
Échantillonnage des grains de catalyseurs

Avec la réduction de volume des réacteurs, apparait 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.

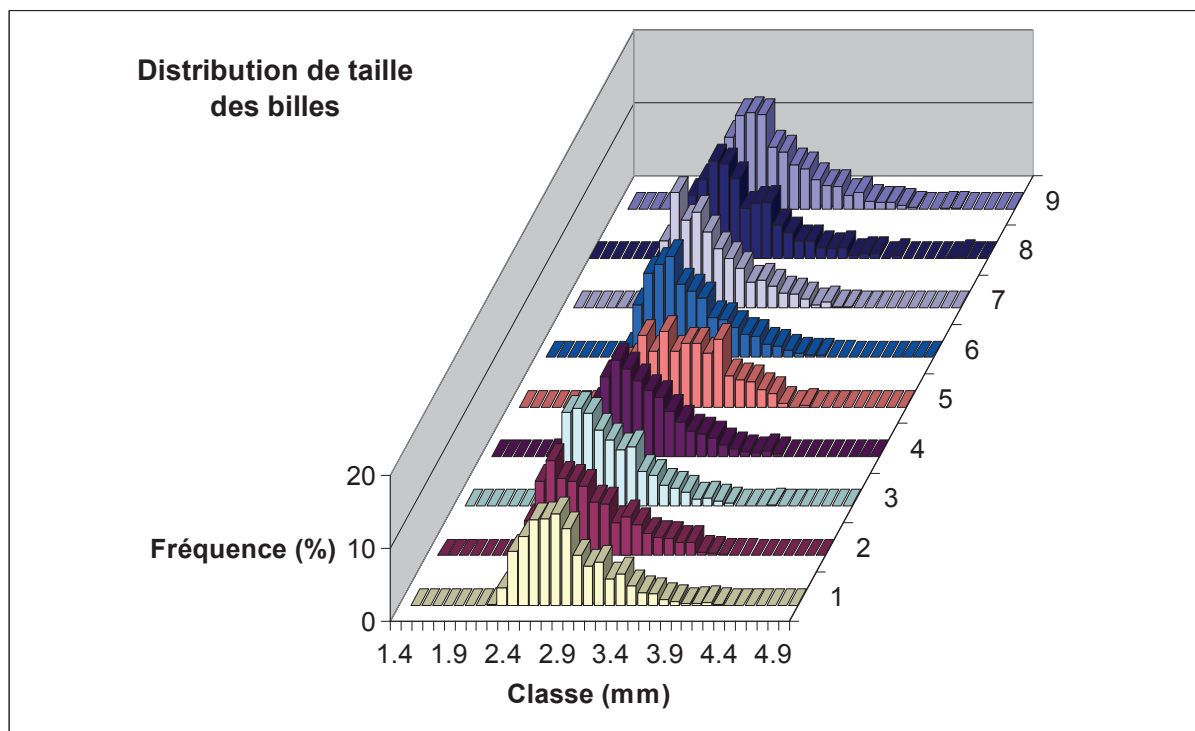


Figure 30 : Histogramme de diamètre des billes pour 9 échantillons de catalyseur Axens – LD241 fabriqués après prélèvement dans le même lot de support.

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.

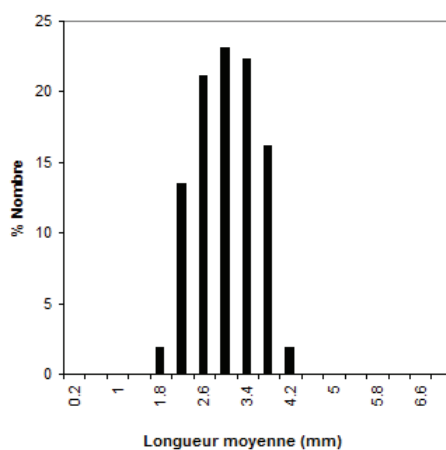


Figure 31 : Distribution de longueur pour l'échantillon 2

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.

