

---

# Effets aléatoires et modèle de réacteur

---

## 4.1 Introduction

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

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

## 4.2 Émergence du caractère piston-dispersion

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

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

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

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

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

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

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

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

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

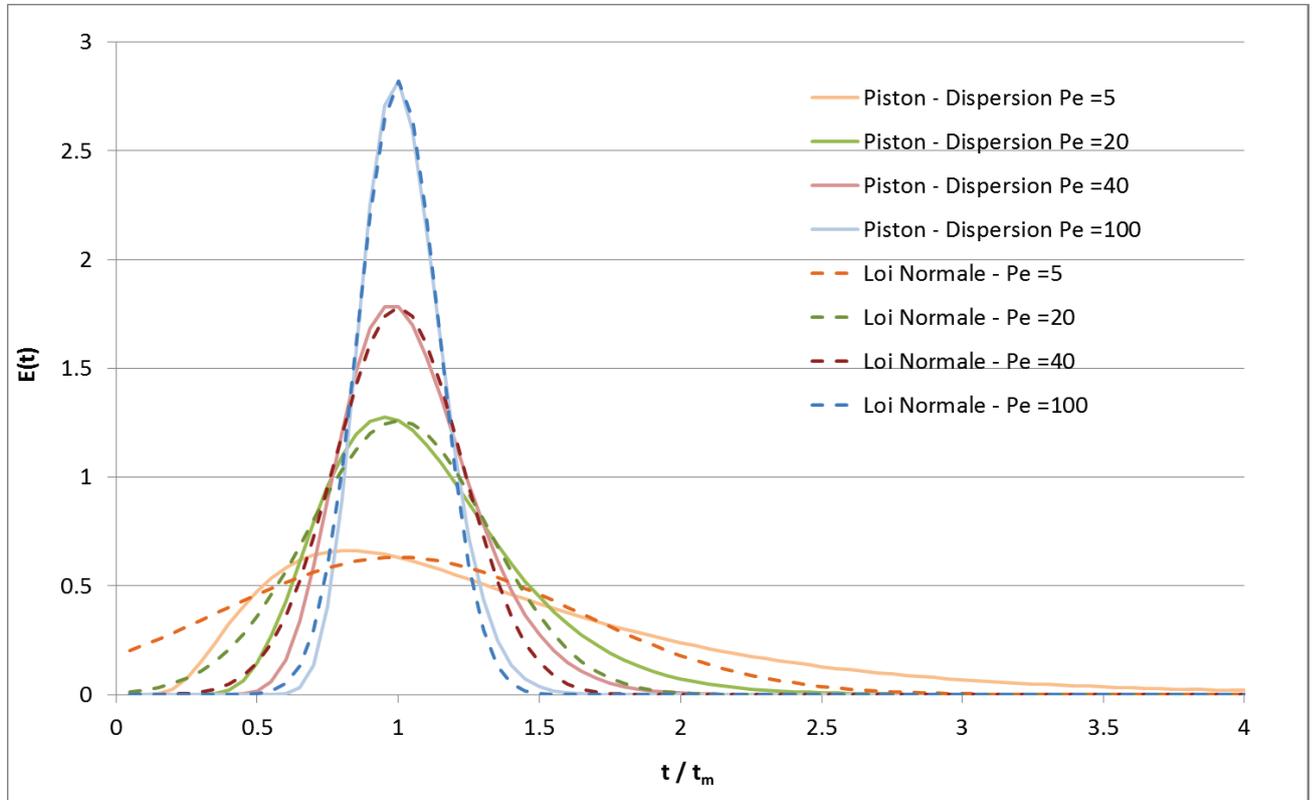
avec  $t_m$ , temps de séjour moyen

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

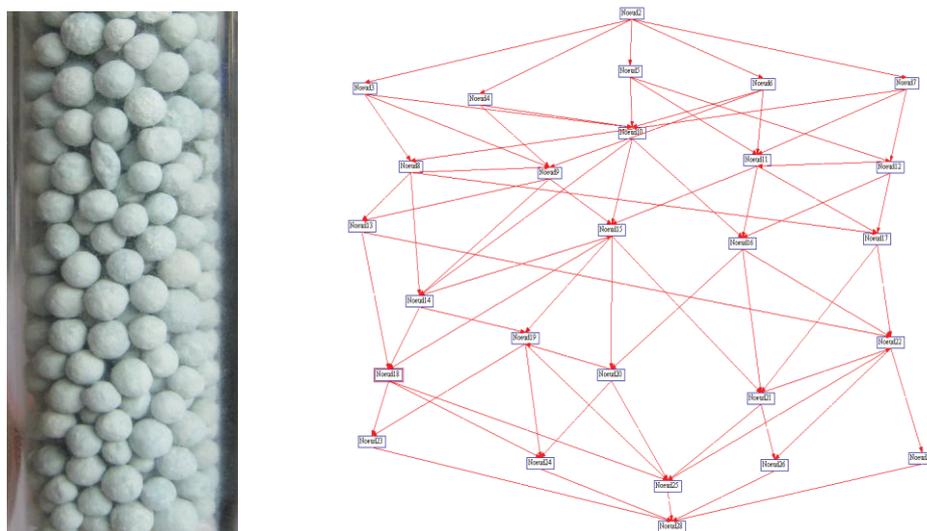
Ces deux approches composent la suite du chapitre.

## 4.4 Approche semi-locale par réseau de pores

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

### 4.4.1 Principe du modèle de "réseau de pores"

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



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

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

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

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

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

Dans la suite, sont présentés en détail :

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

#### **4.4.2 Construction du réseau de pores**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 4.4.3 Résolution du débit dans chaque tube

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

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

Les débits dans chaque tube et les pressions à chaque nœud sont calculés de manière à respecter la conservation de la masse à chaque nœud et la loi de perte de pression aux bornes de chaque tube. Les inconnues sont les débits dans les  $m$  tubes et les pressions aux  $n$  nœuds. Elles sont calculées en écrivant les équations de conservation du débit à chaque nœud ( $N - 1$  équations indépendantes<sup>35</sup>) et la loi de perte de pression pour chaque tube ( $M$  équations). Le calcul étant réalisé sur les écarts de pression, une pression de référence doit être fixée à un nœud, par exemple le premier nœud.

La conservation des débits à chaque nœud s'écrit :

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

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

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

avec  $\mu$  viscosité du fluide,  $L$  longueur du tube et  $R$  rayon du tube.

