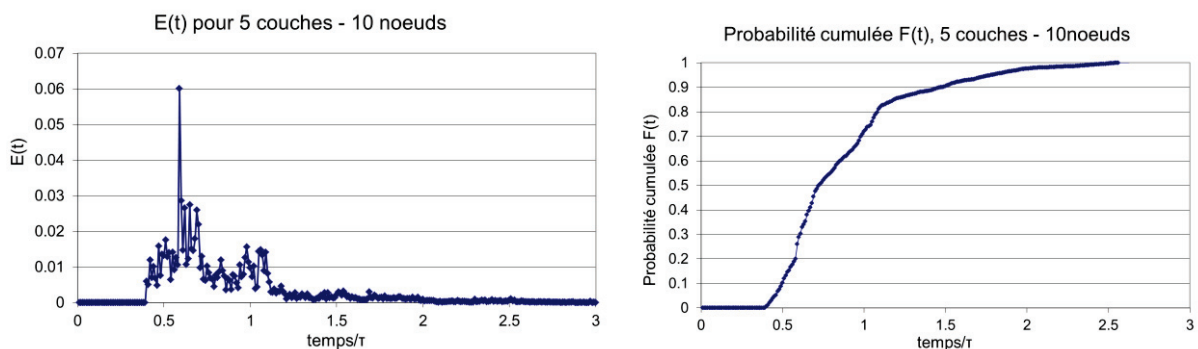


Figure 49 : Courbes de distribution de temps de séjour de $E(t)$ et $F(t)$ pour 5 couches et 10 nœuds par couche

4.4.6 Discussion sur le choix des lois de probabilités

Le choix des lois de probabilités a un impact sur les résultats du modèle. Pour mémoire, le nombre de connections ascendantes par nœuds, la position (x, y, z) des nœuds et donc la longueur des tubes, ainsi que le diamètre des tubes sont des variables aléatoires. Dans cette partie, nous discutons le choix des lois de probabilité tant sur leur nature (forme) que sur les paramètres numériques.

4.4.6.1 Loi de probabilité pour le nombre de connexions par nœud

Nous proposons que le nombre de connexions par nœud suit une loi de distribution proche de celle du nombre de contacts entre billes.

Le nombre de contacts entre billes dans l'empilement a été évalué d'après deux sources. La première est une publication contenant des statistiques sur un empilement poly-disperse tassé calculé par le LMGC [81]. L'autre source est un empilement non tassé de billes mono-disperses calculé à l'IFPEN en utilisant le logiciel grain3D. Voir Tableau 19 et Figure 50.

Tableau 19: Empilements de grain analysés

	Diamètre de réacteur / Diamètre de particule D/d_p	Longueur réacteur / diamètre de particule L/d_p	Nombre de contacts par bille		
			Mini	Maxi	Moyenne
Empilement LMGC [81] (tassé)	25	17	1	13	5.2
Simulation Grain 3D sur 14 000 billes (non tassé)	5	330	1	8	4.4

Le cas grain 3D présente moins de contacts, ce qui est cohérent avec la mono-dispersité et avec un effet plus important des bords. Le cas LMGC est retenu comme référence.

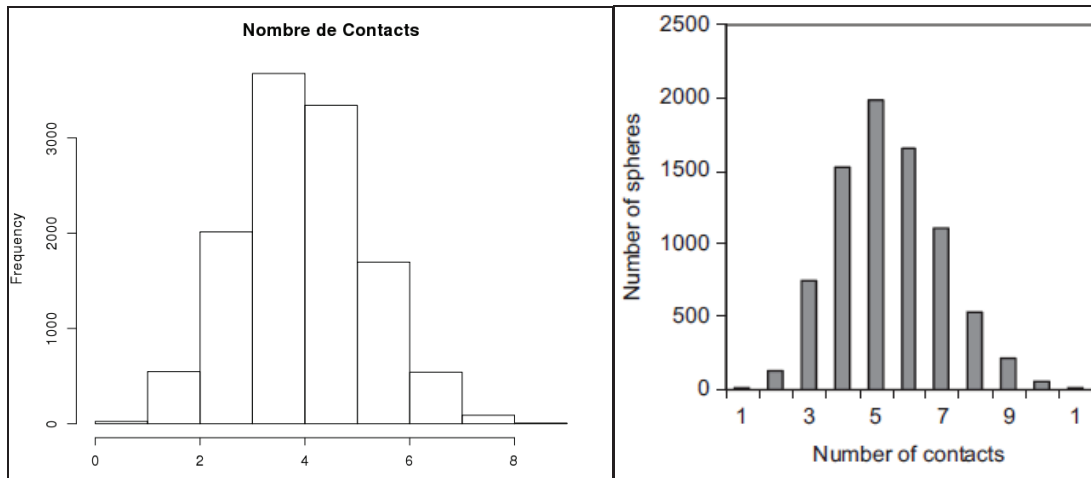


Figure 50 : Distribution du contact d'une bille avec d'autres billes, Gauche : cas grain 3D – Droite : cas LMGC, courbe restreinte à $n < 12$ [81]

Dans notre modèle, la loi de probabilité sur le nombre de tube concerne le nombre de connections ascendantes, les connections dans l'autre direction étant le résultat du processus de tirage de la couche précédentes. En conséquence, l'espérance (moyenne) ainsi que les bornes inférieures ou supérieures doivent être égales à la moitié de celles des points de contact.

Les lois de type Poisson (avec décalage ou filtre sur les valeurs inférieures et supérieures) et binomiale sont a priori adaptées pour décrire la connectivité. Des tests statistiques de représentativité de l'histogramme du nombre de contacts (tests de Kolmogorov Smirnov) n'ont pas permis d'orienter le choix vers une forme ou l'autre. Aucune de ces deux forme ne permet de respecter la présence de seuil mini et maxi. Afin de respecter la forme des lois de contact, des seuils de coupure inférieurs et supérieurs sont définis. Si le tirage est en dehors de ces seuils, alors un nouveau tirage est effectué.

Les lois testées qui permettent de mieux représenter la distribution du LMGC sont les suivantes (Figure 51) :

- loi de poisson : λ (espérance) = 2.6, avec retraitage pour des valeurs < 2 ou > 4
- loi binomiales : $n=5$ et $p=0.51116364$ avec retraitage pour des valeurs nulles. Cette loi correspond à 11 tirages indépendants de type binaire (contact / pas contact) avec une probabilité plus élevée de tirer un contact ($p > 0.5$).

La loi de poisson permet un tirage plus conforme.

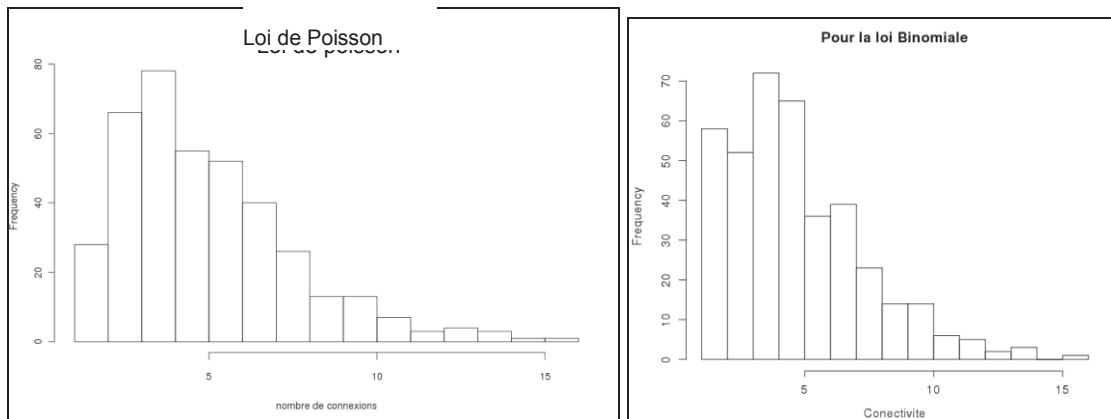


Figure 51 : Nombre de tubes connectés a un pore, gauche : loi de poisson, droite : loi binomiale

La comparaison des deux lois en calcul réactif est présentée en Figure 52. Les points représentent la valeur moyenne de la distribution de concentration finale pour chaque longueur de réseau ; les barres d'erreurs donnent la dispersion des résultats à +/- 1 écart-type soit la moitié de l'incertitude³⁷. Les tendances sont identiques pour les deux distributions, ne permettant pas discriminer les lois. Comme la loi de Poisson semble meilleure pour décrire le nombre de connections, celle-ci a été retenue pour la suite.

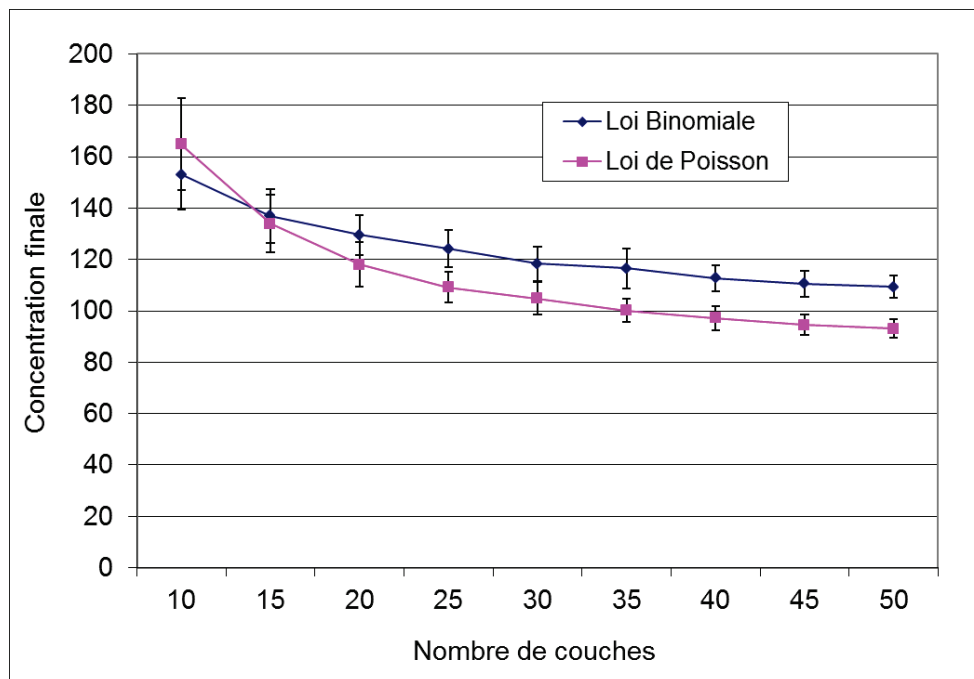


Figure 52 : Comparaison des deux lois de connectivité – 15 nœuds par couche sur la moyenne des concentrations en sortie de réseau.

³⁷ L'incertitude correspondrait à +/- 2 écart-types.

4.4.6.2 Loi de probabilité pour la longueur et le diamètre des tubes

Le rayon et le diamètre de chaque tube doivent être choisis de manière à représenter au mieux la topologie de l'espace entre grains. En l'absence d'information sur la distribution de taille de pore, nous avons arbitrairement supposé que les longueurs et diamètres des tubes suivent une loi normale, bornée dans un intervalle prédéfini. Assez naturellement, la longueur moyenne est fixée égale au diamètre moyen d'un grain (3 mm). L'écart-type sur la longueur est fixé à 0.5 mm.

Le diamètre moyen des tubes est plus délicat à préciser. La porosité présente des variations de diamètre important : par exemple, l'observation des empilements indique la possible présence de lacunes (pas de grain). Nous avons également constaté qu'une étendue de valeurs trop grande empêche la convergence. Pour ces raisons, nous avons choisi un diamètre de tube moyen de 2 mm et un écart-type de 0.2 mm. Une réduction d'un facteur 2 de ces valeurs conduit exactement à la même solution sur les débits mais avec une augmentation d'un facteur 2^4 sur les pressions : un changement d'échelle ne change pas la solution sur les débits. Le diamètre a un effet sur la diffusion radiale dans les tubes donc sur les valeurs de k^* et z^* et donc sur la conversion dans chaque tube. Comme la valeur de la constante cinétique est ajustée de manière à avoir le niveau de conversion moyen souhaité pour un cas de référence, l'effet des diamètres moyens est en quelque sorte "inclus" dans la constante cinétique.

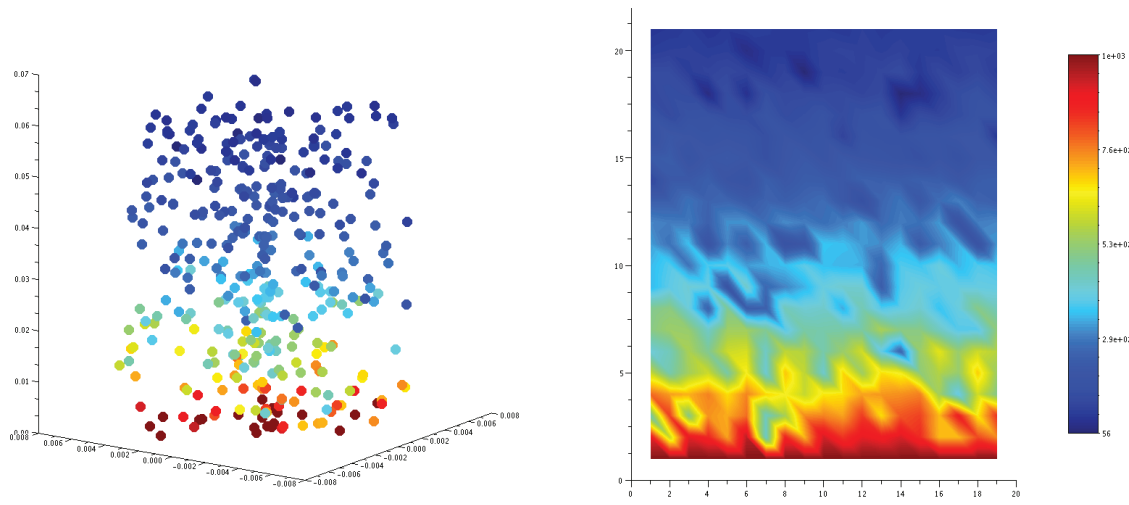
4.4.7 Résultats pour le calcul réactif

4.4.7.1 Allure générale des résultats

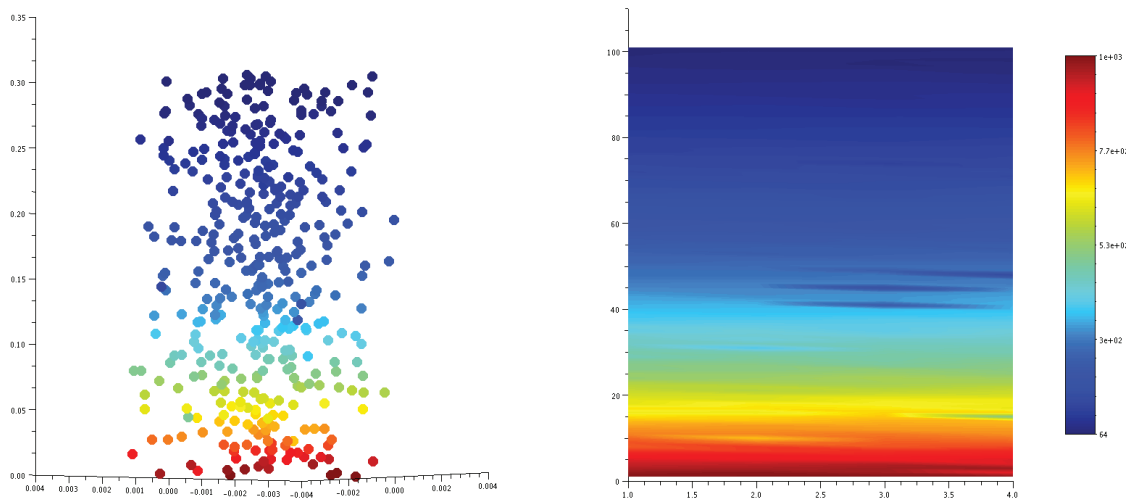
Les résultats de calculs de concentration sont présentés sous forme graphique dans les Figure 53 et Figure 54. Dans ces figures, l'écoulement est ascendant. A gauche, la représentation est en 3D sur la base des coordonnées des points, à droite la représentation est en 2D, l'ordonnée correspondant au numéro de la couche.

Sur ces figures, on constate aisément que :

- le profil de concentration décroît d'une manière non linéaire, comme attendu dans un réacteur
- la concentration diffère au sein d'une couche : à certains nœuds la concentration est plus basse ou plus élevée qu'aux nœuds voisins.



*Figure 53 : Exemple de concentration aux nœuds, réacteur de 20 couches.
Gauche : vue 3D – Droite : projection en 2D*



*Figure 54 : Exemple de concentration aux nœuds, réacteur de 100 couches.
Gauche : vue 3D – Droite : projection en 2D*

4.4.7.2 Effet de la longueur

L'influence de la longueur du réacteur (nombre de couches) sur la performance apparente du réacteur et sur l'incertitude induite par les effets aléatoires a été déterminée en conservant la section du réacteur (nombre de nœuds par couche identique pour tous les calculs). La VVH est maintenue constante en augmentant le débit proportionnellement au nombre de couches. Deux niveaux de conversion ont été étudiés ~ 90 % et ~ 99 %. Le niveau de conversion est ajusté via la constante d'activité k (réaction en paroi des tubes) de manière à obtenir la conversion cible avec 25 couches. Les données d'entrée sont rassemblées dans le Tableau 20. Du fait des temps de calculs qui augmentent exponentiellement avec le nombre de couches, le nombre de répétitions est plus faible pour les cas à plus de 55 couches.

Tableau 20 : Valeurs des paramètres d'entrée, cas effet de longueur

Nombre de nœuds par couches :	15
Rayon du réacteur :	65 mm
Hauteur entre les couches :	Loi normale N (3 mm,0.5 mm)
Diamètre des canaux :	Loi normale N (2mm,0.2 mm)
Débit d'entrée :	Volume du réacteur x VVH
VVH (Vitesse Volumétrique Horaire) :	1 h ⁻¹
Viscosité ³⁸ :	4 10 ⁻³ Pa.s
Concentration en entrée ³⁹ :	1000 mol/m ³
Constante cinétique :	$k = 3.45 \cdot 10^{-7}$ (conversion de ~ 90 %) $k = 7.5 \cdot 10^{-7}$ (conversion de ~ 99 %)
Nombre de couches :	entre 5 et 65 par pas de 5
Nb de répétitions par nombre de couches ⁴⁰ :	5 à 50 couches : 100 répétitions 55 couches : 36 répétitions 60 couches : 26 répétitions 65 couches : 12 répétitions 100 couches : 12 répétitions

La conversion augmente avec la longueur du réacteur et semble tendre vers une asymptote (Figure 55). La dispersion des résultats diminue rapidement avec la longueur du réacteur.

³⁸ Citée pour information mais sans effet.

³⁹ Citée pour information mais sans effet.

⁴⁰ Le nombre de répétition plus réduit pour les nombres de couches élevés résulte d'un temps de calcul très long.

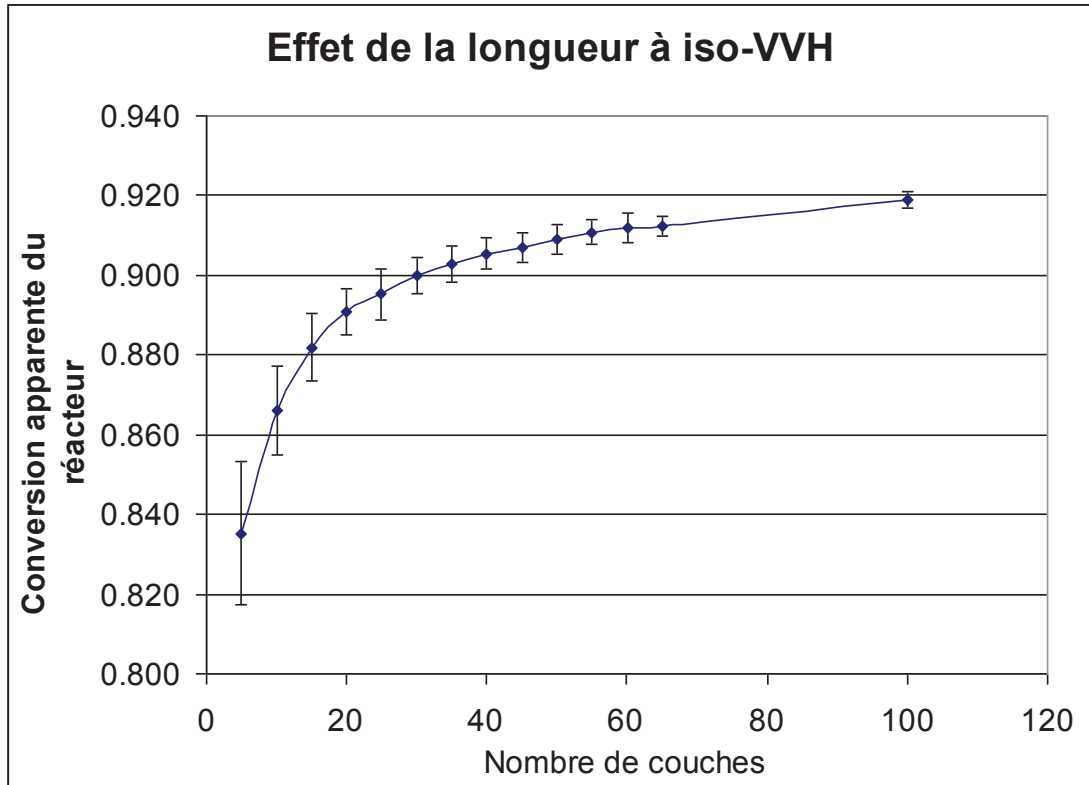


Figure 55 : Conversion apparente du réacteur : effet du nombre de couches à iso VVH, cas 90 % de conversion.