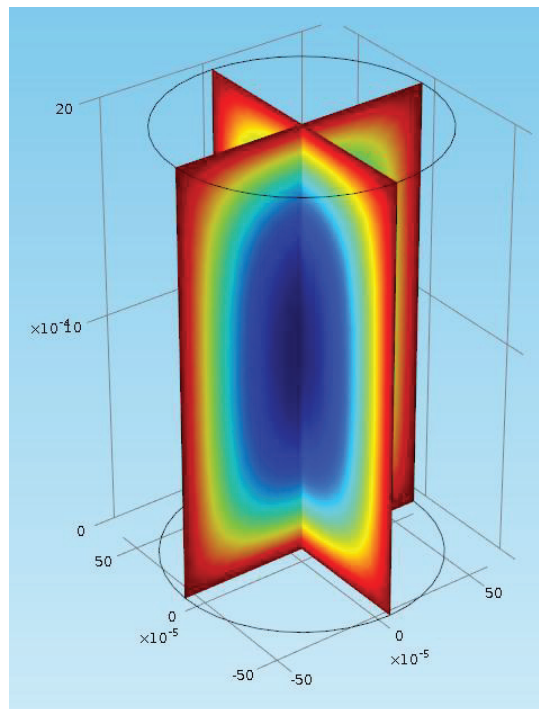


Figure 32 : Exemple de profil de concentration dans un grain

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

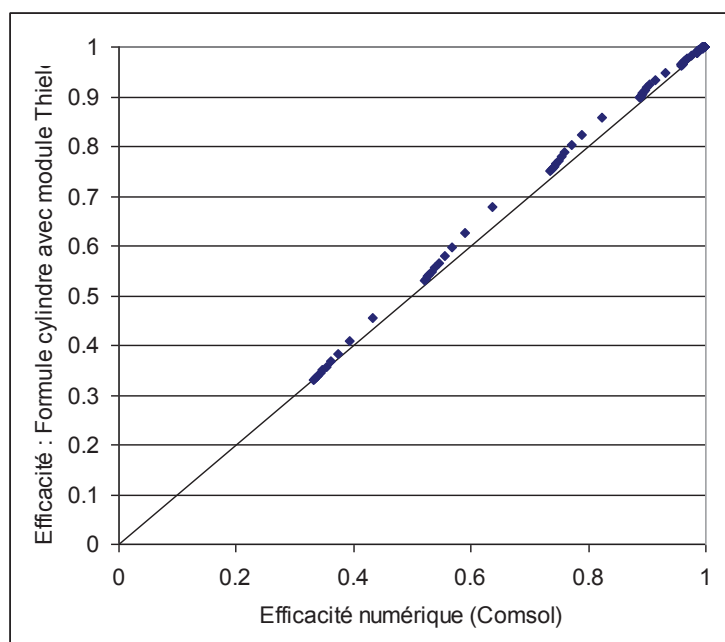


Figure 33 : Graphe de parité : efficacité simulation (Comsol et efficacité calculée par la formule de cylindre infini pour 143 couples longueur x constante cinétique. Chaque groupe correspond à une même valeur du module de Thiele et des longueurs différentes.

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.

