

Réactions et réacteurs à catalyseur solide

Objectifs

Les objectifs de cette partie sont :

- se familiariser avec les technologies et l'opération de réacteurs catalytiques industriels,
- comprendre les couplages transferts-réaction ayant lieu au sein d'un réacteur catalytique, comportant un fluide en mouvement relatif par rapport au catalyseur (qui est souvent immobile), et déterminer le phénomène limitant et/ou le régime réactionnel,
- obtenir une loi de vitesse de réaction tenant compte des résistances aux transferts,
- choisir et dimensionner le réacteur catalytique.

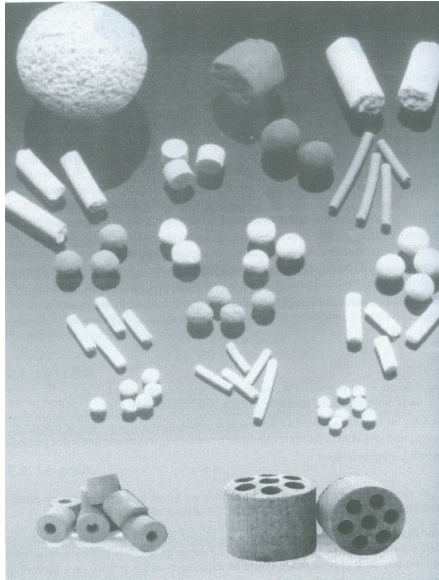
Dans la seconde moitié du 19^e siècle, l'industrie chimique a connu une forte évolution et de grands succès grâce à l'introduction de matières premières d'origine fossile en tant que bases pour les réactions de synthèse. De nos jours la crise du pétrole engendre un intérêt majeur et une investigation intensive des ressources brutes, comme la biomasse. Cependant les fluides fossiles (huile et gaz) représentent encore plus de 90% des produits utilisés par l'industrie chimique et l'industrie pour la génération d'énergie. Les produits chimiques étaient traditionnellement synthétisés selon des voies de synthèse organiques non catalytiques. L'application de méthodes catalytiques s'est alors rapidement développée du fait de coûts de production plus bas et de rejets moindres, et également pour des critères de sélectivités. La catalyse hétérogène est préférée parce qu'un catalyseur solide peut être facilement séparé du fluide et récupéré. Les réacteurs à 3 phases sont alors largement utilisés pour fabriquer une large variété d'intermédiaires industriels et de produits finis. Les réactions triphasiques concernées (hydrogénations, oxydations, hydroformylations ...) rencontrent de nombreuses applications : pétrochimie, industrie pharmaceutique, industrie alimentaire.

Ainsi par exemple, la conversion catalytique des terpènes et de leurs dérivés représente une voie attractive pour la synthèse de médicaments, de parfums, de cosmétiques et de vitamines.

De façon similaire, dans l'industrie agro-alimentaire, les graisses et huiles insaturées sont transformées en produits partiellement ou totalement saturés, car les huiles hydrogénées sont plus stables lors du stockage

Enfin, dans la vie de tous les jours, les convertisseurs catalytiques de voiture ou d'avion sont des réacteurs catalytiques structurés permettant l'abattement de molécules indésirables dans l'environnement des humains.

Il existe un grand nombre de type de catalyseurs : ils peuvent être massifs ou supportés ; pour les catalyseurs supportés (par exemple sur alumine ou TiO_2), on pourra -selon le type de régime réactionnel- utiliser des imprégnations "en coquille d'œuf" ou dans la masse. Comme illustré sur la photographie suivante, on peut également utiliser des formes et des tailles variées de grains de catalyseur, selon l'application concernée.



Diverses formes de grains de catalyseur

1. Réactions à catalyseur solide

Objectifs

Les objectifs de cette partie :

- comprendre comment les phénomènes de transport modifient les concentrations en réactifs ;
- calculer les concentrations en surface et au sein du catalyseur en fonction des paramètres du procédé et des caractéristiques du catalyseur ;
- en déduire des expressions de vitesse en fonction de paramètres externes mesurables ;
- appliquer ces notions aux réactions catalytiques hétérogènes (critères de THIELE ; facteurs d'efficacité).

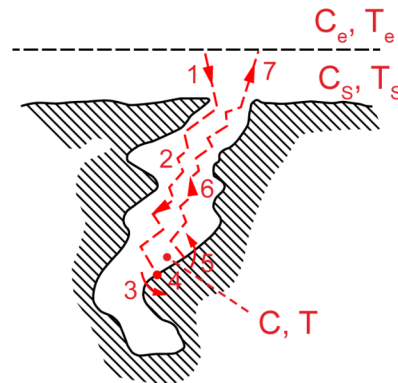
On s'intéresse à une réaction de type $A \rightarrow$ produits catalysée par un solide. Le réactif A est fluide, ainsi que les produits de réaction.

VIDÉO : <https://youtu.be/SuB9gIRNQYs>

Comme illustré sur la figure suivante, on distingue habituellement 7 étapes pour réaliser une réaction catalytique :

1. l'espèce(s) réactive(s) présente(s) dans la phase fluide vien(nen)t en surface du grain de catalyseur (phénomène de transfert externe) ;

2. l'espèce(s) réactive(s) présente(s) dans la phase fluide migre(nt) à l'intérieur d'un pore du grain de catalyseur par diffusion ;
3. l'espèce(s) réactive(s) présente(s) dans la phase fluide s'adsorbe(nt) sur un site actif de catalyseur ;
4. la réaction a lieu ;
5. les produits de réaction non solide désorbent ;
6. les produits de réaction migrent vers l'extérieur du catalyseur via un pore du grain de catalyseur par diffusion ;
7. les produits de réaction s'éloignent du grain de catalyseur (phénomène de transfert externe).



Sept étapes lors d'une réaction catalysée par un solide

Selon la réaction étudiée et selon la configuration du catalyseur utilisé, certaines de ces étapes sont rapides, d'autres plus lentes. La vitesse globale de la réaction sera la combinaison des vitesses de toutes ces étapes. En particulier si l'une des étapes est très lente, sa vitesse s'imposera à l'ensemble du processus ; on la qualifiera alors d'étape limitante.

Généralement on rassemble les cinétiques d'adsorption/désorption et la loi de vitesse de la réaction au sein d'une même expression, qui a typiquement (dans les cas les plus simples) la forme suivante :

$$\bar{r} = \frac{k_1 \cdot C_A}{1 + k_2 \cdot C_A} \text{ et parfois } \bar{r} = \frac{k_1 \cdot C_A}{1 + k_2 \cdot C_A + k_3 \cdot C_P}$$

où A est le réactif et P le produit de la réaction ; \bar{r} est la vitesse moyenne rapportée à l'unité de volume du catalyseur.

Cependant sur un intervalle de concentration limité, cette expression peut se ramener à $\bar{r} = k \cdot C_A^n$, où k ne suit généralement plus une loi d'ARRHÉNIUS pour la dépendance en température.

Dans un certain nombre de démonstrations qui vont suivre, nous nous limiterons au premier ordre ($n = 1$).

1.1. JEU SÉRIEUX : à la dérive

Pour vous initier de manière ludique aux réacteurs à catalyseur solide : [télécharger le jeu "À la dérive"](#), extraire le contenu du fichier ZIP téléchargé, puis lancer l'exécutable.

Conseil

Le carburant de la sonde spatiale du jeu est produit par un réacteur catalytique. Le taux de conversion de ce réacteur induit la vitesse de la sonde : tentez d'observer les cinq anomalies célestes de cet univers, en évitant de heurter les planètes ! mais profitez de leur force gravitationnelle pour vous orienter...

Vous avez trois paramètres à régler sur votre réacteur :

1. le diamètre du réacteur tubulaire,
2. la taille des grains de catalyseur,
3. le débit circulant à travers le réacteur.

1.2. Transport externe autour d'un grain de catalyseur

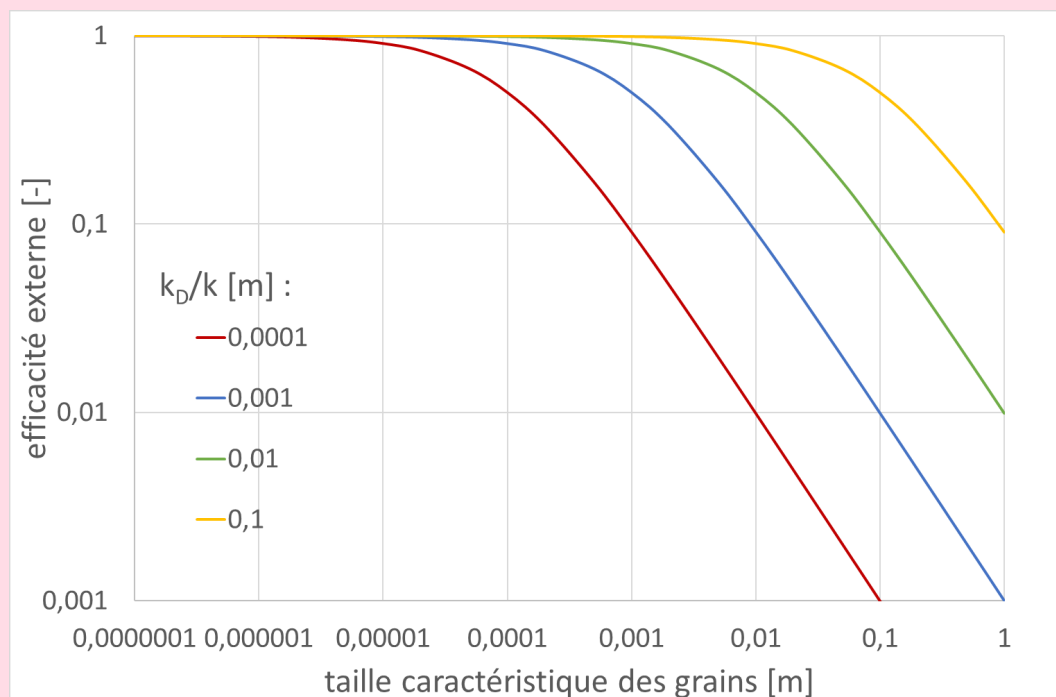
VIDÉO : <https://youtu.be/AiXQgV4OfVY>

✂ Méthode : Détermination du facteur d'efficacité externe

VIDÉO : <https://youtu.be/ezS-vBjg64M>

💡 Notion fondamentale : Facteur d'efficacité externe en l'absence de limitation par le transfert interne

$$\eta_e = \frac{k_D}{k_D + k \cdot L}$$



Efficacité externe en fonction de la taille caractéristique des grains (la valeur sur chaque courbe est le rapport k_D/k)

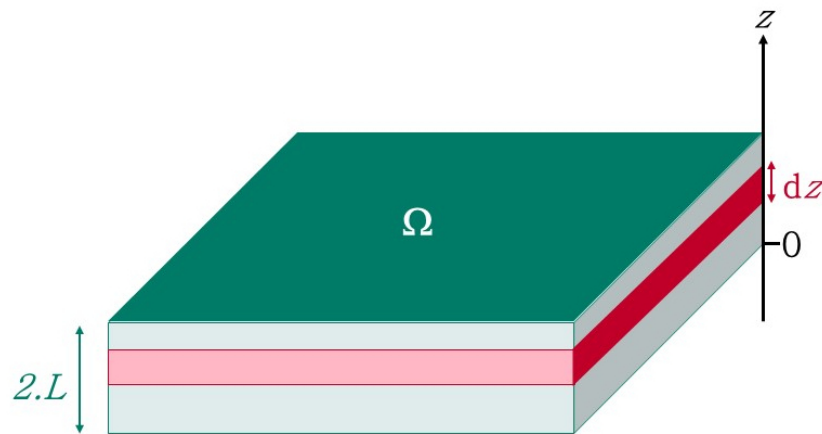
1.3. Diffusion de la matière dans un grain de catalyseur

Objectifs

L'objectif de cette partie est de faire apparaître la notion de régime réactionnel et les nombres adimensionnels qui permettent de déterminer dans quel régime on se trouve pour une application donnée.

VIDÉO : <https://youtu.be/TVIc72R6IcE>

On s'intéresse à une particule poreuse de catalyseur permettant la décomposition d'une espèce A de concentration C . La particule a la forme d'un feuillet plan, d'épaisseur $2 \cdot L$ et de surface Ω . On définit un axe des z selon cette épaisseur, donc orthogonal à la surface plane de la plaquette.



