

# Impact du solvant, de la phase gaz et du catalyseur sur la réaction

## 4.3.1. Solvant industriel et solvant d'étude

Les mécanismes présentés précédemment font intervenir un solvant comme potentiel donneur d'hydrogène. Industriellement, le solvant de la réaction est composé des coupes lourdes de distillation des liquéfiats (typiquement 350-520°C) qui sont ainsi recyclées.

Boduszynski et al. [109] ont étudié deux solvants issus du procédé SRC-I : l'un provenant du charbon Wyodak, l'autre du charbon Kentucky 9/14. Le Tableau 18 présente quelques-unes de ces propriétés. Ces caractéristiques sont données à titre indicatif, elles dépendent à nouveau énormément du charbon et des conditions opératoires du procédé.

Teneur massique exprimée en %m/m :	Solvant issu du charbon Wyodak	Solvant issu du charbon Kentucky 9/14
<b>C</b>	87.4	87.7
<b>H</b>	7.5	7.7
<b>O</b>	3.6	2.8
<b>N</b>	0.9	1.2
<b>S</b>	0.1	0.3
<b>Huiles</b>	94.5 dont 62.9 hydrocarbures 8.9 cycles azotés 23.3 phénols	91.8 dont 61.5 hydrocarbures 11.4 cycles azotés 18.9 phénols
<b>Asphaltènes</b>	4.3	5.9
<b>Préasphaltènes</b>	0.6	2.3

Tableau 18 : Données analytiques sur la composition de deux solvants industriels de liquéfaction du charbon. [109]

Des solvants modèles sont souvent utilisés à la place des solvants industriels pour simplifier l'étude, notamment la tétraline (1,2,3,4-tétrahydronaphtalène). Sa forme hydrogénée est la décaline (isomères cis et trans), sa forme déshydrogénée le naphthalène. Dans les conditions opératoires classiques d'hydroliquéfaction, les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation de la tétraline sont équilibrées. L'introduction initiale de tétraline comme solvant peut donc conduire à la présence de décalines et/ou de naphthalène en fin de réaction. L'utilisation d'un catalyseur d'hydrogénation comme les catalyseurs NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permettent d'accélérer ces réactions.

Hooper et al. [110] ont étudié la dégradation thermique (non catalytique) de la tétraline entre 300 et 450°C tandis que Bounaceur et al. ont modélisé son craquage [111]. DeVlieger et al. [112] ou plus récemment, Li et al. [113], ont étudié quant à eux sa décomposition dans les conditions de la liquéfaction, montrant la formation de nombreux composés, notamment le 1-méthylindane (isomérisation) ou le n-butylbenzene (ouverture de cycle) (Figure 35).

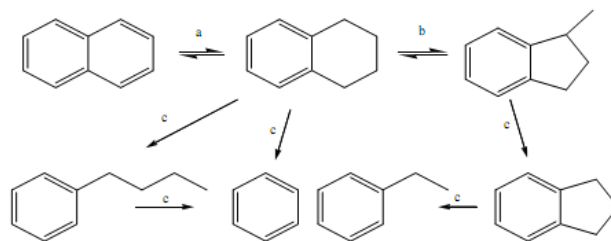


Figure 35 : Produits de dégradation de la tétraline.

### 4.3.2. Impact du solvant sous N<sub>2</sub> et sans catalyseur

Neavel [60] a étudié l'impact de trois solvants sur la conversion : le dodécane, le naphthalène et la tétraline, sous atmosphère d'azote (Figure 36). Il montre qu'en tout début de réaction, le solvant n'a que peu d'importance (la génération des radicaux est donc non sensible au solvant), mais rapidement, dans les solvants non donneurs, des réactions de condensation conduisent à des différences de conversion très marquées.

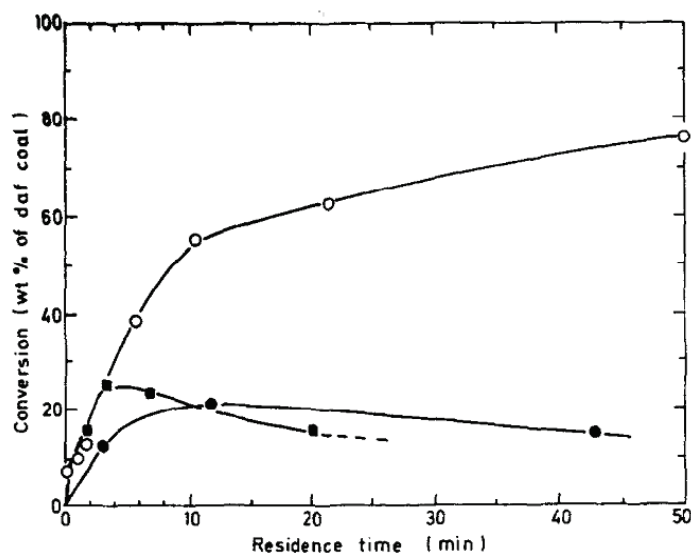


Figure 36 : Conversion de 1.5g de charbon sub-bitumineux à haute teneur en matières volatiles dans 3g de solvant (rapport massique 2/1), sous atmosphère non hydrogénée, à 400°C. Les solvants sont le dodécane (points ronds pleins), le naphthalène (points carrés) et la tétraline (points ronds vides). [60]