Les conditions aux limites sont :

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

---

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

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

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

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

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

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

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

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

$$x = P$$

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

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

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

#### 4.4.4 Calcul réactif

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

##### 4.4.4.1 Équations de bilan

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

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

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

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

##### 4.4.4.2 Champ de concentration dans un tube

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

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

avec

$C$  : concentration locale

$D_m$  : coefficient de diffusion moléculaire

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

$z$  : position axiale dans le tube

Les conditions aux limites retenues sont :

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

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

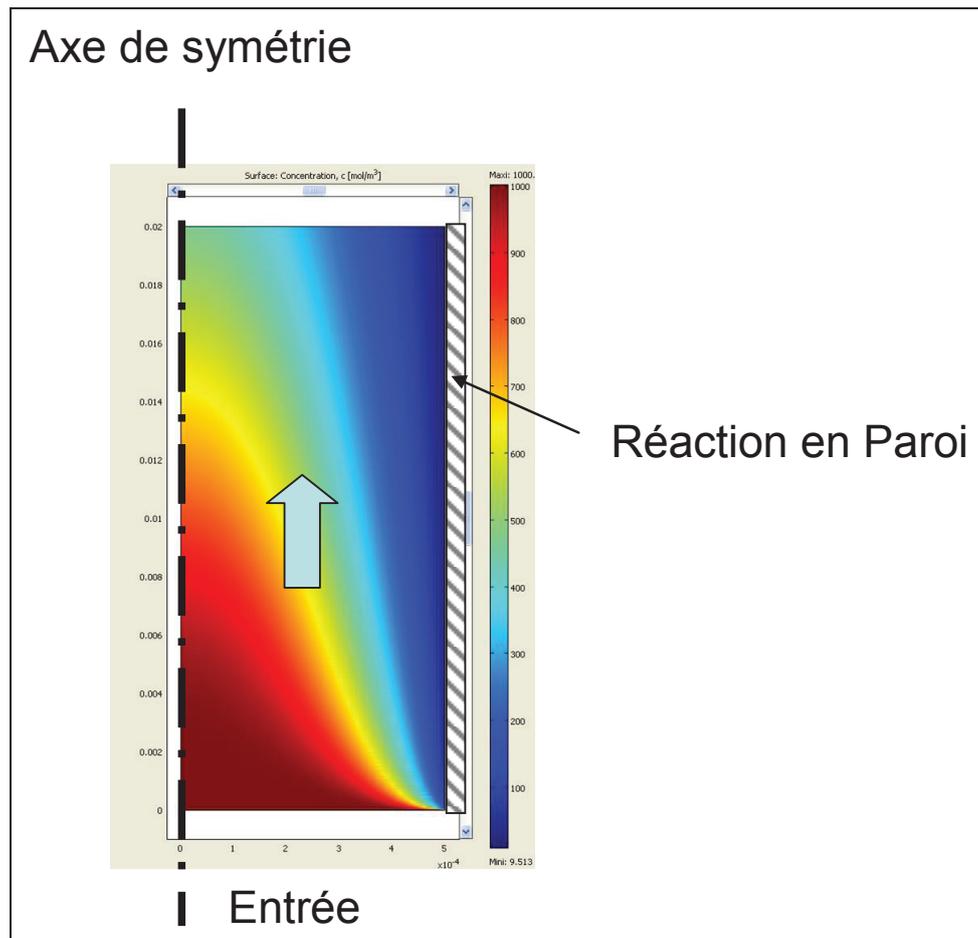
Nous supposons donc que l'écoulement de Poiseuille est établi immédiatement dans le tube et n'influence pas le mélange au nœud de sortie ; la vitesse dans chaque tube ne dépend que du rayon selon la formule :

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

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

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

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



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

À notre connaissance, ce problème n'a pas de solution analytique explicite pour des tubes de courtes longueurs et nécessite une résolution numérique. Aussi, la fonction  $f$  a été évaluée pour un nombre raisonnable de cas avec pour objectif de tabuler et/ou corréler les résultats. En remarquant que le problème est linéaire<sup>36</sup> sur la concentration, la fonction de prédiction de la concentration en sortie peut s'écrire :

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

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

Les paramètres du problème sont :

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

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

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

$$Pe = u L / D_m$$

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

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

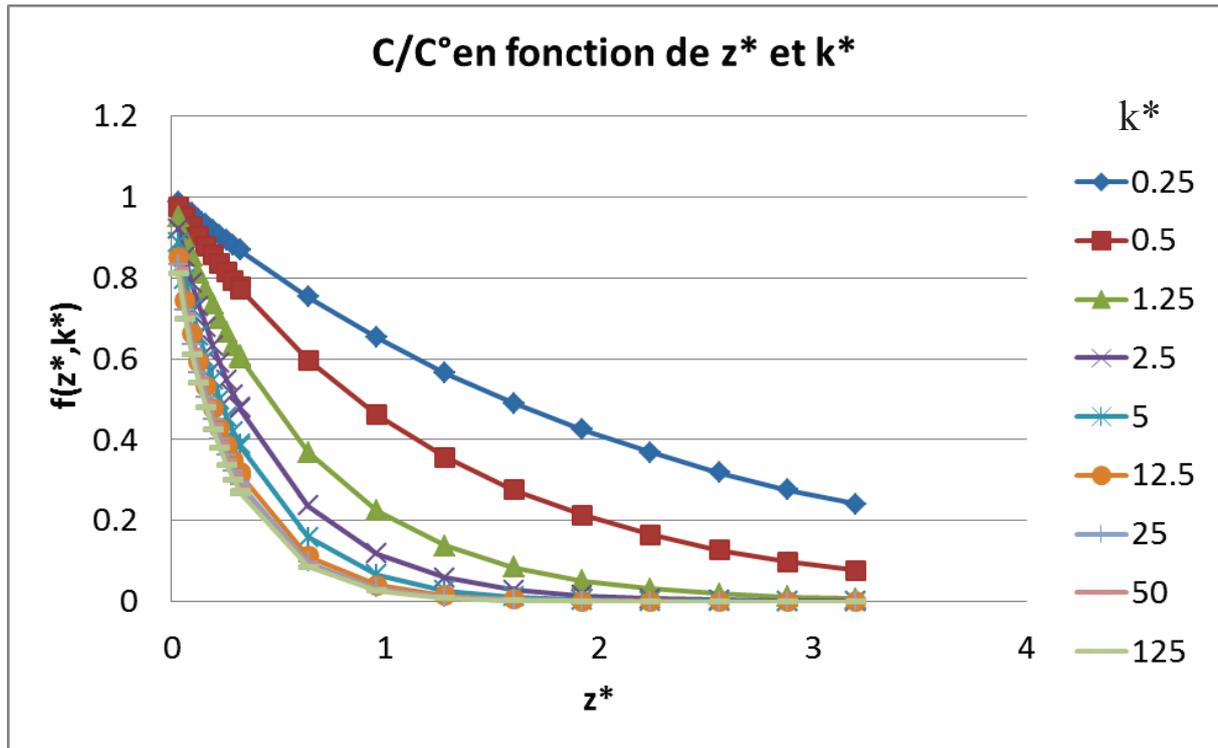
- une réactivité adimensionnée (nombre de Damköhler), qui est le ratio entre le flux de consommation par la réaction ( $\sim k.c$ ) et le flux diffusif ( $\sim D_m c/R$ )

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

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

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

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



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

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

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

#### 4.4.4.3 Méthode d'analyse des résultats

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

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

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

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

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

#### 4.4.5 Calcul de distribution de temps de séjour (DTS)

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

Probabilité de temps de séjour pour un chemin :

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

DTS :