Plaquette de catalyseur.

1.3.1. Modélisation de la diffusion dans une plaquette de catalyseur

Raisonement

La loi de FICK fournit la densité de flux de A qui diffuse à travers un plan parallèle à la surface de la particule : $J = -D_e \cdot \frac{dC}{dz}$.

Le bilan sur une tranche de particule d'épaisseur dz s'écrira donc :

$$-\Omega \cdot D_e \cdot \frac{dC}{dz} - r \cdot \Omega \cdot dz = -\Omega \cdot D_e \cdot \left(\frac{dC}{dz} + \frac{d^2C}{dz^2} \cdot dz \right)$$

Il vient alors $D_e \cdot \frac{d^2C}{dz^2} = r$.

De la même manière, le bilan thermique fournit $\lambda_e \cdot \frac{dT}{dz^2} = r \cdot \Delta rH$.

Les conditions limites à la surface du grain sont :

$$-D_e \cdot \frac{dC}{dz} = k \cdot (C_e - C_s) \text{ en } z = 0 \text{ pour le transfert de matière ;}$$

$$-\lambda_e \cdot \frac{dT}{dz} = h \cdot (T_e - T_s) \text{ en } z = 0 \text{ pour le transfert thermique.}$$

Ceci traduit la continuité des flux internes et externes.

On a bien sûr les mêmes égalité en $z = 2 \cdot L$.

Pour raison de symétrie, au centre de la plaquette de catalyseur (en $z = L$), $\frac{dC}{dz} = 0$ et $\frac{dT}{dz} = 0$.

Supposons pour faire au plus simple, que la vitesse de réaction puisse s'écrire sous la forme d'un ordre n avec une loi d'ARRHENIUS : $r = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathcal{R} \cdot T}\right) \cdot C^n$.

Raisonement

On définit les grandeurs réduites : $\mathbb{C} = \frac{C}{C_s}$; $\theta = \frac{T}{T_s}$; $x = \frac{z}{L}$.

On peut alors réécrire les équations précédentes :

- bilan de matière : $D_e \cdot \frac{C_s}{L^2} \cdot \frac{d^2\mathbb{C}}{dx^2} = r = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathcal{R} \cdot \theta \cdot T_s}\right) \cdot C_s^n \cdot \mathbb{C}^n$;

- bilan thermique : $\lambda_e \cdot \frac{T_s}{L^2} \cdot \frac{d^2\theta}{dx^2} = r \cdot \Delta rH$;

- conditions limites :

- $-D_e \cdot \frac{C_s}{L} \cdot \left(\frac{d\mathbb{C}}{dx}\right)_{x=0} = k \cdot C_s \cdot (\mathbb{C}_e - 1)$ pour la continuité du transfert de matière en surface du grain de catalyseur,

- $-\lambda_e \cdot \frac{T_s}{L} \cdot \left(\frac{d\theta}{dx}\right)_{x=0} = h \cdot T_s \cdot (\theta_e - 1)$ pour la continuité du transfert thermique en surface du grain de catalyseur,

$$-\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=1} = 0 \text{ et } \left(\frac{d\theta}{dx}\right)_{x=1} = 0 \text{ pour les conditions de symétrie.}$$

Remarque

$r_s = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathcal{R} \cdot T_s}\right) \cdot C_s^n$ est la vitesse dans les conditions en surface du grain \ominus (C_s, T_s).

On peut de la même façon définir $r_e = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathcal{R} \cdot T_e}\right) \cdot C_e^n$:
vitesse dans les conditions loin du grain \ominus (C_e, T_e).

Raisonnement

Le bilan matière peut s'écrire : $\frac{d^2C}{dx^2} = \frac{L^2}{D_e \cdot C_s} \cdot k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathcal{R} \cdot \theta \cdot T_s}\right) \cdot C_s^n \cdot \mathbb{C}^n \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathcal{R} \cdot T_s}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_a}{\mathcal{R} \cdot T_s}\right)$ pour faire apparaître r_s et ainsi obtenir : $\frac{d^2C}{dx^2} = \frac{L^2}{D_e \cdot C_s} \cdot r_s \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathcal{R} \cdot \theta \cdot T_s} + \frac{E_a}{\mathcal{R} \cdot T_s}\right) \cdot \mathbb{C}^n$ que l'on réarrange en $\frac{d^2C}{dx^2} = \frac{L^2}{D_e \cdot C_s} \cdot r_s \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{\mathcal{R} \cdot T_s} \cdot \left(\frac{1}{\theta} - 1\right)\right] \cdot \mathbb{C}^n$

La condition de continuité sur le transfert de matière s'écrit : $\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0} = \frac{k \cdot L}{D_e} \cdot (1 - \mathbb{C}_e)$.

Définition : module de THIELE, critère d'activation et nombre de BIOT matière

On nomme critère (ou module) de THIELE $\varphi_s^2 \ominus = \frac{L^2}{D_e \cdot C_s} \cdot r_s$ et critère d'activation $\gamma \ominus = \frac{E_a}{\mathcal{R} \cdot T_s} \cdot \frac{k \cdot L}{D_e}$ n'est autre que le nombre de BIOT matière $Bi_M \ominus$.

Raisonnement

Le bilan matière devient donc : $\frac{d^2C}{dx^2} = \varphi_s^2 \cdot \exp\left(-\gamma \cdot \frac{1 - \theta}{\theta}\right) \cdot \mathbb{C}^n$

Le bilan thermique peut quant à lui s'écrire : $\frac{d^2\theta}{dx^2} = -\beta \cdot \varphi_s^2 \cdot \exp\left(-\gamma \cdot \frac{1 - \theta}{\theta}\right) \cdot \mathbb{C}^n$

Définition : critère de thermicité

Où le critère de thermicité de PRATER $\beta \ominus = \frac{D_e \cdot C_s \cdot (\Delta rH)}{\lambda_e \cdot T_s}$ correspond au gradient maximum de température réduite $\left(\frac{T - T_s}{T_s}\right)_{maxi}$.

Raisonnement

Les conditions limites quant à elles peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} \left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0} &= Bi_M \cdot (1 - C_e) \text{ pour la continuité du transfert de matière en surface du grain de} \\ &\text{catalyseur,} \\ - \left(\frac{d\theta}{dx}\right)_{x=0} &= Bi_T \cdot (1 - \theta_e) \text{ pour la continuité du transfert thermique en surface du grain de} \\ &\text{catalyseur,} \\ - \left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=1} &= 0 = \left(\frac{d\theta}{dx}\right)_{x=1} \text{ pour les conditions de symétrie.} \end{aligned}$$

Définition : nombre de BIOT thermique

Avec le nombre de BIOT thermique $Bi_{T\infty} = \frac{h \cdot L}{\lambda_e}$.

Méthode

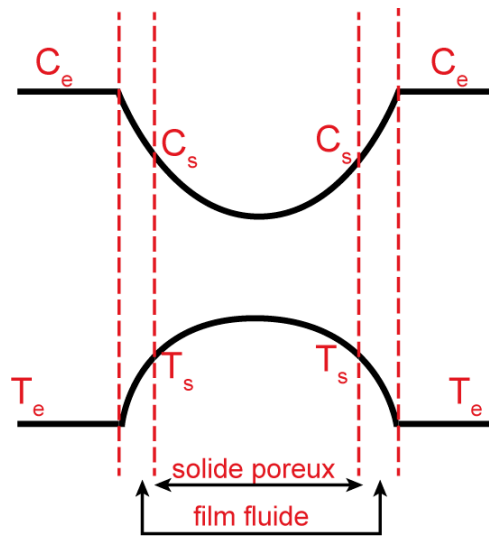
Le système d'équations obtenu (2 équations différentielles correspondant aux bilans + 4 conditions limites) ne peut être résolu que numériquement dans le cas général.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 C}{dx^2} = \varphi_s^2 \cdot \exp\left(-\gamma \cdot \frac{1-\theta}{\theta}\right) \cdot C^n \\ \frac{d^2 \theta}{dx^2} = -\beta \cdot \varphi_s^2 \cdot \exp\left(-\gamma \cdot \frac{1-\theta}{\theta}\right) \cdot C^n \\ \left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0} = Bi_M \cdot (1 - C_e) \\ \left(\frac{d\theta}{dx}\right)_{x=0} = Bi_T \cdot (1 - \theta_e) \\ \left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=1} = 0 \\ \left(\frac{d\theta}{dx}\right)_{x=1} = 0 \end{array} \right.$$

Dans certaines conditions particulières, le système peut être résolu algébriquement. Nous verrons un cas dans la suite.

Notion fondamentale

Les valeurs des différents critères déterminent le régime réactionnel du grain de catalyseur ; ainsi que les formes des profils de concentration et de température au sein du grain illustrées sur la figure ci-dessous.



Profils de concentration et de température au sein d'un grain poreux

À noter que la pente des profils de concentration ou de température sont -dans le cas général- différentes dans le film fluide d'une part et dans le grain de catalyseur à proximité de la surface d'autre part.

💡 Notion fondamentale

Rappelons l'ensemble des critères adimensionnels définis :

$$\text{module de THIELE} : \varphi_s^2 = \frac{r_s \cdot L^2}{D_e \cdot C_s}$$

$$\text{critère de thermicité de PRATER} : \beta = \frac{D_e \cdot C_s \cdot (\Delta rH)}{\lambda_e \cdot T_s}$$

$$\text{critère d'activation} : \gamma = \frac{E_a}{\mathcal{R} \cdot T_s}$$

$$\text{nombre de Biot matière} : Bi_M = \frac{k \cdot L}{D_e}$$

$$\text{nombre de Biot thermique} : Bi_T = \frac{h \cdot L}{\lambda_e}$$

La vitesse apparente moyenne[⊗] est $\bar{r} = \frac{1}{V_p} \cdot \int_{V_p} r(C, T) \cdot dV_p$ (où V_p est le volume de la particule de catalyseur) ; $\bar{r} = \frac{1}{L} \cdot \int_0^L r(C, T) \cdot dz$ pour notre particule feuillet.

🔑 Définition : facteurs d'efficacité

Les facteurs d'efficacité $\eta_{s^{\infty}}$ et $\eta_{e^{\infty}}$ sont tels que $\bar{r} = r_s \cdot \eta_s = r_e \cdot \eta_e$, où $r_{s^{\infty}}$ et $r_{e^{\infty}}$ sont les vitesses respectivement dans les conditions de surface et loin du grain.

1.3.2. Réaction isotherme du premier ordre sans limitation par le transfert externe

VIDÉO : https://youtu.be/E_TO1FTKj7s

⚙️ Raisonement

En isotherme, $\beta = 0$ et $\theta = 1$.

En l'absence de limitation par le transfert externe, le nombre de BIOT matière est infini.

Si la réaction est d'ordre 1, $n = 1$.

Le système d'équations différentielles se limite alors à celle du bilan matière avec ses conditions limites :

$$\begin{cases} \frac{d^2 C}{dx^2} = \varphi_s \cdot C \\ C = 1 \text{ en } x = 0 \\ \left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=L} = 0 \end{cases}$$

La solution de cette équation différentielle est de la forme : $C = a_1 \cdot \exp(\varphi_s \cdot x) + a_2 \cdot \exp(-\varphi_s \cdot x)$, où a_1 et a_2 peuvent être obtenues grâce aux conditions limites.

🔍 Remarque

Par définition, $\bar{r} = \frac{1}{L} \cdot \int_0^L r(C, T) \cdot dz = \eta_s \cdot r_s$.

Or en isotherme $T = T_s$, donc $\bar{r} = \frac{1}{L} \cdot \int_0^L k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathcal{R} \cdot T_s}\right) \cdot C \cdot dz = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{\mathcal{R} \cdot T_s}\right) \cdot C_s \cdot \int_0^1 C \cdot dx = r_s \cdot \int_0^1 C \cdot dx$. Par identification, il vient $\eta_s = \int_0^1 C \cdot dx$.