### 4.3.3. Action simultanée de la phase gaz sur le solvant et le charbon

Le Tableau 19 montre les résultats obtenus par l'équipe de Klein [114,115]. Les conversions obtenues dans la tétraline et dans le méthyl-naphthalène (utilisé à la place du naphthalène car liquide à température ambiante) sont du même ordre de grandeur. Il semble donc y avoir une hydrogénation rapide du méthyl-naphthalène en tétraline, ce qui permet au solvant de jouer son rôle de donneur. Dans ce cas, il n'y a pas d'impact du catalyseur.

	Conversion (%m/m)	
	Avec catalyseur	Sans catalyseur
<b>Tétraline</b>	57.2	55.4
<b>Méthyl-naphtalène</b>	54.8	55.2

Tableau 19 : Conversion d'un charbon Illinois n°6 à 420°C, 6.8 MPa d'H<sub>2</sub>, avec et sans catalyseur NiMo, dans la tétraline ou le méthyl-naphtalène (rapport massique solvant/charbon =8/1), pendant 30min (pour 4g de charge). [114,115]

Une autre étude de l'équipe de Ouchi [116] sur des molécules modèles, le dibenzyl et le benzylphényléther, montre les résultats présentés dans le Tableau 20. L'impact du catalyseur sur la conversion de ces molécules est dans ce cas très marqué. A noter que d'autres publications montrent l'impossibilité de convertir la tétraline en naphtalène en l'absence de catalyseur [87,117]. L'action du catalyseur sur l'hydrogénation du solvant durant l'hydroliquéfaction est toujours sujette à débat.

	Conversion (en %mol) du :			
	Dibenzyl		Benzylphényléther	
	Avec catalyseur	Sans catalyseur	Avec catalyseur	Sans catalyseur
<b>Tétraline</b>	100	0	100	65.6
<b>Naphtalène</b>	84.3	0	100	71.3

Tableau 20 : Conversion du dibenzyl et du diphényléther (1.25mol) dans la tétraline et le naphtalène (rapport molaire 1/5), à 400°C, 3 MPa pendant 15min, avec et sans catalyseur (Ni stabilisé). [116]

#### 4.3.4. Effet de l'hydrogène gazeux

L'effet de l'hydrogène sur la dissolution a été observé par Guin et al. [118], qui se sont intéressés à l'observation au microscope des particules de charbon après liquéfaction dans une huile paraffinique (Figure 37). Dans un solvant non donneur, on constate un impact significatif de la phase gaz sur la taille des particules de charbon.

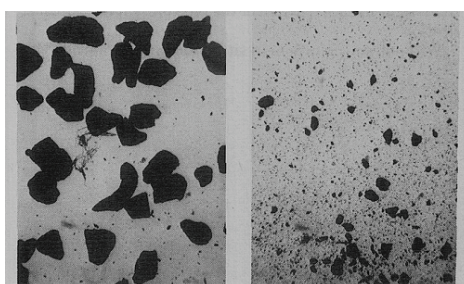


Figure 37 : Effet de l'hydrogène gazeux sur la dissolution des particules de charbon : tests à 400°C, pendant 2h dans une huile paraffinique, à gauche sous N<sub>2</sub>, à droite sous H<sub>2</sub>. [118]

Citons également les travaux de Tomic [119], qui travaillant sans solvant et sans catalyseur, voit la conversion passer de 14%m/m sous N<sub>2</sub> à 19%m/m sous H<sub>2</sub> (conversion à 400°C, sans catalyseur, pendant 30min pour 2.5g de charge).

Enfin, il est possible de noter les travaux de Gözmen [120], qui travaillant sans solvant, à 400°C sur 2.5g de charbon, obtient en 30min une conversion de 93.3%m/m avec catalyseur (heptamolybdate d'ammonium), contre 89.7%m/m sans catalyseur.

### 4.3.5. Conclusion

Les publications concernant les mécanismes réactionnels ou les interactions solvant-phase gaz-catalyseur sont très nombreuses dans la littérature. Le Tableau 21 présente quelques-unes de ces références, en fonction de l'effet étudié. Le solvant comme la phase gaz jouent un rôle dans l'hydroliquéfaction du charbon, différent si l'autre est présent ou non, et dépendant fortement des autres conditions expérimentales.