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

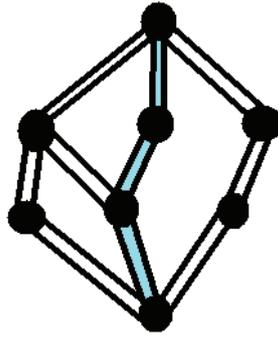


Figure 48 : Exemple d'un chemin dans un réseau de tubes

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

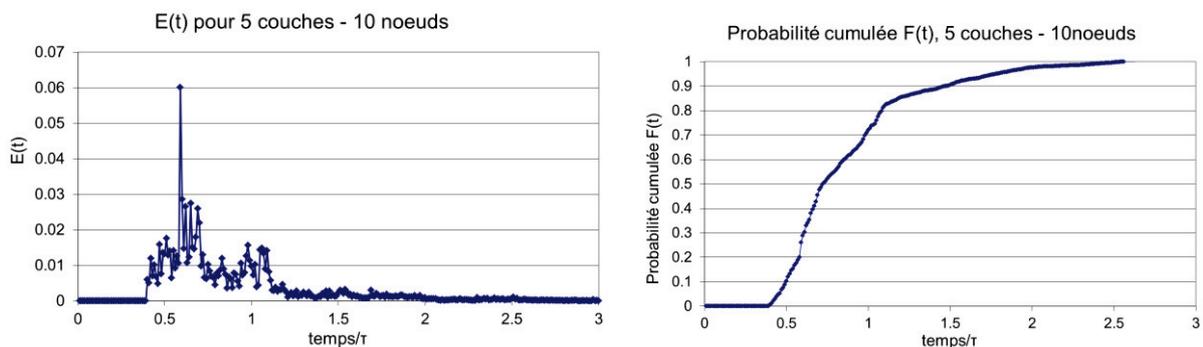
$$\text{temps de séjour adimensionné} = \frac{t}{\tau}, \text{ avec}$$

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

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

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

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



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

#### 4.4.6 Discussion sur le choix des lois de probabilités

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

##### 4.4.6.1 Loi de probabilité pour le nombre de connexions par nœud

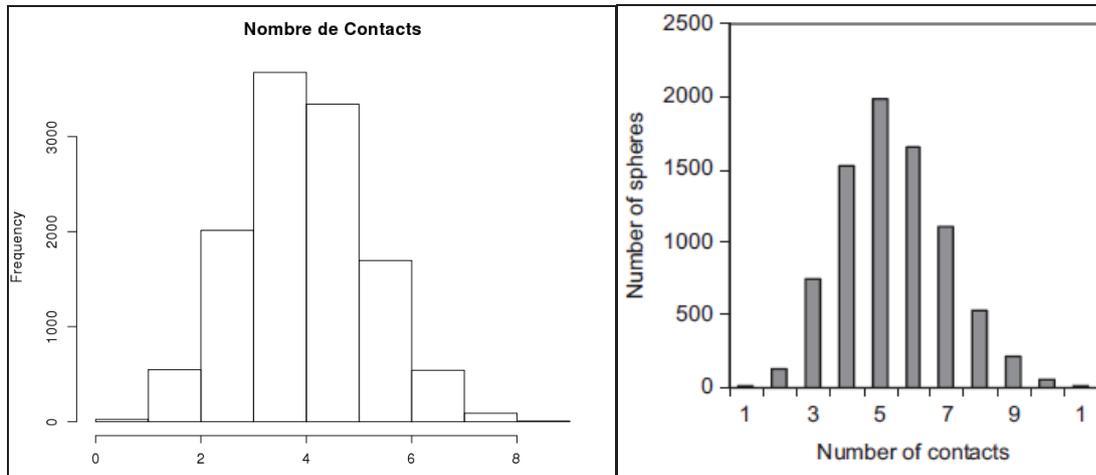
Nous proposons que le nombre de connexions par nœud suit une loi de distribution proche de celle du nombre de contacts entre billes.

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

*Tableau 19: Empilements de grain analysés*

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

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



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

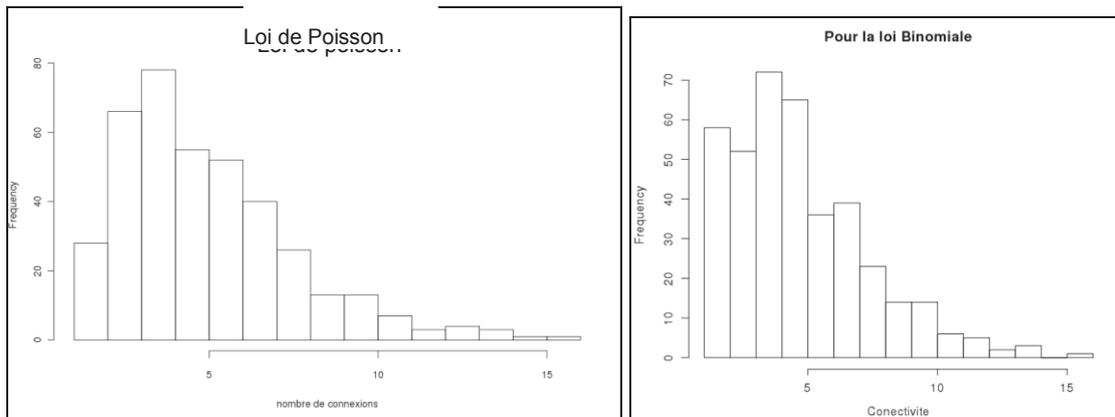
Dans notre modèle, la loi de probabilité sur le nombre de tube concerne le nombre de connections ascendantes, les connections dans l'autre direction étant le résultat du processus de tirage de la couche précédentes. En conséquence, l'espérance (moyenne) ainsi que les bornes inférieures ou supérieures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

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

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

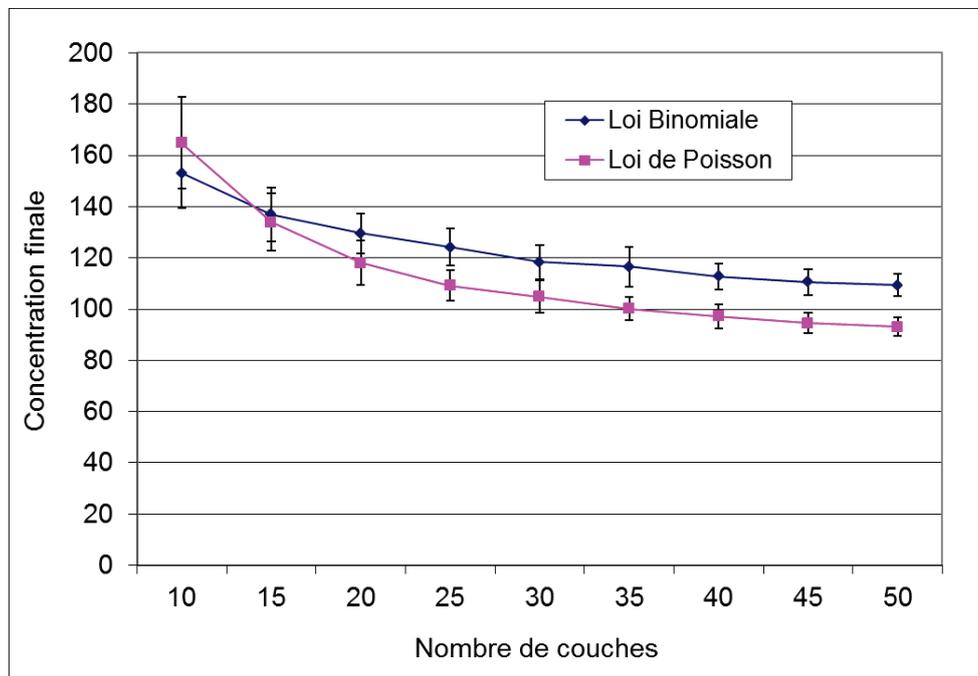
- loi de poisson :  $\lambda$  (espérance) = 2.6, avec retraitage pour des valeurs  $< 2$  ou  $> 4$
- loi binomiales :  $n=5$  et  $p=0.51116364$  avec retraitage pour des valeurs nulles. Cette loi correspond à 11 tirages indépendant de type binaire (contact / pas contact) avec une probabilité plus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

La loi de poisson permet un tirage plus conforme.