💡 Notion fondamentale

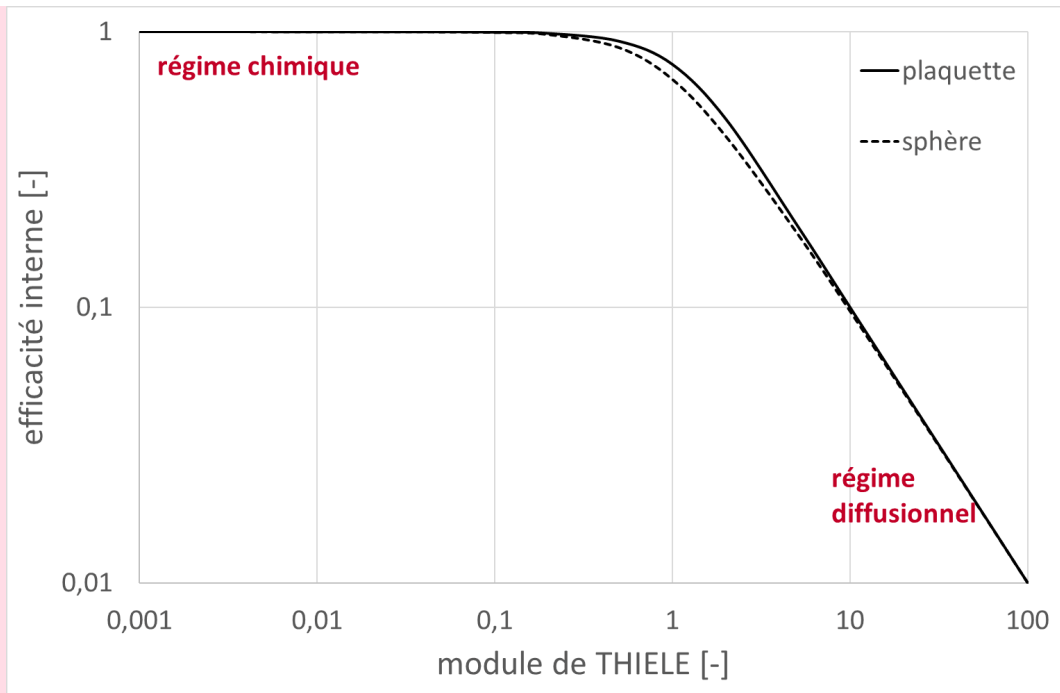
Compte tenu de la forme de la solution C de l'équation différentielle,

$$\eta_s = \frac{\text{th } \varphi_s}{\varphi_s}$$

Lorsque $\varphi_s^2 \ll 1$, $C = 1$ et $\eta_s = 1$, c'est le régime chimique* (la concentration en réactif fluide est la même dans les pores du catalyseur et loin des grains de catalyseur et la vitesse du processus est imposé par la cinétique chimique).

Lorsque $\varphi_s^2 \gg 1$, $C = \exp(-\varphi_s \cdot x)$ et $\eta_s = \frac{1}{\varphi_s}$, c'est le régime diffusionnel* (la réaction est rapide par rapport à la diffusion, qui impose sa vitesse au processus global).

La courbe facteur d'efficacité vs module de THIELE a l'allure suivante.



facteur d'efficacité interne pour une plaque ou un grain de catalyseur isotherme

La forme de la courbe dans la zone de régime intermédiaire (où il n'y a prédominance ni de la cinétique chimique ni du transfert par diffusion) dépend de la forme des grains de catalyseurs. Ainsi pour des grains sphériques, la solution de l'équation différentielle du bilan matière fournit :

$$\eta_s = \frac{3 \cdot \varphi_s \cdot \coth(3 \cdot \varphi_s) - 1}{3 \cdot \varphi_s^2}$$

et la courbe se trouve un peu en dessous de celle représentée ci-dessus. En revanche les asymptotes en régimes chimique et diffusionnel sont inchangées.

On considère généralement le régime intermédiaire (mixte) pour $0,3 < \varphi_s < 3$.

? Exemple

Pour des grains d'autres formes, la longueur caractéristique $L = \frac{V_p}{A_p}$ (où V_p est le volume de la particule de catalyseur et A_p sa surface) prend diverses expressions ($\frac{R}{2}$ pour un cylindre allongé ; $\frac{R}{3}$ pour une sphère), mais on a toujours :

- $\eta_s \rightarrow 1$ lorsque $\varphi_s^2 \ll 1$: régime chimique,
- $\eta_s \rightarrow \frac{1}{\varphi_s}$ lorsque $\varphi_s^2 \gg 1$: régime diffusionnel.

L'inconvénient du module de THIELE défini précédemment est qu'il dépend de grandeurs difficilement accessibles (C_s et T_s : en surface du grain de catalyseur). On définit donc des critères modifiés (ou observables).

🔍 Définition : critères de THIELE modifiés (ou observables)

On définit des critères de THIELE modifiés observables : $\varphi'_s = \frac{\bar{r} \cdot L^2}{D_e \cdot C_s}$ et $\varphi'_e = \frac{\bar{r} \cdot L^2}{D_e \cdot C_e}$.

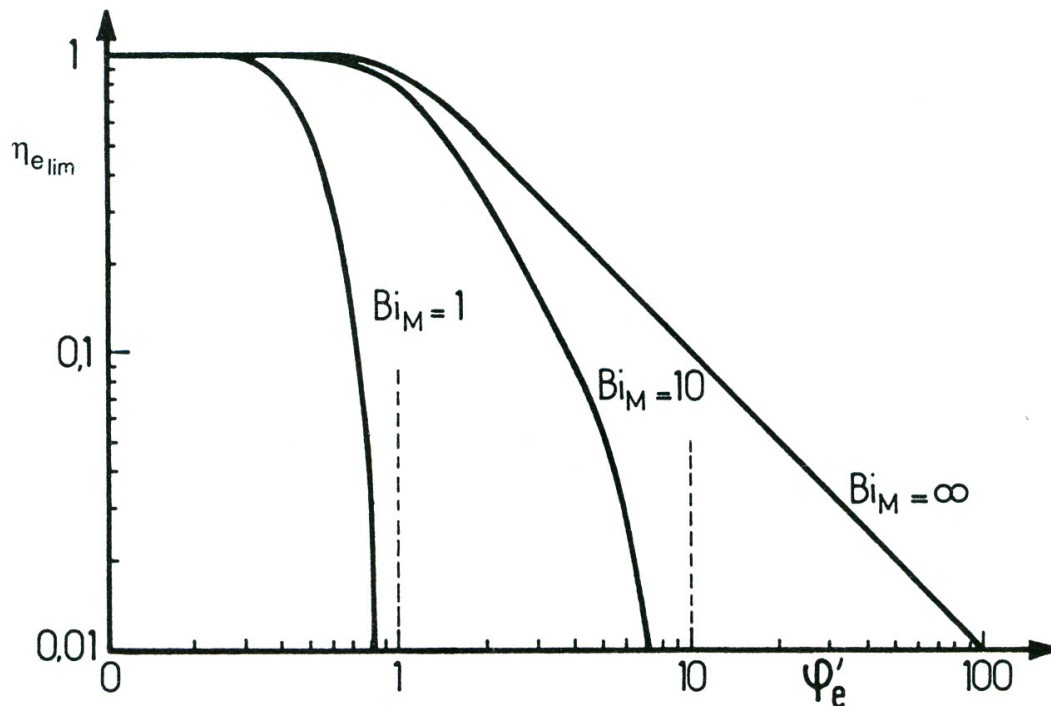
Le premier, défini par rapport aux conditions de surface, est appelé critère de WEISZ[®]. Pour une cinétique de réaction d'ordre n quelconque, il s'écrit : $\varphi'_s = \frac{n+1}{2} \cdot \frac{\bar{r} \cdot L^2}{D_e \cdot C_s}$

Remarque

Les frontières des régimes demeurent pour les mêmes valeurs (0,3 et 3).

1.3.3. Réaction isotherme du premier ordre avec limitation par le transfert externe

Les courbes facteur d'efficacité limite $\eta_{e\lim}$ vs critère modifié de THIELE prennent les formes illustrées ci-dessous pour diverses valeurs du nombre de BIOT matière.



facteur d'efficacité en présence de résistance externe

On retrouve la courbe vue précédemment pour $Bi_M = \infty$.

Pour des nombres de BIOT matière de plus en plus faibles, le facteur d'efficacité chute de plus en plus rapidement avec le critère modifié de THIELE en régime diffusionnel ; alors que le régime chimique n'est pas affecté.

1.3.4. Gradients de température

Généralement, $T_s - T_e \gg (T - T_s)_{max}$ en phase gazeuse : le gradient de température se situe essentiellement dans le film gazeux autour du grain de catalyseur.

Au contraire, dans les systèmes liquide/solide, le gradient de température est plutôt localisé dans le grain.

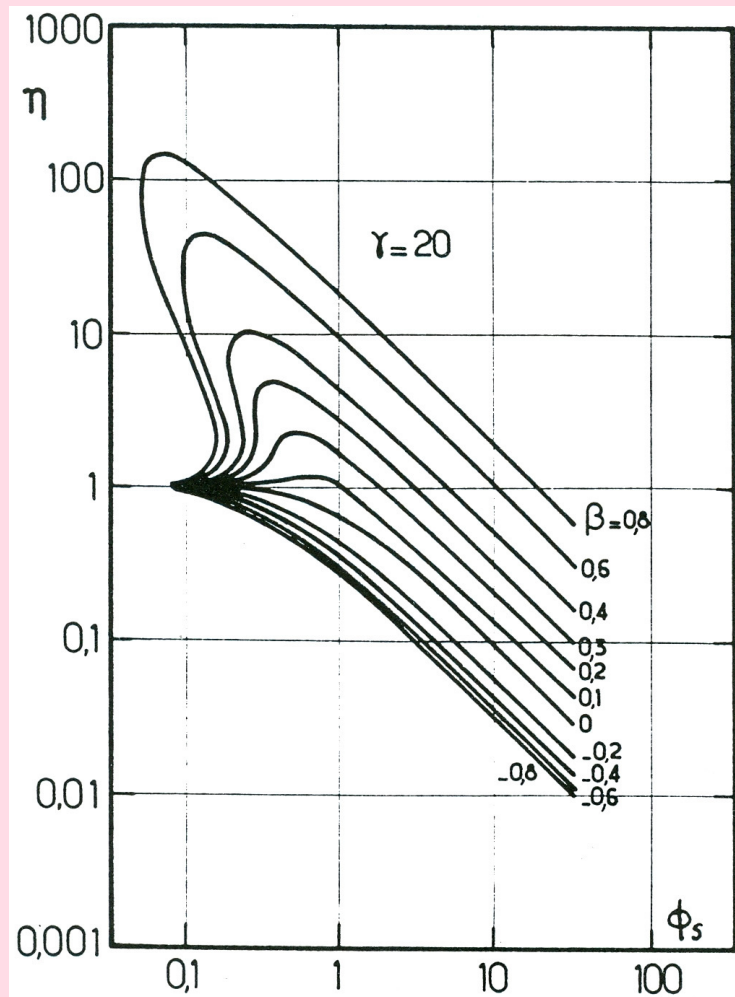
Remarque

Le gradient de température externe maximal est $(T_s - T_e)_{max} = \frac{k \cdot C_e \cdot (-\Delta rH)}{h}$; il dépend notamment des conductances de transfert externe de matière k_e et thermique h_e , ainsi que de la concentration C_e loin du grain de catalyseur.

Le gradient de température interne maximal est $(T - T_s)_{max} = \beta \cdot T_s = \frac{D_e \cdot C_s \cdot (-\Delta rH)}{\lambda_e}$; il dépend notamment des diffusivités effectives de matière D_e et thermique λ_e , ainsi que de la concentration C_s en surface du grain de catalyseur.

Notion fondamentale

La figure suivante fournit le facteur d'efficacité en fonction de $\phi_s = L \cdot \sqrt{\frac{k}{D_e}}$ (qui vaut $\sqrt{\phi_s^2}$ pour une cinétique d'ordre 1) pour diverses valeurs du critère de thermicité β_e et pour une valeur donnée du critère d'activation γ_e .



facteur d'efficacité en système non isotherme pour une réaction du 1er ordre avec des grains sphériques

Pour une valeur de ϕ_s donnée, on peut avoir jusqu'à trois points de fonctionnement possibles, dont deux sont stables (un froid et un chaud). C'est une situation rare industriellement ; qui peut arriver en cas de réaction fortement exothermique.

La surchauffe interne du grain compense la faible concentration et la vitesse de réaction reste conséquente : le facteur d'efficacité est alors très grand.