		Études
Impact du solvant	Avec H <sub>2</sub> sans catalyseur	Tomic 1996 [119] Naraln 1985 [121] Ishihara 1990-2005 [122,123] Skowronski 1984 [124] Cronaeur 1978-1982 [125-127] Wei 2000 [128] Kamyia 1986 [129]
	Avec H <sub>2</sub> avec catalyseur	Klein 2000 [114,115] Cronaeur 1978-1982 [125-127] Wei 2000 [128]
	Sans H <sub>2</sub>	Neavel 1976 [60] Klein 2000 [114,115] Tomic 1996 [119] Cronaeur 1978-1982 [125-127] Kamyia 1986 [129] Mochida 1978,1988 [130,131] Curtis 1979-1985 [132-134] Naraln 1985 [121]
Impact de la phase gaz	Sans solvant, avec catalyseur	Gozmen 2002 [120] Tomic 1996 [119]
	Sans solvant, avec catalyseur	Derbyshire 1981-1986 [135-137] Gozmen 2002 [120] Tomic 1996 [119]
	Avec solvant non donneur	Tomic 1996 [119] Guin 1976 [118]
	Avec solvant donneur sans catalyseur	Vernon 1982 [86] Naraln 1985 [121] Tomic 1996 [119] Skowronski 1984 [124]

Tableau 21 : Synthèse des études portant sur les interactions solvant-phase gaz-catalyseur.

## 5. Modélisation

L'hydroliquéfaction du charbon a été modélisée dès les années 1950, avec les travaux de Weller et al. [138,139], qui proposent le schéma réactionnel suivant :

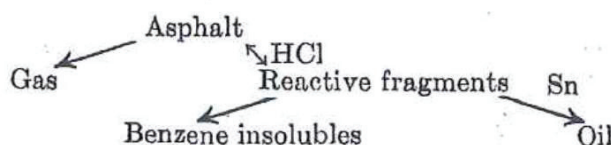


Figure 38 : Schéma réactionnel proposé par Weller et al. dans les années 1950. [138,139]

Ils introduisent la notion de "fragments réactifs", que Curran et al. [87,88] montreront par la suite être des radicaux, et s'intéressent à une catalyse par le chlore et l'étain.

Par la suite, de nombreux autres modèles vont être proposés, suivant différents schémas réactionnels. Cette partie a pour but de montrer quelques exemples, parmi les plus récents, mais la liste n'est pas exhaustive. Les modèles moléculaires ont volontairement été mis de côté, car trop éloignés de la démarche de la thèse.

### 5.1. Modèle de Xu et Kandiyoti (1996)

Xu et Kandiyoti [140] proposent un modèle en deux étapes (Figure 39 avec A : fraction convertie dans la tétraline avant le début de l'étape de craquage "intensif" des liaisons covalentes, B : fraction convertie dans la tétraline après le début de cette étape, et C : fraction non convertie dans la tétraline à 450°C au temps maximal).

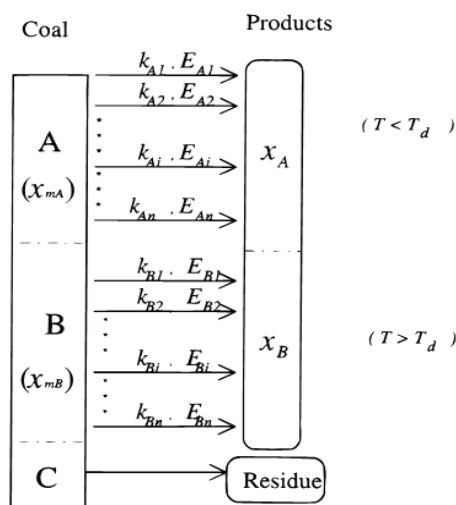


Figure 39 : Schéma réactionnel proposé par Xu et Kandiyoti (1996). [140]

La première étape représente les réactions ayant lieu avant le début du craquage "intensif" des liaisons covalentes, et la deuxième les réactions ayant lieu après. La séparation entre ces deux étapes est liée à un critère de température (350°C ou 375°C). Lors de chaque étape, de multiples réactions en parallèle ont lieu, indépendantes, irréversibles et du premier ordre. Le modèle permet de calculer des énergies d'activation pour chaque étape, respectivement comprises entre 35 et 80 kJ.mol<sup>-1</sup> pour la première étape et 160 et 275 kJ.mol<sup>-1</sup> pour la deuxième. A noter que différentes charges ont été utilisées, dans un large excès de tétraline, sous N<sub>2</sub>.

## 5.2. Modèle de Douglas et al. (1994)

Le schéma réactionnel du modèle de Douglas et al. [141,142] est représenté en Figure 40. Il représente la liquéfaction du charbon dans le réacteur de dissolution du pilote de Wilsonville (procédé ITSL, *integrated two stage liquefaction*). Les effets expérimentaux suivants ont entre autres été étudiés : le temps de réaction, la température, la pression, la quantité de catalyseur au fer, le rapport solvant/charbon.

Ce modèle, assez complet, présente l'avantage d'une bonne description des produits et d'intégrer de nombreux paramètres de réaction, mais l'inconvénient de ne s'intéresser qu'aux rendements (pas de qualité des produits) et sur une seule charge.