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

La comparaison des deux lois en calcul réactif est présentée en Figure 52. Les points représentent la valeur moyenne de la distribution de concentration finale pour chaque longueur de réseau ; les barres d'erreurs donnent la dispersion des résultats à +/- 1 écart-type soit la moitié de l'incertitude<sup>37</sup>. Les tendances sont identiques pour les deux distributions, ne permettant pas discriminer les lois. Comme la loi de Poisson semble meilleure pour décrire le nombre de connections, celle-ci a été retenue pour la suite.



**Figure 52 : Comparaison des deux lois de connectivité – 15 nœuds par couche sur la moyenne des concentrations en sortie de réseau.**

<sup>37</sup> L'incertitude correspondrait à +/- 2 écart-types.

#### 4.4.6.2 Loi de probabilité pour la longueur et le diamètre des tubes

Le rayon et le diamètre de chaque tube doivent être choisis de manière à représenter au mieux la topologie de l'espace entre grains. En l'absence d'information sur la distribution de taille de pore, nous avons arbitrairement supposé que les longueurs et diamètres des tubes suivent une loi normale, bornée dans un intervalle prédéfini. Assez naturellement, la longueur moyenne est fixée égale au diamètre moyen d'un grain (3 mm). L'écart-type sur la longueur est fixé à 0.5 mm.

Le diamètre moyen des tubes est plus délicat à préciser. La porosité présente des variations de diamètre important : par exemple, l'observation des empilements indique la possible présence de lacunes (pas de grain). Nous avons également constaté qu'une étendue de valeurs trop grande empêche la convergence. Pour ces raisons, nous avons choisi un diamètre de tube moyen de 2 mm et un écart-type de 0.2 mm. Une réduction d'un facteur 2 de ces valeurs conduit exactement à la même solution sur les débits mais avec une augmentation d'un facteur  $2^4$  sur les pressions : un changement d'échelle ne change pas la solution sur les débits. Le diamètre a un effet sur la diffusion radiale dans les tubes donc sur les valeurs de  $k^*$  et  $z^*$  et donc sur la conversion dans chaque tube. Comme la valeur de la constante cinétique est ajustée de manière à avoir le niveau de conversion moyen souhaité pour un cas de référence, l'effet des diamètres moyens est en quelque sorte "inclus" dans la constante cinétique.

#### 4.4.7 Résultats pour le calcul réactif

##### 4.4.7.1 Allure générale des résultats

Les résultats de calculs de concentration sont présentés sous forme graphique dans les Figure 53 et Figure 54. Dans ces figures, l'écoulement est ascendant. A gauche, la représentation est en 3D sur la base des coordonnées des points, à droite la représentation est en 2D, l'ordonnée correspondant au numéro de la couche.

Sur ces figures, on constate aisément que :

- le profil de concentration décroît d'une manière non linéaire, comme attendu dans un réacteur
- la concentration diffère au sein d'une couche : à certains nœuds la concentration est plus basse ou plus élevée qu'aux nœuds voisins.

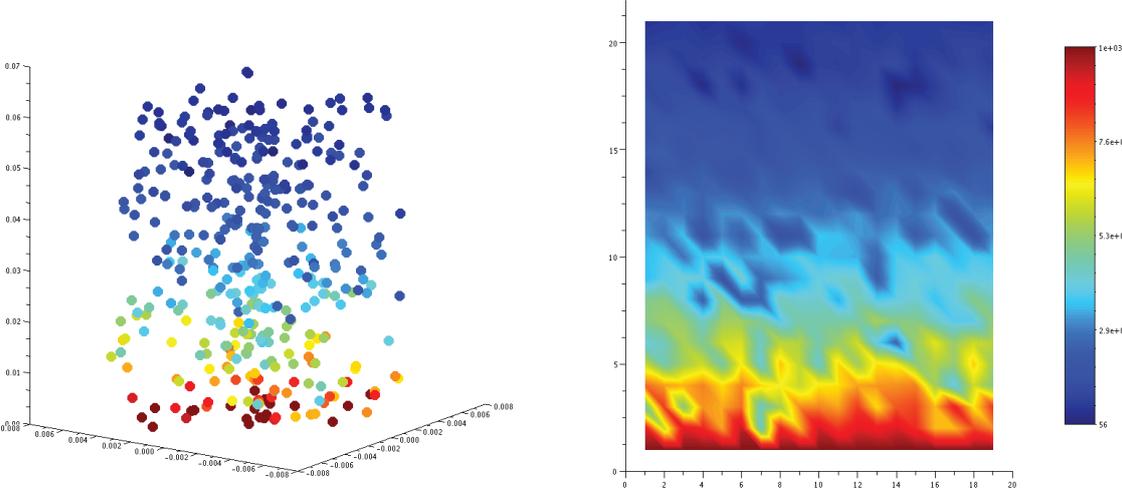


Figure 53 : Exemple de concentration aux nœuds, réacteur de 20 couches.  
Gauche : vue 3D – Droite : projection en 2D

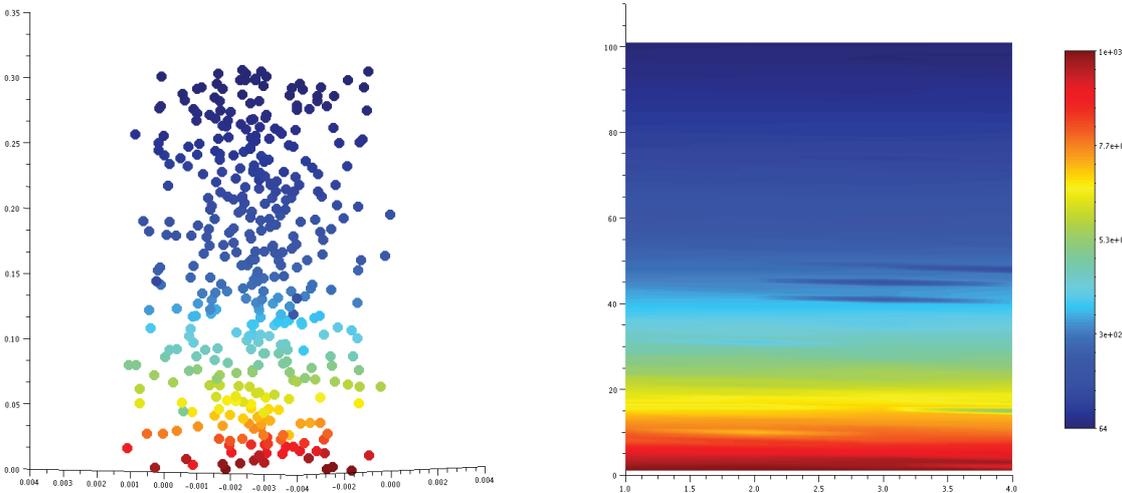


Figure 54 : Exemple de concentration aux nœuds, réacteur de 100 couches.  
Gauche : vue 3D – Droite : projection en 2D

#### 4.4.7.2 Effet de la longueur

L'influence de la longueur du réacteur (nombre de couches) sur la performance apparente du réacteur et sur l'incertitude induite par les effets aléatoires a été déterminée en conservant la section du réacteur (nombre de nœuds par couche identique pour tous les calculs). La VVH est maintenue constante en augmentant le débit proportionnellement au nombre de couches. Deux niveaux de conversion ont été étudiés ~ 90 % et ~ 99 %. Le niveau de conversion est ajusté via la constante d'activité  $k$  (réaction en paroi des tubes) de manière à obtenir la conversion cible avec 25 couches. Les données d'entrée sont rassemblées dans le Tableau 20. Du fait des temps de calculs qui augmentent exponentiellement avec le nombre de couches, le nombre de répétitions est plus faible pour les cas à plus de 55 couches.