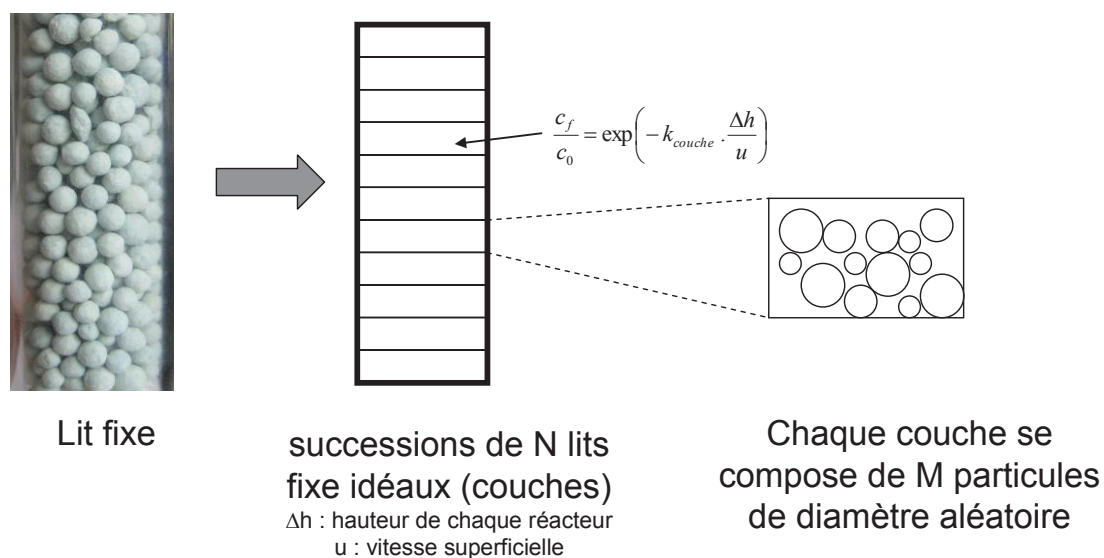


Figure 34 : Principe de la modélisation d'un réacteur avec des tailles de particules aléatoires.

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.

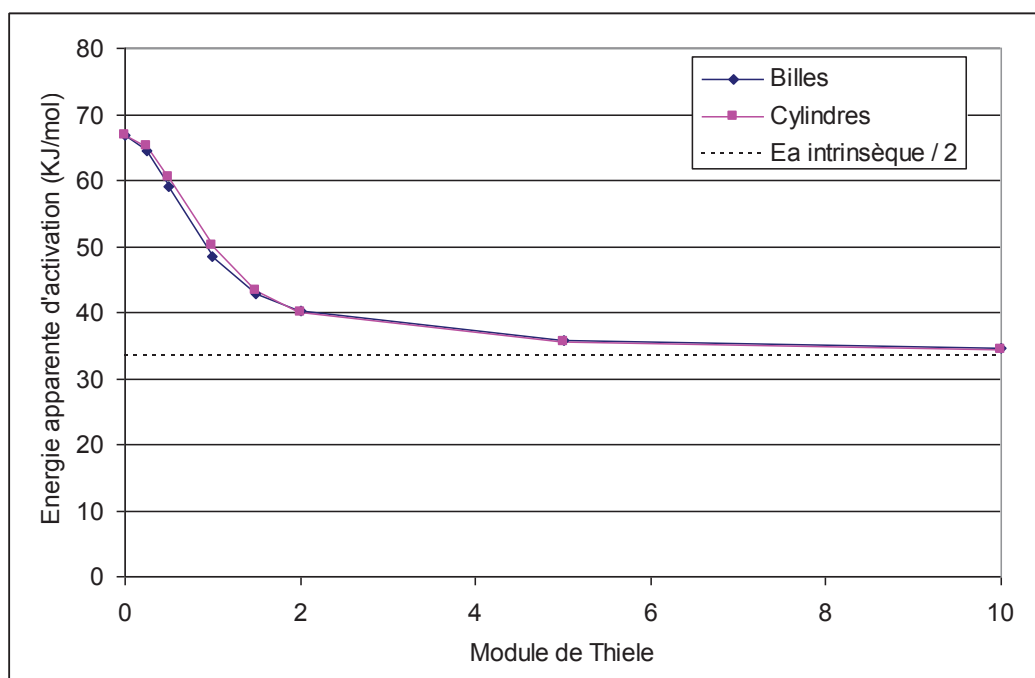


Figure 35 : Énergie apparente d'activation en fonction du module de Thiele

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).