Les barres d'erreur représentent l'incertitude (+/- 2 σ).

Les calculs à 65 et 100 couches ont été répétés 12 fois seulement et sont présentés à titre indicatif.

L'incertitude exprimée en °C permet de donner des ordres de grandeur des effets aléatoires prédits par le modèle (Figure 56). Elle décroît rapidement avec le nombre de couche pour se stabiliser au-delà de 40-50 couches à une valeur non nulle.

L'incertitude pour la réaction d'HDS est de l'ordre de 2 °C pour un réacteur de 40 mm (13 couches) et de 1 °C pour un lit de 180 mm (60 couches). Ces valeurs sont analogues à celles constatées lors d'essais de répétabilité en HDS - GO⁴¹ (réaction gaz-liquide). Le niveau de conversion n'a pas d'effet sur l'incertitude induite par les effets aléatoires.

⁴¹ Données IFPEN confidentielles.

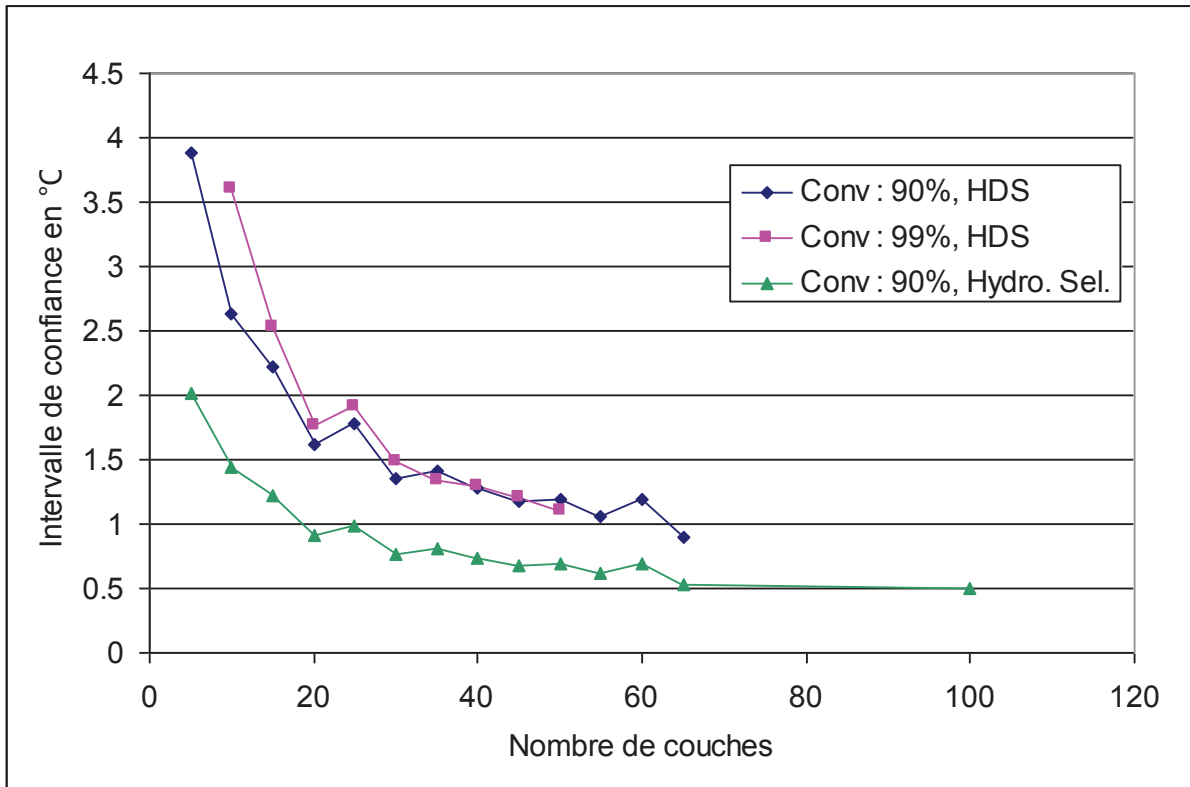


Figure 56 : Effet de la longueur sur l'incertitude. (95 % des valeurs sont dans la gamme +/-IC)

4.4.7.3 Effet de la forme du réacteur

L'effet de la forme du réacteur est étudié en raisonnant à volume fixé (nombre de nœuds fixé) et en changeant la longueur. Un réacteur court sera donc large (disque) et un réacteur long sera étroit (cigare). Les calculs ont été réalisés pour deux valeurs du nombre de nœuds (375 et 525 nœuds) avec la même constante cinétique ajustée pour avoir 90 % de conversion pour un réacteur de 25 couches et 15 nœuds par couche (Tableau 20). Le débit d'entrée a été ajusté proportionnellement aux nombres de nœuds afin de conserver la VVH entre les deux cas.

La conversion augmente quand le réacteur devient long et étroit (Figure 57) ce qui est conforme à l'expérience. L'explication usuelle du résultat est l'amélioration de la qualité de l'écoulement piston en augmentant la longueur. Le réacteur à 525 nœuds apparaît légèrement plus performant, ce qui d'après notre proposition d'analyse de la DTS en termes de nombre de chemins serait cohérent avec une amélioration du caractère piston du lit.

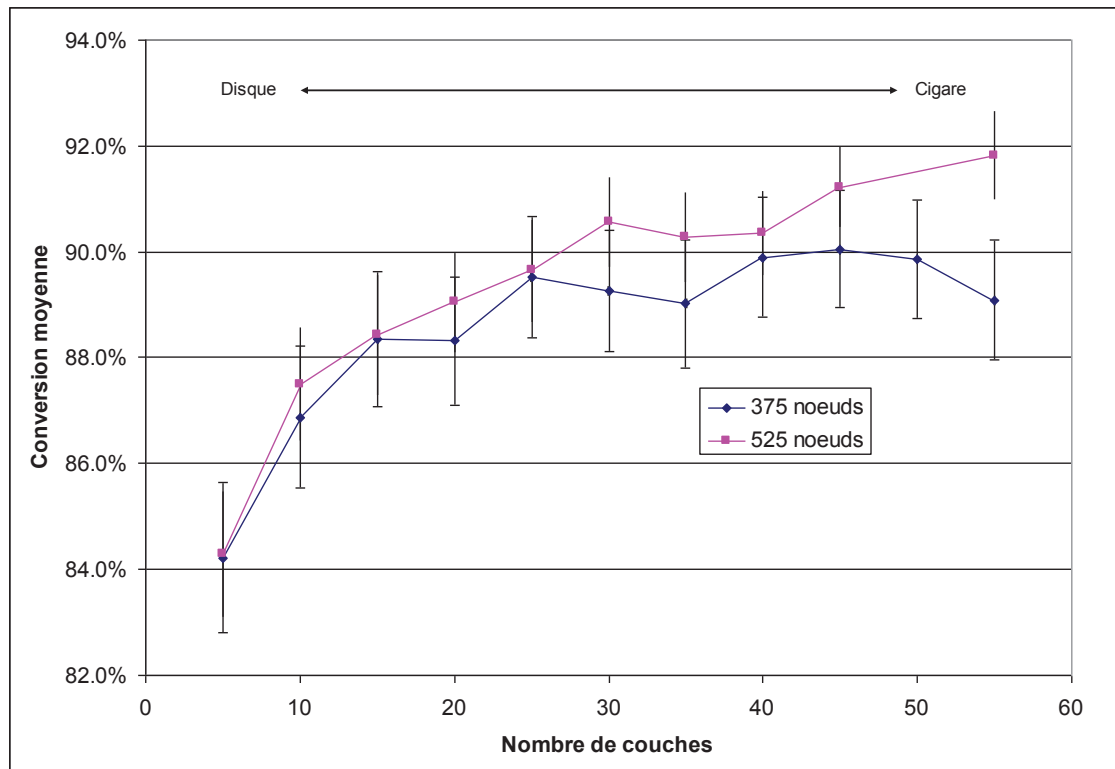


Figure 57 : Effet de la forme sur la concentration moyenne en sortie.
Les barres d'erreur représentent l'incertitude (+/- 2 σ)

L'incertitude déduite de ces calculs ne dépend pas de la forme du réacteur (Figure 58). L'incertitude est légèrement plus faible pour le cas avec le plus de nœuds : à longueur identique, augmenter la section du réacteur permet de réduire l'incertitude. Cela pourrait être expliqué par l'augmentation du nombre de chemins en parallèle conduisant à moyenniser les contributions individuelles de chaque chemins.

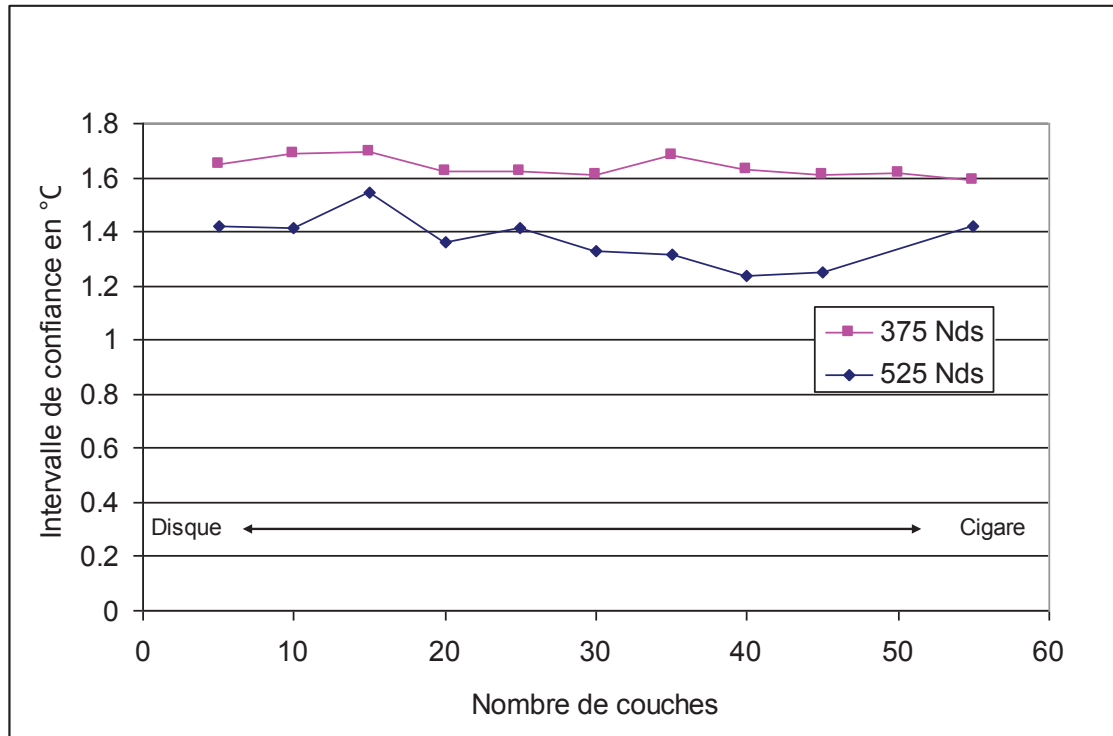


Figure 58 : Effet de la forme sur l'incertitude

4.4.7.4 Synthèse des résultats du calcul réactif

Le modèle de réseau de pores donne des résultats intéressants et cohérents avec les observations expérimentales, notamment l'effet de la longueur qui diminue l'incertitude. Les principaux résultats des calculs sont résumés dans le Tableau 21. D'après le modèle de réseau de pores, la conversion dépend la longueur du réacteur avec un comportement asymptotique vers une performance apparente plus élevée dans un réacteur long. L'incertitude semble décroître quand le nombre de nœuds augmente, ce que l'on peut interpréter par un effet de moyenne.

Tableau 21 : Synthèse des résultats du calcul réactif

	Effet sur la conversion en sortie de réacteur	Effet sur la variabilité induite par les effets aléatoires (incertitude)
Augmenter la longueur (à surface, iso VVH) Cela correspond à une augmentation du volume	Amélioration progressive de la conversion vers une limite asymptotique longue à atteindre	Diminution de l'incertitude Incertaince importante à faible longueur, puis réduite à partir d'un nombre de couches supérieur à 40/50
Augmenter la conversion	La valeur asymptotique est plus longue à atteindre	Sans effet
Augmenter la longueur du réacteur à iso volume : passer d'un disque à un cylindre	Amélioration progressive de la conversion	Sans effet
Augmenter la surface de passage à iso longueur	Sans effet	Diminution de l'incertitude

4.4.8 Interprétation des résultats du calcul réactif par un modèle piston – dispersion

4.4.8.1 Principe de l'interprétation

Les résultats obtenus précédemment sur la conversion moyenne indiquent un effet positif de la longueur et de la forme du réacteur qui s'apparente à ce qu'on attend d'un réacteur piston-dispersion quand la dispersion axiale diminue (Pe augmente). Afin de tester cette hypothèse, les résultats du modèle de pore sont interprétés avec un modèle de réacteur piston – dispersion 1D et une cinétique d'ordre 1. La constante d'activité k_{cin} est évaluée de manière à ce que la concentration en sortie de réacteur sans dispersion axiale nulle (Pe infini) donne la valeur asymptotique⁴² de la concentration prédite par le modèle de réseau de pores à longueur infinie (cas 90 % de conversion - Figure 55).

L'équation décrivant l'évolution de la concentration dans le réacteur est :

$$\varepsilon_L D_{AX}^L \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - u_{LS} \frac{\partial(C_L)}{\partial z} - k_{cin} \cdot C_L = 0$$

$$\text{avec } Pe = \frac{u_{LS} L}{\varepsilon_L \cdot D_{ax}} = \frac{u_L L}{D_{ax}}$$

⁴² Les points à 65 et 100 couches n'ont pas été pris en compte car nous n'avions que 12 points pour chacun ce qui est trop peu pour être sûr que la moyenne obtenue est représentative.

L'équation du réacteur a été résolue pour une plage de Péclet entre 5 et 150, ce qui permet de déterminer la courbe reliant la concentration finale et le Pe (Figure 59 - haute et droite). A chaque nombre de couches, correspond une concentration moyenne prédite par le modèle de réseau de pores (Figure 59 – haut et gauche). En mettant ces deux courbes en correspondance au moyen de la concentration moyenne, il est possible de relier nombre de couches et Pe apparent du réacteur (Figure 59 –bas).

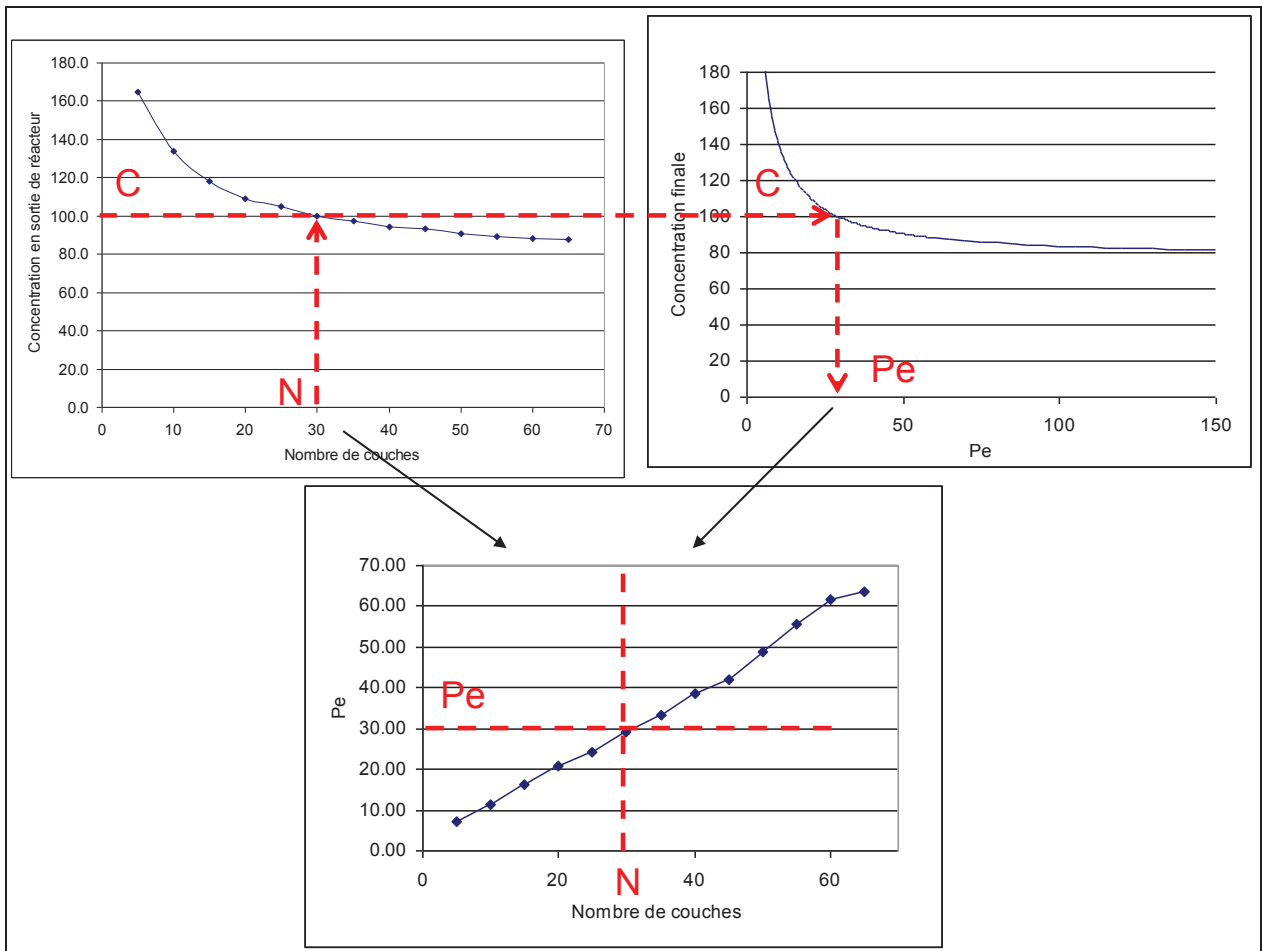


Figure 59 : Principe du calcul de Pe associé à chaque calcul obtenu par Modèle de réseau de pores. Haut Gauche : résultats du modèle de réseau de pores, Haut Droite : résultats du modèle piston-dispersion, Bas : Relation déduite entre nombre de couches et Pe.