* *
*

On peut reprendre et résumer l'étude de la diffusion de la matière dans un grain de catalyseur à l'aide des trois graphiques facteur d'efficacité vs module de THIELE vus précédemment :

VIDÉO : <https://youtu.be/bXnxUFDC4bQ>

1.4. Exercice : QUIZ réactions à catalyseur solide

Exercice : limitations d'une réaction catalytique hétérogène

Une réaction catalytique hétérogène peut être limitée par :

- le transport externe ;
- le transfert interne ;
- la réaction chimique en surface.

Exercice : expression de la limitation par le transport externe

Dans le cas d'une limitation par le transport externe, le modèle du film s'exprime :

- $N = k_D$
- $N = k_D \cdot (C_e - C_s)$
- $N = (C_e - C_s)$

Exercice : ordre de grandeur de la fraction de résistance externe

La fraction de résistance externe :

- est toujours inférieure à 0,05.
- est inférieure à 0,05 en absence de résistance au transport externe.

Exercice : expression de la fraction de résistance externe

La fraction de résistance externe :

- s'exprime notamment en fonction de k_D (conductance de transfert externe) et de la vitesse moyenne rapportée à l'unité de volume de catalyseur.
- s'exprime uniquement en fonction de la température et de la concentration.

Exercice : concentrations et température DANS une particule de catalyseur

Les concentrations et température dans une particule de catalyseur :

- sont les mêmes que celles en surface.
- peuvent être différentes de celles en surface.

Exercice : critère de THIELE

Le critère de THIELE :

- permet de quantifier les résistances au transport interne.
- permet de quantifier les résistances au transport externe.

Exercice : facteur d'efficacité interne

Le facteur d'efficacité :

- permet de relier la vitesse moyenne de réaction à la vitesse en surface ;
- est toujours inférieur à 1 ;
- peut être supérieur à 1.

Exercice : constituants et réactions multiples

Dans le cas de constituants et réactions multiples :

- J'écris toutes les équations de transport et je peux les résoudre de façon analytique.
- Il faut écrire les équations de transport et les résoudre numériquement.

Exercice : critère de PRATER

Le critère de PRATER :

- quantifie le gradient de température dans une particule de catalyseur.
- est un parc d'attraction.

Exercice : facteur d'efficacité interne

Le facteur d'efficacité :

relie la vitesse moyenne rapportée à l'unité de volume à la vitesse calculée dans les conditions de surface.

- est utilisé pour le dimensionnement de réacteurs et/ou l'analyse de réactions catalytiques.

Exercice : expression du facteur d'efficacité interne

L'expression du facteur d'efficacité pour une réaction d'ordre 1 :

$$\eta_s = \frac{3 \cdot \varphi_s \cdot \coth(3 \cdot \varphi_s) - 1}{3 \cdot \varphi_s^2} \quad \eta_s = \frac{\text{th } \varphi_s}{\varphi_s}$$

dans une plaque plane	dans une particule sphérique
-----------------------	------------------------------

Exercice : coth

La cotangente hyperbolique :

- C'est cosinus hyperbolique divisé par sinus hyperbolique.
- Ce n'est pas dans ma calculette !
- Je devrai l'utiliser pour dimensionner un réacteur catalytique avec des grains sphériques.

Exercice : régime diffusionnel

Le régime diffusionnel est observé lorsque le critère de THIELE est :

- inférieur à 0,3.
- supérieur à 3.

Exercice : réaction d'ordre quelconque

Pour une réaction d'ordre n , et en présence d'une forte limitation au transport interne :

- La constante de vitesse apparente dépend de la taille des particules.
- L'énergie d'activation est globalement divisée par deux.

Exercice : expressions des critères de THIELE et de WEISZ

$$\varphi'_s = \frac{\bar{r} \cdot L^2}{D_e \cdot C_s}$$

$$\varphi_s = \sqrt{\frac{r_s \cdot L^2}{D_e \cdot C_s}}$$

critère de THIELE	critère de WEISZ
-------------------	------------------

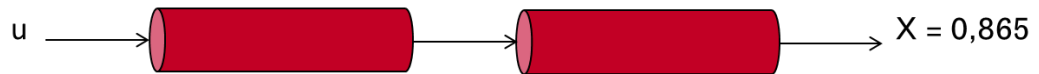
Exercice : régime chimique

Le régime chimique est observé :

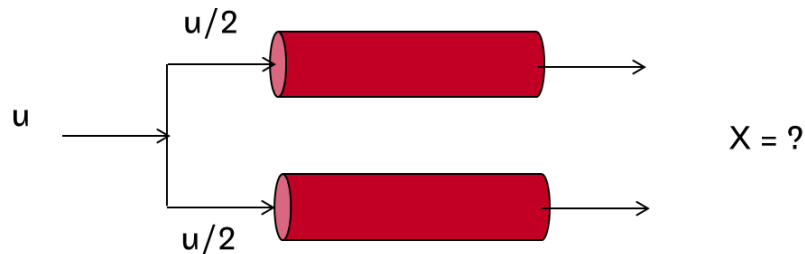
- lorsque le critère de WEISZ est inférieur à 0,1.
- lorsque le critère de WEISZ est supérieur à 3.

1.5. Exercice : Limitation par le transport externe série ou parallèle ?

Une réaction limitée uniquement par le transport externe est mise en œuvre dans le dispositif ci-dessous, constitué de deux réacteurs catalytiques à lit fixe de même volume placés en série. Les particules de catalyseur sont sphériques et le taux de conversion observé en sortie du dispositif est de 86,5 %.



Afin de limiter les pertes de charge, on envisage de placer les deux réacteurs en parallèle, traversés chacun par la moitié du flux total à convertir :



Question

Quelle est la conversion en sortie de réacteurs dans la seconde configuration ?

Indice

Commencer par établir l'expression du taux de conversion en sortie d'un réacteur catalytique à lit fixe (cela se fait à partir d'un bilan matière).

Indice 2

La valeur du taux de conversion en sortie de la configuration en série permet de retrouver la valeur d'un groupement de paramètres dont les valeurs individuelles ne sont pas connues. On peut ensuite recalculer le taux de conversion en sortie de la configuration en parallèle.

Indice 3

Dans la seconde configuration :

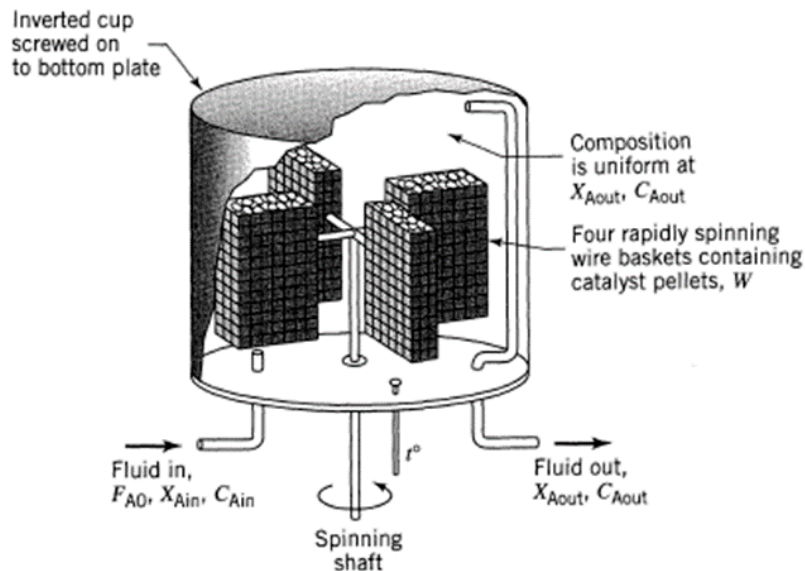
- la porosité et le diamètre ne changent pas ;
- la vitesse u est divisée par 2 ; la longueur z aussi !
- le coefficient de transfert externe k_D varie (reprendre la corrélation classique pour trouver comment il varie par rapport à la vitesse u ...).

1.6. Exercice : Analyse d'une réaction catalytique

RPA ou réacteur piston ?

On étudie une réaction catalytique d'isomérisation de la forme $A = R$. La réaction est supposée d'ordre 1, elle est mise en œuvre en phase gazeuse, sous une température de 336°C et une pression de 1 bar.

Dans un réacteur de Carberry, supposé parfaitement agité, contenant 10 g de catalyseur constitué de particules sphériques de $1,5 \cdot 10^{-3}$ m de diamètre, et alimenté par un débit de $4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ de A pur, on mesure un taux de conversion de 0,8.



Vous devez dimensionner un réacteur industriel fonctionnant dans les mêmes conditions de température et de pression, et permettant d'atteindre un taux de conversion de 80%. Votre choix se porte sur un réacteur à lit fluidisé (que l'on supposera parfaitement agité) avec des particules de 10^{-3} m ou un réacteur à lit fixe (que l'on supposera en écoulement piston) avec des particules de 10^{-2} m.

La diffusivité effective est estimée à $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. On négligera la résistance au transport externe. La masse volumique des particules de catalyseur est de 2000 kg m^{-3} .

Question

Lequel de ces dispositifs permet de minimiser la quantité de catalyseur ?

Indice

Analyser des données issues du réacteur de Carberry afin de déterminer la vitesse moyenne \bar{r} .

Indice 2

Calculer le critère de WEISZ pour déterminer si le fonctionnement du réacteur de Carberry est limité par le transfert interne. Puis remonter à la valeur de la constante de vitesse *via* le critère de THIELE.

Indice 3

Dans le lit fluidisé et dans le lit fixe, calculer :

1. le critère de THIELE,

2. le facteur d'efficacité,
3. le volume de catalyseur à partir d'un bilan de matière.

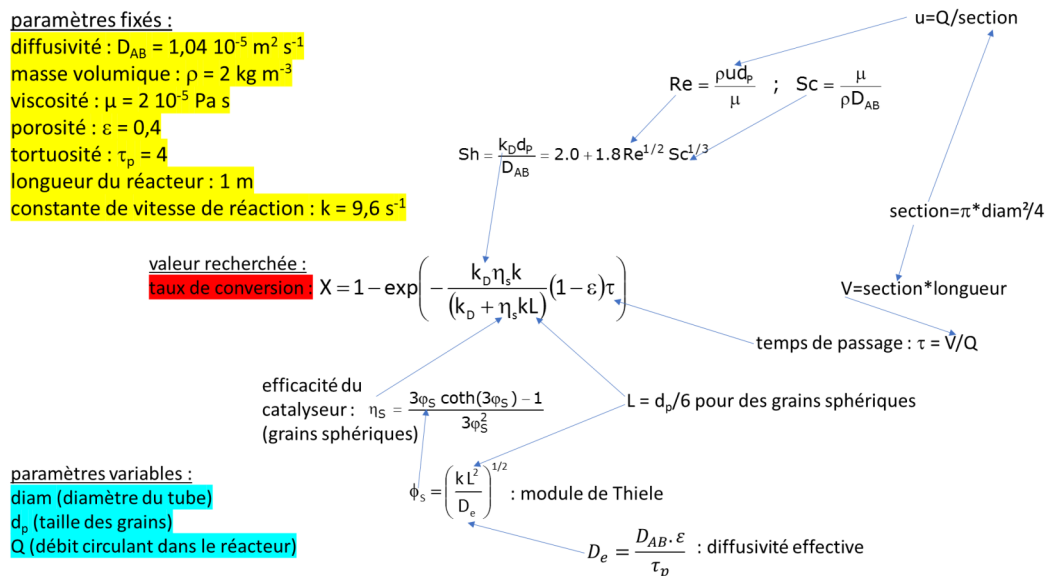
1.7. Désactivation des catalyseurs

Bien que la question de la désactivation des catalyseurs soit un facteur important, nous ne la détaillerons pas ici et ne l'évoquerons que brièvement dans la partie concernant le choix de la technologie et du mode de fonctionnement des réacteurs à catalyseur solide.

1.8. JEU SÉRIEUX : analyse du jeu

Aviez-vous pu observer les cinq anomalies célestes de l'univers du jeu "À la dérive" ?

L'illustration suivante montre les différentes équations, et leurs imbrications, pour parvenir à l'expression du taux de conversion (qui contrôle la vitesse de la sonde spatiale dans le jeu).