*Tableau 20 : Valeurs des paramètres d'entrée, cas effet de longueur*

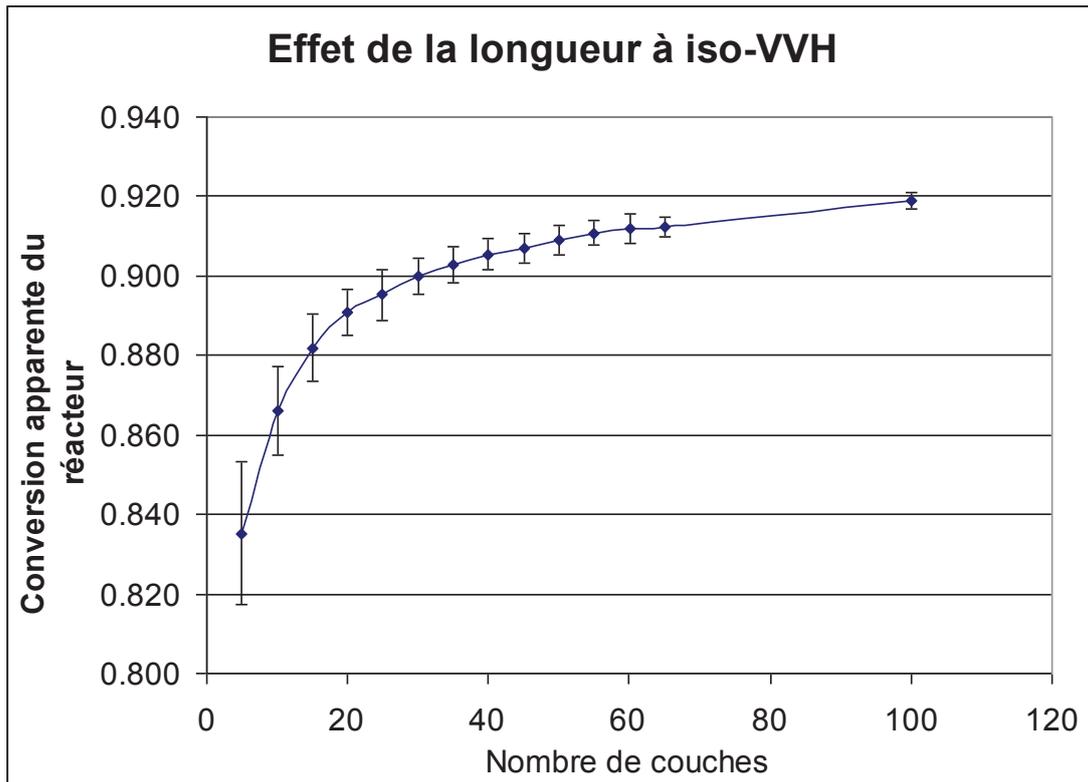
Nombre de nœuds par couches :	15
Rayon du réacteur :	65 mm
Hauteur entre les couches :	Loi normale N (3 mm,0.5 mm)
Diamètre des canaux :	Loi normale N (2mm,0.2 mm)
Débit d'entrée :	Volume du réacteur x VVH
VVH (Vitesse Volumétrique Horaire) :	1 h <sup>-1</sup>
Viscosité <sup>38</sup> :	4 10 <sup>-3</sup> Pa.s
Concentration en entrée <sup>39</sup> :	1000 mol/m <sup>3</sup>
Constante cinétique :	$k = 3.45 \cdot 10^{-7}$ (conversion de ~ 90 %) $k = 7.5 \cdot 10^{-7}$ (conversion de ~ 99 %)
Nombre de couches :	entre 5 et 65 par pas de 5
Nb de répétitions par nombre de couches <sup>40</sup> :	5 à 50 couches : 100 répétitions 55 couches : 36 répétitions 60 couches : 26 répétitions 65 couches : 12 répétitions 100 couches : 12 répétitions

La conversion augmente avec la longueur du réacteur et semble tendre vers une asymptote (Figure 55). La dispersion des résultats diminue rapidement avec la longueur du réacteur.

<sup>38</sup> Citée pour information mais sans effet.

<sup>39</sup> Citée pour information mais sans effet.

<sup>40</sup> Le nombre de répétition plus réduit pour les nombres de couches élevés résulte d'un temps de calcul très long.



**Figure 55 : Conversion apparente du réacteur : effet du nombre de couches à iso VVH, cas 90 % de conversion.**

*Les barres d'erreur représentent l'incertitude (+/- 2  $\sigma$ ).*

*Les calculs à 65 et 100 couches ont été répétés 12 fois seulement et sont présentés à titre indicatif.*

L'incertitude exprimée en °C permet de donner des ordres de grandeur des effets aléatoires prédits par le modèle (Figure 56). Elle décroît rapidement avec le nombre de couche pour se stabiliser au-delà de 40-50 couches à une valeur non nulle.

L'incertitude pour la réaction d'HDS est de l'ordre de 2 °C pour un réacteur de 40 mm (13 couches) et de 1 °C pour un lit de 180 mm (60 couches). Ces valeurs sont analogues à celles constatées lors d'essais de répétabilité en HDS - GO<sup>41</sup> (réaction gaz-liquide). Le niveau de conversion n'a pas d'effet sur l'incertitude induite par les effets aléatoires.

<sup>41</sup> Données IFPEN confidentielles.