4.4.8.2 Discussion sur l'estimation du Pe apparent

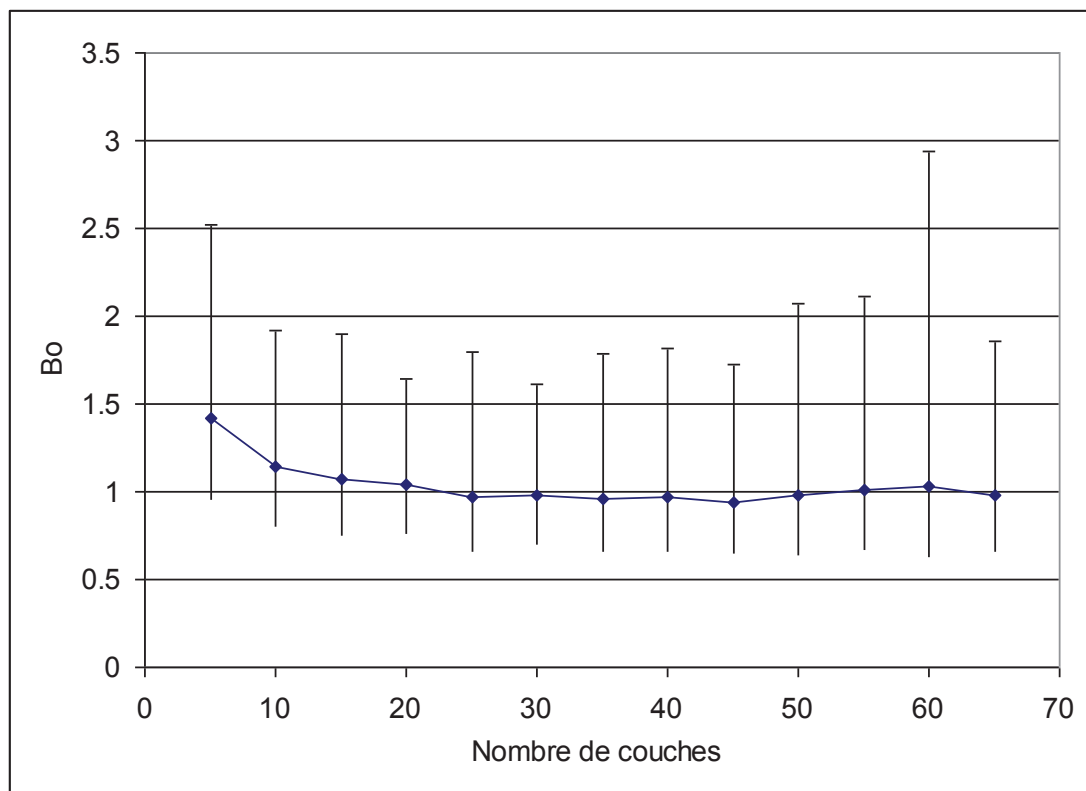
La courbe reliant nombre de couches et Pe apparent du réacteur est présentée en Figure 59 –bas et est quasiment linéaire avec une pente valant presque 1. Le nombre de Bodenstein apparent

$$Bo = \frac{u \cdot d_p}{D_{ax}} = Pe \cdot \frac{d_p}{L} \text{ vaut de l'ordre de 1 (Figure 60) . Les calculs du modèle de réseau de pores}$$

ont été réalisés avec diffusion moléculaire de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (liquide de type hydrocarbure). La valeur

du Bo estimée est très proche de celle attendue pour un liquide ($Bo \sim 0.3$ à 1) [14]. La surévaluation est explicable par notre hypothèse de mélange parfait à chaque nœud.

L'approche indique également une longueur d'établissement de l'ordre 15-20 couches qui est tout à fait cohérente avec l'analyse présentée au Chapitre 1 sur les longueurs minimales requises pour la stabilisation des coefficients de dispersion.



**Figure 60 : Nombre de bodenstein apparent en fonction du nombre de couches.
Barres d'erreur : +/- 2σ**

Les effets de variabilité de l'empilement sur le Bo ont été estimés en calculant le Pe équivalent correspondant à des conversions de $m \pm 2\sigma$, avec m moyenne et σ écart-type de la concentration en sortie calculée pour chaque répétition des calculs à nombre de couche donné. La variabilité sur le Bo apparent est très importante. Cela pourrait être une raison de la disparité des résultats de mesure de dispersion axiale. A notre connaissance, la littérature n'a pas abordé ce sujet car les mesures de dispersion ne sont que rarement répétées (ou les répétitions publiées).

4.4.9 Calculs de distribution de temps de séjour

Afin d'aller plus loin dans la comparaison avec le modèle piston dispersion, et étudier l'émergence du caractère piston-dispersion, nous avons calculé des distributions de temps de séjour dans le modèle de réseau de pores selon la méthodologie présentée ci-dessus (§ 4.4.5). Les DTS⁴³ présentées sous forme de fonction $F(t)$ pour un réseau de 5 couches de 10 nœuds sont présentés en Figure 61. La répétition des tirages conduit à des réseaux ayant des DTS très différentes dont l'analyse d'ensemble nécessite réflexion.

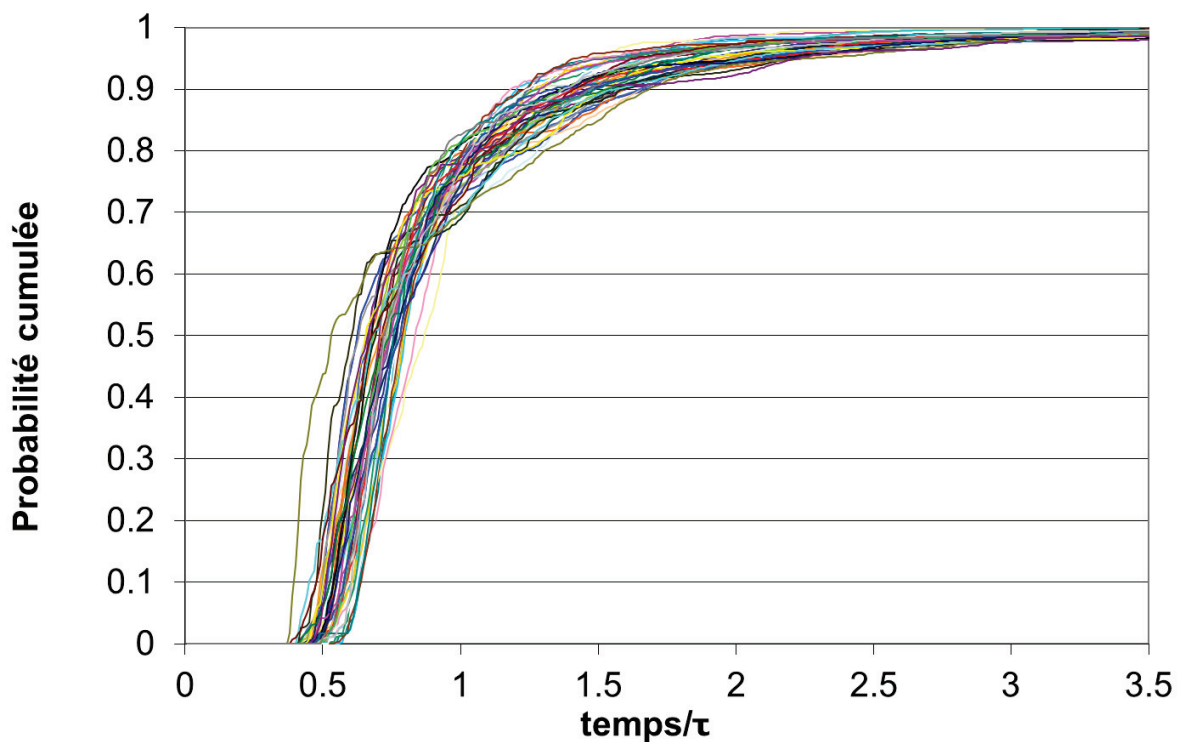


Figure 61 : Courbes de DTS pour 100 tirages – cas 5 couches de 10 nœuds.

⁴³ $E(t)$: densité de probabilité. $E(t)dt$ est la probabilité qu'une molécule sorte entre t et $t+dt$

$F(t)$: probabilité cumulée. $F(t)$ est la proportion de molécules sorties du réacteur entre 0 et t .

$$E \text{ et } F \text{ sont reliées par : } F(t) = \int_0^t E(t_s) dt_s$$

Afin de pouvoir comparer les cas (nombre de couches par exemple), il est intéressant de définir une courbe de DTS moyenne. Deux approches sont envisageables pour calculer la courbe moyenne :

- 1) pour chaque temps t , calculer la moyenne des $F(t)$

$$F_{moyen}(t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n F_i(t)$$

- 2) pour chaque valeur de F , calculer la moyenne des temps associés.

$$t(F) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n t_i \text{ avec } t_i \text{ tel que } F_i(t_i) = F$$

La deuxième méthode requiert des manipulations de données plus complexes et n'a pas été retenue.

Les DTS moyennes pour 2 à 5 couches de 10 nœuds (Figure 62) sont atypiques. Les DTS calculées sont très en avance par rapport aux DTS pour un réacteur piston-dispersion. Le temps moyen de séjour est très inférieur au temps théorique. La montée de la courbe de F très tôt (temps de perçage) indique la présence de chemins préférentiels. La traîne est importante (F s'approchant lentement de l'asymptote) et correspond à un réacteur assez dispersif ($Pe = 16$). L'augmentation du nombre de couches conduit à retarder légèrement la courbe, à augmenter le temps de séjour moyen et à diminuer la traîne, sans toutefois donner l'impression de pouvoir rejoindre les courbes attendus pour un réacteur piston-dispersion.

Ce faible nombre de couche pourrait correspondre à une « mise en régime » tel que décrit par Cenedese [46] et Delgado [14]. Voir discussion au § 1.3.4.4.

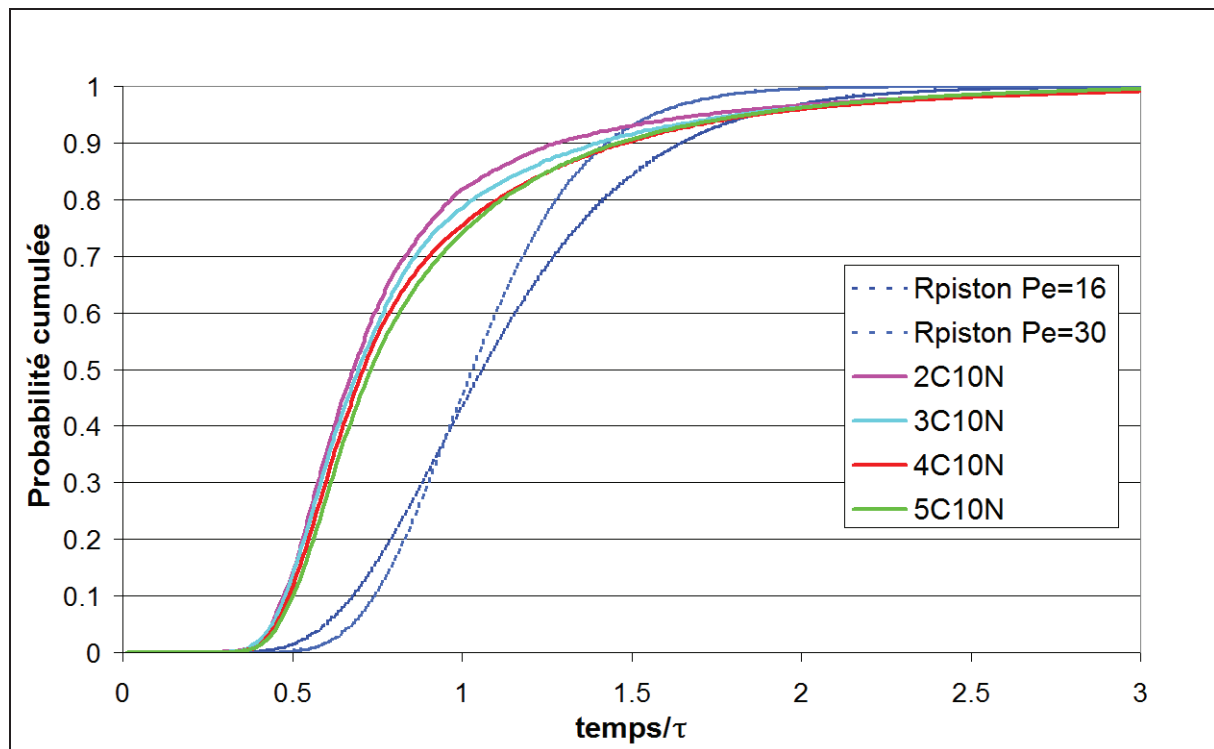


Figure 62 : Courbes de DTS moyennes pour 2 à 5 couches de 10 noeuds – Comparaison avec le cas réacteur piston - dispersion

La limitation principale de la méthode de calcul de DTS telle que conçue concerne le nombre de chemins à calculer qui augmente exponentiellement avec le nombre de couches (Figure 63). En effet, le temps de calcul augmente exponentiellement pour atteindre plusieurs jours pour 1 tirage de 7 couches. Des calculs uniques pour 6 couches et 7 couches ont été réalisés⁴⁴ mais il n'a pas été possible de calculer les courbes de DTS pour des nombres de couches plus importants.

Des tentatives de réduction du temps de calcul ont permis des gains de quelques pourcents. La réécriture du code dans un langage plus adapté aux calculs récursifs (C++ ou Fortran par exemple) a été envisagée mais finalement écartée car le gain aurait au plus d'un facteur 10, ce qui aurait peut-être permis d'atteindre 10 couches. A posteriori, vu la taille relativement faible de nos réseaux, il aurait pu être envisagé de modifier l'algorithme en calculant une unique fois et stockant les temps de séjour pour chaque tube, au lieu de les recalculer à chaque fois.

⁴⁴ Les calculs ont été réalisés en 2011 sur une machine un peu âgée à cette époque.

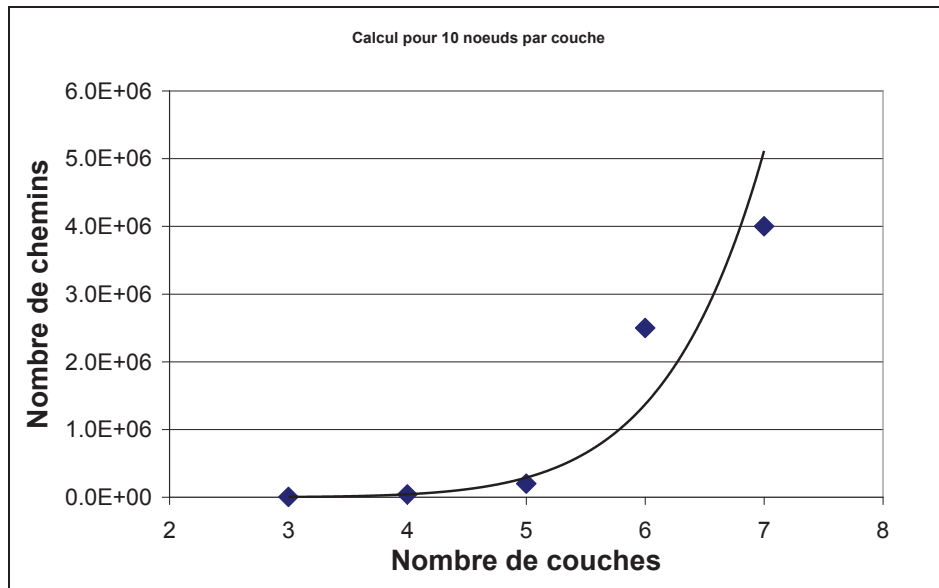


Figure 63 : Évolution du nombre moyen de chemins avec le nombre de couches

Afin d'étudier l'émergence du modèle piston-dispersion, les DTS de réseaux plus importants ont été simulées en enchaînant des réseaux de pore courts, ce qui revient à convoluer⁴⁵ les densités de probabilité $E(t)$.

La convolution de DTS aléatoires conduit à des résultats très variables selon les DTS choisies.

Dans un premier temps, nous avons souhaité évaluer l'intérêt du calcul de convolution et nous nous sommes donc intéressés la convolution de la DTS moyenne sur 100 tirages de la configuration la plus longue disponible (5 couches x 10 nœuds par couche). Ce choix permet d'étudier l'émergence en moyenne du réacteur piston-dispersion mais ne permet pas l'étude des fluctuations autour de la moyenne. En enchaînant les lits (Figure 64), la forme de la DTS évolue rapidement au début puis lentement ensuite : le temps de perçage augmente et la traîne diminue. Le comportement du lit se rapproche d'un réacteur piston (Figure 65) avec toutefois

⁴⁵ La densité de probabilité du temps de séjour dans le réseau composé du réseau 1 suivi du réseau 2, noté "1x2", est donnée par la formule suivante, qui est le produit de convolution des fonctions E_1 et E_2 .

$$E_{1x2}(t) = \int_{t_1=0}^{t_1=t} E_1(t_1) \cdot E_2(t-t_1) \cdot dt_1$$

La démonstration est la suivante : la probabilité qu'une molécule entrant à $t=0$ dans le lit 1 sorte du lit 1 entre t_1 et t_1+dt est $E_1(t_1)$. Une molécule entrant dans le lit 2 à l'instant t_1 a une probabilité $E_2(t_2)$ de sortir du lit 2 entre t_1+t_2 et t_1+t_2+dt . La probabilité qu'une molécule entrant dans le lit 1 à $t=0$ et sorte du lit 2 entre t_1+t_2 et t_1+t_2+dt vaut $E_1(t_1) \times E_2(t_2)$. La probabilité qu'une molécule entrant dans le lit 1 à $t=0$ et sorte du lit 2 entre t et $t+dt$, noté $E_{1x2}(t)$ est alors égale à la somme des produits $E_1(t_1) \times E_2(t_2)$ tels que $t=t_1+t_2$, soit donc la somme des produits $E_1(t_1) \times E_2(t-t_1)$ pour t_1 compris entre 0 et t .

un écart intéressant : le lit de 50 couches (10 convolutions de lit de 5 couches) se comporte au niveau du perçage (faible temps de séjour) comme un lit fixe piston ($Pe > 500$), comme un lit avec un Péclet plus faible (~ 50) mais à fort temps de séjour.

Par construction du réseau de pores, la fin d'un réseau consiste en un mélange idéal et le début d'un lit en une distribution idéale. En enchaînant des réseaux de pores, nous ne calculons pas exactement la DTS d'un lit plus long, mais d'un lit plus long avec des re-mélanges intermédiaires. La convergence des DTS vers celle d'un réacteur piston-dispersion pourrait être une conséquence de ces mélanges intermédiaires. En effet, il est bien connu que la DTS d'un enchaînement de réacteurs parfaitement agités tend vers celle d'un réacteur piston-dispersion (avec un bon accord à partir de 20 réacteurs en cascade) et ce même si la DTS d'un réacteur agité est très éloignée de celle d'un réacteur piston-dispersion.

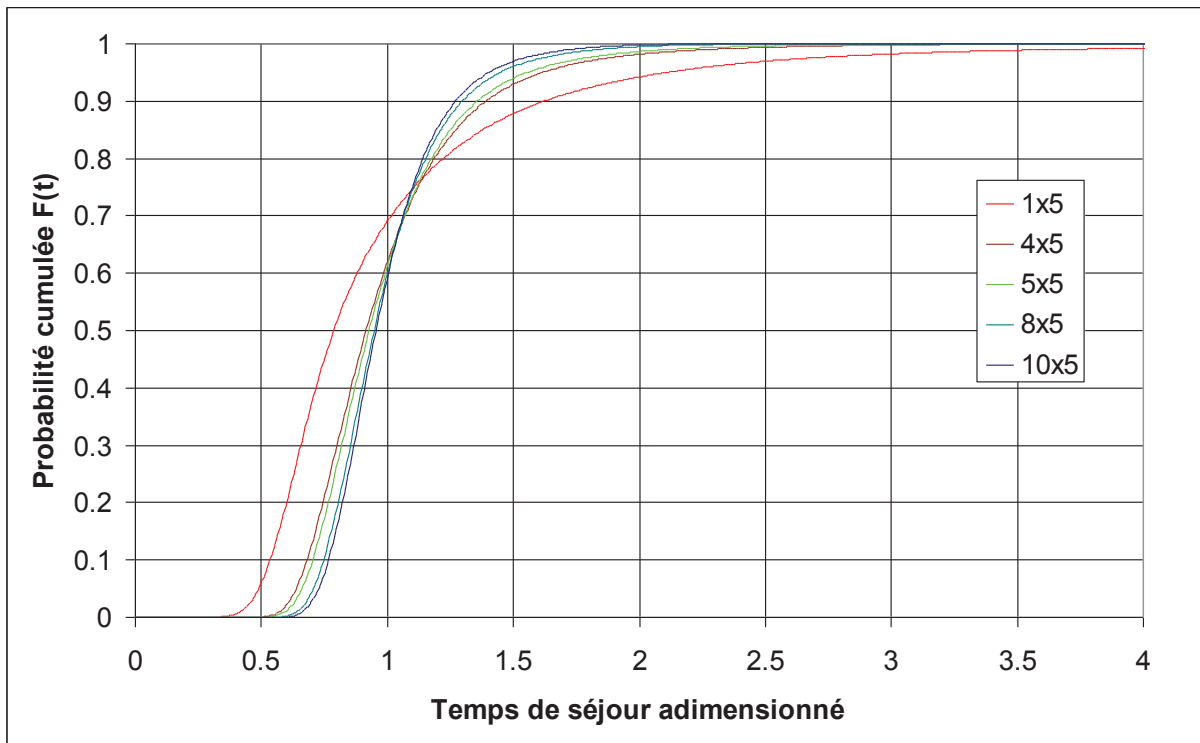


Figure 64 : Modification de la DTS en enchaînant les lits.