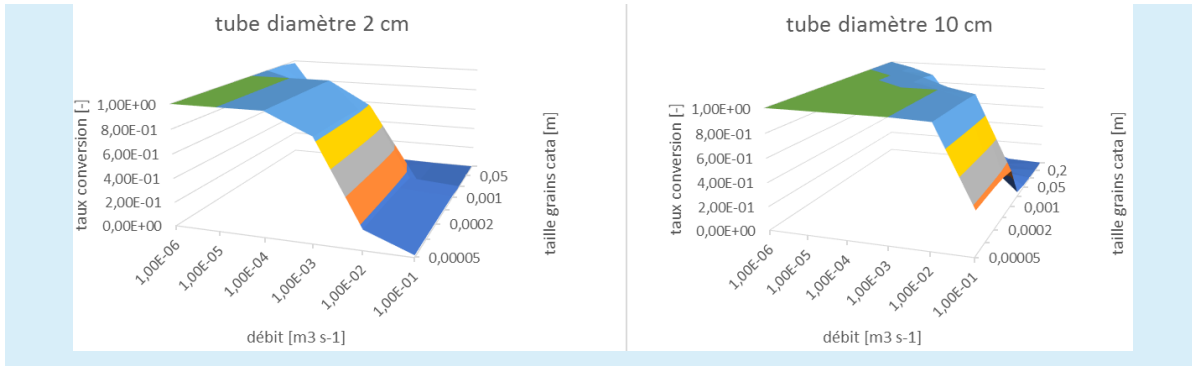


✂ Méthode

En observant attentivement ces équations et les surfaces de réponse suivantes, on comprend qu'on a intérêt à travailler :

- avec des grains de petite taille, ce qui permet d'éviter la limitation par le transfert interne et d'obtenir des efficacités de catalyseur proches de 1 ;
- avec un tube de grand diamètre, ce qui permet d'augmenter le temps de passage dans le réacteur (même si cela diminue légèrement la conductance de transfert externe) ;
- avec un faible débit, car l'augmentation du débit (donc de la vitesse de circulation autour des grains) permet certes de favoriser le transfert externe (ici en augmentant le débit d'un facteur 10^5 , on augmente la conductance de transfert externe d'un facteur 8) ; mais la diminution du débit augmente bien plus rapidement le temps de passage (puisque'ils sont inversement proportionnels) ; au final, dans ce cas de figure, on a intérêt à diminuer le débit.

Réacteurs à catalyseur solide



* *

*

Grâce au calcul des nombres adimensionnels (notamment le module de THIELE), on peut donc déterminer le régime réactionnel, mais aussi calculer le facteur d'efficacité.

Ce sont des informations importantes pour le choix de la technologie du réacteur et par la suite son dimensionnement.

2. Réacteurs à catalyseur solide

2.1. Technologies de réacteurs à catalyseur solide

Les réactions catalytiques dans l'industrie

Le tableau suivant donne pour exemple quelques réactions rencontrées dans l'industrie.

	Réaction	Catalyseur et support	Réacteur
Déshydrogénation	butane butènes éthylbenzène	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$	Lit fixe Lit fixe Lit fixe
Hydrogénation	C_6H_6 N_2	Ni $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$	Lit fixe Lit fixe
Oxydation	SO_2 NH_3 benzène, butène ortho-xylène (BASF)	$\text{V}_2\text{O}_5\text{+K}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ Pt-Rh V_2O_5 V_2O_5 sur TiO_2	Lit fixe Lit fixe Lit fixe multitubulaire Lit fixe multitubulaire
Catalyse acide	1. cracking catalytique 2. hydrocracking 3. isomérisation 4. réformage 5. polymérisation	1. Zéolithe $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 2. Zéolithe $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 3. Pd/zéolithe 4. Pd/zéolithe 5. Pt, Pd, Re, Pt, Ir / Al_2O_3 ou H_3PO_4 / argile	1. Lit fluidisé 2. Lit fluidisé 3. Lit fixe adiabatique 4. Lit fixe 5. Lit fixe ou lit mobile Lit fixe
Gaz de synthèse	production du formol méthanation	$\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ Ni	Lit fixe adiabatique ou multitubulaire Lit fixe
Autres	$\text{SO}_2\text{+2 H}_2\text{S}$ (Claus) $\text{H}_2\text{O+CO}$	Al_2O_3 Fe_3O_4	Lit fixe Lit fixe adiabatique

Réactions catalytiques industrielles

✂ Méthode : Mise en œuvre des réactions catalytiques dans l'industrie

Le catalyseur peut être mis en œuvre sous forme de lit fixe ou bien en suspension (agitation, lit fluidisé ou transporté).

Ce second mode de mise en œuvre ne convient que pour des grains de catalyseurs relativement petits (50 μm à 1 mm). Pour le cas du lit transporté, les particules doivent faire moins de 0,5 mm, avoir une faible densité et on les utilise en faible concentration (environ dix fois moins que dans un lit fixe).

🔍 Remarque : Fluide = gaz ou liquide ou les deux

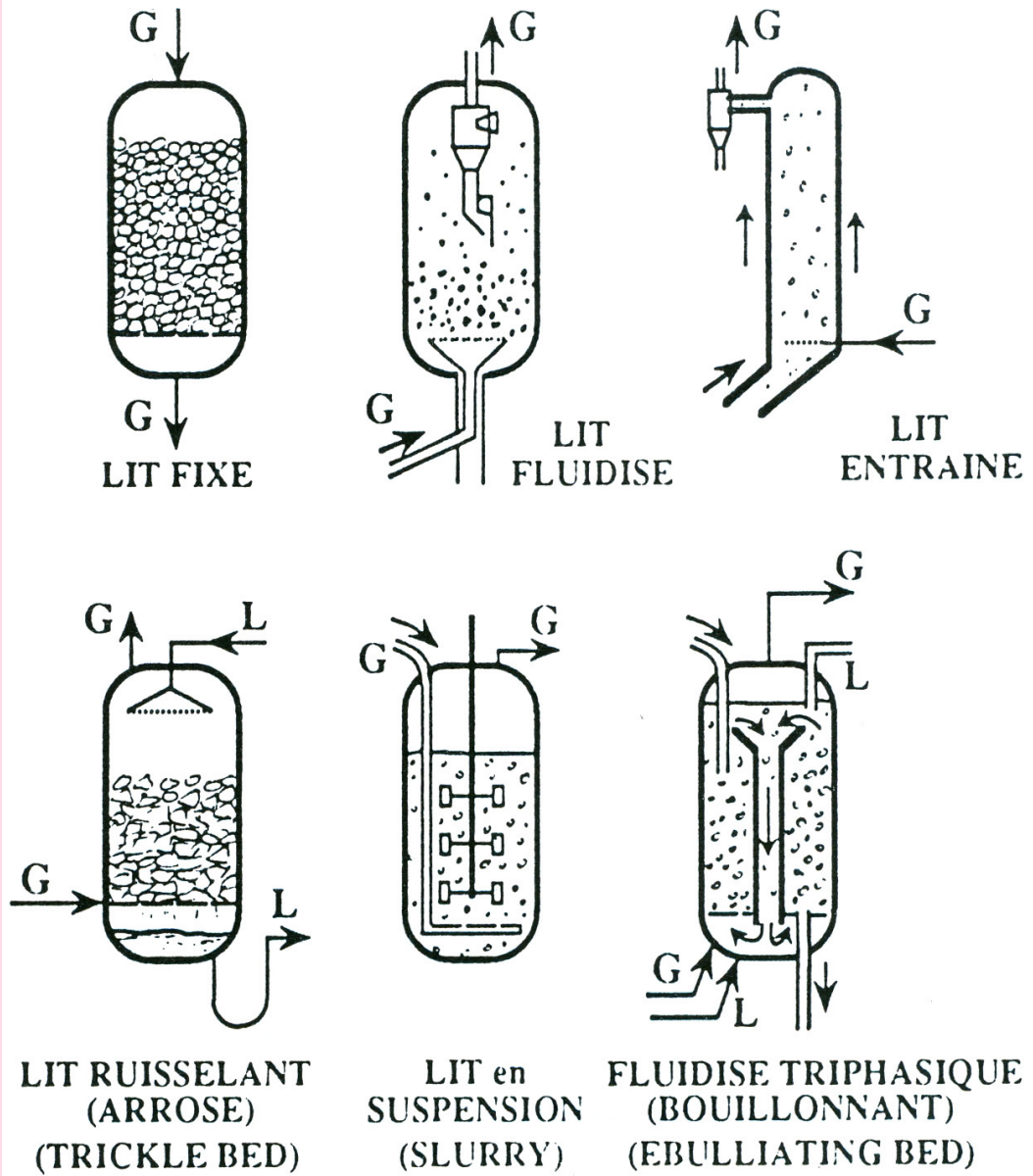
La phase fluide peut être un mélange gaz+liquide.

2.1.1. Différents types de réacteurs à catalyseur solide

VIDÉO : <https://youtu.be/LPxFOBwldvc>

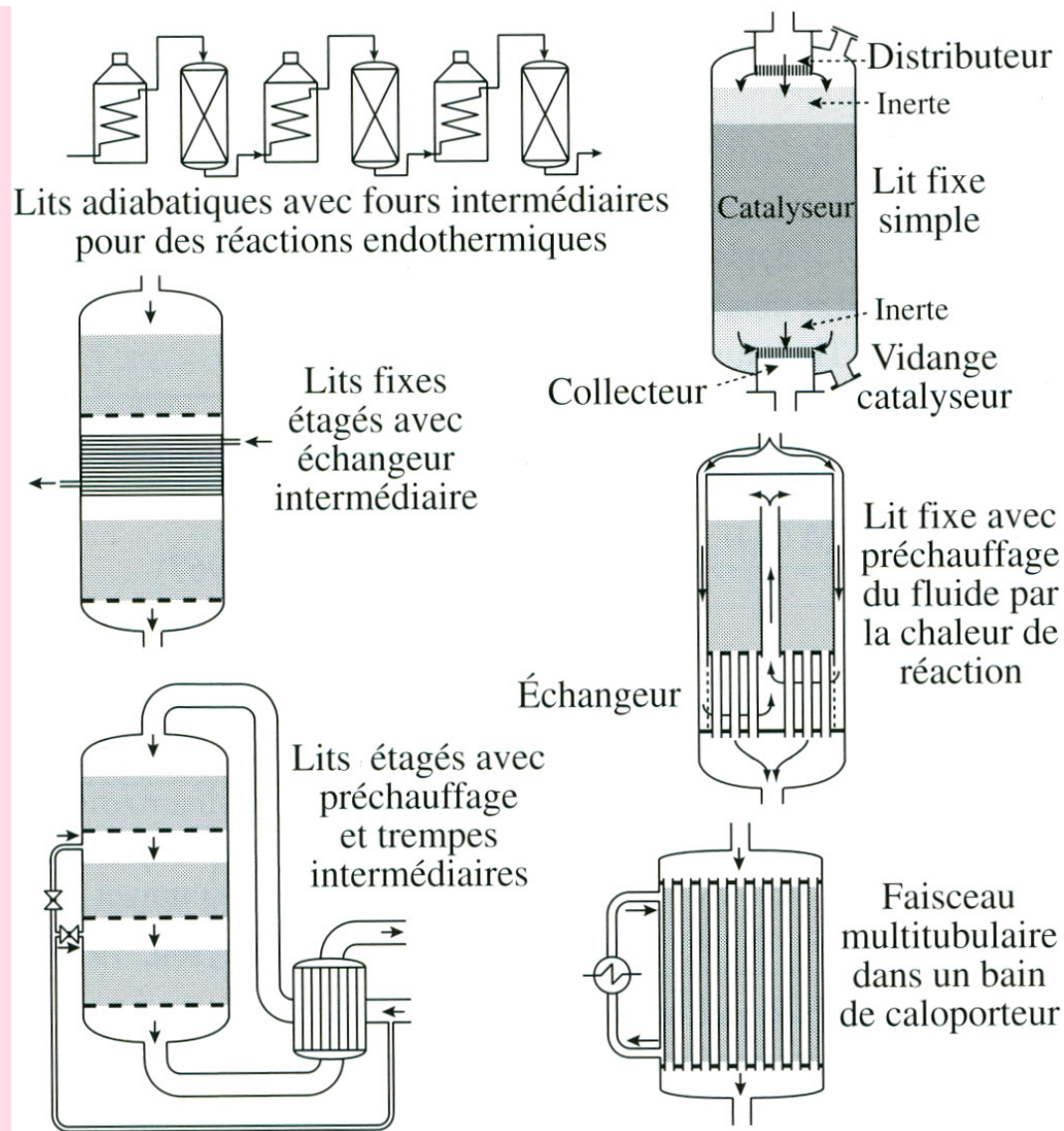
💡 Notion fondamentale : Différentes technologies de réacteurs à catalyseur solide

La figure ci-après monte les différents grands types de réacteurs à catalyseur solide.