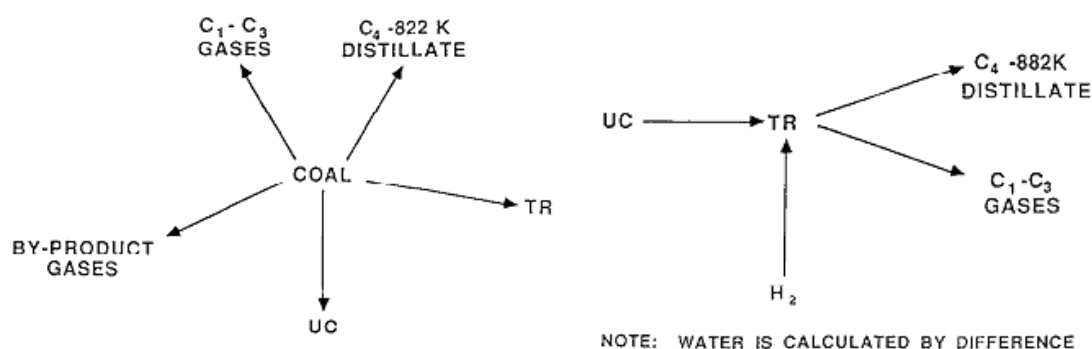


Figure 40 : Schéma réactionnel proposé par Douglas et al. (1994). TR = thermal resid et UC : unconverted coal.[141,142]

## 5.3. Équipe de Cronaeur et al.

### 5.3.1. Abichandani 1982 – Modèle global

Le schéma cinétique proposé par Abichandani et al. [143-146] est représenté sur la Figure 41. Ce modèle fait intervenir le solvant à travers la réaction Charbon + Huiles (incluant le solvant) donne une espèce plus réactive (appelée C1 sur la Figure). Les autres conditions opératoires ne sont pas étudiées ici.

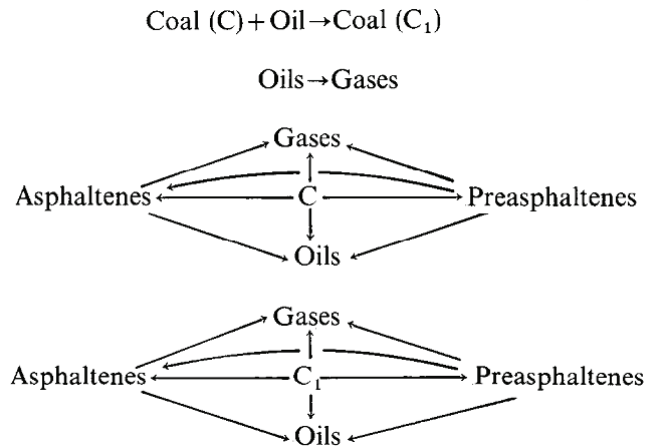


Figure 41 : Schéma réactionnel proposé par Abichandani et al. (1994). [143-146]

### 5.3.2. Shah – Réactions d'élimination des hétéroéléments

Les cinétiques d'élimination des hétéroéléments ont été étudiées principalement sur molécules modèles. Shah et al. [78,147] présentent une revue très complète, quoique déjà un peu ancienne, sur ces réactions. Les effets de rang et de catalyseur sont pris en compte.

### 5.4. Modèle de Brunson (1979)

Brunson et al. [148] proposent un schéma réactionnel représenté en Figure 42. Le charbon initial est découpé en sous-espèces différenciées par volatilité. Les constantes cinétiques déterminées dépendent de la température et de la pression, mais ont été obtenues à partir de points expérimentaux purement thermiques.

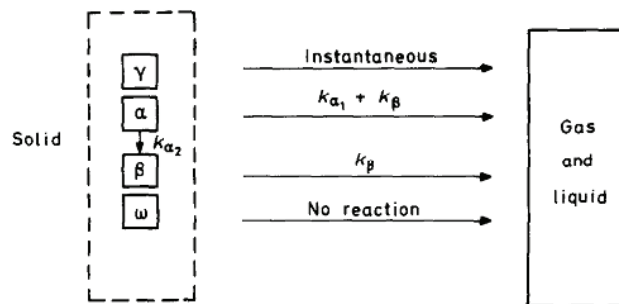


Figure 42 : Schéma réactionnel proposé par Brunson et al. (1979). [148]

### 5.5. Modèle de Gioia et al. (1993)

Gioia et al. [149] présentent des résultats originaux car ils suivent les concentrations en azote et en soufre, grâce à des caractérisations expérimentales par GC-NCD et GC-SCD (Figure 43). La cinétique utilisée est décrite dans les équations ci-après.



avec :

$M$	"Molécules" de charbon : unités structurales naphténo-aromatiques
$A_i$	Produit final
$M^*$	Radical issu des "molécules"
$A_i^*$	Radical précurseur du produit final
$T$	Tétraline
$N$	Naphtalène
$\alpha$	Coefficient stœchiométrique
$\beta$	Coefficient stœchiométrique