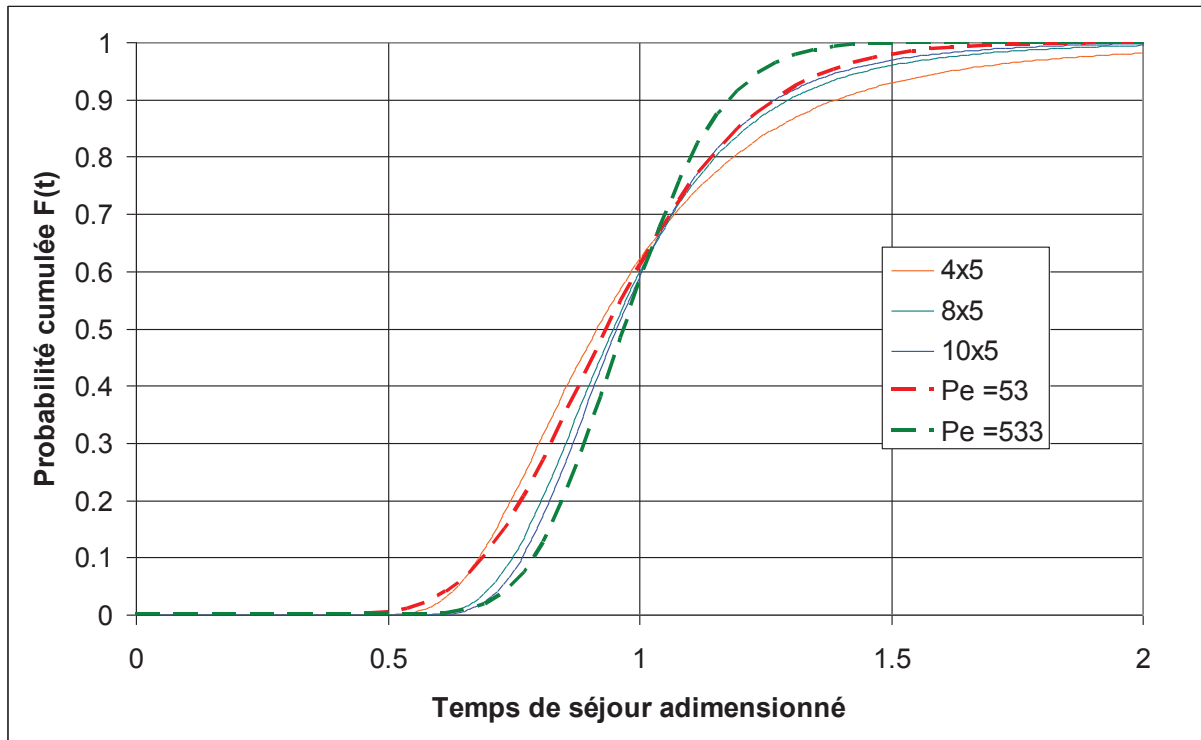


Figure 65 : Convolution de DTS et comparaison avec le modèle de réacteur piston - dispersion

Ne pouvant décider si l'émergence du caractère piston provient des re-mélanges intermédiaires ou de la "longueur du réseau", le développement de la méthode n'a pas été poursuivi.

Les pistes pour améliorer le calcul des DTS dans le modèle de réseau de pores pourrait être de tenir compte de la dispersion induite par l'écoulement de Poiseuille et d'introduire des volumes de mélange entre les tubes. Cela conduirait à compliquer énormément les calculs de DTS sans garantir que le modèle proposé soit suffisamment représentatif pour en déduire des résultats pratiques. Pour le même degré de complexité, un calcul de type simulation numérique direct aurait l'avantage de simuler la physique complète et non pas une simplification de celle-ci.

4.4.10 Conclusion sur l'approche réseau de pores

Le modèle de réseau de pores avec calcul réactif permet de prédire une augmentation de la conversion moyenne avec la longueur : réacteur long et étroit (cigare) apparaît plus performant qu'un réacteur plat et court (camembert). Une interprétation de ce résultat par un modèle piston dispersion conduit à estimer un nombre de Bodenstein indépendant de la longueur de réacteur et proche de 1, ce qui est en phase avec la littérature expérimentale. Le gain en performance peut donc être expliqué par une amélioration du caractère piston du réacteur. La longueur de mise en régime semble être de l'ordre de 15-20 diamètres de particule. Le modèle prédit une diminution de la variabilité de la conversion quand le nombre de grains augmente. Cette amélioration pourrait provenir d'un effet moyennant induit par la taille du système.

L'utilisation du modèle de réseau de pores pour calculer les DTS a été limitée à un nombre de couches inférieur à 5 du fait de temps de calculs s'allongeant exponentiellement avec le nombre de couches. Un enchaînement des DTS par convolution permet de retrouver un comportement proche du réacteur piston-dispersion, mais il est impossible de décider si cette tendance est liée à l'enchaînement de réacteurs avec re-mélanges intermédiaires (réacteurs en cascades) ou à l'allongement du réacteur.

Les limites du modèle de réseau de pores sont la simplification de la topologie et de la physique ainsi que l'utilisation de lois de probabilités pour décrire les aspects aléatoires de la topologie. Ces limites empêchent l'approche d'être utilisée en prédiction sans un gros effort de validation. Aussi la décision a été prise de continuer sur une approche de simulation directe des écoulements locaux (DNS en anglais, pour Direct Numerical Simulation) avec description exacte de la forme et position des grains, résolution des équations de Navier-Stokes pour la partie écoulement et de l'équation de convection locale (non moyennée) pour la concentration.

4.5 Simulation locale directe des écoulements

4.5.1 Principe des calculs CFD locaux

En écoulement monophasique, les écoulements locaux ont été calculés dans des géométries structurées à nombre réduit de billes [84] et dans des empilements de quelques centaines de particules [85, 86, 87, 88]. Les empilements de particules posent quelques difficultés en modélisation locale. Une première difficulté concerne les points de contact entre particules pour les codes basés sur un maillage (éléments ou volumes finis par exemple). Près du point de contact, les surfaces tangentes sont quasi - parallèles : même en raffinant beaucoup, les éléments requis pour décrire la géométrie sont très allongés et conduisent à des instabilités ou des convergences plus lentes. Les stratégies usuelles pour permettre d'obtenir un maillage de bonne qualité sont de raffiner le maillage localement (coûteux), de réduire le diamètre des particules afin de faire disparaître le point de contact (au risque de créer une zone stagnante) ou au contraire d'augmenter le diamètre de manière à pouvoir décrire le volume près du contact par des éléments moins allongés (au risque de sous-estimer le volume stagnant) [88, 81]. Une autre méthode consiste à remplacer le point de contact par un volume de matière (bridge).

L'autre difficulté du calcul local est qu'il faut connaître la position et l'orientation des particules. Le calcul des empilements est réalisé de manière assez variée : positionnement arbitraire, positionnement par un calcul géométrique basé sur une minimisation de l'énergie potentielle en maximisant le nombre de points de contacts (pour des sphères) [89], calculs aléatoires où les positions des sphères sont modifiées aléatoirement en vue de tasser le lit [87, 90]. La représentativité des empilements numériques n'est généralement pas discutée, et est même parfois absente avec des porosités irréalistes [90]. La méthode d'empilement la plus satisfaisante d'un point de vue mécanique est la méthode DEM (Discret Element Method, voir par exemple les travaux du LMGC [91] ou ceux de l'IFPEN [92]) qui calcule les trajectoires et collisions de toutes les particules lors du chargement. La DEM a l'avantage de fonctionner sur des particules de formes variées : cylindres, cubes ou tétraèdres et pour certains codes sur des particules non convexes (trilobes, quadrilobes, ...).

Les travaux sur les écoulements portent très largement sur les billes et s'intéressent aux vitesses locales, à la présence ou non de recirculations en fonction du Reynolds, à la position des passages préférentiels ... Les travaux sur transfert de matière et de chaleur se sont intéressés à retrouver les corrélations expérimentales. Nous proposons que la CFD locale soit utilisée pour aller plus loin et répondre aux questions en suspens : évaluer l'effet de la position

des grains sur les performances apparentes, évaluer l'effet des défauts d'empilement (en enlevant un grain par exemple), déterminer les conditions d'application de l'équation piston-dispersion, inclure le calcul réactif dans la simulation pour évaluer l'isotropie de l'efficacité de grains en présence de limitations aux transferts internes, ... Cette dernière partie concerne une étude préliminaire de l'effet de la position/orientation des grains sur le transfert de matière liquide-solide et la DTS. L'étude est destinée à évaluer les verrous et orienter les recherches futures pour aller plus loin en DNS.

4.5.2 Mini lit fixe de "8 cylindres"

Des calculs CFD locaux ont été réalisés pour des arrangements de huit cylindres identiques (diamètre 1.6 mm x longueur 3.2 mm) placés dans une boîte verticale de côté 4 x 4 mm et d'une hauteur suffisante pour contenir tous les cylindres (Figure 66). Une partie des arrangements (Tableau 22) concerne des cas théoriques : cylindres perpendiculaires ou parallèles à l'écoulement, alternance de direction. Dans ces cas, les position et orientation ont été définies manuellement. D'autres empilements, aléatoires, ont été calculés par un calcul DEM (Grains 3D).

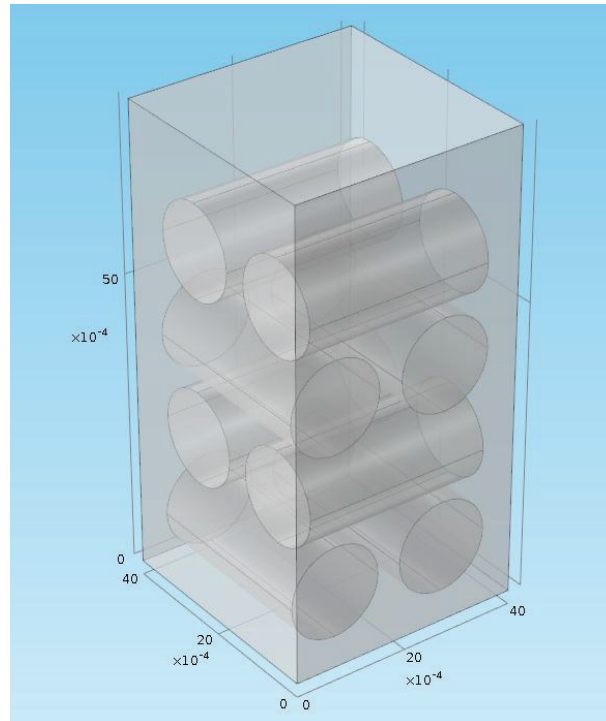
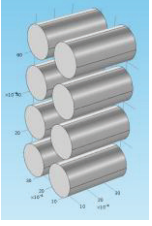
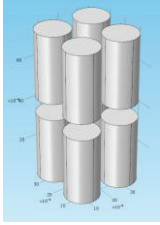
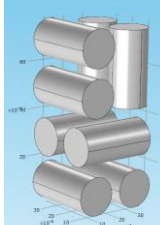
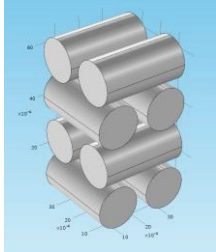
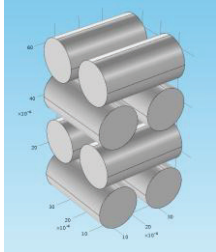
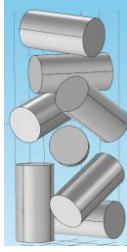
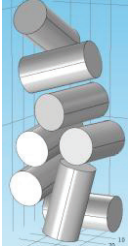


Figure 66 : Géométrie du calcul (cas H&V contact)

Tableau 22 : Empilements traités

H	V	H&V	H alternés	H alternés en contact	Aléa A	Aléa B
						
cylindres parallèles horizontaux, \perp à l'écoulement	cylindres verticaux, // à l'écoulement	cylindres horizontaux et verticaux	cylindres horizontaux avec alternance 2 à 2	idem position verticale modifiée de manière à avoir contact	Empilement aléatoire	Empilement aléatoire

Les calculs DNS sont réalisés avec le logiciel commercial COMSOL sur un ordinateur de bureau. Comsol n'est pas arrivé à mailler les points de contact et il a fallu éviter les contacts entre cylindres en réduisant leur diamètre. Voir à ce sujet la discussion au § 4.5.1. Pour les cas aléatoires, les calculs DEM d'empilement ont été réalisés sur des grains dilatés (diamètre 1.8 mm x longueur 3.4 mm) et les calculs hydrodynamiques sur les grains "contractés" à la dimension habituelle.

La taille des maillages a été limitée par la mémoire disponible à une centaine de milliers d'éléments. Les maillages ne sont pas assez raffinés pour avoir des solutions indépendantes de la résolution de maillages, d'autant que le schéma numérique est stabilisé au moyen de diffusion transverse. Les options de maillage sont identiques d'un cas à l'autre de sorte que les résultats sont comparables. Des écarts de quelques pourcents ne seront donc pas discriminant.

Les calculs écoulement et concentration sont découplés, ce qui suppose que les variations de concentration n'ont pas d'effet sur l'hydrodynamique. L'écoulement est résolu avec les hypothèses suivantes :

- écoulement laminaire stationnaire d'heptane
- entrée dans la boîte par la face supérieure à une vitesse $u_{is} = 1 \text{ mm/s}$
- sortie par la face inférieure où une condition limite de pression constante est imposée
- bi périodicité⁴⁶ sur les parois verticales de manière à
 - avoir un profil de vitesse uniforme en entrée (pas d'écoulement de Poiseuille)
 - ne pas pénaliser des cas où les cylindres touchent un bord
- vitesse nulle en paroi des cylindres

Les hypothèses pour le transport de concentration diffèrent selon les études et sont présentées dans chaque partie.

Les résultats sont présentés sous forme de concentration moyenne sur la surface de sortie, pondérée par la vitesse :

$$c_{moyenne} = \frac{\int_{sortie} c.u.dS}{\int_{sortie} u.dS}$$

4.5.3 Calcul de transfert de matière liquide – solide

Le transfert de matière liquide-solide est étudié au moyen de la technique de "dissolution" qui consiste à imposer une concentration fixe ($c=1$) en surface des grains alors que le fluide entre dans le réacteur avec une concentration nulle ($c=0$). Plus la concentration moyenne en sortie est élevée et meilleure est la dissolution.

Les hypothèses de calcul pour la partie transport de concentration sont :

- calcul stationnaire
- concentration en entrée nulle
- concentration imposée en surface des cylindres égale à 1
- diffusion moléculaire : $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
- bi-périodicité⁴⁷ en paroi latérale

⁴⁶ Périodicité dans les 2 directions perpendiculaires à l'axe de l'écoulement entrant : un écoulement sortant par une face latérale rentre par la face latérale opposée.

La concentration en traceur en sortie dépend fortement de l'arrangement (Figure 67) avec un rapport 5 entre le mini et le maxi.

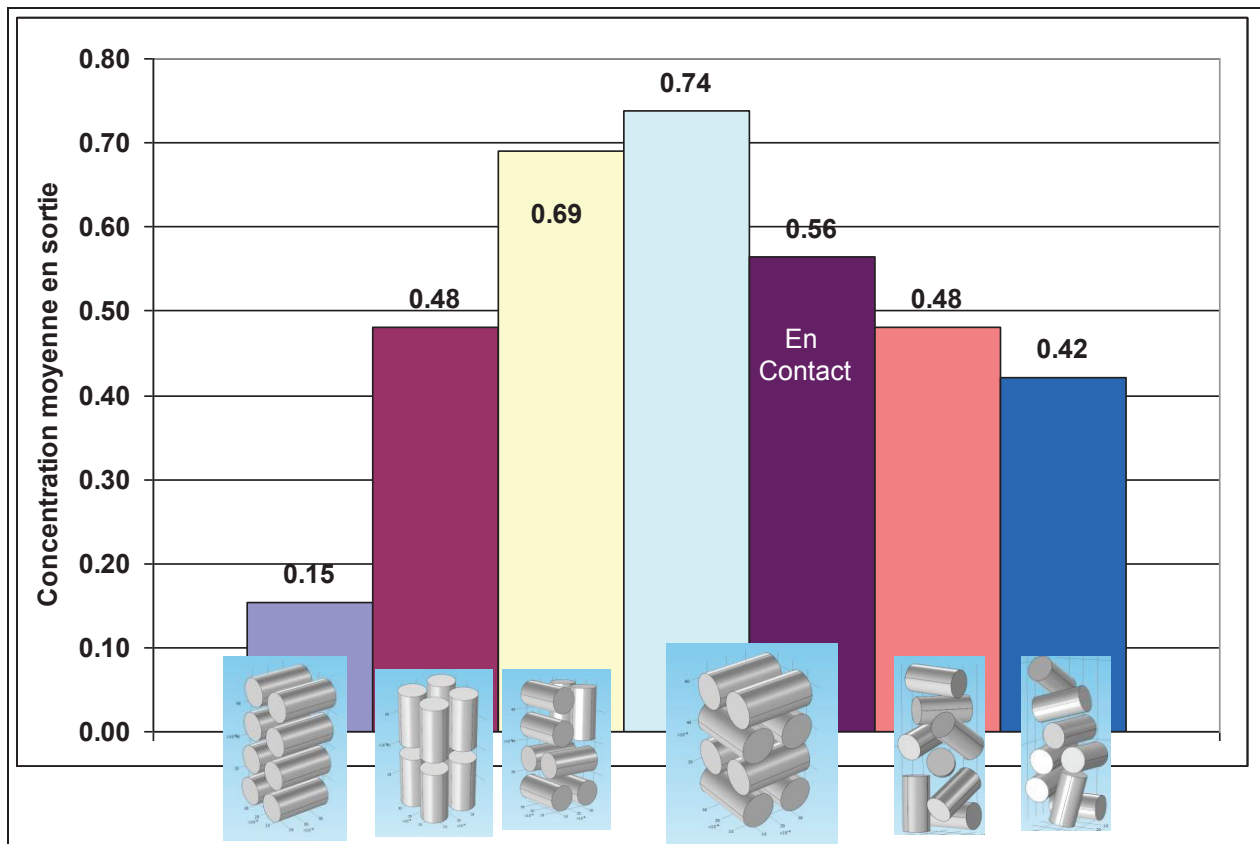


Figure 67 : Concentration moyenne en sortie pour les différents arrangements de cylindre

La moins bonne dissolution est obtenue pour le cas H avec tous les cylindres horizontaux et parallèles entre eux. Dans ce cas, l'écoulement saturé par les 2 premiers cylindres passe près des autres cylindres qui sont alors dans le "sillage" de la première couche (Figure 68 - Gauche). Un autre facteur conduisant à un mauvais transfert est que l'écoulement est canalisé entre et à l'extérieur des colonnes de cylindres : une grande partie du liquide passe rapidement dans le réacteur en interagissant peu avec les cylindres et donc en se chargeant peu en traceur.

⁴⁷ Périodicité dans les 2 directions perpendiculaires à l'axe de l'écoulement entrant : la valeur de concentration et de flux (vecteur) sont identiques pour 2 faces latérale opposées.