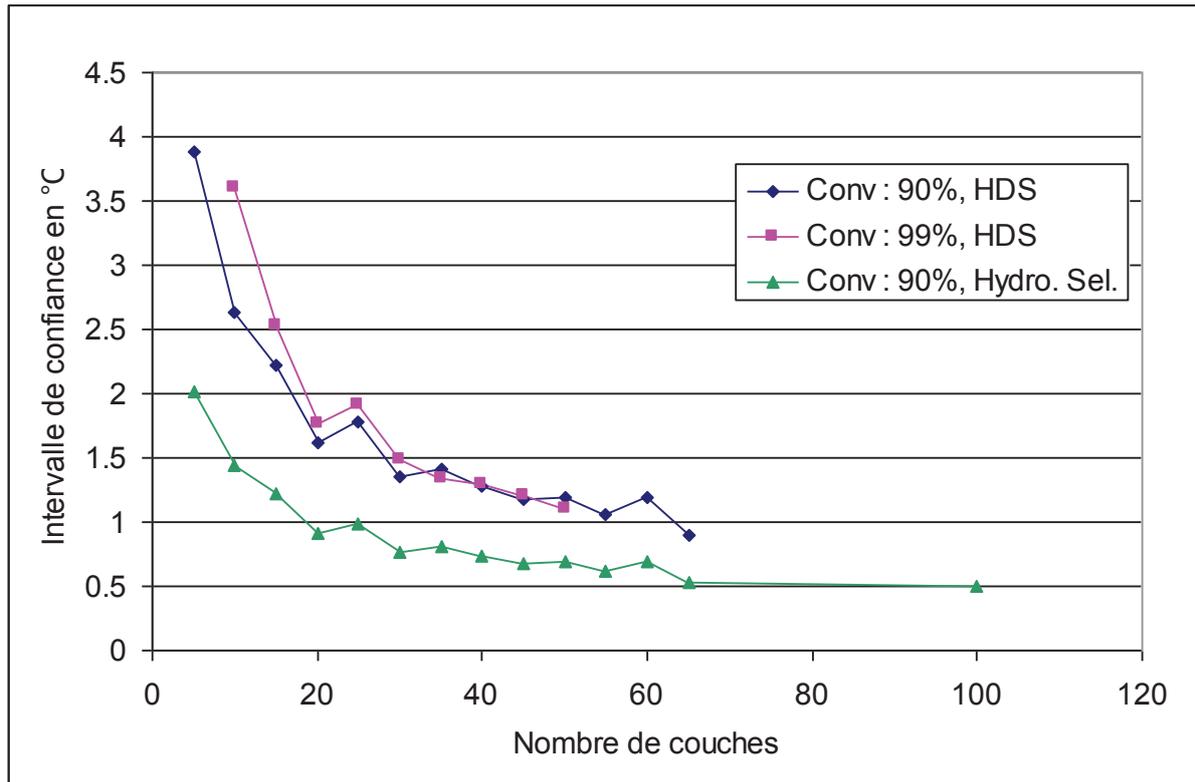
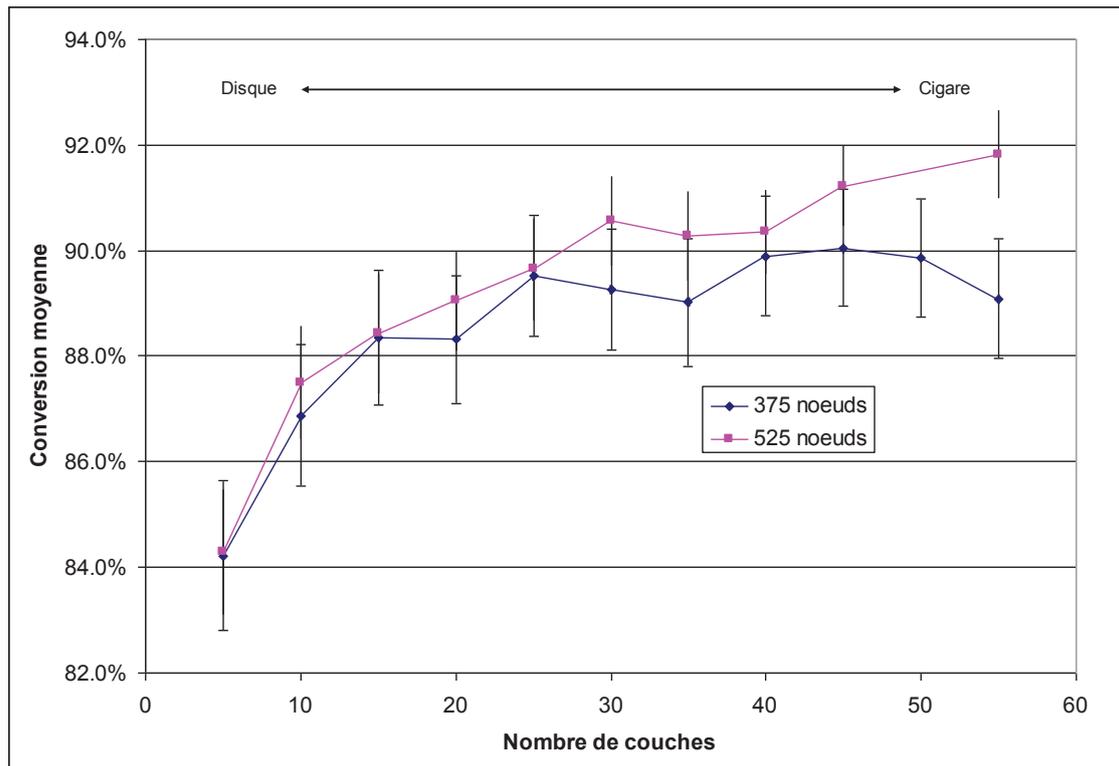


Figure 56 : Effet de la longueur sur l'incertitude. (95 % des valeurs sont dans la gamme +/-IC)

#### 4.4.7.3 Effet de la forme du réacteur

L'effet de la forme du réacteur est étudié en raisonnant à volume fixé (nombre de nœuds fixé) et en changeant la longueur. Un réacteur court sera donc large (disque) et un réacteur long sera étroit (cigare). Les calculs ont été réalisés pour deux valeurs du nombre de nœuds (375 et 525 nœuds) avec la même constante cinétique ajustée pour avoir 90 % de conversion pour un réacteur de 25 couches et 15 nœuds par couche (Tableau 20). Le débit d'entrée a été ajusté proportionnellement aux nombres de nœuds afin de conserver la VVH entre les deux cas.

La conversion augmente quand le réacteur devient long et étroit (Figure 57) ce qui est conforme à l'expérience. L'explication usuelle du résultat est l'amélioration de la qualité de l'écoulement piston en augmentant la longueur. Le réacteur à 525 nœuds apparaît légèrement plus performant, ce qui d'après notre proposition d'analyse de la DTS en termes de nombre de chemins serait cohérent avec une amélioration du caractère piston du lit.



**Figure 57 : Effet de la forme sur la concentration moyenne en sortie.**  
**Les barres d'erreur représentent l'incertitude ( $\pm 2\sigma$ )**

L'incertitude déduite de ces calculs ne dépend pas de la forme du réacteur (Figure 58). L'incertitude est légèrement plus faible pour le cas avec le plus de nœuds : à longueur identique, augmenter la section du réacteur permet de réduire l'incertitude. Cela pourrait être expliqué par l'augmentation du nombre de chemins en parallèle conduisant à moyenniser les contributions individuelles de chaque chemins.