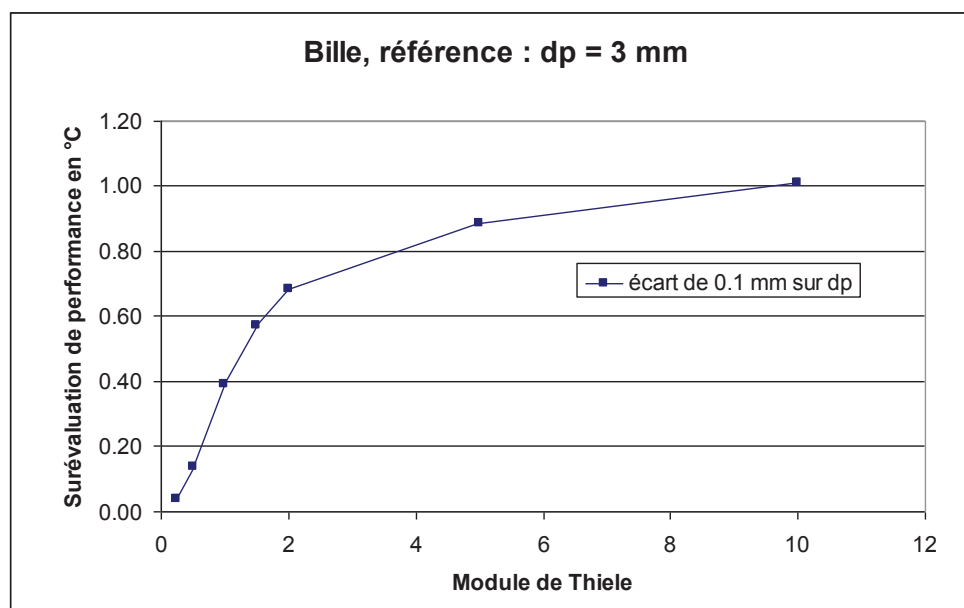


Figure 36 : Effet de la réduction du diamètre de 0.1 mm sur l'évaluation de performance.

3.4.2 Effet de l'échantillonnage

Les résultats du calcul pour une distribution de diamètre de bille centrée sur $m = 3$ mm et d'écart-type $s = 0.4$ 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 °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.

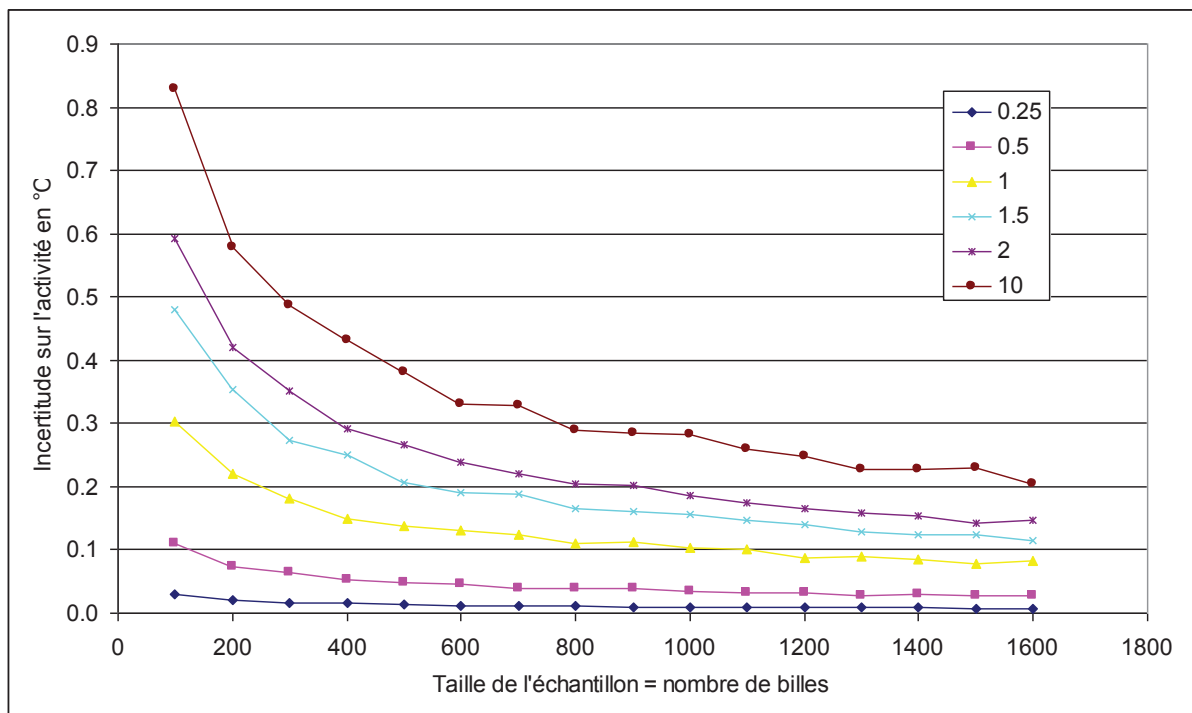


Figure 37 : Billes : Incertitude sur l'activité en fonction de la taille de l'échantillon et du module de Thiele (entre 0.25 et 10) et de la taille d'échantillon. $m = 3 \text{ mm}$, $s = 0.4 \text{ mm}$.