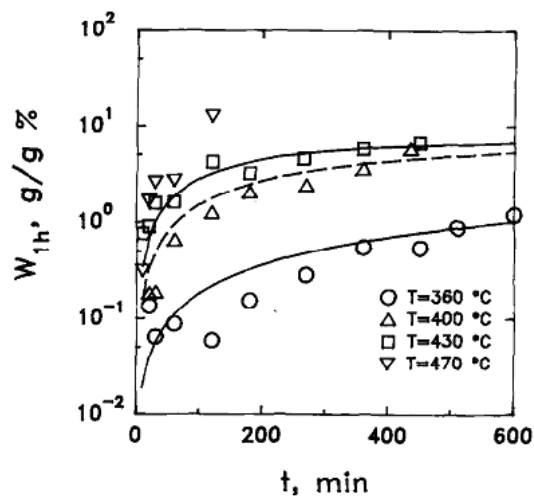


Figure 43 : Modélisation de l'évolution des teneurs en composés au cours du temps à différentes températures. Gioia et al.(1993) [149]

## 5.6. Conclusion

De nombreux modèles cinétiques de l'hydroliquéfaction du charbon existent. La plupart sont basés sur des fractionnements par solubilité, et ne décrivent que les rendements bruts, en intégrant quelques effets de conditions opératoires. Les effets de solvant et d'hydrogénation sont relativement peu pris en compte dans ces modèles. La qualité des produits, notamment au travers de la modélisation de la disparition des hétéroéléments est également peu rapportée.



# Conclusion

---

Ce résumé bibliographique sur l'hydroliquéfaction du charbon s'est articulé autour des parties suivantes : tout d'abord, le charbon a été décrit et caractérisé. Puis l'hydroliquéfaction a été étudiée, en termes de procédés et de caractérisation des produits. L'impact de la nature de la charge et des conditions opératoires a ensuite été passé en revue. Les aspects mécanistiques et cinétiques ont été développés en présentant quelques modèles de la littérature.

Cette étude a permis de mettre en évidence les verrous suivants :

- Les rôles respectifs du solvant donneur d'hydrogène, de l'hydrogène moléculaire, du catalyseur dans l'hydrogénation ne sont pas complètement décrits. De plus, les études sur le sujet sont difficilement comparables.
- De la même manière, bien que les effets des conditions opératoires aient été largement décrits dans la littérature, on note un manque d'homogénéité dans les mises en œuvre expérimentales, et les effets sur les qualités des produits ne sont que parcellaires.
- La caractérisation des liquéfiats est compliquée. On trouve notamment peu d'informations sur les structures de rendement de distillation, et peu de bilans matières complets. Un protocole robuste devra être utilisé afin d'obtenir les informations les plus complètes possibles.
- De nombreux modèles cinétiques existent dans la littérature. Cependant le nombre de fractions descriptives est souvent limité aux huiles, asphaltènes et préasphaltènes, et peu de données sur les cinétiques d'élimination des hétéroatomes sont rapportées.

La littérature sur l'hydroliquéfaction du charbon est vaste. Des équipes de toutes nationalités ont travaillé sur le sujet depuis plus de cinquante ans. Néanmoins, la complexité de la charge d'une part, et les progrès techniques récents permettent d'envisager encore de nombreuses recherches pour l'amélioration des procédés.



## **Chapitre II :**

# **Méthodologie et expérimentations**



# Sommaire

---

<b>Sommaire .....</b>	<b>73</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>75</b>
<b>1. Production des liquéfiats de charbon.....</b>	<b>77</b>
1.1. Description de l'unité.....	77
1.2. Les réactifs .....	80
1.3. Protocole opératoire .....	81
<b>2. Préparation et séparation des produits.....</b>	<b>82</b>
2.1. Déchargement des gaz .....	83
2.2. Déchargement du mélange liquide/solide et préparation pour la distillation.....	84
2.3. Distillation du liquéfiat .....	86
2.4. Fractionnement HL/AS/PAS.....	87
<b>3. Caractérisation des produits.....</b>	<b>88</b>
3.1. Analyses CHONS .....	89
3.2. Analyse des gaz par GC .....	90
3.3. Distillation simulée .....	92
3.4. Analyse moléculaire par GC-FID .....	93
<b>4. Conditions opératoires étudiées au cours de l'expérimentation.....</b>	<b>94</b>
<b>5. Exploitation des données expérimentales .....</b>	<b>96</b>
5.1. Conversion et composition du solide non converti .....	96
5.1.1. Conversion .....	96
5.1.2. Composition du résidu non converti .....	97
5.2. Structures de rendement de distillation .....	99
5.3. Rendements en gaz et consommation d'hydrogène .....	100
5.3.1. Calcul de la quantité de gaz produits .....	100
5.3.2. Calcul de la quantité d'hydrogène gazeux consommé par les réactions d'hydroliquéfaction (hydrogénation du solvant incluse) .....	101
5.4. Composition du solvant et rendement en naphta .....	103
5.5. Rendement en H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> S et NH <sub>3</sub> .....	105
5.6. Huiles lourdes/Asphaltènes/Préasphaltènes.....	108
5.7. Synthèse : bilan-matière et validation.....	109
<b>6. Essai de référence, reproductibilité et caractérisations détaillées.....</b>	<b>112</b>
6.1. Étude et reproductibilité des résultats expérimentaux .....	112
6.1.1. Conversion .....	112
6.1.2. Consommation d'hydrogène .....	112
6.1.3. Structures de rendement.....	113
6.1.4. Qualité des produits .....	113