Différents types de réacteurs à catalyseur solide.

La figure suivante montre différents arrangements de lit fixe avec échangeur(s) thermique(s).



Réacteurs catalytiques à lit fixe.

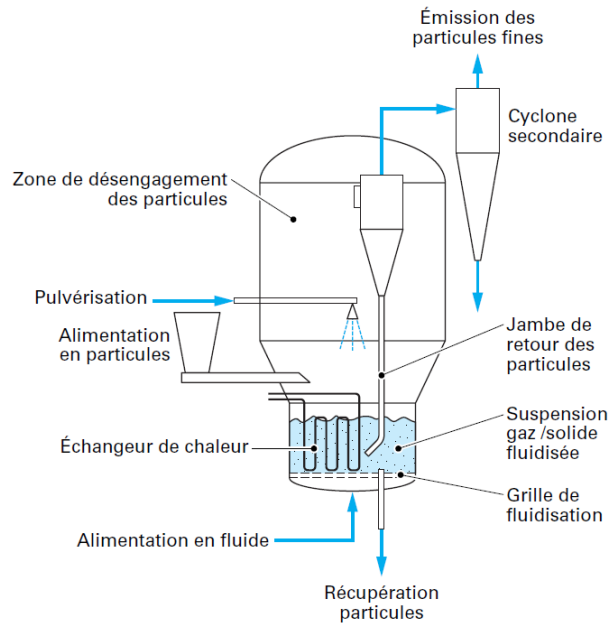
On distingue donc trois principales catégories de technologies pour les réacteurs permettant la mise en œuvre de la catalyse hétérogène :

1. lit fluidisé ou transporté,
2. lit fixe,
3. lit structuré.

Différents critères permettent de sélectionner le réacteur le mieux adapté en fonction de l'application visée : technologie rendant possible un échange thermique important, ou coût opératoire global (souvent lié à la perte de charge sur l'appareil, à la récupération des particules catalytique, ou encore au remplacement régulier du catalyseur, dû à sa désactivation).

a) Les réacteurs à lit fluidisé ou transporté

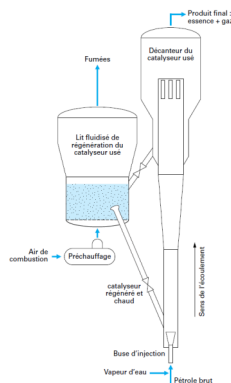
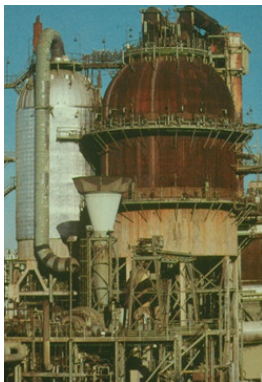
Ils renferment des grains de catalyseurs fins, de taille caractéristique de quelques centaines de microns. Ces grains sont mis en mouvement dans le réacteur en imposant en pied de réacteur un débit élevé (il s'agit en général d'un gaz).



Lit fluidisé et ses périphériques les plus courants

Au-delà d'une certaine vitesse, les particules de catalyseur sont entraînées hors du réacteur et un dispositif de recirculation doit être mis en place. Cette dernière configuration est en particulier utilisée en craquage catalytique (procédé FCC) où la désactivation du catalyseur par cokage est très rapide, imposant des temps de séjour du solide très courts (de quelques secondes) dans le réacteur principal (dit à lit « entraîné »). Le catalyseur est régénéré par combustion dans une unité à lit fluidisé avant d'être recyclé vers le réacteur de craquage. Dans ce procédé, le catalyseur assure en fait deux fonctions : en plus de sa participation à la réaction chimique, il joue de rôle de vecteur thermique. Ainsi, la chaleur emmagasinée par le catalyseur lors de la combustion (exothermique) du coke permet de vaporiser la charge et d'apporter l'énergie nécessaire à la réaction (endothermique).

Réacteurs à lit circulant lorsque la désactivation du catalyseur est très rapide.



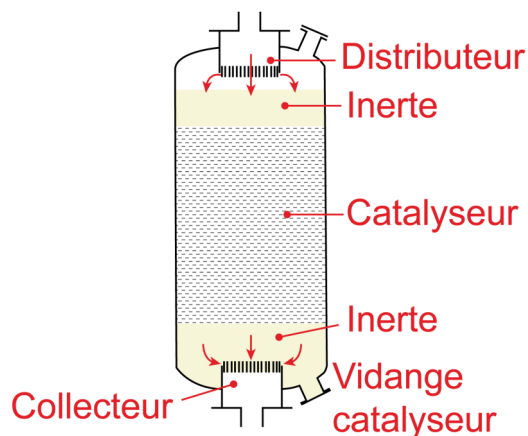
b) Les réacteurs à lit fixe

Très fréquemment utilisés pour le traitement de dérivés du pétrole, ces réacteurs consistent en un empilement de grains catalytiques de taille millimétrique.



Exemple de chargement de catalyseur extrudé de type trilobes (à gauche) et billes (à droite)

La charge à traiter, qui peut être une phase gaz, une phase liquide, est introduite en haut de réacteur ou en pied de réacteur. Lorsque les divers réactifs doivent être apportés simultanément par une phase gaz et une phase liquide, le fonctionnement du réacteur peut se faire en co-courant ou en contre-courant: la configuration la plus fréquemment utilisée est celle à co-courant descendant des phases (on parle alors de « lit ruisselant »).



Ce type de réacteur a habituellement un diamètre de 1 à 3 m et une hauteur de 3 à 20 m.

Réacteur catalytique à lit fixe typique

c) Les réacteurs structurés

Ces réacteurs ont pour but de diminuer les échelles offertes aux phénomènes de transport et de transfert, en canalisant l'écoulement dans des conduites fines ou dans des milieux macro-poreux (nid d'abeilles, mousses solides, etc), imprégnés de substance catalytique ou recouverts de dépôt catalytiques de quelques dizaines de microns d'épaisseur.

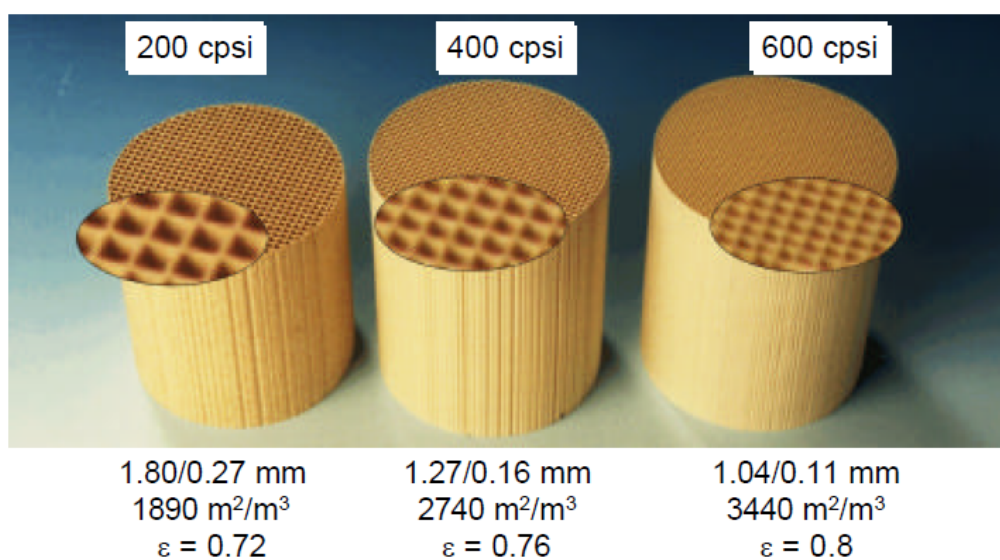
Les illustrations ci-dessous montrent des exemples de mousses métalliques servant de support catalytique (aire spécifique = 500 à 6000 m²/m³).



Exemple de mousse métallique servant de support catalytique



Exemple de mousses métalliques servant de support catalytique



Supports monolithiques en céramique (Note : "cpsi" signifie "cells per square inch" et quantifie le nombre de canaux disponibles pour les fluides, par unité de section droite du bloc monolithique.)

L'exemple le plus courant est sans doute le pot catalytique de nos voitures.

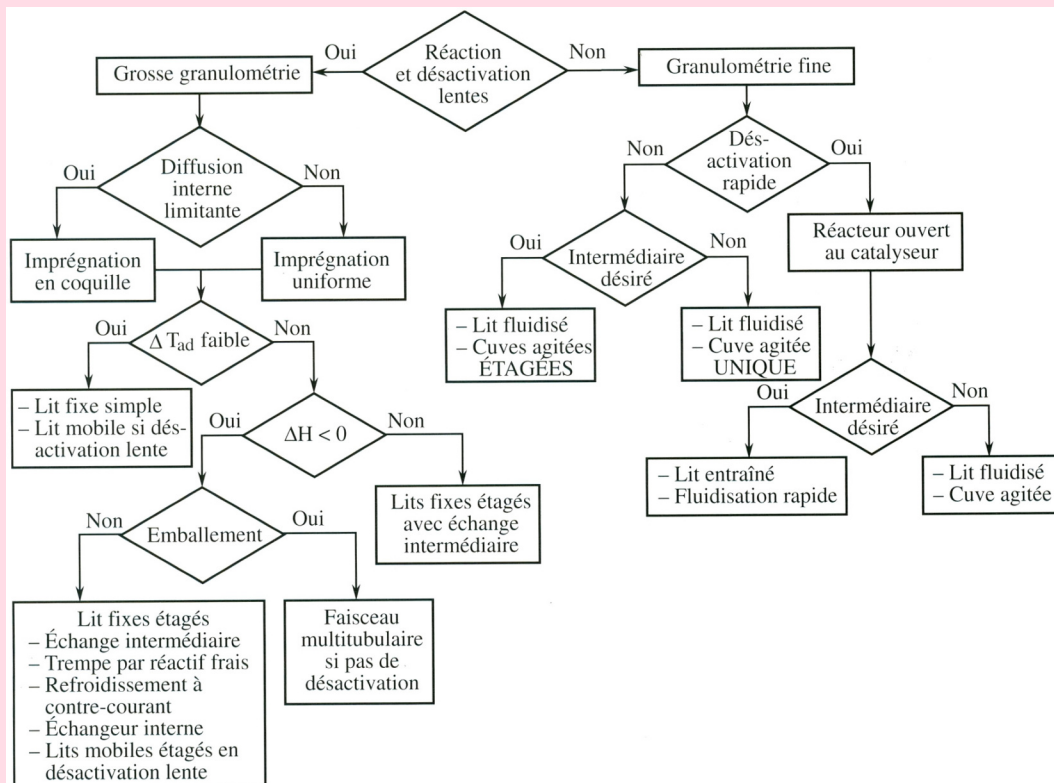


Schéma du fonctionnement d'un pot catalytique

2.1.2. Choix de la technologie de réacteur à solide catalytique

💡 Notion fondamentale

Le logigramme suivant propose une démarche systématique afin de sélectionner le réacteur à catalyseur solide adapté à l'application considérée.



Choix du type de réacteur à catalyseur solide.

Lorsque la vitesse de réaction est faible, c'est très probablement elle qui contrôlera la vitesse globale, il est donc utile de tenter de favoriser les transferts : les grosses particules sont préférables car elles génèrent moins de perte de charge et le lit fixe est le réacteur le plus simple.

Lorsque le catalyseur se désactive rapidement, il faut pouvoir le régénérer souvent : un lit mobile sera préférable, mais il faut pouvoir séparer le catalyseur et le fluide.

Lorsqu'il n'y a pas de problème de sélectivité, un réacteur agité sera préféré. On choisira un réacteur proche du piston si le produit recherché est un intermédiaire réactionnel.

Lorsque le transfert interne est lent, on a intérêt à utiliser des catalyseurs avec imprégnation en coquille (et non dans la masse).

Lorsqu'il y a un risque d'emballement, il faut prévoir un refroidissement partout (faisceau multitubulaire) ; sinon, pour une "simple" réaction exothermique, des échangeurs intermédiaires peuvent suffire.

La fluidisation permet un meilleur contrôle de la température que le lit fixe, mais c'est plutôt un réacteur de type agité, donc en cas de problème de sélectivité ou d'emballement, il n'est pas bien adapté.