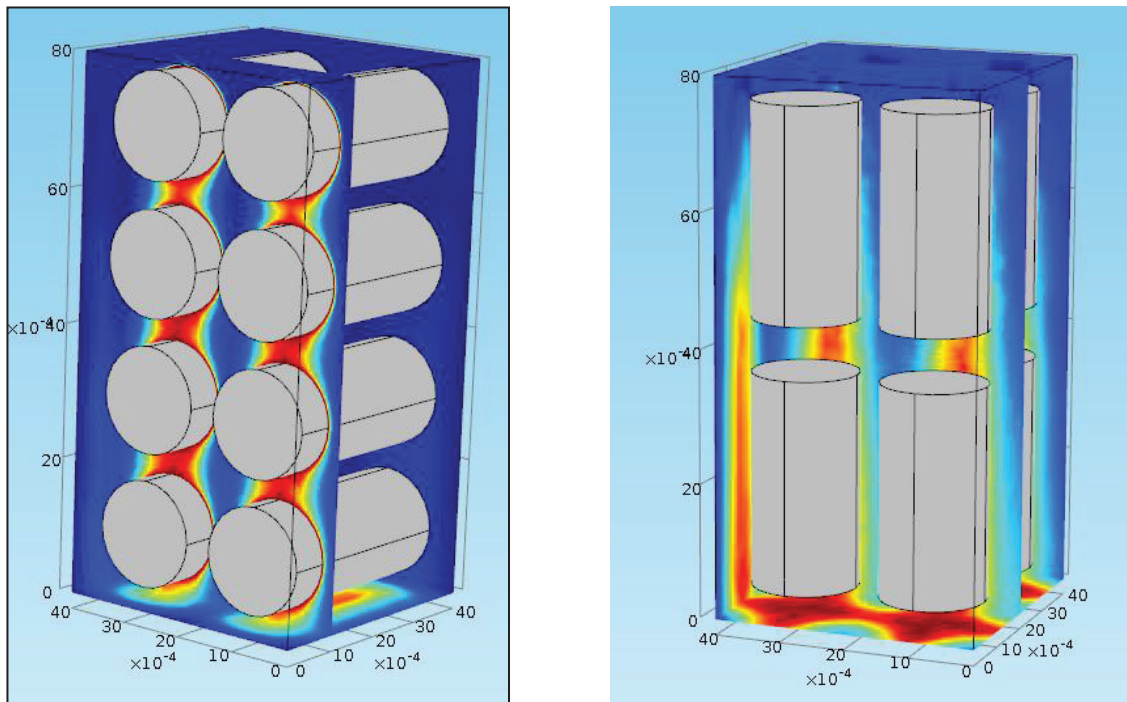
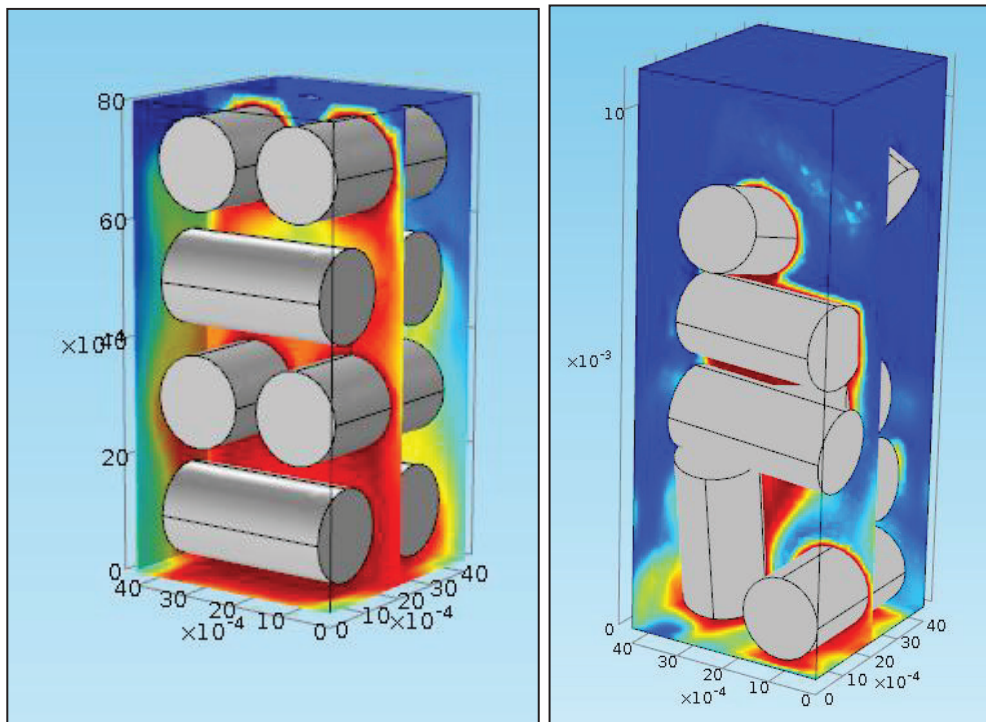


Figure 68 : Profils de concentration (écoulement vers le bas). Rouge : $c=1$, Bleu : $c=0$. Gauche : cas « H » – Droite : cas « V »

Le cas « V » avec des cylindres verticaux et parallèles à l'écoulement présente une concentration en sortie 3 fois plus élevée que le cas H. Le profil de concentration ressemble à celui d'une couche limite de diffusion (dans l'axe de l'écoulement) (Figure 68 - Droite). Cette configuration présente également un effet de canal entre les colonnes de grains qui conduit à avoir une concentration plus faible aux endroits de vitesses maximales.

La concentration moyenne en sortie la plus élevée est obtenue avec des cylindres horizontaux perpendiculaires à l'écoulement positionnées en couches alternées (cas « H alterné »). La concentration en sortie est 5 fois plus élevée que pour le cas « H » ($c = 0.74$). Ce cas est celui qui présente le plus d'opportunité de déviation d'écoulement, le moins d'effet de canal (Figure 69 - Gauche). Le déplacement vertical des cylindres pour les mettre en contact (cas « H alterné contact ») conduit à une diminution de l'efficacité de transfert (concentration finale = 0.56) : les effets de sillage sont plus importants. Le cas « H&V » avec des cylindres horizontaux et verticaux donne la deuxième meilleure dissolution ($c= 0.69$). En comparant avec les cas « H » et « V » (moins bons) et « H alterné » (meilleur), nous concluons que l'amélioration du transfert est due à la couche horizontale alternée (avant dernière couche). Les cas aléatoires donnent des résultats intermédiaires avec une combinaison d'effet canal (dû aux grands espaces entre grains) et d'effet de sillage (Figure 69 - Droite).



**Figure 69 : Profils de concentration (écoulement vers le bas). Rouge : $c=1$, Bleu : $c=0$.
Gauche : Cas horizontaux alternés. Droite : Cas aléatoire B.**

La teneur moyenne en sortie n'est pas reliée à la surface de solide projetée sur un plan perpendiculaire à l'écoulement :

- les cas H&V, H alternés et H alternés contact présentent la même surface projetée (0.79 fois la section horizontale du parallélépipède) et des concentrations variant entre 0.56 et 0.79
- le cas H présente une surface projetée intermédiaire (0.64) entre V (0.50) et les 3 cas ci-dessus (0.79) mais une concentration en sortie de loin la plus basse (0.15).

Le flux de transfert n'est pas uniforme sur les grains (Figure 70). Cela est très intéressant car les modèles de transferts de matière externes (modèles de film) et internes (approche module de Thiele) supposent une concentration uniforme sur toute la surface du grain. Il semble que cette hypothèse ne soit pas toujours vraie.

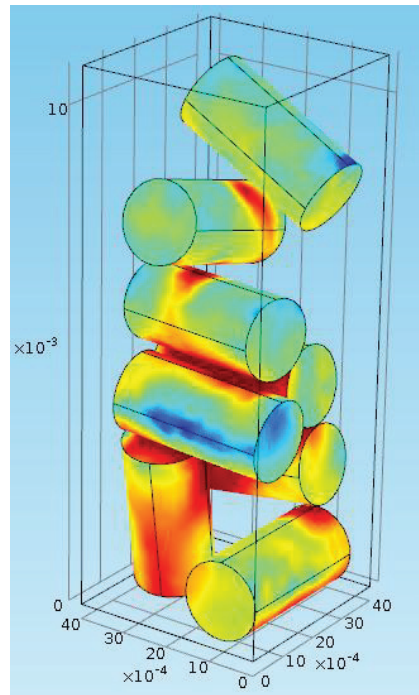


Figure 70 : Flux de dissolution en surface des cylindres. Bleu = flux nul, Rouge : flux = maximal.

De ces calculs, il est possible de donner des tendances :

- une veine de courant contournant les cylindres reçoit moins de traceur
- dans le sillage des premiers objets, le liquide est chargé et permet moins de transfert
- le passage du traceur des zones saturées aux veines de courant peut se faire par diffusion moléculaire ou par mélange des veines de courant.

4.5.4 Calcul de DTS

Des calculs instationnaires ont été réalisés pour calculer la distribution de temps de séjour DTS. Les hypothèses pour la partie transport de concentration sont dans ce cas :

- étude instationnaire
- concentration initiale : $c = 0$ dans tout le volume
- concentration en entrée qui passe de $c=0$ à $c=1$ à $t=0$
- Diffusion moléculaire : $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

Comme attendu, les écoulements dans ces lits fixes de 8 cylindres ne sont pas piston-dispersion (Figure 71). La littérature [46, 14] indique une longueur minimum de 10-15 particules pour stabiliser l'écoulement. Cette taille de lit fixe n'est pas envisageable avec cet outil et la démarche n'a pas été poussée plus loin dans le cadre de ce travail.

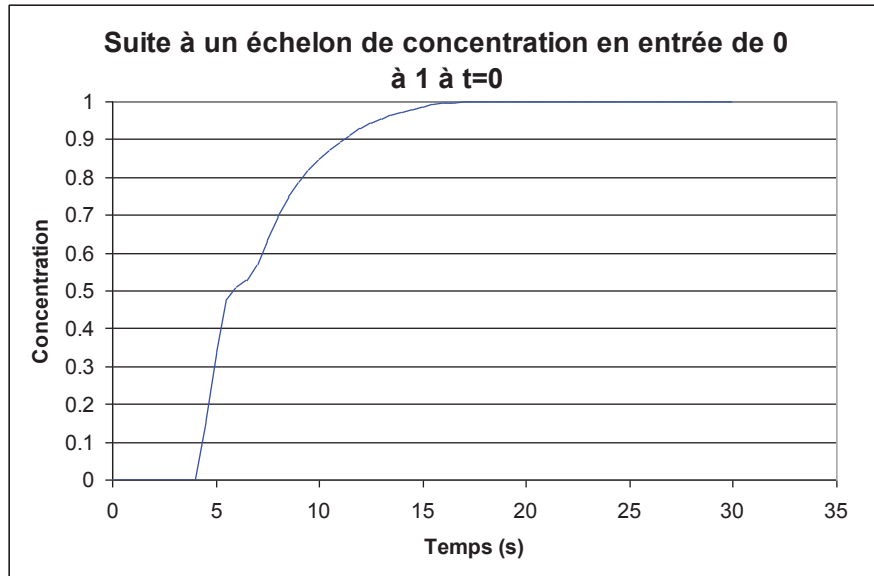


Figure 71 : Profil de concentration suite à un échelon de concentration. Cas Horizontal Alterné.

4.5.5 Calcul réactif

Un calcul réactif a été effectué en introduisant une réaction à la surface des cylindres. Les hypothèses pour la partie transport de concentration sont :

- écoulement stationnaire
- entrée avec une concentration $c = 1$
- réaction en surface des cylindres égale avec un flux consommé de type $-k.c$ (flux en $\text{mol/m}^2/\text{s}$) ; k a pour unité : m/s .
- Diffusion moléculaire : $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

La valeur de la constante de réaction surfacique " k " a été variée sur 4 ordres de grandeur (Figure 72). Quels que soient les empilements, la concentration moyenne en sortie présente une diminution lente à faible activité, suivie d'une diminution plus rapide à moyenne activité puis d'une stabilisation à très forte activité. Pour tous les empilements, la valeur de concentration finale est égale à la valeur réciproque ($c^* = 1 - c$) de celle obtenue durant le calcul de dissolution : à forte activité, la réactivité apparente du réacteur est limitée par le transfert liquide – solide.

La concentration moyenne en sortie de réacteur est également très dépendante de l'arrangement avec un classement qui à forte conversion est celui obtenu en transfert de matière. A faible conversion, les écarts sont faibles et dans l'incertitude des calculs.

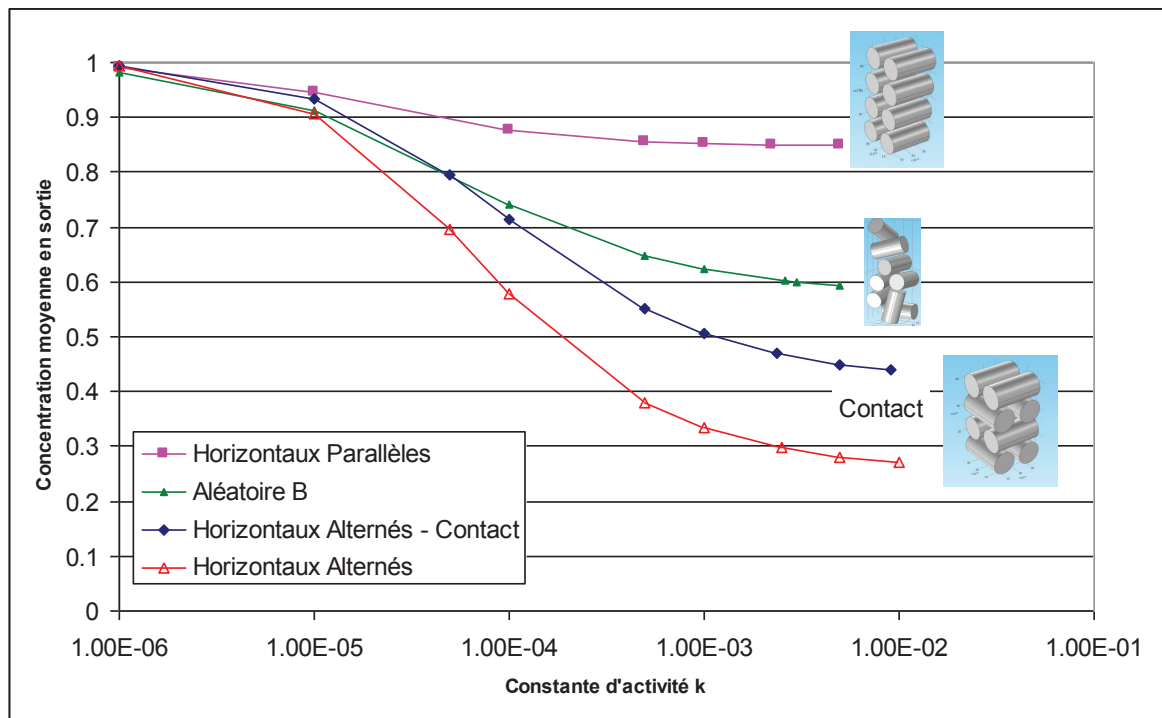


Figure 72 : Calcul réactif pour quatre configurations, $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

La diminution lente à faible constante d'activité est quasiment identique pour tous les arrangements : nous proposons qu'il s'agit d'un régime uniquement contrôlé par la surface réactionnelle disponible et où la diffusion moléculaire est suffisante pour uniformiser radialement les concentrations avant que le flux ne touche le cylindre aval suivant. Cela sera montré au paragraphe suivant (Figure 77). A moyenne activité, des zones appauvries apparaissent en aval des cylindres (Figure 73 - droite).

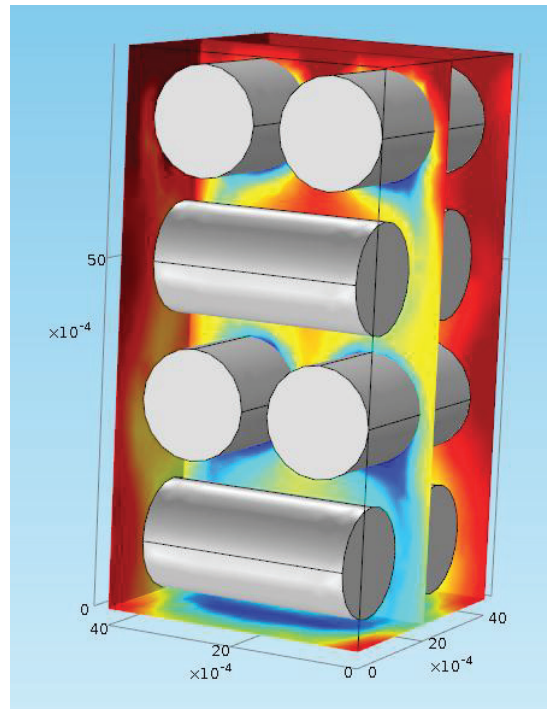


Figure 73 : Calcul réactif sur le cas cylindre alterné sans contact, $k = 10^{-4} \text{ m/s}$ (activité moyenne). Rouge = 1, Bleu = 0.

À forte conversion, la concentration en surface des solides tend vers 0 (Figure 74). En aval des cylindres, les concentrations sont très faibles et les effets de sillage contribuent à limiter la réactivité apparente par limitation de transfert de matière.

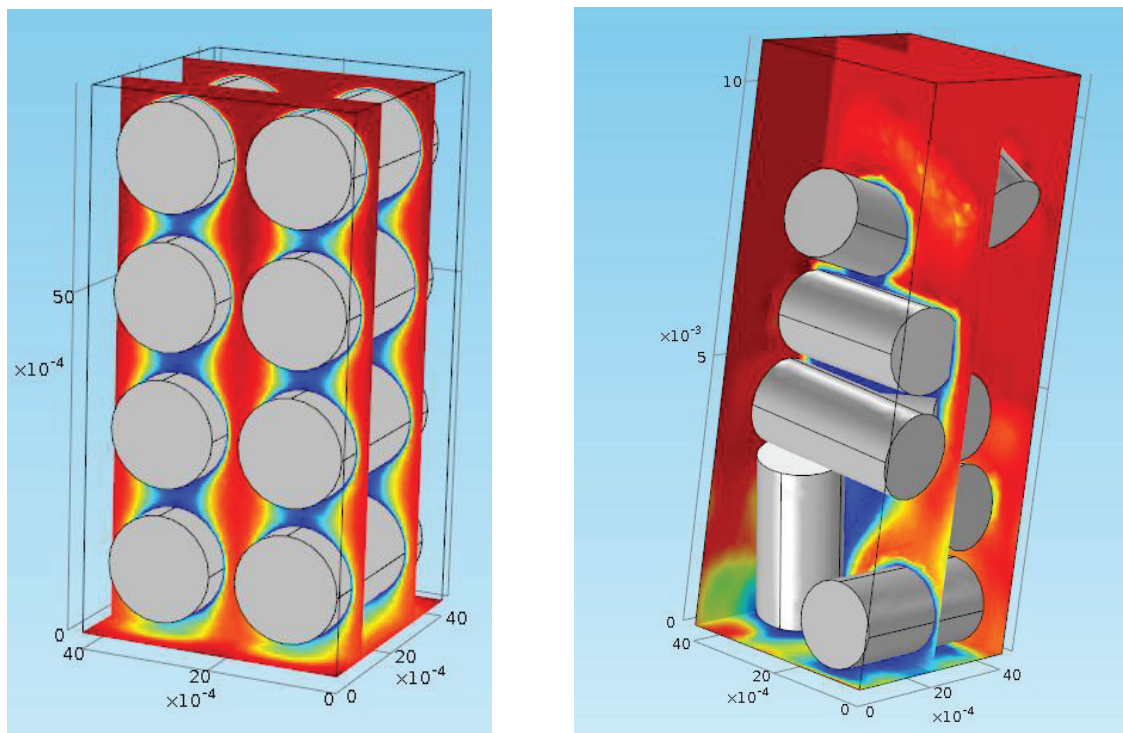
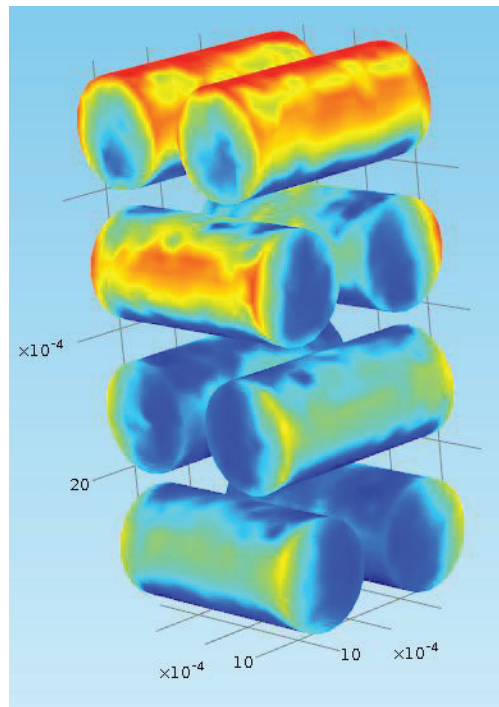


Figure 74 : Profils de concentration à forte conversion ($k = 10^{-2} \text{ m/s}$). Rouge = 1, Bleu = plus faible. Échelles différentes selon les cas. Gauche : cas cylindres parallèles. Droite : cas aléatoire B.

Le tracé du flux de consommation en surface des grains indiquent que l'efficacité de grains présente des variations locales (Figure 75) : la consommation de réactif n'est pas uniforme avec des différences entre l'amont et l'aval (grains de la première couche) mais aussi entre les faces exposées à un flux plus ou moins concentré (effet de sillage et de canal). En régime de limitation au transfert Liquide – Solide, le taux de consommation n'est pas uniforme et dépend de l'hydrodynamique autour du grain.



*Figure 75 : Flux de consommation en surface des cylindres ($k = 10^{-4}$ m/s).
Bleu = flux nul, Rouge : flux = 10^{-4} mol/m²/s.*

4.5.6 Calcul réactif avec forte diffusion moléculaire

D'après les calculs précédents, à faible activité, l'effet d'empilement n'est pas visible. Une explication pourrait être qu'à faible activité la diffusion moléculaire est suffisamment rapide pour équilibrer les gradients transverses de concentration de sorte que la conversion ne dépend que de l'aire de surface réactive (l'aire des cylindres) et pas de l'hydrodynamique locale.

Afin de tester cette hypothèse, des calculs à fort coefficient de diffusion moléculaire ($D_m = 10^{-6}$ m²/s, soit 3 ordres de grandeur de plus) ont été réalisés. Cette valeur correspond à un gaz sous pression. Pour cette valeur de diffusion moléculaire, tous les empilements présentent des performances identiques (Figure 76).