6.1.5. Fractionnement Huiles lourdes/Asphaltènes/Préasphaltènes .....	114
6.1.6. Analyse des gaz.....	115
6.2. Caractérisation détaillée.....	116
6.2.1. GCxGC et RMN <sup>31</sup> P sur la coupe gazole .....	116
6.2.2. RMN <sup>31</sup> P et RMN <sup>13</sup> C sur les autres coupes.....	117
6.3. Conclusion .....	118
<b>Conclusion.....</b>	<b>119</b>

# Introduction

---

L'étude bibliographique présentée dans le chapitre I a permis de mettre en évidence les verrous scientifiques et techniques bloquant la compréhension des mécanismes réactionnels d'hydroliquéfaction du charbon. Tout d'abord, malgré des données abondantes couvrant de très larges gammes de conditions opératoires, les études sont peu comparables les unes par rapport aux autres, principalement du fait des différences de mises en œuvre expérimentales. De plus, peu d'études s'attachent à présenter des bilans matières complets, et moins encore fournissent des informations détaillées sur la qualité des produits.

Afin de lever ces verrous, les travaux de thèse présentés dans ce mémoire visent à comprendre et à modéliser le rôle des conditions opératoires, telles que la température, la pression, et le rôle du solvant, ainsi que les interactions entre charbon, solvant, hydrogène gazeux et catalyseur. Pour ce faire, un protocole expérimental a été développé et a permis l'acquisition de données nécessaires à la construction d'un modèle cinétique basé sur des regroupements de composés chimiques. La stratégie globale mise en place est présentée schématiquement dans la Figure 44.

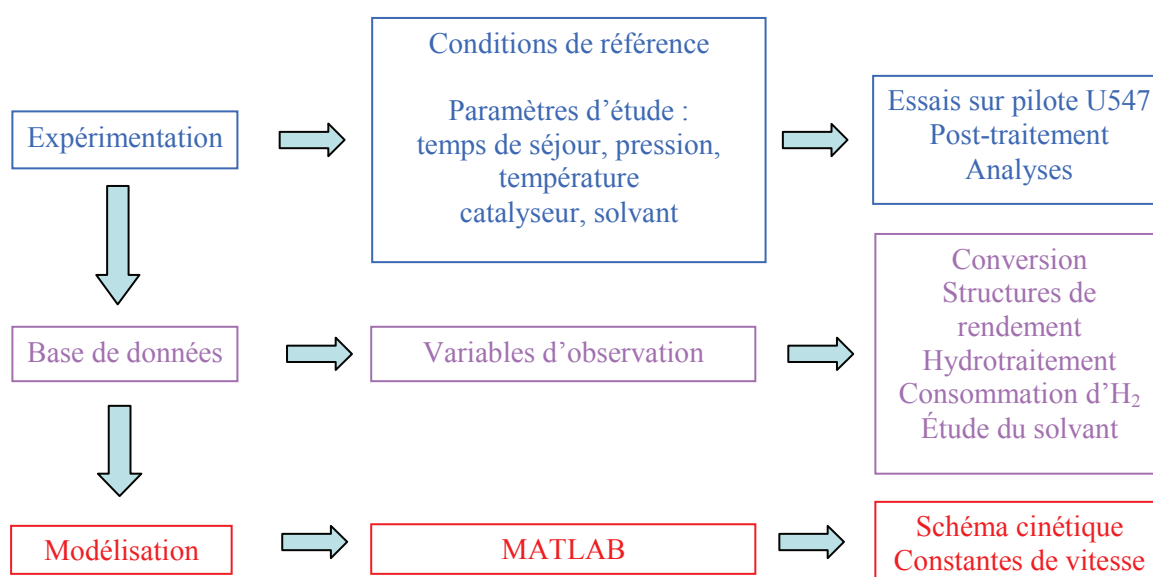


Figure 44 : Stratégie de la thèse : expérimentation, production d'une base de données et modélisation.

De manière plus détaillée, la première étape de la thèse consiste en une partie expérimentale réalisée dans un outil autoclave fonctionnant à haute pression (jusqu'à 22 MPa) et haute température (jusqu'à 450°C). Cette mise en œuvre, à l'échelle du laboratoire, de l'hydroliquéfaction du charbon, transposition du procédé industriel, est décrite au paragraphe 1 de ce chapitre. La production de

liquéfiats dans de multiples conditions expérimentales a ainsi pu être réalisée en suivant toujours le même protocole.