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 disperse. Le resserrement de la distribution conduit à une réduction de la probabilité de présence des particules les plus petites.

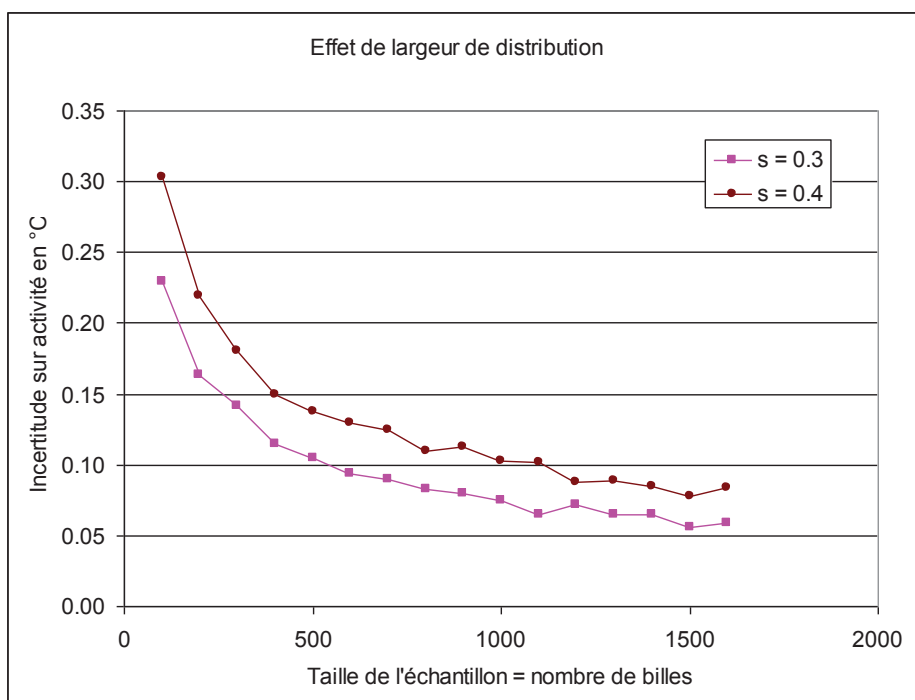


Figure 38 : Billes : Effet de la largeur de distribution. $m = 3$, module de Thiele = 1.

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.