2.2. Dimensionnement d'un réacteur à lit fixe fluide-solide

2.2.1. Stratégie de dimensionnement d'un réacteur catalytique à lit fixe : les étapes-clés

a) Détermination du réactif clé

Toute la démarche de dimensionnement va consister à comparer les vitesses de migration et de réaction au sein du réacteur pour un réactif clé. On raisonnera alors sur l'espèce ayant la mobilité diffusionnelle la plus faible. Pour tous les réactifs j en présence, on comparera le produit de leur concentration (moyenne) dans le réacteur et de leur diffusivité moléculaire dans le mélange, soit $\frac{D_j \cdot C_j}{v_j}$ (v_j étant le coefficient stœchiométrique de l'espèce j (en valeur absolue) dans la réaction).

Cela équivaut à comparer les modules de THIELE des réactifs.

On bâtira alors la démarche de dimensionnement pour l'espèce réactive admettant la valeur de $\frac{D_j \cdot C_j}{v_j}$ la plus faible. Il s'agira souvent du réactif en concentration faible devant celles des autres réactifs, et/ou de la molécule de plus grande taille.

b) Choix de l'objet catalytique

Pour réaliser une réaction chimique en catalyse hétérogène à l'échelle industrielle, le choix de l'objet catalytique qui sera placé en lit fixe dans le réacteur est crucial. En effet, cet objet catalytique, idéalement, doit minimiser la résistance au transfert diffusionnel interne, donc être suffisamment petit pour permettre un module de THIELE si possible inférieur à 0,3 (régime chimique) ou au moins inférieur à 1 (début du régime intermédiaire), mais également suffisamment gros pour éviter que les pertes de charges ne soient rédhibitoires.

Il est communément admis que des grains de catalyseur dont la dimension est inférieure à 1 mm ne sont pas acceptables (du point de vue des pertes de charge engendrées).

Lorsqu'une dimension inférieure à 1 mm est nécessaire pour avoir un catalyseur suffisamment efficace, on peut envisager des particules imprégnées de matériau catalytique actif sur leur périphérie uniquement, particules dites "en coquille d'œuf".

La démarche est alors la suivante :

- Pour le réactif clé (identifié à l'étape précédente), on calcule le coefficient de diffusion effective dans les grains, en tenant compte des caractéristiques (porosité, tortuosité des pores, diamètre des pores) de la matrice-support (alumine, oxyde de titane, céramique...).
- On identifie l'expression du module de THIELE adapté à l'ordre de la réaction ou à son type de loi cinétique. En vue de son évaluation numérique, on calculera les concentrations des réactifs intervenant dans l'expression de φ_s à l'entrée du réacteur mais aussi à la sortie (balayant ainsi toute la gamme des concentrations). Dans le cas où la réaction diffère d'un ordre 1, on néglige dans un premier temps les gradients externes de concentration en prenant $C_s = C_e$. Ces derniers sont examinés par la suite.
- On calcule la dimension caractéristique L des grains plaçant le réacteur en limite du régime chimique (à l'entrée comme à la sortie du réacteur), c'est-à-dire autorisant $\varphi_s = 0,3$ (cas idéal). On rappelle : $L = \frac{d_p}{6}$ pour une sphère imprégnée de matériau catalytique actif jusqu'au cœur, $L = e$ pour des grains en coquille d'œuf, $L = \frac{d_p}{4}$ pour un cylindre imprégné jusqu'au cœur.
- Si les particules doivent être en coquille d'œuf, il faut tenir compte des contraintes de leur fabrication : en général, les fabricants de catalyseur ne proposent que des épaisseurs de coquilles multiples de 100 μm (ou égales au minimum à 50 μm).

Ainsi, il n'est pas toujours possible d'assurer le régime chimique pour le réacteur. Il faut alors évaluer précisément φ_s et η_s avec la valeur de L choisie, et ce pour les conditions d'entrée comme pour les conditions de sortie du réacteur. On observera au passage si ces grandeurs varient peu ou beaucoup le long du réacteur.

c) Pré-dimensionnement du réacteur sous l'hypothèse d'isothermicité

Le type de particule catalytique étant choisi, on procède au pré-dimensionnement u réacteur, en se basant sur les hypothèses simplificatrices suivantes :

- réacteur en régime permanent ;
- écoulement idéal de type « piston » dans le réacteur ;
- réacteur isotherme, c'est-à-dire suffisamment bien refroidi (ou réchauffé, selon la thermicité de la réaction) pour que les gradients de température au sein du réacteur soient négligeables.

A noter que les autres types de politiques thermiques, plus réalistes, que l'on pourra ensuite considérer pour le réacteur sont :

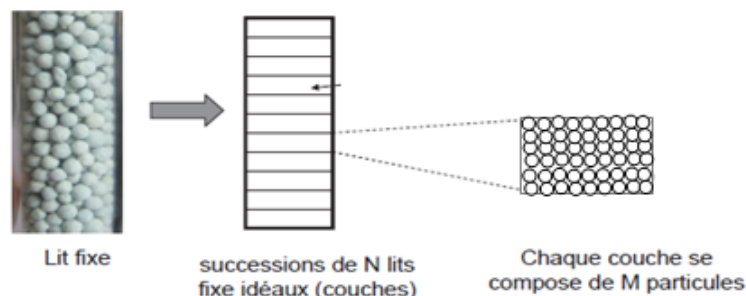
- réacteur adiabatique (c'est-à-dire parfaitement calorifugé) ;
- réacteur avec température de paroi constante (c'est-à-dire plongé dans une enceinte parcourue par un fluide caloporteur circulant à vitesse élevée).

⚠ Attention

Dans tout ce qui suit, on se place dans le cas de figure où toute la particule est active (ou la phase catalytique est déposée de façon homogène jusqu'au cœur).

On écrit le bilan de conservation de l'espèce réactive clé A sur une « tranche » fine du réacteur à lit fixe :

$$dF_A = -\bar{r} \cdot dV_{cata}$$



Représentation de la discrétisation en "tranches" d'un réacteur à lit fixe

$$\text{ou : } \frac{d(v_z \cdot C)}{dz} + \eta_s \cdot (1 - \varepsilon) \cdot r_s = 0 \text{ (eq. BM)}$$

$$V_{cata} = (1 - \varepsilon) \cdot V \text{ (donc } \bar{r} \cdot (1 - \varepsilon) = \eta_s \cdot r_s \cdot (1 - \varepsilon) = \eta_s \cdot \rho_B \cdot rm)$$

avec ε : degré de vide du lit (=0,4 pour des sphères)

rm : vitesse de réaction massique intrinsèque ($\text{mol s}^{-1} \text{ kg}_{cata}^{-1}$)

v_z : vitesse superficielle du gaz (m s^{-1})

ρ_B : masse volumique du lit (kg m_{lit}^{-3})

On intègre ce bilan jusqu'à la concentration de sortie désirée pour le réactif A (c'est-à-dire jusqu'au taux de conversion voulu), et on identifie le volume de catalyseur nécessaire V_{cata} correspondant.

Ainsi, pour une réaction d'ordre 1 et réalisée en phase liquide (ou en phase gaz mais n'induisant pas de variation du nombre total de moles, donc pas de variation du débit volumique global), V_{cata} est calculé aisément par intégration analytique de l'équation (eq. BM) :

$$V_{cata} = -\frac{Q}{\eta_s \cdot k} \cdot \ln(1 - X_{sortie})$$

! Attention

En phase gaz, s'il y a variation du nombre de moles, de température ou de pression, il y a variation du débit volumique Q , et donc de v_z .

d) Minimisation des résistances par transferts externes et calcul de la perte de charge

✂ Méthode

Ayant obtenu un ordre de grandeur du volume du catalyseur contenu dans l'appareil, on peut en déduire le volume V de l'appareil. On procède alors au dimensionnement plus fin du réacteur isotherme.

On choisit d'abord une vitesse superficielle de circulation du fluide dans le réacteur, v_z , qui, pour le débit volumique Q à satisfaire, conditionne la valeur de la section droite de l'appareil, donc son diamètre D_t .

Pour guider ce choix :

- pour un gaz, v_z vérifie $0,1 < v_z < 10 \text{ m s}^{-1}$
- pour un liquide, v_z vérifie $0,001 < v_z < 0,1 \text{ m s}^{-1}$

Ensuite on peut déterminer les dimensions du réacteur isotherme (supposé de forme cylindrique) en se basant sur la valeur du volume V : L_R, D_t , en respectant le rapport d'aspect $1 < \frac{L_R}{D_t} < 20$, qui assure au réacteur une longueur grande devant son diamètre, rendant l'établissement d'un régime d'écoulement piston crédible.

On testera alors la valeur choisie pour la vitesse v_z en vérifiant successivement plusieurs critères.

Vérification d'une résistance externe de masse et de chaleur minime

On écrit la continuité du flux de masse du réactif clé à la surface du grain de catalyseur (de surface S) : $k_D \cdot (C_e - C_s) \cdot S = \bar{r} \cdot V_P$, où k_D est le coefficient de transfert de masse convectif à proximité du grain.

Estimation des écarts $(C_e - C_s)$: $k_D \cdot (C_e - C_s) = \bar{r} \cdot L$ (calculé en entrée du réacteur)

De même, la conservation du flux de chaleur à la surface du grain permet d'écrire :

Estimation des écarts $(T_e - T_s)$: $h \cdot (T_e - T_s) = \bar{r} \cdot L \cdot \Delta_R H$ (calculé en entrée du réacteur)

Note : on rappelle qu'on note C_e et C_s la concentration d'un réactif-clé à l'extérieur du grain et en surface du grain (respectivement). De façon similaire, T_e et T_s sont les températures régnant à l'extérieur et en surface du grain (respectivement).

On doit vérifier que $(C_e - C_s)$ est faible devant C_e . On doit aussi avoir $(T_e - T_s)$ faible (moins de quelques degrés).

Pour réduire ces gradients, on peut augmenter la vitesse du fluide (ou réduire la taille des particules) – voir les corrélations donnant Sh ou Nu – mais cela conduit à augmenter la perte de charge. Un compromis doit donc être trouvé sur la valeur de la vitesse de circulation du fluide, pour respecter ΔP_{max} .

Estimation de la perte de charge

On écrit le bilan de quantité de mouvement sur une 'tranche' infinitésimale d'épaisseur dz dans le réacteur :

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{f \cdot \rho_G \cdot v_z^2}{d_p} \text{ avec } f = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \left(1,8 + 180 \cdot \frac{1 - \varepsilon}{Re} \right) \text{ (loi d'Ergun)}$$

où f est le facteur de friction

En général on tolère une perte de charge globale sur le réacteur de 30% de la valeur de la pression opératoire.

Si l'un ou plusieurs de ces 3 critères ne sont pas vérifiés, il faut remettre en question la valeur choisie pour v_z . On pourra aussi dans certains cas, pour réussir à satisfaire tous les critères, remettre en question la taille d_p des particules (à laquelle ΔP est également sensible).

Si les gradients de concentration ou de température ne peuvent être malgré tout négligés, il faut en tenir compte en recalculant le module de THIELE, avec C_s (et T_s) qui diffère(nt) donc de C_e (et T_e), puis l'efficacité du catalyseur, qu'on pourra évaluer en tenant compte de la résistance par transfert externe avec :

$$\frac{1}{\eta_e} = \frac{1}{\eta_e} + \frac{\varphi_s^2}{Bi_m}$$

e) Contrôle de la température interne et choix des tubes

On prend ici en compte la chaleur produite par la réaction (ou consommée, dans le cas d'une réaction endothermique), et, pour contrôler au mieux la température régnant dans le réacteur (et donc sa productivité et sa sélectivité), on envisage une configuration multi-tubulaire pour ce réacteur, qui devient donc un « réacteur-échangeur ».

On doit identifier le diamètre des tubes d_t qui offrira une aire d'échange suffisante pour l'échange thermique à satisfaire, et n_t , le nombre de tubes nécessaires pour accueillir le débit voulu. La longueur des tubes est L_R (longueur du réacteur) ; la valeur de L_R qui était utilisée lors des calculs isotherme peut être un peu modifiée ici puisqu'on prend en compte maintenant les phénomènes thermiques, impliquant que la température du fluide dans le réacteur n'est plus strictement uniforme.