Dans un deuxième temps, afin d'évaluer le plus précisément possible l'impact de ces différentes conditions expérimentales sur les structures de rendement et la qualité des produits, un protocole de séparation et de caractérisation des produits a été mis en place et appliqué aux différents liquéfiats. Ce protocole, complexe et original, est détaillé dans les paragraphes 2 et 3. Il a pour objectif principal de déterminer pour chaque condition opératoire sélectionnée, la conversion du charbon, la consommation d'hydrogène associée, les structures de rendement en coupes de distillation typiques du raffinage pétrolier, les performances d'hydrotraitement et les structures de rendement en huiles lourdes, asphaltènes et préasphaltènes.

La synthèse de toutes ces données issues de l'unité pilote et du post-traitement analytique permet alors d'établir un bilan matière complet et cohérent pour chacune des conditions étudiées. Les hypothèses et les choix effectués pour traiter ces données sont décrits dans le paragraphe 5 de ce chapitre, en s'appuyant sur l'exemple des tests effectués dans les conditions dites de référence (400°C, 16 MPa, 3 h de temps de séjour).

Finalement les différentes conditions opératoires testées durant la thèse sont présentées dans le paragraphe 4. Ces conditions opératoires ont été classées en trois grandes familles qui feront l'objet de trois chapitres du mémoire de thèse. Le chapitre III étudiera l'impact des conditions opératoires sur l'hydroliquéfaction : présence d'un catalyseur NiMo, effet de la température, effet de la pression d'hydrogène, effet du temps de séjour, etc. Le chapitre IV sera plus orienté sur l'étude des interactions solvant-phase gaz-catalyseur grâce à l'utilisation de plusieurs solvants (tétraline, naphthalène, n-undécane, diéthylbenzène (mélange d'isomères)), d'essais sous H<sub>2</sub> ou sous N<sub>2</sub>, en présence ou non d'un catalyseur supporté NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le dernier chapitre expérimental, noté VI, aura pour principal objectif de présenter les travaux préliminaires réalisés sur l'impact de la nature du charbon (Illinois #6, écossais, colombien et sud-africain) sur l'hydroliquéfaction.



# 1. Production des liquéfiats de charbon

---

Il a été montré dans le chapitre précédent que les procédés de liquéfaction du charbon fonctionnent en continu, et le plus souvent avec un recyclage des produits lourds qui servent alors de solvant au procédé. Afin de réaliser l'étude à l'échelle du laboratoire dans un outil autoclave, des adaptations ont donc été nécessaires :

- L'outil utilisé est un réacteur autoclave de 500 mL, permettant de réaliser des essais en mode batch (voir partie 1.1). Il est à noter que ce type d'outil a souvent été utilisé dans la littérature pour étudier l'hydroliquéfaction des charbons.
- Le solvant industriel (normalement un recyclage d'une fraction lourde du liquéfiat de charbon) est remplacé par une molécule modèle, la tétraline, molécule naphthéno-aromatique ayant la capacité de donner de l'hydrogène. D'autres molécules modèles ont aussi été utilisées durant la thèse afin d'étudier les effets plus ou moins donneurs d'hydrogène des solvants (naphtalène, n-undécane et diéthylbenzène (mélange d'isomères)).
- Le catalyseur employé est un catalyseur commercial d'hydrotraitement NiMo sur  $Al_2O_3$ . Ce catalyseur a été préalablement sulfuré avant emploi selon la méthode Totsucat<sup>®</sup> de l'entreprise Eurecat. Ce catalyseur a été le seul utilisé durant la thèse.

L'ensemble des détails relatifs aux réactifs (charbons, solvants, catalyseur) est donné dans la partie 1.2 p 80. Le protocole opératoire est fourni quant à lui dans la partie 1.3 p 81.

## 1.1. Description de l'unité

L'unité autoclave (U547) dont la Figure 45 fournit un schéma simplifié est constituée principalement d'un réacteur de 500 mL permettant de travailler à très haute pression et très haute température. Ce dernier est alimenté par un réseau en azote ou en hydrogène à 10 MPa. Comme la majorité des essais nécessite des pressions supérieures à 15 MPa, un surpresseur permet de stocker le gaz vecteur dans un ballast d'1 L jusqu'à une pression maximale de 25 MPa. Lors des essais d'hydroliquéfaction, cette réserve de gaz permet de compenser les possibles consommations d'hydrogène dans le réacteur et de conserver ainsi une pression totale constante durant l'expérimentation. Le contrôle de la pression est réalisé par un régulateur de type BROOKS. Le suivi de la pression et de la température du ballast permet de déterminer la quantité de gaz qui est injecté au cours du temps.