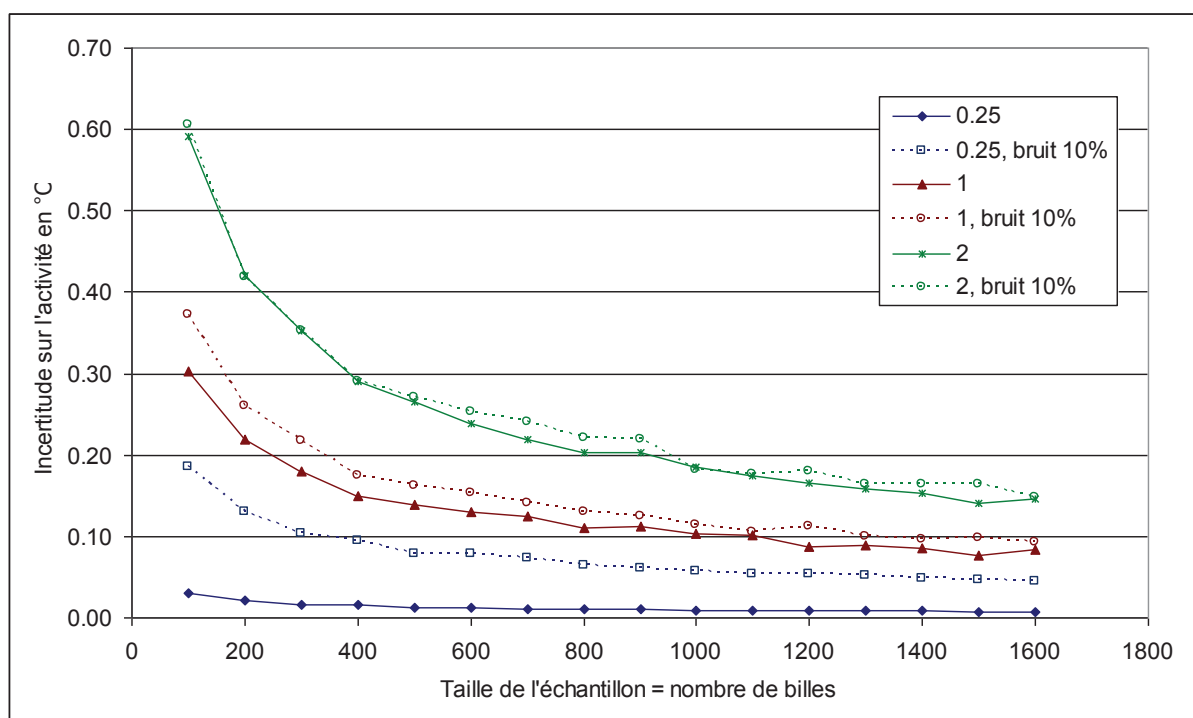


Figure 39 : Billes : Effet de l'ajout d'un bruit de 10 % sur la constante cinétique intrinsèque en fonction du module de Thiele (0.25, 1 et 2), $m = 3 \text{ mm}$, $s = 0.4 \text{ mm}$

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.

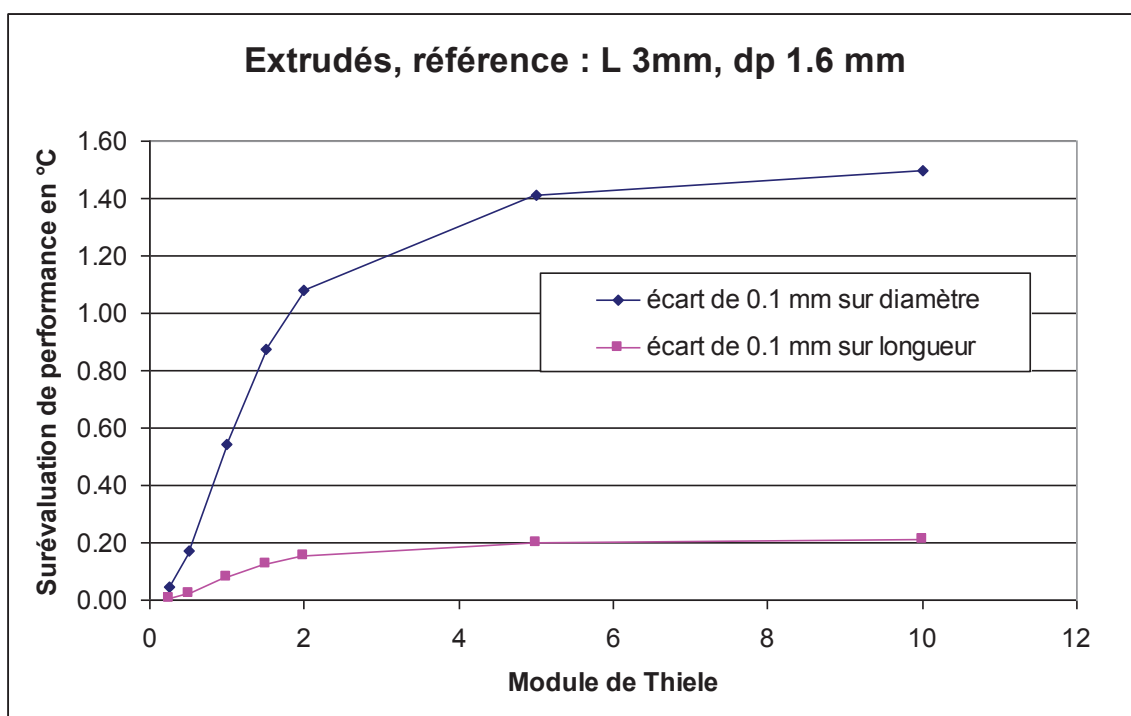


Figure 40 : Cylindres : Surperformance apparente suite à une modification des dimensions

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.