On écrit le bilan thermique sur le fluide qui s'écoule dans le réacteur (à l'intérieur des tubes), pour une "tranche" de largeur infinitésimale dz présente dans le réacteur :

On considère que le réacteur a une température de paroi T_p constante (on prend en général $T_p = T_e$).

$$d\phi = F_{A0} \cdot dX \cdot \Delta_R H(T) + F_0 \cdot \Gamma_p \cdot dT, \text{ avec } F_0 \cdot \Gamma_p = \sum F_j \cdot Cp_j = Q \cdot \rho_F \cdot cp_m$$

Le flux de chaleur convectif en paroi vaut $d\phi = h_w \cdot a \cdot (T_p - T) \cdot dV$

$$\text{ou encore : } \frac{4}{d_t} \cdot h_w \cdot (T_p - T) = (1 - \varepsilon_{lit}) \cdot \eta_s \cdot r_s \cdot \Delta H + v_z \cdot \rho_F \cdot cp_m \cdot \frac{dT}{dz} \text{ (eq. BTh)}$$

avec a : surface spécifique du réacteur ($m^2 m^{-3}$) ; $a = \frac{4}{d_t}$ pour un tube de diamètre d_t

cp_m : capacité calorifique moyenne du fluide ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$)

h_w : coefficient de transfert thermique en paroi ($W\ m^{-2}\ K^{-1}$)

avec $r(C, T)$, v_z , ρ_F et cp_m variables le long de z

! Attention

Si les particules catalytiques sont en coquille d'œuf, il faut pondérer la vitesse de réaction, non seulement par $(1 - \varepsilon_{lit})$, mais aussi par la quantité de catalyseur contenue dans les particules, soit $\varepsilon_{coquille}$.

On détermine le diamètre des tubes d_t par vérification du caractère isotherme approché : on considère la cote axiale z du réacteur où la température maximale T_{max} (ou minimale T_{min} , dans le cas d'une réaction endothermique) est atteinte. À cette cote le terme dérivé, dans le bilan thermique, est localement nul, et il reste :

$$d_t = \frac{4 \cdot h_w \cdot (T_{max} - T_p)}{(1 - \varepsilon_{lit}) \cdot \eta_s \cdot r_s \cdot (-\Delta_R H)}$$

Dans cette expression :

- r_s et η_s sont calculés à T_{max} (T_{max} donnée ou à fixer), et r_s doit éventuellement être pondérée par $\varepsilon_{coquille}$ (voir plus haut).
- la valeur limite de température, T_{max} , peut être liée à différents facteurs, comme la température de dégradation du catalyseur, la vaporisation des réactifs dans le cas d'une réaction en phase liquide, au risque d'emballement thermique pour une réaction exothermique (risque dû à la variation exponentielle de la vitesse de réaction avec la température, intimement liée à l'énergie d'activation de la réaction considérée), ou la température à partir de laquelle la vitesse d'une réaction secondaire n'est plus négligeable. Dans ce dernier cas, si on dispose des lois cinétiques des réactions secondaires, cette température limite peut être évaluée facilement.
- T_p est souvent prise égale à T_e en première approche,
- h_w est calculé, par exemple, par la corrélation de Léva, valable pour un gaz semblable à l'air :
$$\frac{h_w \cdot d_t}{\lambda_G} = 2 \cdot Re^{0,8} \cdot \exp\left(-6 \cdot \frac{d_p}{d_t}\right)$$
 pour $20 < Re_p < 7600$ et $0,05 < \frac{d_p}{d_t} < 0,3$.

Dans le cas d'un liquide, on peut utiliser la corrélation de Yagi et Wakao (1959) :

- $Nu_{w,L} = \frac{h_w \cdot d_t}{\lambda_L} = 0,6 \cdot Pr_L^{1/3} \cdot Re_L^{0,5}$ pour $1 < Re_L < 40$
- $Nu_{w,L} = \frac{h_w \cdot d_t}{\lambda_L} = 0,2 \cdot Pr_L^{1/3} \cdot Re_L^{0,8}$ pour $40 < Re_L < 2000$

Vu que d_t est exprimé en fonction de h_w , qui est lui-même fonction de d_t , on procédera par tâtonnement, en testant des valeurs pertinentes de d_t pour l'industrie (1 pouce ; 0,5 pouce ; etc.). L'utilisation d'un solveur ne donnera pas de solution réaliste.

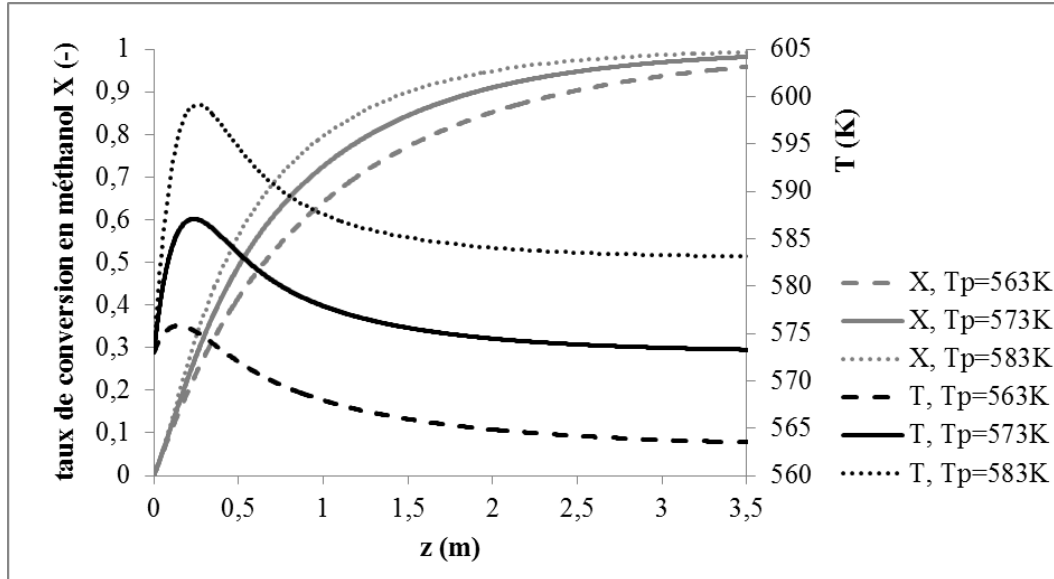
f) Dimensionnement précis : couplage des bilans de masse, de chaleur, d'énergie

Dans cette étape ultime, on procède à l'intégration couplée des bilans différentiels de masse et de chaleur (équations BM et BTh, voir plus haut), afin de calculer pas à pas, le long des tubes du réacteur, l'évolution du taux de conversion de la réaction et l'évolution de la température.

On procédera à l'aide d'un outil numérique : tableur, ou script d'appel à des méthodes de résolution d'équations différentielles ordinaires couplées (méthode "ode45", par exemple).

On peut alors tracer X et T le long de la cote axiale du réacteur, et observer leur comportement. Ces tracés sont des outils cruciaux, permettant de poser un diagnostic, et de modifier des paramètres pour améliorer le fonctionnement du réacteur ; par exemple :

- Si le taux de conversion stagne en fin de réacteur, on peut décider de raccourcir l'appareil.
- Si la température augmente trop violemment dans le réacteur, on peut diminuer le diamètre des tubes, et/ou diminuer la température de paroi, et/ou diminuer la température d'alimentation, et/ou remettre en question les choix faits sur la vitesse de circulation du fluide ou même sur la configuration des particules de catalyseur.



Exemple de l'étude de l'influence de la température de paroi sur le fonctionnement d'un réacteur catalytique à lit fixe pour la production d'1 t/h de formaldéhyde par oxydation du méthanol (3% de méthanol dans l'air, $T_{entrée} = 300^\circ\text{C}$).

2.2.2. Exercice : Exemple de dimensionnement d'un réacteur catalytique à lit fixe : réacteur de production de formaldéhyde

La réaction d'oxydation du méthanol en formaldéhyde sur catalyseur Fe-Mo est du premier ordre :

$$r_s = k_s \cdot C_m \text{ avec } k_s = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1} \text{ à } 300^\circ\text{C}$$

Données :

$$\Delta H_R = -38\,500 \text{ cal mol}^{-1} \text{ (de formol formé)}$$

$$E_a = 19\,000 \text{ cal mol}^{-1}$$

Catalyseur :

$$\rho_p = 1,1 \text{ g cm}^{-3} ; \varepsilon_p = 0,66 ; \tau_p = 4 ; d_p = 50 \text{ \AA}$$

$$S_i = 10^5 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} ; \lambda_{ef} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Gaz :

$$D_m = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} ; C_p = 0,25 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1} ; \rho_G = 0,62 \text{ kg m}^{-3}$$

$$\mu_G = 0,25 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s} ; \lambda = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Question

Concevoir un réacteur à lit fixe d'oxydation du méthanol en formaldéhyde sur catalyseur Fe-Mo.

Conditions d'entrée : 300°C ; pression atmosphérique ; fraction molaire de méthanol 3% dans l'air.

Production visée : 1 t/h de formaldéhyde, avec un taux de conversion de 99%

On supposera tout d'abord le réacteur isotherme, puis on envisagera l'aspect thermique (réacteur à température de paroi constante).

Contrainte : température maximale 350°C.

Étapes de dimensionnement d'un lit fixe réalisant une production F_p avec une conversion X_s

1. Choix de l'objet catalytique :

Objectif : avoir un catalyseur efficace.

Pour démarrer, on se place à la limite du régime chimique : $\varphi_s = 0,3$

Calcul de d_p pour particule active jusqu'au cœur. Si $d_p \ll 1$ mm, prendre un catalyseur coquille d'œuf (afin de minimiser les pertes de charge). Puis calcul de φ_s et η_s exacts.

2. Calcul du volume de catalyseur en réacteur piston isotherme, en négligeant les résistances aux transferts : V_{cata}

$$\text{Bilan matière : } -r_{app} \cdot dV_{cata} = -F_{A0} \cdot dX$$

Calcul de V_{cata} par intégration analytique ou numérique du bilan différentiel.

3. Dimensionnement plus fin du réacteur isotherme par test des hypothèses : L_R, D_t

Choix d'une vitesse : v_z , avec $0,1 < v_z < 10$ m s⁻¹ (gaz) ou $0,001 < v_z < 0,1$ m s⁻¹ (liquide)

Calcul des dimensions du lit : L_R, D_t avec $1 < L_R/D_t < 20$

Estimation des écarts ($C_e - C_s$) (calculé en entrée du réacteur) : $k_s \cdot (C_e - C_s) = r_{app} \cdot L$

Estimation des écarts ($T_e - T_s$) (calculé en entrée du réacteur) :

$$h \cdot (T_e - T_s) = r_{app} \cdot L \cdot \Delta_R H$$

Estimation de la perte de charge : ΔP

Si les écarts sont importants, les réduire en augmentant la vitesse tout en respectant ΔP_{max} .

4. Détermination du diamètre des tubes par vérification du caractère isotherme approché : d_t

Calcul de d_t par résolution du bilan thermique :

$$\frac{4}{d_t} \cdot h_w \cdot (T_p - T) = (1 - \varepsilon_{lit}) \cdot \eta_s \cdot r_s \cdot \Delta_R H + v_z \cdot \rho_F \cdot c_{p_m} \cdot \frac{dT}{dz}$$

Au maximum (ou minimum de température), le dernier terme est nul et il reste :

$$d_t = \frac{4 \cdot h_w \cdot (T_{max} - T_p)}{(1 - \varepsilon_{lit}) \cdot \eta_s \cdot r_s \cdot (-\Delta_R H)}$$

r_s et η_s sont calculés à T_{max} (T_{max} donné ou à fixer), et r_s est éventuellement pondérée par $\varepsilon_{coquille}$. T_p est souvent égale à , et h_w est calculé par la corrélation de Léva par exemple.

La longueur de tube est L_R ; calculer n_t , le nombre de tube calculé pour traiter le débit voulu.

5. Vérification des profils de concentration et température :

Il faut alors intégrer les bilans matière et thermique simultanément dans la géométrie et les conditions (v_z) trouvées précédemment. La prise en compte de l'évolution de $k(T)$ peut faire varier sensiblement le volume du réacteur obtenu.

* *

*

Nous avons pu voir dans cette partie les différents régimes de réactions à catalyseur solide et quelques éléments technologiques.

Pour aller plus loin sur les réactions et réacteurs à catalyseur solide, reportez-vous aux ouvrages de référence et éventuellement à des ouvrages spécialisés.