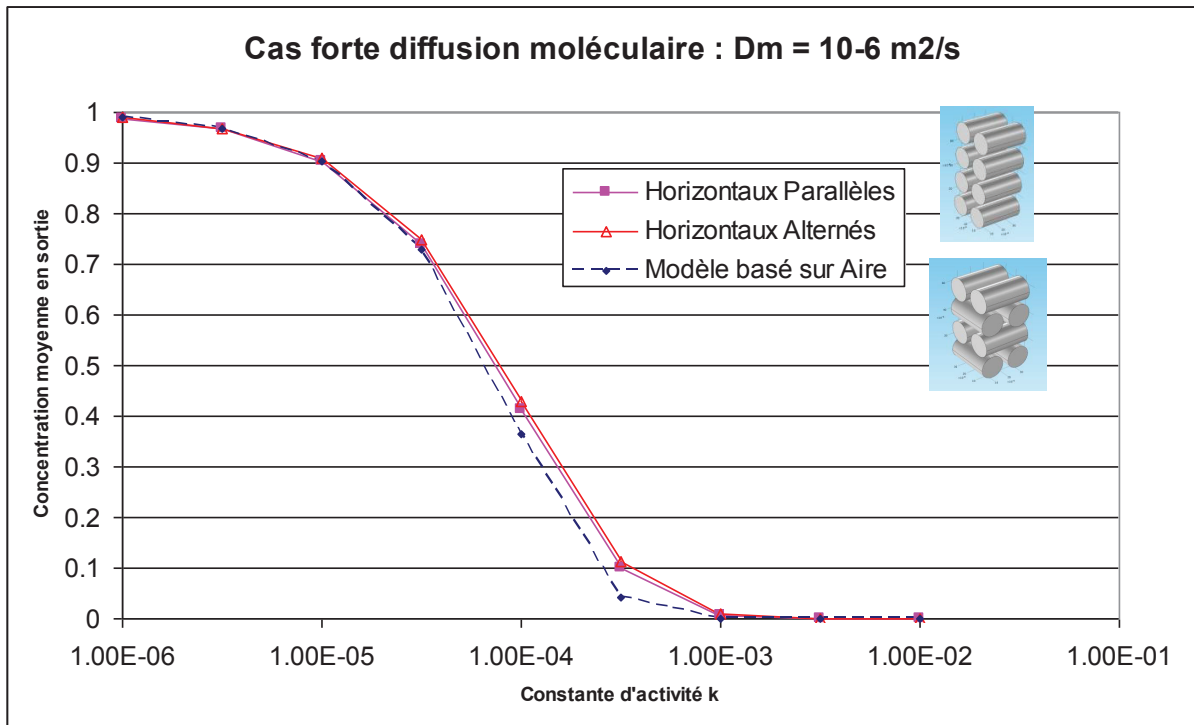


Figure 76 : Calcul réactif pour $D_m = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$: tous les empilements ont les mêmes performances.

À vitesse de réaction modérée ($k = 10^{-3} \text{ m/s}$) et forte diffusion moléculaire, les profils de concentration ne dépendent que de z (direction de l'écoulement) (Figure 77), ce qui valide l'hypothèse d'une uniformisation par diffusion moléculaire indépendamment de l'hydrodynamique. La cinétique apparente dépend alors principalement de la surface réactive disponible.

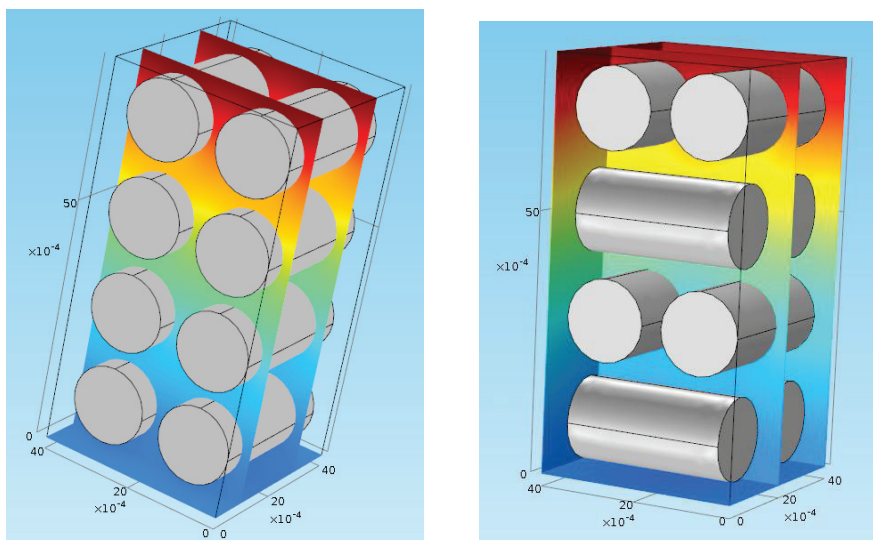


Figure 77 : Calcul réactif à fort coefficient de diffusion moléculaire ($k = 10^{-3} \text{ m/s}$, $D_m = 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$). Rouge = 1, Bleu = 0.5. Echelles identiques pour les deux calculs. Gauche : cylindres parallèles. Droite : cylindre alternés.

Un bilan matière supposant que l'écoulement est 1D (piston) et que l'activité cinétique est proportionnelle à la surface catalytique développée (aire des cylindres) conduit à :

$$\ln\left(\frac{c_f}{c_0}\right) = -\frac{k}{Q} S_{cylindre}$$

Cette équation permet de prédire correctement l'évolution de la concentration en sortie de réacteur pour des constantes cinétiques inférieures à 10^{-4} m/s (Figure 76). La concentration est une fonction de la distance dans le réacteur pour des diffusions moléculaires suffisamment élevées et des constantes de réaction faibles ($k < 10^{-4.5}$). Pour des réactions plus rapides, l'hypothèse d'écoulement 1D n'est plus valable (Figure 78) : la diffusion moléculaire n'est plus assez rapide (par rapport à la réaction) pour uniformiser les concentrations transversalement à l'écoulement.

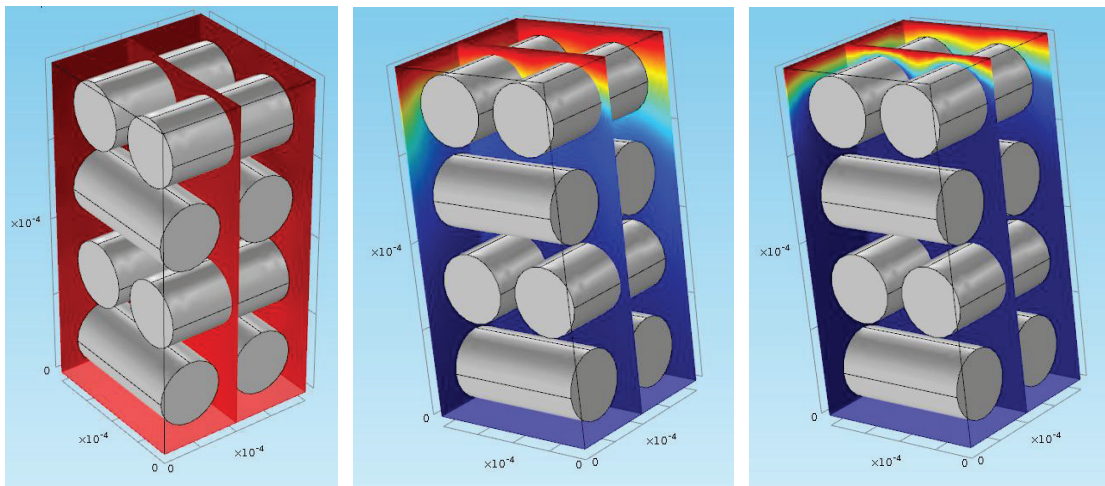


Figure 78 : Profil de concentration pour $D_m = 10^{-6}$ m²/s et $k = 10^{-4}$ m/s (gauche), $k = 10^{-3}$ m/s (milieu), $k = 10^{-2}$ m/s (droite). (Même échelle de couleur pour les 3 cas : Rouge, $c=1$, Bleu, $c=0$).

Afin d'explorer plus en détail ce dernier point, la concentration moyenne en sortie dans le cas d'une activité catalytique importante ($k = 10^{-3}$ m/s) a été calculée sur une large plage de D_m pour les deux empilements « extrêmes⁴⁸ » (Figure 79). A faible coefficient de diffusion moléculaire, les performances des deux empilements sont nettement différentes. La différence diminue quand D_m augmente pour se résorber vers $D_m = 5 \cdot 10^{-7}$ m²/s. Dans les deux empilements, à faibles coefficients de diffusion, les performances apparentes sont limitées par la trop faible diffusion moléculaire.

⁴⁸ Au sens des calculs de dissolution.

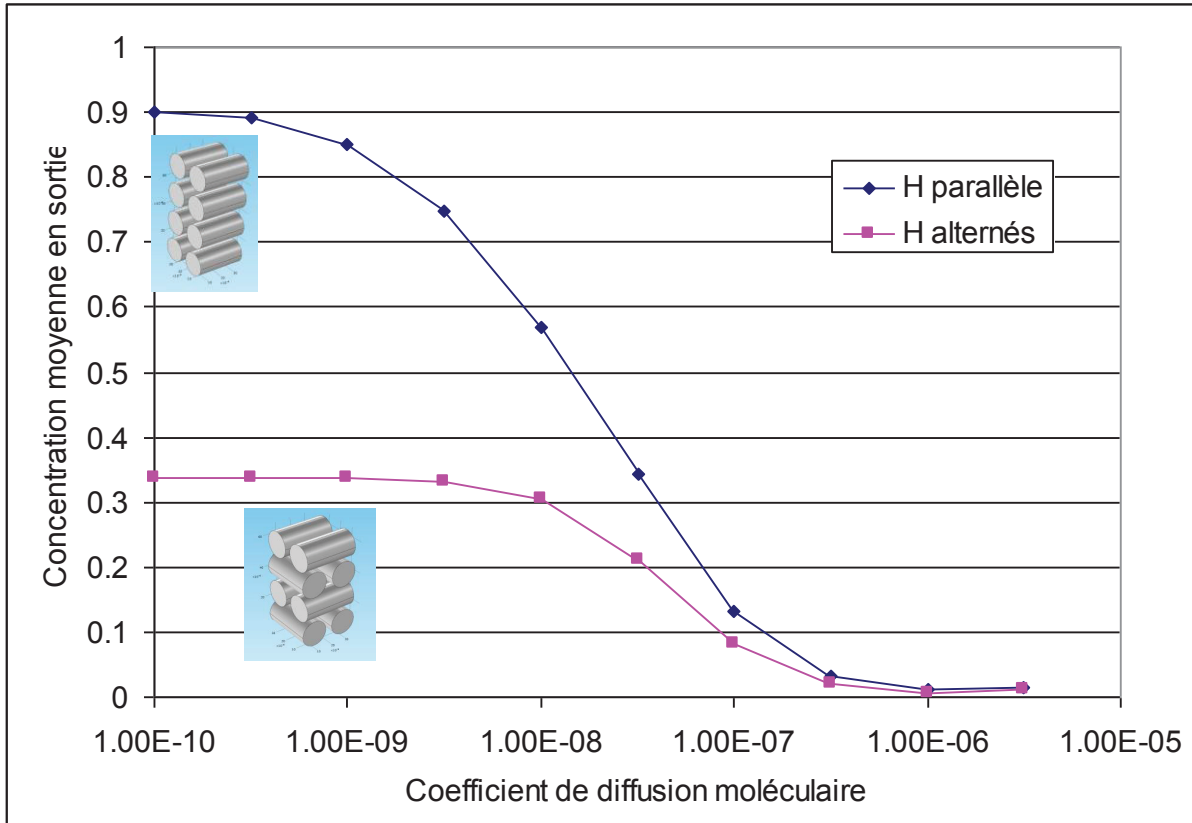


Figure 79 : Évolution des concentrations moyennes en sortie en fonction du coefficient de diffusion moléculaire D_m pour deux empilements. $k = 10^{-3}$ m/s.

4.5.7 Application aux réactions de raffinage pétrochimie

En supposant que la réaction est limitée par la surface de catalyseur disponible et que l'écoulement est 1D, il est possible d'estimer une valeur de k pour différentes réactions de raffinage – pétrochimie en fonction de la conversion et de la VVH :

$$k = -VVH \cdot \ln\left(\frac{c_f}{c_0}\right) \cdot \frac{V_{1\text{grain}}}{\varepsilon_S \cdot S_{1\text{grain}}}$$

Pour des extrudés de diamètre 1.6 mm et longueur 3 mm, le ratio $\frac{V_{1\text{grain}}}{S_{1\text{grain}}}$ vaut 0.31 mm. Pour

des billes de diamètre 2 à 4 mm, le ratio vaut entre 0.33 et 0.67 mm. Pour des réactions habituelles de raffinage – pétrochimie en phase liquide, la conversion est dans la gamme 80 et 99 % et les VVH comprises entre 1 et 50 h^{-1} .

Avec ces valeurs, la constante cinétique de surface k est dans la plage de $3.5 \cdot 10^{-7}$ à 10^{-4} m/s. La gamme basse correspond aux réactions de type hydrotraitement (HDT), hydrocracking (HDK) et la plage haute aux réactions de type hydrogénation de double liaisons « C=C » (HYD). Pour toutes ces réactions réalisées en écoulement gaz-liquide, les réactifs d'intérêt sont en phase liquide de sorte que la diffusion moléculaire à considérer est de l'ordre de 10^{-9} m²/s (phase liquide). D'après la Figure 72 et sa transposition en activité apparente d'ordre 1 (Figure 80), des effets d'empilement sont très probables pour les réactions rapides (HYD). Pour les réactions plus lentes (HDT et HDK), les effets d'empilement ne peuvent être déduits de la précision des calculs actuels. Des calculs plus précis seront nécessaires pour conclure à faible constante d'activité. Les calculs indiquent également que les réactions rapides (HYD) sont opérées en présence de limitations au transfert de matière liquide – solide, ce que confirme l'expérience.

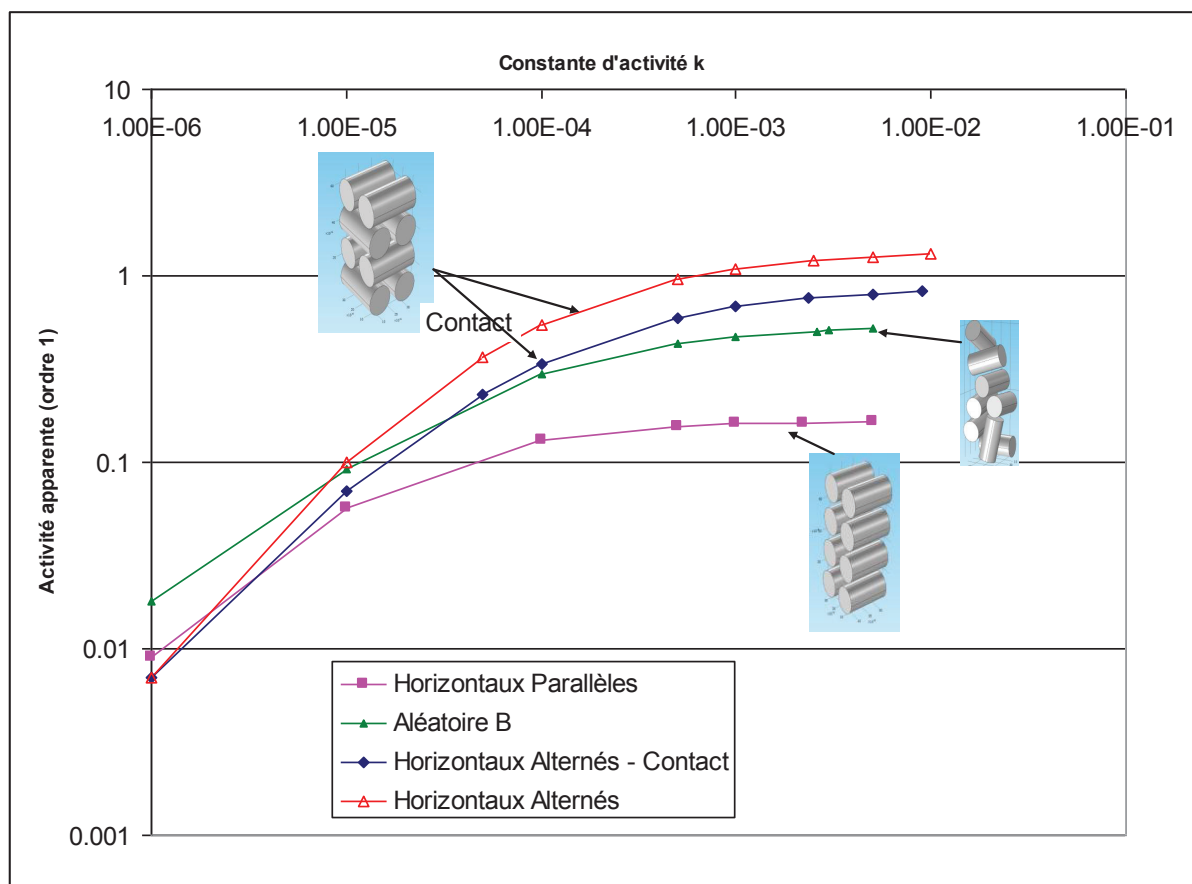


Figure 80 : Activité apparente pour différents empilements en fonction de la constante d'activité surfacique k . $D_m = 10^{-9}$ m²/s.

4.5.8 Interprétation en terme de nombres adimensionnés

Afin de mieux appréhender la relation entre activité catalytique surfacique (k), convection et diffusion moléculaire, il est intéressant de raisonner avec les nombres adimensionnés. Nous avons retenu les nombres de Biot⁴⁹ (Bi) et Péclet (Pe) qui comparent respectivement la vitesse de réaction à la diffusion moléculaire et la convection à la diffusion moléculaire. La représentation de la concentration en fonction de Bi et Pe pour deux empilements (Figure 81) montre que les différences de comportement entre les empilements interviennent à fort Bi et fort Pe .

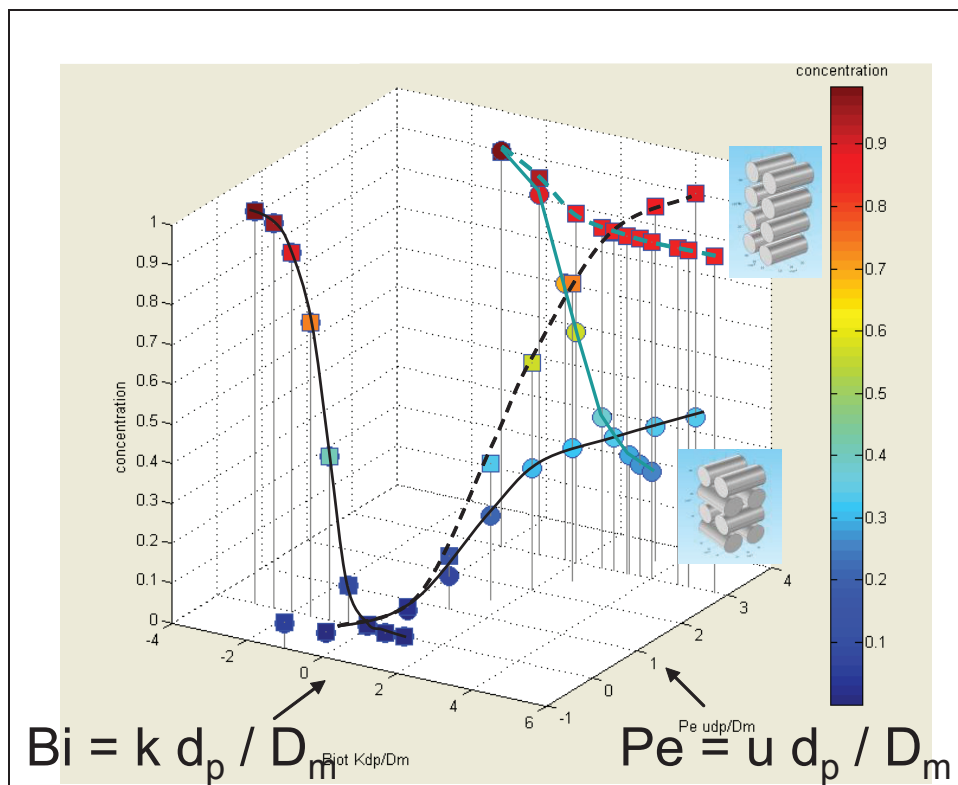


Figure 81 : Concentration en fonction du Biot et du Péclet. Échelle logarithmique. Courbe tracée pour une seule valeur de la vitesse.

Sur la base de ces résultats, nous proposons une ébauche de carte des effets d'empilement (Figure 82). Dans cette carte, les frontières ont été placées sur la base des points disponibles : la frontière « pas d'effet / effet moyen » correspond au premier point où les calculs sur 2 géométries ne donnent pas les mêmes résultats, la frontière « effet moyen / fort » est placée avant la zone de limitations aux transferts. Cette carte pourrait tout aussi bien être une carte d'apparition des limitations aux transferts de matière : en présence de réaction rapide (Bi élevé) ou de convection rapide (Pe élevé).