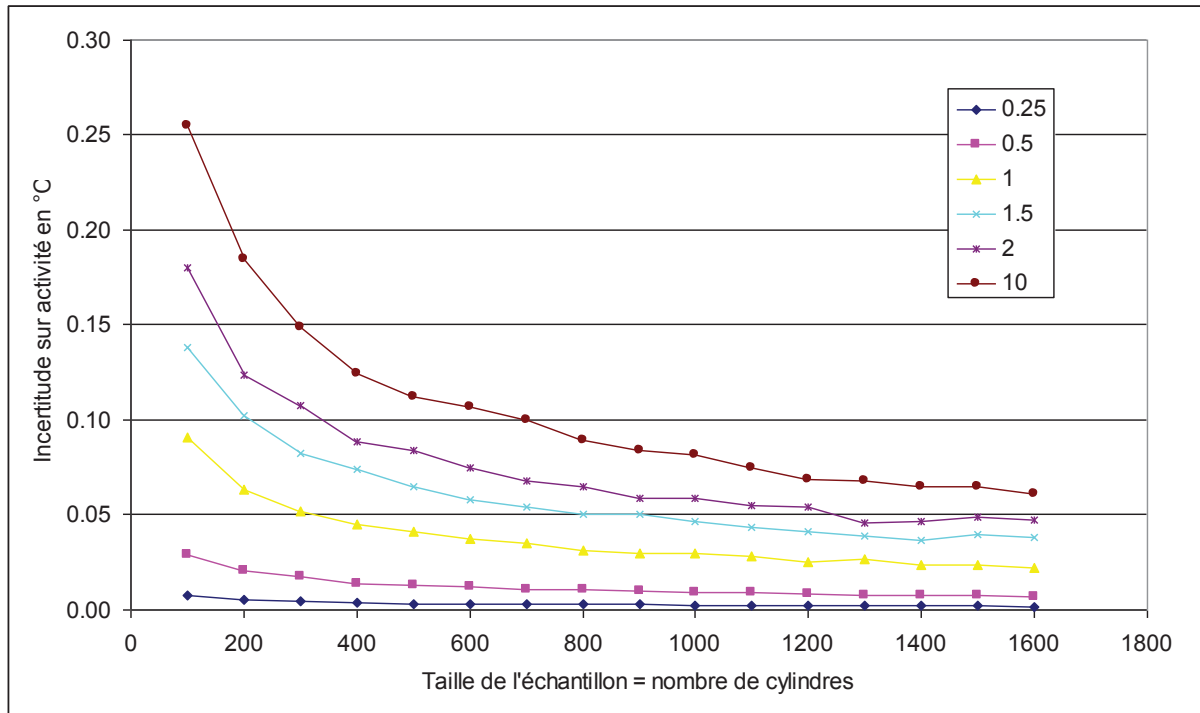


Figure 41 : Cylindres : Incertitude sur l'activité en fonction de la taille de l'échantillon et du module de Thiele (entre 0.25 et 10) et de la taille d'échantillon. $m = 3 \text{ mm}$, $s = 0.6 \text{ mm}$.