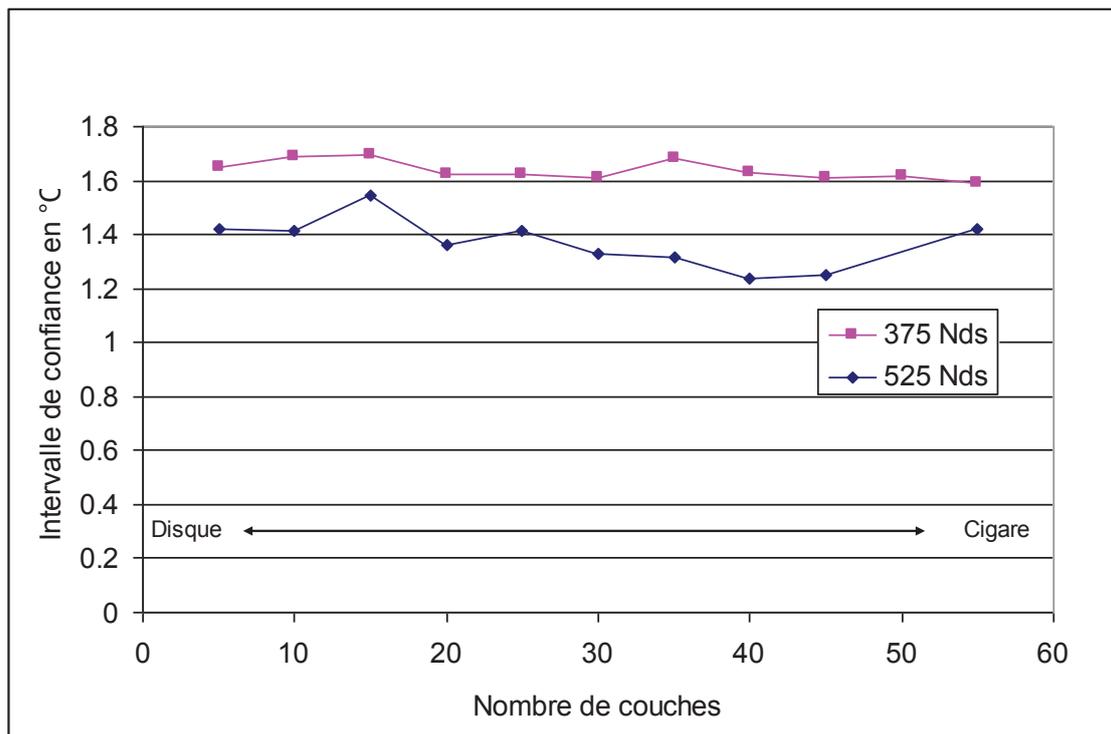


Figure 58 : Effet de la forme sur l'incertitude

#### 4.4.7.4 Synthèse des résultats du calcul réactif

Le modèle de réseau de pores donne des résultats intéressants et cohérents avec les observations expérimentales, notamment l'effet de la longueur qui diminue l'incertitude. Les principaux résultats des calculs sont résumés dans le Tableau 21. D'après le modèle de réseau de pores, la conversion dépend la longueur du réacteur avec un comportement asymptotique vers une performance apparente plus élevée dans un réacteur long. L'incertitude semble décroître quand le nombre de nœuds augmente, ce que l'on peut interpréter par un effet de moyenne.

Tableau 21 : Synthèse des résultats du calcul réactif

	Effet sur la <b>conversion</b> en sortie de réacteur	Effet sur la <b>variabilité</b> induite par les <b>effets aléatoires (incertitude)</b>
Augmenter la longueur (à surface, iso VVH) Cela correspond à une augmentation du volume	Amélioration progressive de la conversion vers une limite asymptotique longue à atteindre	Diminution de l'incertitude Incertaince importante à faible longueur, puis réduite à partir d'un nombre de couches supérieur à 40/50
Augmenter la conversion	La valeur asymptotique est plus longue à atteindre	Sans effet
Augmenter la longueur du réacteur à iso volume : passer d'un disque à un cylindre	Amélioration progressive de la conversion	Sans effet
Augmenter la surface de passage à iso longueur	Sans effet	Diminution de l'incertitude

#### 4.4.8 Interprétation des résultats du calcul réactif par un modèle piston – dispersion

##### 4.4.8.1 Principe de l'interprétation

Les résultats obtenus précédemment sur la conversion moyenne indiquent un effet positif de la longueur et de la forme du réacteur qui s'apparente à ce qu'on attend d'un réacteur piston-dispersion quand la dispersion axiale diminue ( $Pe$  augmente). Afin de tester cette hypothèse, les résultats du modèle de pore sont interprétés avec un modèle de réacteur piston – dispersion 1D et une cinétique d'ordre 1. La constante d'activité  $k_{cin}$  est évaluée de manière à ce que la concentration en sortie de réacteur sans dispersion axiale nulle ( $Pe$  infini) donne la valeur asymptotique<sup>42</sup> de la concentration prédite par le modèle de réseau de pores à longueur infinie (cas 90 % de conversion - Figure 55).

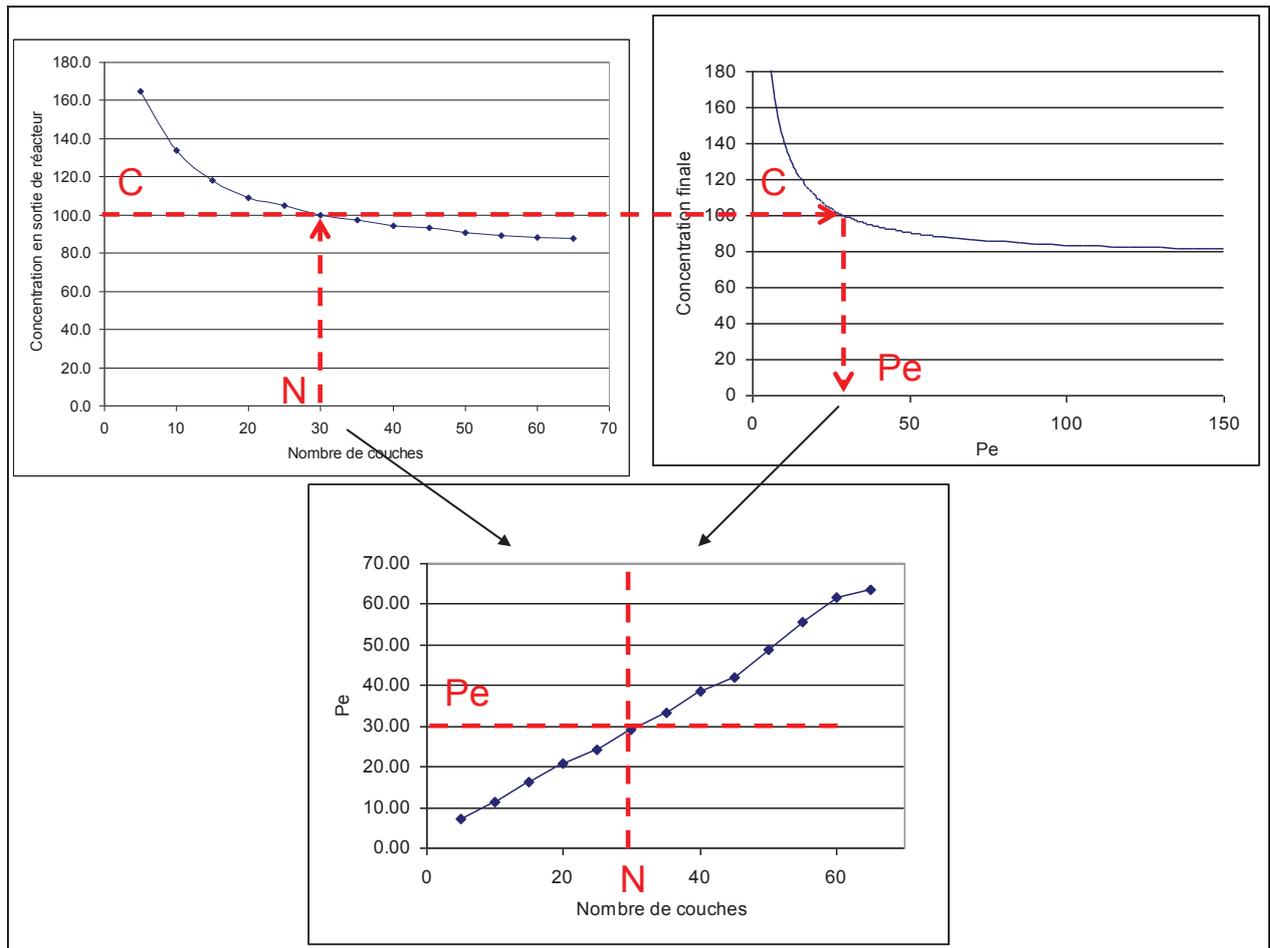
L'équation décrivant l'évolution de la concentration dans le réacteur est :