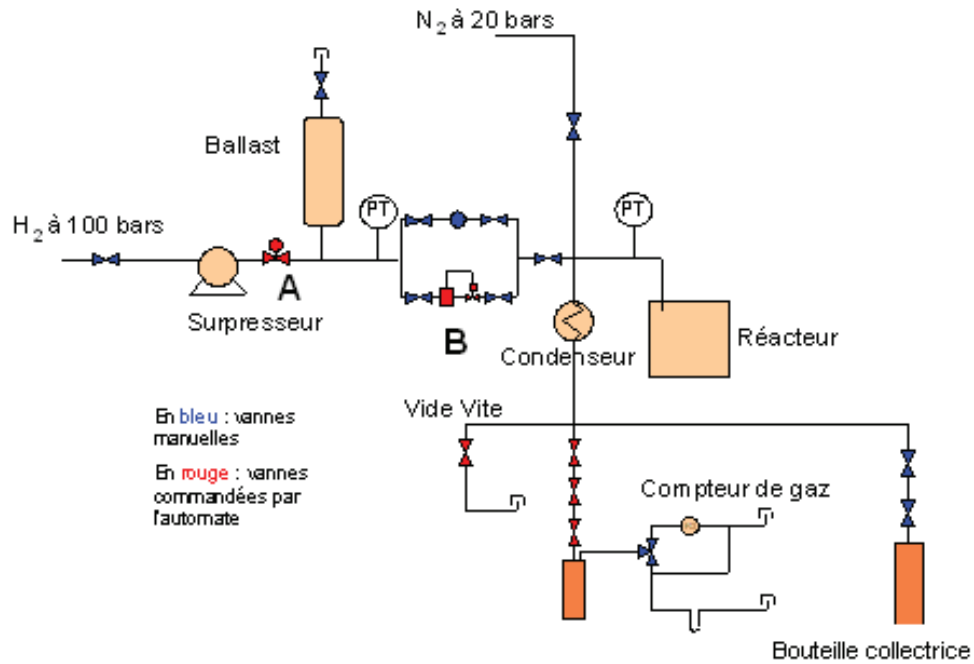


Figure 45 : Schéma simplifié de l'unité U547.

Le réacteur est constitué d'une chemise en Inconel 718 d'une capacité de 502 mL. Il possède aussi des volumes morts de 35 mL qui correspondent aux tubulures des systèmes annexes. Le réacteur a été dimensionné pour travailler jusqu'à 450°C sous des pressions pouvant aller jusqu'à 25 MPa. Si la pression est contrôlée à l'aide du régulateur BROOKS, le contrôle de la température dans le réacteur est assuré quant à lui par deux thermocouples et deux sources de chaleur différentes :

- La source principale est gérée par des cartouches chauffantes situées dans les parois de l'autoclave et est régulée par un thermocouple mesurant la température de la phase liquide.
- La source secondaire est gérée par des cartouches chauffantes situées dans la bride supérieure de l'autoclave et est régulée par un thermocouple mesurant la température de la phase gaz.

Le refroidissement est assuré par un vortex d'air de débit 170 Nm<sup>3</sup>/h (20°C, 1 atm.) passant entre la chemise et le corps métallique de l'unité. Le temps de chauffe dépend fortement des paramètres PID employés. Après optimisation de ceux-ci, pour une consigne de température de 400°C, le temps de chauffe est de 22 min. Le refroidissement est de l'ordre de 30°C/min sur les premiers 200°C de refroidissement. Il permet donc de diminuer la température de consigne en dessous de 200°C en moins de 8 min.

Au niveau de l'agitation, le réacteur est équipé d'un mobile à écoulement radial de type turbine de Rushton. Les vitesses d'agitation peuvent atteindre 2000 tr/min et le moteur est refroidi par un circuit fermé d'eau froide. Ce mobile est auto-aspirant, c'est-à-dire qu'il est creux et que des trous situés au niveau des pales et en haut de la tige permettent d'aspirer le ciel gazeux et de l'injecter dans le liquide, assurant ainsi un bon contact entre la phase gazeuse et la phase liquide (Figure 46).

Après réaction, le prélèvement de la recette gazeuse est réalisé par décompression du réacteur dans une bouteille Grayel de 15 L préalablement tirée sous vide. Ce volume important permet de ne pas dépasser 0.2 MPa de pression dans la bouteille et de pouvoir prélever un échantillon des gaz dans

un ballon baudruche pour analyse en chromatographie gazeuse. A noter que la décompression des gaz peut également être réalisée à travers un débitmètre gaz.

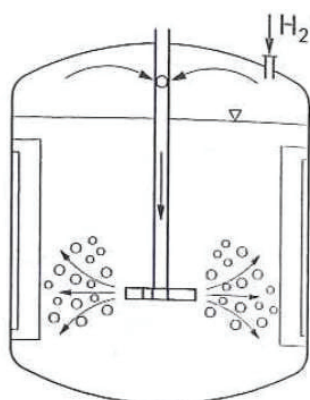


Figure 46 : Principe du mobile auto-aspirant.



Figure 47 : Photographie du réacteur U547.

Pour l'ensemble des travaux de la thèse, les capteurs considérés comme critiques sont ceux destinés à la mesure de la température de la phase liquide, la température de la phase gaz et la pression dans le réacteur. Les erreurs maximales tolérées (E.M.T.) sont de 5°C pour la température et de 0.2 MPa pour la pression.