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

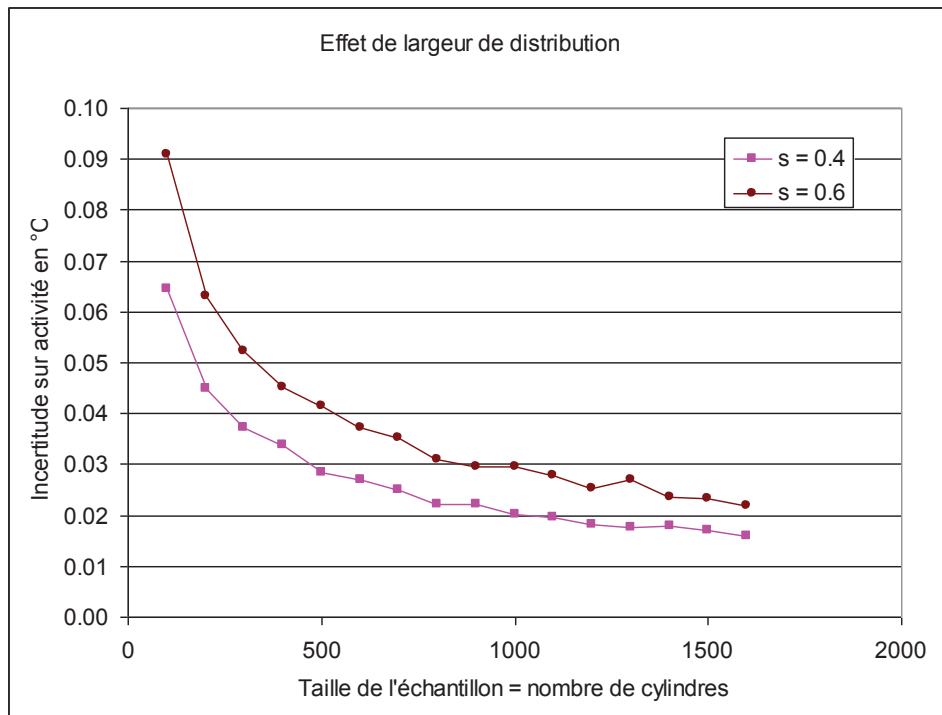


Figure 42 : Cylindres : Effet de la largeur de la distribution. $m = 3 \text{ mm}$, module de Thiele = 1.

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.

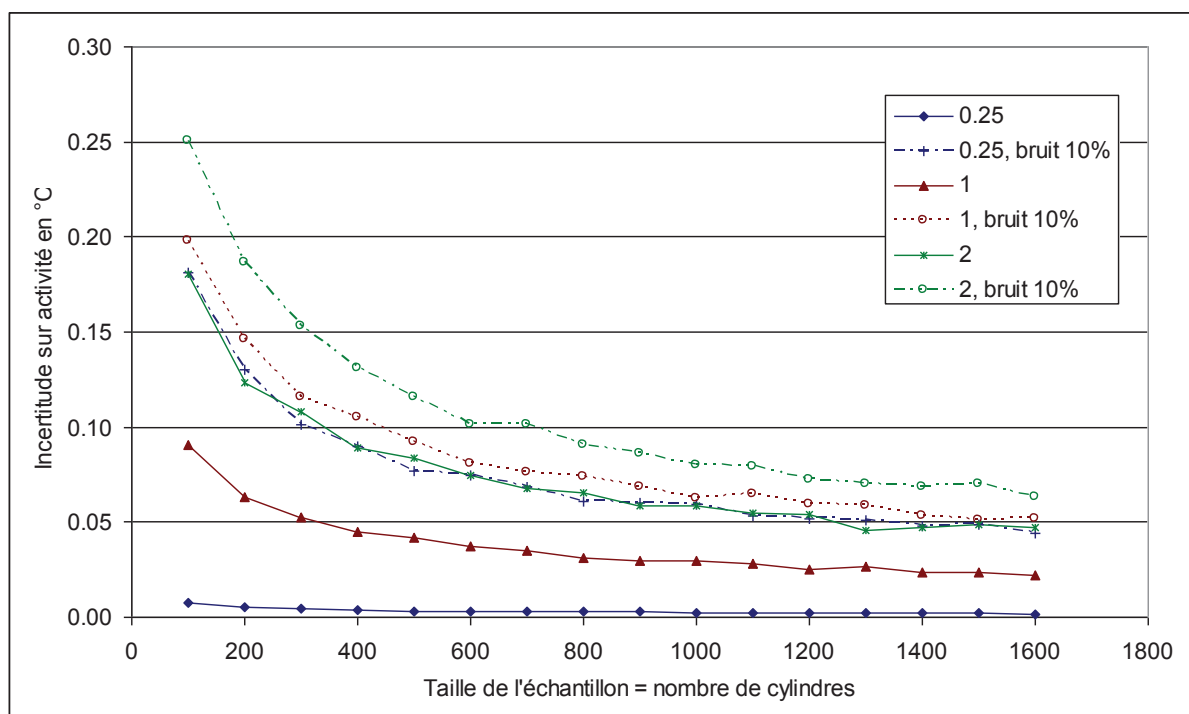


Figure 43 : Cylindres : Incertitude sur l'activité en présence d'un bruit aléatoire sur l'activité.

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.