⁴⁹ Le nombre de Biot et le nombre de Damköhler sont dans ce cas identique.

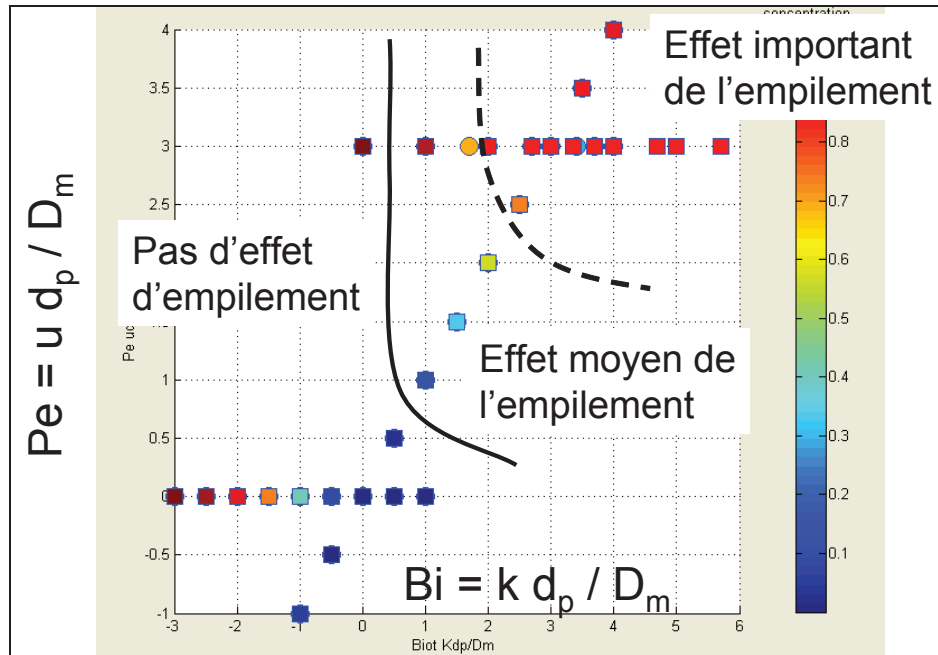


Figure 82 : Carte des effets d'empilement dans le plan $Bi - Pe$. Echelle logarithmique.

4.5.9 Synthèse sur les calculs CFD sur 8 grains

Des calculs de CFD ont été réalisés dans des empilements réalisés avec 8 cylindres en résolvant successivement l'écoulement laminaire et l'équation de convection – diffusion locale. Les effets d'empilements semblent émerger lorsque le transport diffusif transverse est lent devant le transport convectif et le flux réactif. Une estimation des ordres de grandeur de constante cinétique pour les réactions de raffinage pétrochimie indique que les effets d'empilement sont très probables pour des réactions de type hydrogénation de double liaisons « C=C » et peu probable pour des réactions d'hydrotraitement. Ce dernier point sera à confirmer avec une étude plus fine.

L'apparition des effets d'empilement semble liée à celle des limitations au transfert liquide – solide de sorte que les limitations au transfert liquide – solide pourraient être un indicateur de risque d'effet d'empilement.

La plupart des modèles de génie chimique (approche Thiele, k_L , k_{La}) suppose que la concentration dans le liquide entre les grains ("bulk") ne dépend que de z et que la concentration en liquide à la surface des grains est "uniforme". Les calculs sur 8 cylindres indiquent que ces hypothèses ne sont généralement pas valides à l'échelle locale sauf dans le cas où la réaction est lente ($k \sim 10^{-6}$ à 10^{-5} m/s dans notre exemple) et la diffusion moléculaire rapide (Bi faible).

Une première carte des effets d'empilement est proposée dans le plan Biot – Péclet. Cette carte devra être également tracée pour des systèmes plus complexes et avec parois. Il pourrait être intéressant de comprendre la position des frontières sur la base d'arguments physiques.

L'étude a permis de mettre en évidence les limites de l'approche utilisée, notamment en terme de besoin de raffinement de maillage, et de difficulté de gestion des points de contact. Des outils de calculs parallélisés (~100 cœurs) sont nécessaires pour aller plus loin : soit avec des maillages structurés avec pénalisation (type « immersed boundaries »), soit avec des stratégies de maillage soignées.

4.6 Conclusion du chapitre

L'émergence du caractère piston-dispersion dans les lits fixes courts peut être en partie expliquée par une approche statistique sur le nombre de chemins (théorème central limite) qui conduit à des distributions de temps de séjour difficile à discerner des autres modèles de représentation de lit fixe (réacteur piston-dispersion, ou cascade de réacteurs agités). La dépendance du nombre de Bodenstein avec la nature du fluide (gaz ou liquide) implique que d'autres phénomènes sont à prendre en compte, notamment la capacité de mélange de veines de courant entrant en contact. Les travaux de CFD locale montrent également une grande importance de la capacité à uniformiser les champs de concentration perpendiculairement à l'écoulement via la diffusion moléculaire.

Afin d'appréhender les phénomènes propres aux lits fixes de petite taille, des approches locales de simulation d'écoulement réactif ont été explorées. Une approche semi-locale par modélisation du lit fixe par un réseau de pores avec calcul réactif permet de retrouver des résultats expérimentaux en tendance (effet de forme, prédiction de nombre de Bodenstein, longueur minimale requise de lit fixe pour obtenir un comportement piston-dispersion). Des résultats nouveaux ont été obtenus par cette approche concernant les effets aléatoires : la variabilité sur la performance apparente du réacteur diminue quand le nombre de grains augmente. L'extension du modèle à un calcul de DTS n'a pas été fructueux pour des raisons de temps de calcul croissant exponentiellement avec la longueur du réacteur. Les limites du modèle de réseau de pores sont la simplification de la topologie et de la physique ainsi que le choix des lois de probabilités pour décrire les aspects aléatoires de la topologie. Ces limites empêcheront l'approche d'être utilisée en prédiction.

Aussi l'étude locale a été poursuivie en explorant le potentiel d'une approche « simulation directe des écoulements » (DNS en anglais, pour Direct Numerical Simulation) avec description exacte de la forme et position des grains catalytiques, résolution des équations de

Navier-Stokes pour la partie écoulement et de l'équation de convection locale (non moyennée) pour la concentration. Une étude de faisabilité sur 8 cylindres a permis de déterminer que l'écoulement n'est pas piston – dispersion (ce qui était attendu), que les concentrations ne sont pas uniformes autour des grains et que des effets d'empilement peuvent exister en lits fixes quand les effets convectifs et réactifs dominent sur les effets diffusifs. Les limitations au transfert liquide – solide sont observés dans les mêmes conditions que l'effet d'empilement de sorte que les limitations au transfert liquide – solide pourraient être un indicateur de risque d'effet d'empilement.

La CFD locale peut être utilisée pour aller plus loin et répondre aux questions en suspens : étudier des empilements plus importants avec effets de paroi, évaluer l'effet de la porosité sur la réactivité (intérêt d'un chargement dense ?), évaluer l'effet des défauts d'empilement (en enlevant des grains), déterminer les conditions d'application de l'équation piston-dispersion, étudier l'efficacité de grains en présence de limitations aux transferts internes et avec des conditions de concentration en surface de particule dépendant de l'hydrodynamique, ... Elle nécessite des outils numériques parallélisés et adaptés au problème (point de contact, diffusion numérique inférieure à la diffusion physique).

5 Conclusion

5.1 Résumé des travaux

Les critères de conception de réacteur lit fixe ont été revus et il est apparu des besoins de connaissance concernant trois points :

- quel est la nature de l'écoulement gaz-liquide descendant en présence de particules fines ?
- existe-t-il un nombre minimum de grains à tester ?
- quels sont les effets des arrangements aléatoires sur la réactivité apparente du réacteur ?
- relation entre le caractère global (écoulement piston-dispersion) et le caractère local et aléatoire du lit fixe

L'utilisation de poudre dans les réacteurs à lit fixe conduit à une modification profonde de la nature des écoulements gaz-liquide qui deviennent « capillaires ». L'écoulement descendant n'est alors pas de type ruisselant mais s'apparente plus à un écoulement à bulle. Une carte de transition est proposée et les conséquences de cet écoulement sur le génie chimique ont été discutées.

L'effet du nombre de grains de catalyseur (ou échantillonnage) a été abordé par une méthodologie de simulation de type Monte-Carlo pour le cas d'une réaction d'ordre 1 sur un unique composé limitant. Cette méthodologie a été utilisée pour évaluer l'effet de la distribution granulométrique des grains dans le cas de réactions limitées en transfert interne. Un critère sur le nombre minimum de grain à tester dans le réacteur est proposé pour les réactions limitées en transfert interne pour s'assurer que l'échantillon est représentatif en terme de performance du lot complet.

Les effets des arrangements aléatoires sur la réactivité apparente du réacteur ont été étudiés au moyen de modélisation d'écoulement de réactivité, par une approche semi-locale de type réseau de pores aléatoire et par simulation numérique directe sur des empilements de 8 cylindres. L'approche semi-locale permet de retrouver des résultats expérimentaux en tendance (effet de forme du réacteur, prédiction de nombre de Bodenstein, longueur minimale requise de lit fixe pour obtenir un comportement piston-dispersion). Cette approche prédit également que la variabilité sur la performance apparente du réacteur diminue quand le nombre de grains augmente. La simulation directe a permis d'observer que la structure des empilements induit de fortes hétérogénéités dans les champs de concentrations, paramètres ne

pouvant pas être pris en compte dans les modèles piston-dispersion (1 ou 2D). Les limitations au transfert liquide – solide sont observés dans les mêmes conditions que l'effet d'empilement de sorte que les limitations au transfert liquide – solide pourraient être un indicateur de risque d'effet d'empilement.

5.2 Synthèse des propriétés des réacteurs

Sur la base de ces travaux, nous présentons une synthèse des propriétés de réacteur selon la technologie retenue (ascendant, descendant, avec ou sans remplissage de porosité), avec notamment l'insertion de l'écoulement capillaire qui apparaît potentiellement avec l'utilisation de particules fines pour remplir la porosité. Voir Tableau 23.

5.3 Choix du mode d'écoulement

Lors de la conception d'un réacteur unité pilote, se pose la question du mode d'opération : écoulement ascendant ou descendant. Le choix est multi-critère et dépendra principalement, du type de fluide (liquide, gaz, diphasique), de la gamme opératoire, de la réaction (rapide, lente, exothermique ou endothermique) et éventuellement de la versatilité prévue pour l'installation (spécifique ou capable de traiter toute sorte d'applications).

Pour un écoulement monophasique gaz, on préférera l'écoulement descendant pour éviter de « dé-tasser » ou fluidiser le lit fixe tout en sachant qu'il est possible d'opérer en écoulement ascendant à condition de bloquer le catalyseur. Pour un écoulement monophasique liquide, on optera pour un écoulement ascendant, seul à même de garantir un mouillage total du catalyseur. Pour un écoulement gaz-liquide, les deux choix sont possibles : ascendant (régime à bulle) ou descendant, soit sans remplissage de porosité si le critère de Sie est vérifié pour toutes les conditions opératoire (sans oublier l'activation), avec remplissage de porosité sinon.

Le remplissage de porosité (ou la dilution) permettent d'avoir des réacteurs plus isothermes. Du fait de la complexité de la procédure, le remplissage de porosité sera réservé aux réacteurs de petits volumes.

Tableau 23 : Comparaison des différentes technologies de réacteur en écoulement Gaz-Liquide

	Lit fixe Descendant sans remplissage de porosité	Lit Fixe Ascendant sans remplissage de porosité	Lit fixe avec remplissage de porosité avec de la poudre fine
Régime hydrodynamique en écoulement G/L	Écoulement ruisselant (ou capillaire)	Écoulement à bulle ou capillaire	Écoulement capillaire
Critère de régime en écoulement G/L	$I > 4 \cdot 10^{-6}$ et $Ca > 10^{-4}$	Pas de critère	Descendant : $Ca < 10^{-4}$ et $B < 36$ Ascendant : pas de critère
Bo (Nombre de Bodenstein : $u \cdot d_p / D_{ax}$) ⁵⁰	0.02 à 0.05 [26]	0.1 à 0.5 [75, 27, 37, 39]	~ 0.1 (0.04 à 0.25) [30, 71]
Pe	-	+	+++ du fait du L/d_p élevé
Dispersion radiale		+	--
Taux de rétention liquide	~ 0.15	~ 0.5 à 0.9	> 0.8
Mouillage	Partiel	Total	Quasi total
Transfert chaleur	-	+	++
Transfert matière G/L	++	+ (bulle) - (capillaire)	Selon diamètre ++ ($D < 2$ mm) - ($D > 15$ mm)
Commentaire	Nécessite u_{1s} élevé Réservé aux réactions rapides (forte VVH) ou aux très longs réacteurs.	Chargement simple Pe parfois insuffisant à faible longueur.	Réacteurs <u>étroits</u> pour favoriser les transferts radiaux (masse et chaleur) Réacteurs <u>longs</u> pour moyenner les défauts par la longueur Procédure de chargement à soigner. Attention au transfert de matière G/L

⁵⁰ En écoulement monophasique, prendre $Bo = 2$ pour un gaz et $Bo = 0.3$ à 1 pour un liquide.

5.4 Perspectives

5.4.1 Vers un réacteur mono grain ?

Afin de réduire les coûts à l'extrême, la réduction d'échelle conduit à se poser la question d'un test sur un unique grain. Les résultats de cette thèse indiquent au moins deux problématiques :

- 1) quel modèle de réacteur ?
- 2) comment être sûr que le grain est représentatif du lot ?

Les études locales ont montré que l'écoulement autour d'un grain n'est ni piston, ni parfaitement agité. Le seul modèle de réacteur mono grain semble être la simulation numérique directe ce qui rendrait l'exploitation des données très dépendantes du modèle cinétique choisi a priori. Un réacteur piston mono grain nécessiterait à la fois un excellent mélange transversalement à l'écoulement pour éviter que les réactifs éloignés du grain ne passe sans réagir et une faible dispersion axiale pour atteindre de fortes conversion. Les échelles spatiales étant les mêmes, cela semble très difficile, voire impossible. Il est assez facile d'imaginer un réacteur mono grain parfaitement agité en mélangeant les phases de manière à avoir un temps de mélange très réduit (de l'ordre de la seconde serait suffisant pour la plupart des réactions). La limite serait l'impossibilité d'obtenir des conversions très élevées avec un réacteur ouvert ou d'étudier les effets temporels en réacteur fermé.

La représentativité du grain serait critique car la mesure réalisée ne sera pas moyennée par la taille de l'échantillon. Diminuer l'incertitude en répétant les tests est une solution satisfaisante sur le plan mathématique mais coûteuse. D'un point de vue économique et technique, il vaut réaliser un test sur N grains que N tests sur 1 grain.

Un dernier aspect concerne la caractérisation des effluents. Le volume à collecter pour les analyses ne diminue pas aussi vite que la taille des réacteurs et reste de l'ordre de la dizaine de ml. Ce point n'a pas été développé dans cette thèse mais commence à être un point sensible.

Nous concluons qu'il n'est pas intéressant d'envisager un réacteur mono-grain. Des réacteurs de taille très réduite peuvent être envisagés pour des applications en absence de limitations au transfert interne (représentativité des grains testés), avec un suivi par analyses faiblement consommatrices d'effluent (par exemple spectrométrie).

5.4.2 Relier l'échelle locale et le modèle piston - dispersion

Le passage de l'échelle locale aléatoire à une représentation 1D de type piston-dispersion d'un lit fixe reste un sujet de recherche.

La compétition réaction / convection / diffusion semble être la clé de l'apparition des limitations aux transferts ainsi que des effets locaux (aléatoires). Ce point mériterait d'être approfondi sur des empilements de particules plus complexes. Une approche de type simulation numérique directe est aujourd'hui envisageable sur des systèmes de plus de 1000 particules avec des outils de calculs parallélisés. L'expérience indique que c'est à cette échelle que le modèle homogénéisé de type piston-dispersion commence à être valide. Ces travaux sont actuellement en cours avec la thèse de Ferdaous Dorai et Daniel Rakotonirina.

Une autre perspective serait d'explorer mathématiquement la convergence de tout type de DTS en milieu semi aléatoire. Nous avons montré que le théorème central limite indique une convergence des DTS avec la complexité du réseau vers une loi normale dont la forme est peu différente d'une loi piston-dispersion ou d'une loi "cascade de réacteur agité". Existe-t-il une convergence vers une courbe "mère" ? Quels sont les paramètres impactant la vitesse de convergence ? Existe-t-il une équation différentielle simple dont la solution serait plus proche des mesures et permettrait de modéliser le bilan matière dans les réacteurs ?

5.4.3 Aller plus loin sur les tailles d'échantillon

La méthodologie développée au chapitre 3 et basée sur une approche de type Monte-Carlo (analyse statistique d'un grand nombre de calculs avec tirage aléatoire de certaines conditions de calcul) peut être utilisée pour évaluer statistiquement l'impact de tout paramètre "incertain" lié au catalyseur ou au réacteur.

Une première perspective serait de développer l'approche pour des cas où la constante de réaction n'est pas uniforme dans les grains ou entre grain. Une communication à ce sujet a été soumise au congrès CAMURE 2014.

Une autre application intéressante pourrait être de déterminer un critère de dilution maximal d'un lit fixe : la problématique étant qu'en augmentant la dilution, on augmente le risque que le catalyseur soit plus à droite ou à gauche dans le lit... Intuitivement, il est probable que les dispersions axiale et radiale, la largeur et la longueur du lit ainsi que la conversion cible seront des paramètres clés. Une faible largeur ou une forte dispersion radiale permettra d'homogénéiser plus rapidement un écart de concentration. Une longueur plus importante du

réacteur devrait permettre aux grains de travailler plus en "série" qu'en "parallèle" ce qui doit induire un effet moyennant positif sur l'incertitude. Le sujet pourrait être abordé par une approche expérimentale, avec de très nombreux tests, ou par simulation numérique directe une fois les outils capables de traiter des lits de quelques dizaines de cm de haut.

Références bibliographiques

- [1] Pierre Wuithier and André Giraud. *Le pétrole: raffinage et génie chimique*. Technip, 1965.
- [2] F Van Looij, P Van der Laan, WHJ Stork, DJ DiCamillo, and J Swain. Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel. *Applied Catalysis A: General*, 170(1):1–12, 1998.
- [3] Stephen Brunauer, P. H. Emmett, and Edward Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2):309–319, 1938.
- [4] Elliott P Barrett, Leslie G Joyner, and Paul P Halenda. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical society*, 73(1):373–380, 1951.
- [5] Frederic Thibault-Starzyk, Irina Stan, Sania Abella, Adriana Bonilla, Karine Thomas, Christian Fernandez, Jean-Pierre Gilson, and Javier Perez-Ramirez. Quantification of enhanced acid site accessibility in hierarchical zeolites – The accessibility index. *Journal of Catalysis*, 264(1):11 – 14, 2009.
- [6] Ramesh K Sharma, David L Cresswell, and Esmond J Newson. Effective diffusion coefficients and tortuosity factors for commercial catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(7):1428–1433, 1991.
- [7] Pierre Trambouze, Hugo Van Landeghem, and JP Wauquier. *Les réacteurs chimiques*. Technip Paris, 1984.
- [8] JF Mosby, RD Buttke, JA Cox, and C Nikolaides. Process characterization of expanded-bed reactors in series. *Chemical engineering science*, 41(4):989–995, 1986.
- [9] C. Perego and S. Peratello. Experimental methods in catalytic kinetics. *Catalysis today*, 52(2):133–145, 1999.
- [10] I. Pitault, P. Fongarland, M. Mitrovic, D. Ronze, and M. Forissier. Choice of Laboratory Scale Reactors for HDT Kinetic Studies or Catalyst Tests. *Catalysis Today*, 98(1-2):31–42, 2004.
- [11] Stuart Thomson, Christian Hoffmann, Silvia Ruthe, H-W Schmidt, and Ferdi Schuth. The development of a high throughput reactor for the catalytic screening of three phase reactions. *Applied Catalysis A: General*, 220(1):253–264, 2001.

- [12] IE Maxwell, P van den Brink, RS Downing, AH Sijpkens, S Gomez, and Th Maschmeyer. High-throughput technologies to enhance innovation in catalysis. *Topics in catalysis*, 24(1-4):125–135, 2003.
- [13] David Farrusseng. High-throughput heterogeneous catalysis. *Surface Science Reports*, 63(11):487–513, 2008.
- [14] J. M. P. Q. Delgado. A critical review of dispersion in packed beds. *Heat Mass Transfer*, 42:279–310, 2006.
- [15] M.P. Dudukovic, F. Larachi, and P.L. Mills. Multiphase Catalytic Reactors: A Perspective on Current Knowledge and Future Trends. *Catalysis Reviews*, 44(1):123–246, 2002.
- [16] A. Attou and C. Boyer. Revue des aspects hydrodynamiques des réacteurs catalytiques gaz-liquide-solide à lit fixe arrosé. *Oil & Gas Science and Technology*, 54:29–66, 1999.
- [17] F. Larachi, L. Belfares, I. Iliuta, and B.P.A. Grandjean. Heat and Mass Transfer in Cocurrent Gas-Liquid Packed Beds. Analysis, Recommendations and New Correlations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(1):222–242, 2003.
- [18] S.T. Sie. Scale effects in laboratory and pilot plant reactors for trickle-flow processes. *Revue Institut Français du Pétrole*, 46:501–515, 1991.
- [19] N Reinecke and D. Mewes. Investigation of the Two-Phase Flow in Trickle-Bed Reactors Using Capacitance Tomography. *Chemical Engineering Science*, 52:–, 1997.
- [20] M.H. Al-Dahhan and M.P. Dudukovic. Catalyst wetting efficiency in trickle-bed reactors at high pressure. *Chemical engineering science*, 50(15):2377–2389, 1995.
- [21] S Fukushima and K Kusaka. Interfacial area and boundary of hydrodynamic flow region in packed column with cocurrent downward flow. *J.Chem Eng Japan*, 10:461–467, 1977.
- [22] O. Baker. Simultaneous Flow of Oil and Gas. *Oil and Gas Journal*, 53:185–195, 1954.
- [23] A. Gianetto, G. Baldi, V. Specchia, and S. Sicardi. Hydrodynamics and Solid-Liquid Contacting Effectiveness in Trickle-Bed Reactors. *AIChE Journal*, 24:1087–1104, 1978.
- [24] P.S.T. Sai and Y.B.G. Varma. Flow pattern of the phases and liquid saturation in gas-liquid concurrent downflow through packed beds. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66(3):353–360, 1988.

- [25] C. Julcour-Lebigue, F. Augier, H. Maffre, A.M. Wilhelm, and H. Delmas. Measurements and modeling of wetting efficiency in trickle-bed reactors: liquid viscosity and bed packing effects. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(14):6811–6819, 2009.
- [26] H. Gierman. Design of Laboratory Hydrotreating Reactors. *Applied Catalysis*, 43:277–286, 1988.
- [27] T. Burkhardt, J. Verstraete, P. Galtier, and M. Kraume. Residence time distributions with a radiotracer in a hydrotreating pilot plant: Upflow versus downflow operation. *Chemical Engineering Science*, 57:1859 – 1866, 2002.
- [28] Muthanna H. Al-Dahhan and Milorad P. Dudukovic. Catalyst bed dilution for improving catalyst wetting in laboratory trickle-bed reactors. *AIChE Journal*, 42:2594–2606, 1996.
- [29] R.J. Berger, J. Pérez-Ramirez, F. Kapteijn, and J.A. Moulijn. Catalyst performance testing Radial and axial dispersion related to dilution in fixed-bed laboratory reactors. *Applied Catalysis A: General*, 227:321–333, 2002.
- [30] Daniël van Herk, Michiel T. Kreutzer, Michiel Makkee, and Jacob A. Moulijn. Scaling down trickle bed reactors. *Catalysis Today*, 106:227–232, 2005.
- [31] Daniel van Herk, Pedro Castano, Michiel Makkee, Jacob A. Moulijn, and Michiel T. Kreutzer. Catalyst testing in a multiple-parallel, gas–liquid, powder-packed bed microreactor. *Applied Catalysis A: General*, 365:199–206, 2009.
- [32] Daniel van Herk, Pedro Castano, Massimiliano Quaglia, Michiel T. Kreutzer, Michiel Makkee, and Jacob A. Moulijn. Avoiding segregation during the loading of a catalyst–inert powder mixture in a packed micro-bed. *Applied Catalysis A: General*, 365:110–121, 2009.
- [33] M. Leva and M. Grummer. Pressure Drop through Packed Tubes, Part III: Prediction of Voids in Packed Tubes. *Chemical Engineering Progress*, 43:713, 1947.
- [34] Arno de Klerk. Voidage Variation in Packed Beds at Small Column to Particle Diameter Ratio. *AIChE Journal*, 49(8):2022–2029, 2003.
- [35] M. Giese, K. Rottschäfer, and D. Vortmeyer. Measured and modelled superficial flow profiles in packed beds with liquid flow. *AIChE Journal*, 44(2):484–490, 1998.
- [36] G. Rexwinkel, A. B. M. Heesink, and W. P. M. Van Swaaij. Mass transfer in packed beds at low Peclet numbers wrong experiments or wrong interpretations? *Chemical Engineering Science*, 52:3995–4003, 1997.

- [37] A.M. Thanos, G.D. Bellos, P.A. Galtier, and N.G. Papayannakos. Bed length effect on the liquid phase non-idealities and holdup in pilot scale upflow reactors. *Catalysis Today*, 79-80:235–240, 2003.
- [38] A. M. Thanos, P. A. Galtier, and N. G. Papayannakos. Liquide flow non idealities and hold-up in a pilot scale packed bed reactor with cocurrent gas-liquid upflow. *Chemical Engineering Science*, 51:2709–2714, 1996.
- [39] D Bellos, G, P Gotsis, K, and G Papayannakos, N. The gas-liquid contacting effect on the operation of small scale upflow hydrotreaters. *Catalysis Today*, 127(2007):103–112, 2007.
- [40] G. Dagan. *Flow and Transport in Porous Formations*. Springer-Verlag, 1989.
- [41] G. Dagan. Theory of solute transport by groundwater. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 19:183–215, 1987.
- [42] G. Dagan. Statistical theory of groundwater flow and transport : pore to laboratory, laboratory to formation and formation to regional scale. *Water Resources Research*, 22:120S–134S, 1986.
- [43] G.I Taylor. Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 219:186–203, 1953.
- [44] R. Aris. On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 253:67–77, 1956.
- [45] P.G. Saffman. Dispersion due to molecular diffusion and macroscopic mixing in flow through a network of capillaries. *Journal of Fluid Mechanics*, 2:194–208, 1960.
- [46] Antonio Cenedese and Paolo Viotti. Lagrangian analysis of non reactive pollutant dispersion in porous media by means of the particle image velocimetry technique. *Water resources Research*, 32:1329–2343, 1986.
- [47] V. Balakotaiah. Hyperbolic Averaged Models for Describing Dispersion Effects in Chromatographs and Reactors. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 21:318–328, 2004.
- [48] Saikat Chakraborty and Vemuri Balakotaiah. Spatially Averaged Multi-Scale Models for Chemical Reactors. *Advances in Chemical Engineering*, 30:206–296, 2005.
- [49] David E Mears. The role of axial dispersion in trickle-flow laboratory reactors. *Chemical Engineering Science*, 26:1361–1366, 1971.

- [50] J.M. Schweitzer, A. Dandeu, and A. Hipolito. Modeling of Three-Phase Single Pellet String Reactor: Application to the Selective Hydrogenation. In *ISCRE 21*, pages –, 2010.
- [51] JF Le Page et al. *Catalyse de contact*, volume 441. 1978.
- [52] W.E. Ranz. Friction and Transfer Coefficients for Single Particles and Packed Beds. *Chemical Engineering Progress*, 48(5):247–253, 1952.
- [53] A. Lakota and J. Levec. Solid-Liquid Mass Transfer in Packed Beds with Cocurrent Downward Two-Phase Flow. *AIChE Journal*, 36(9):1444–1448, 1990.
- [54] S.V. Jadhav and V.G. Pangarkar. Solid-Liquid Mass Transfer in Packed Bubble Columns. *Chemical Engineering Science*, 45(4):1139–1143, 1990.
- [55] G. Wild, F. Larachi, and J.C. Charpentier. Heat and Mass Transfer in Gas-Liquid-solid Fixed Bed Reactors. In M. Quintard and M. Todorovic, editors, *Heat and Mass Transfer in Porous Media*, pages 616–632. Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [56] M.S.Y. Saada. Assessment of Interfacial Area in co-current Two-Phase flow in Packed Beds. *Chimie et Industrie - Génie Chimique*, 105(20):1415–1422, 1972.
- [57] F.S. Mederos, J. Ancheyta, and J. Chen. Review on criteria to ensure ideal behaviors in trickle-bed reactors. *Applied Catalysis A: General*, 355:1–19, 2009.
- [58] A. Attou, C. Boyer, and G. Ferschneider. Modelling of the Hydrodynamics of the Cocurrent Gas - Liquid Trickle Flow Through a Trickle-Bed Reactor. *Chemical Engineering Science*, 54(6):785–802, 1999.
- [59] J.C. Sternberg and E.E. Poulson. Particulate to Column Diameter ratio effect on Band Spreading. *Analytical Chemistry*, 36:1492–1502, 1964.
- [60] John H. Knox and Jon F. Parcher. Effect of Column to Particle Diameter Ratio on the Dispersion of Unadsorbed Solutes in Chromatography. *Analytical Chemistry*, 41:1599–1606, 1969.
- [61] F. Augier, C. Laroche, and E. Brehon. Application of computational fluid dynamics to fixed bed adsorption calculations: Effect of hydrodynamics at laboratory and industrial scale. *Separation and Purification Technology*, 63:466–474, 2008.
- [62] A.I. Hipolito, M. Rolland, C. Boyer, and C. de Bellefon. Single Pellet String Reactor for Intensification of Catalyst Testing in Gas/Liquid/Solid Configuration. *Oil & Gas Science and Technology*, 65:689 – 701, 2010.

- [63] B. Tidona, S. Desportes, M. Altheimer, K. Ninck, and P. R. von Rohr. Liquid-to-particle mass transfer in a micro packed bed reactor. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55:522–530, 2012.
- [64] M. Rolland. Internes filaires pour chargement d'un réacteur de laboratoire, brevet FR 2 956 041, 2012.
- [65] R. Lenormand. Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media. *J.Fluid Mech*, 189:165–187, 1988.
- [66] P. M. Adler. Multiphase flow in porous media. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 20:35–59, 1988.
- [67] M. Prat. Recent advances in pore-scale models for drying of porous media. *Chemical Engineering Journal*, 86:153–164, 2002.
- [68] S. McGovern, G. Harish, C.S. Pai, W. Mansfield, J.A. Taylor, S. Pau, and R.S. Besser. Multiphase flow regimes for hydrogenation in a catalyst-trap microreactor. *Chemical Engineering Journal*, 135S:S229–S236, 2008.
- [69] S. R. A. de Loos, J. van der Schaaf, R. M. Tiggelaar, T. A. Nijhuis, M. H. J. M. de Croon, and J. C. Schouten. Gas–liquid dynamics at low Reynolds numbers in pillared rectangular micro channels. *Microfluid Nanofluid*, 9:131–144, 2010.
- [70] Matthew W. Losey, Martin A. Schmidt, and Klavs F. Jensen. Microfabricated Multiphase Packed-Bed Reactors: Characterization of Mass Transfer and Reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40:2555–2562, 2001.
- [71] N Marques. Dispersion and Holdup in Multiphase Packed Bed Micro reactors. *Chemical Engineering Technology*, 31:1130–1139, 2008.
- [72] Ion Iliuta, Mohsen Hamidipour, Daniel Schweich, and Faïçal Larachi. Two-phase flow in packed-bed microreactors : Experiments, model and simulations. *Chemical Engineering Science*, 73:299–313, 2012.
- [73] CP Stemmet, Marco Meeuwse, J Van der Schaaf, BFM Kuster, and JC Schouten. Gas–liquid mass transfer and axial dispersion in solid foam packings. *Chemical Engineering Science*, 62(18):5444–5450, 2007.
- [74] J.N Tourvieille. PhD thesis, Université Claude Bernard, 2014.

- [75] M Thanos, A, A Galtier, P, and G Papayannakos, N. Liquid dispersion and holdup in a small-scale upflow hydrotreater at high temperatures and pressure. *Chemical Engineering Science*, 56(2001):693–698, 2001.
- [76] G. Lumay and N. Vandewalle. Experimental study of granular compaction dynamics at different scales: grain mobility, hexagonal domains, and packing fraction. *Physical review letters*, 95(2):28002, 2005.
- [77] M. Hamidipour, F. Larachi, and Z. Ring. Cyclic operation strategies in trickle beds and electrical capacitance tomography imaging of filtration dynamics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(3):934–952, 2009.
- [78] D. Malsch, M. Kielpinski, R. Merthan, J. Albert, G. Mayer, JM Kohler, H. Susse, M. Stahl, and T. Henkel. μ PIV-Analysis of Taylor flow in micro channels. *Chemical Engineering Journal*, 135:S166–S172, 2008.
- [79] G. Bercic and A. Pintar. The role of Gas Bubbles and Liquid Slug Lengths on Mass Transport in the Taylor Flow Through Capillaries. *Chemical Engineering Science*, 52(21-22):3709–3719, 1997.
- [80] Benjamin A. Wilhite, Klavs F. Jensen, Tyrone F. Hill, Luis Fernando Velasquez-Garcia, Alan H. Epstein, and Carol Livermore. Design of a Silicon-Based Microscale Trickle-Bed System for Singlet-Oxygen Production. *AIChE Journal*, 54:2441–2455, 2008.
- [81] F. Augier, F. doux, and J.Y. Delenne. Numerical simulations of transfer and transport properties inside packed beds of spherical particles. *Chemical Engineering Science*, 65:1055–1064, 2010.
- [82] D. Schweich. *Génie de la réaction chimique*. Tec & Doc, 2001.
- [83] Faical Larachi, Rachid Hannaoui, Pierre Horgue, Frédéric Augier, Yacine Haroun, Souhail Youssef, Elisabeth Rosenberg, Marc Prat, and Michel Quintard. X-ray microtomography and pore network modeling of single-phase fixed-bed reactors. *Chemical Engineering Journal*, 240:290–306, 2014.
- [84] Simon A. Logtenberg and Anthony G. Dixon. Computational fluid dynamics studies of fixed bed heat transfer. *Chemical Engineering and Processing*, 37:7–21, 1998.
- [85] Michiel Nijemeisland and Anthony G. Dixon. CFD Study of Fluid Flow and Wall Heat Transfer in a Fixed Bed of Spheres. *AIChE Journal*, 50:906–921, 2004.

- [86] Hannsjorg Freund, Jurgen Bauer, and Thomas Zeiser and Gerhard Emig. Detailed Simulation of Transport Processes in Fixed-Beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44:6423–6434, 2005.
- [87] Hannsjorg Freund, Thomas Zeiser, Florian Hubera, Elias Klemma, Gunther Brenner, and Franz Durst and Gerhard Emig. Numerical simulations of single phase reacting flows in randomly packed fixed-bed reactors and experimental validation. *Chemical Engineering Science*, 58:903–910, 2003.
- [88] A.G. Dixon, M. Ertan Taskin, M. Nijemeisland, and E.H. Stitt. Systematic mesh development for 3D CFD simulation of fixed beds: Single sphere study. *Computers & Chemical Engineering*, 35(7):1171–1185, 2011.
- [89] P. Magnico. Hydrodynamic and transport properties of packed beds in small tube-to-sphere diameter ratio: pore scale simulation using an Eulerian and a Lagrangian approach. *Chemical Engineering Science*, 58:5005 – 5024, 2003.
- [90] Theodoros Atmakidis and Eugeny Y. Kenig. Numerical analysis of mass transfer in packed-bed reactors with irregular particle arrangements. *Chemical Engineering Science*, 81:77–83, 2012.
- [91] M. Renouf, Frédéric Dubois, and P. Alart. A parallel version of the Non Smooth Contact Dynamics Algorithm applied to the simulation of granular media. *J. Comput. Appl. Math.*, 168:375–382, 2004.
- [92] A. Wachs. A DEM-DLM/FD method for direct numerical simulation of particulate flows: Sedimentation of polygonal isometric particles in a Newtonian fluid with collisions. *Computers & Fluids*, 38(8):1608–1628, 2009.

Résumé

Pour des raisons de coûts, les tests de catalyseur mis en forme (billes, extrudés, ...) en réacteur à lit fixe sont mis en œuvre dans des réacteurs de plus en plus petits alors que la taille des objets catalytiques ne change pas. Cette évolution conduit à opérer les réacteurs dans des domaines où la connaissance et les modèles de réacteurs issus des travaux de recherches antérieurs en génie chimique peuvent ne plus être valides. Ce travail de thèse s'intéresse aux conséquences de la réduction d'échelle sur la physique dans le réacteur de manière à pouvoir préciser des règles de dimensionnement et de chargement des unités de test.

Une évolution des plans de chargement proposée dans les années 90 et aujourd'hui très répandue est l'utilisation de poudre fine ($\sim 100 \mu\text{m}$) pour remplir la porosité entre les grains de catalyseur de manière à stabiliser les écoulements gaz-liquide descendant au moyen des forces capillaires. Leurs effets sur la nature des écoulements gaz-liquide dans les lits fixes ne sont pas décrits dans la littérature de génie chimique. Nous proposons d'inclure l'écoulement capillaire dans les cartes d'écoulement en lits fixes et discutons des conséquences sur l'opération des réacteurs pilotes.

Avec la diminution de taille des réacteurs, se pose la question d'une limite inférieure sur le nombre de grains de catalyseur à tester pour que le résultat soit représentatif du lot initial. La non représentativité peut apparaître sous deux formes : 1) la représentativité de l'échantillon testé dans le réacteur de test, 2) l'impact de la manière (aléatoire) dont les grains se sont positionnés dans le réacteur sur la performance globale du réacteur. Pour des réactions limitées en transfert interne grâce à une méthodologie de type Monte-Carlo, nous avons montré que l'échantillonnage peut induire une incertitude sur l'évaluation de la performance du catalyseur de l'ordre de quelques °C. Les effets aléatoires d'empilement ont été étudiés par un modèle de réseau de pores aléatoire et par simulation numérique directe sur 8 grains cylindriques. À l'échelle du lit, les effets aléatoires sont amoindris quand la taille du lit fixe augmente indépendamment de la forme. À l'échelle locale, ils résultent d'une compétition entre la diffusion moléculaire transversalement à l'écoulement d'une part et convection et réaction d'autre part et apparaissent conjointement aux limitations au transfert externe. Une ébauche de carte d'apparition des effets aléatoires est proposée.

Le document s'articule autour de 5 chapitres : 1) une introduction détaillée du contexte avec un état de l'art sur les réacteurs à lit fixe de petite taille, 2) la réflexion autour de la nature des écoulements dans des lits fixes dont la porosité est remplie par de la poudre fine, 3) la présentation de la méthodologie d'évaluation des effets de granulométrie et les résultats associés, 4) l'étude des effets aléatoires sur la performance apparente, d'abord par réseau de pores aléatoire puis par simulation numérique directe sur un nombre réduit de grains, 5) une conclusion qui résume les critères de conception de réacteurs de tests à petite échelle, et propose des pistes de continuation du travail.

Abstract

In order to lower costs, testing of catalytic pellets (spheres or extrudates) is performed in ever smaller fixed bed reactors whereas catalytic pellet size is unchanged. This trend leads to operate reactors in domains where traditional chemical engineering knowledge and reactor models may not hold any more. This thesis work focuses on consequences of downsizing in order to propose additional design guidelines for reactor design.

An evolution proposed in the 90's and quite widespread today is the use of fine powder ($\sim 100 \mu\text{m}$) to fill the void space in-between catalytic pellets. The aim is to stabilize gas-liquid down flow through capillary effects. Effects of capillarity is seldom described in the chemical engineering literature and we propose to add the "capillary flow" to gas-liquid flow maps and discuss consequences for pilot reactor operation.

With downsizing arises the question of a minimum number of pellets to test so as to be representative. Deviation can occur in two manners : 1) the sample tested is not representative, 2) the relative random position of all pellets in reactor has an effect on apparent chemical response. Regarding the first point, we showed that for internally mass transfer limited pellets, the number of pellets can induce an incertitude of a few °C on apparent performance. Effect of random position and orientation have been investigated using a pore network model and direct numerical simulation on a bed composed of 8 cylinders. On the fixed bed scale, effects of random packing are lowered when increasing the fixed bed size, independently of reactor shape. At a local scale, they result from a competition of molecular diffusion on one side and convective transport and reaction on the other side. They are concomitant with external mass transfer limitations. A tentative map of random effects is proposed.

The thesis is built in 5 chapters, 1) a detailed introduction of the context and a review of the literature on small fixed bed reactors, 2) a discussion about flow patterns in fixed beds filled with fine powder, 3) a presentation of a methodology to assess the impact of sampling and results in the case of internally mass transfer limited reactions, 4) a study of the effect of randomness in fixed beds first through a pore network model, then using direct numerical simulation, 5) a conclusion that summarizes design criteria and offers a few perspectives for R&D in downsizing .