$$\varepsilon_L D_{ax}^L \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - u_{LS} \frac{\partial(C_L)}{\partial z} - k_{cin} \cdot C_L = 0$$

$$\text{avec } Pe = \frac{u_{LS} L}{\varepsilon_L \cdot D_{ax}} = \frac{u_L L}{D_{ax}}$$

<sup>42</sup> Les points à 65 et 100 couches n'ont pas été pris en compte car nous n'avions que 12 points pour chacun ce qui est trop peu pour être sûr que la moyenne obtenue est représentative.

L'équation du réacteur a été résolue pour une plage de Péclet entre 5 et 150, ce qui permet de déterminer la courbe reliant la concentration finale et le Pe (Figure 59 - haute et droite). A chaque nombre de couches, correspond une concentration moyenne prédite par le modèle de réseau de pores (Figure 59 – haut et gauche). En mettant ces deux courbes en correspondance au moyen de la concentration moyenne, il est possible de relier nombre de couches et Pe apparent du réacteur (Figure 59 –bas).



**Figure 59 : Principe du calcul de Pe associé à chaque calcul obtenu par Modèle de réseau de pores. Haut Gauche : résultats du modèle de réseau de pores, Haut Droite : résultats du modèle piston-dispersion, Bas : Relation déduite entre nombre de couches et Pe.**

#### 4.4.8.2 Discussion sur l'estimation du Pe apparent

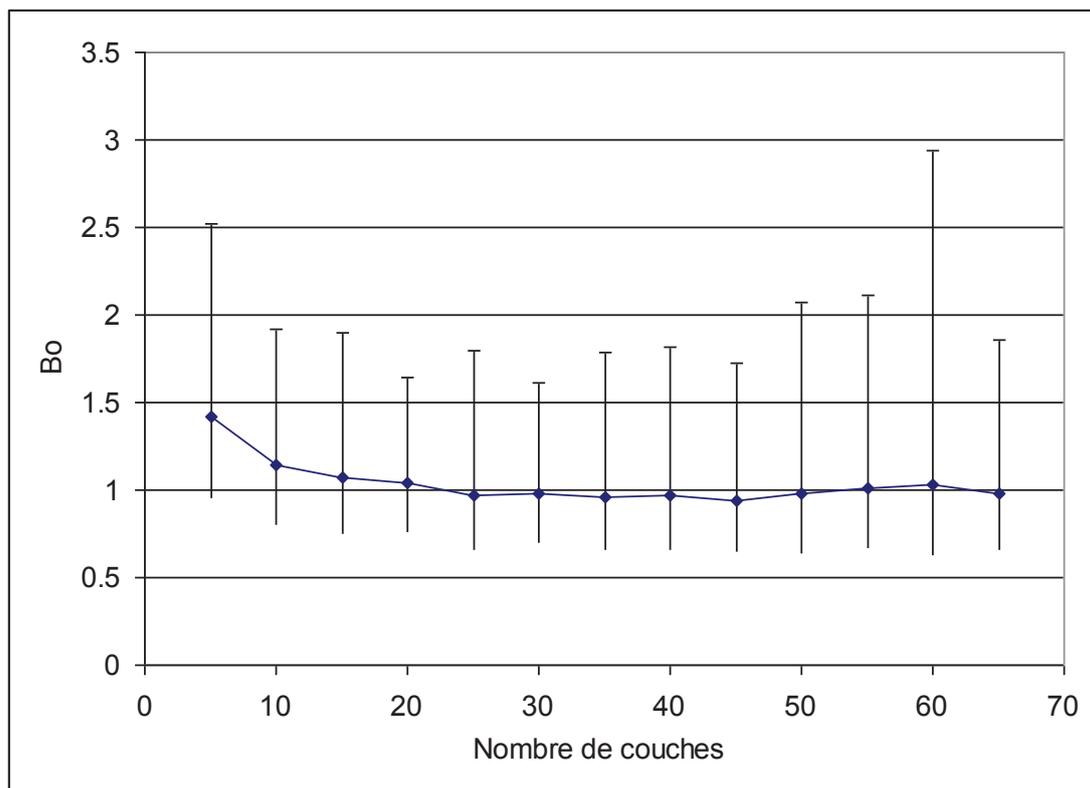
La courbe reliant nombre de couches et Pe apparent du réacteur est présentée en Figure 59 –bas et est quasiment linéaire avec une pente valant presque 1. Le nombre de Bodenstein apparent

$Bo = \frac{u \cdot d_p}{D_{ax}} = Pe \cdot \frac{d_p}{L}$  vaut de l'ordre de 1 (Figure 60) . Les calculs du modèle de réseau de pores

ont été réalisés avec diffusion moléculaire de  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s (liquide de type hydrocarbure). La valeur

du  $Bo$  estimée est très proche de celle attendue pour un liquide ( $Bo \sim 0.3$  à  $1$ ) [14]. La surévaluation est explicable par notre hypothèse de mélange parfait à chaque nœud.

L'approche indique également une longueur d'établissement de l'ordre 15-20 couches qui est tout à fait cohérente avec l'analyse présentée au Chapitre 1 sur les longueurs minimales requises pour la stabilisation des coefficients de dispersion.



**Figure 60 : Nombre de bodenstein apparent en fonction du nombre de couches.  
Barres d'erreur : +/- 2σ**

Les effets de variabilité de l'empilement sur le  $Bo$  ont été estimés en calculant le  $Pe$  équivalent correspondant à des conversions de  $m \pm 2\sigma$ , avec  $m$  moyenne et  $\sigma$  écart-type de la concentration en sortie calculée pour chaque répétition des calculs à nombre de couche donné. La variabilité sur le  $Bo$  apparent est très importante. Cela pourrait être une raison de la disparité des résultats de mesure de dispersion axiale. A notre connaissance, la littérature n'a pas abordé ce sujet car les mesures de dispersion ne sont que rarement répétées (ou les répétitions publiées).

#### 4.4.9 Calculs de distribution de temps de séjour

Afin d'aller plus loin dans la comparaison avec le modèle piston dispersion, et étudier l'émergence du caractère piston-dispersion, nous avons calculé des distributions de temps de séjour dans le modèle de réseau de pores selon la méthodologie présentée ci-dessus (§ 4.4.5). Les DTS<sup>43</sup> présentées sous forme de fonction  $F(t)$  pour un réseau de 5 couches de 10 nœuds sont présentés en Figure 61. La répétition des tirages conduit à des réseaux ayant des DTS très différentes dont l'analyse d'ensemble nécessite réflexion.

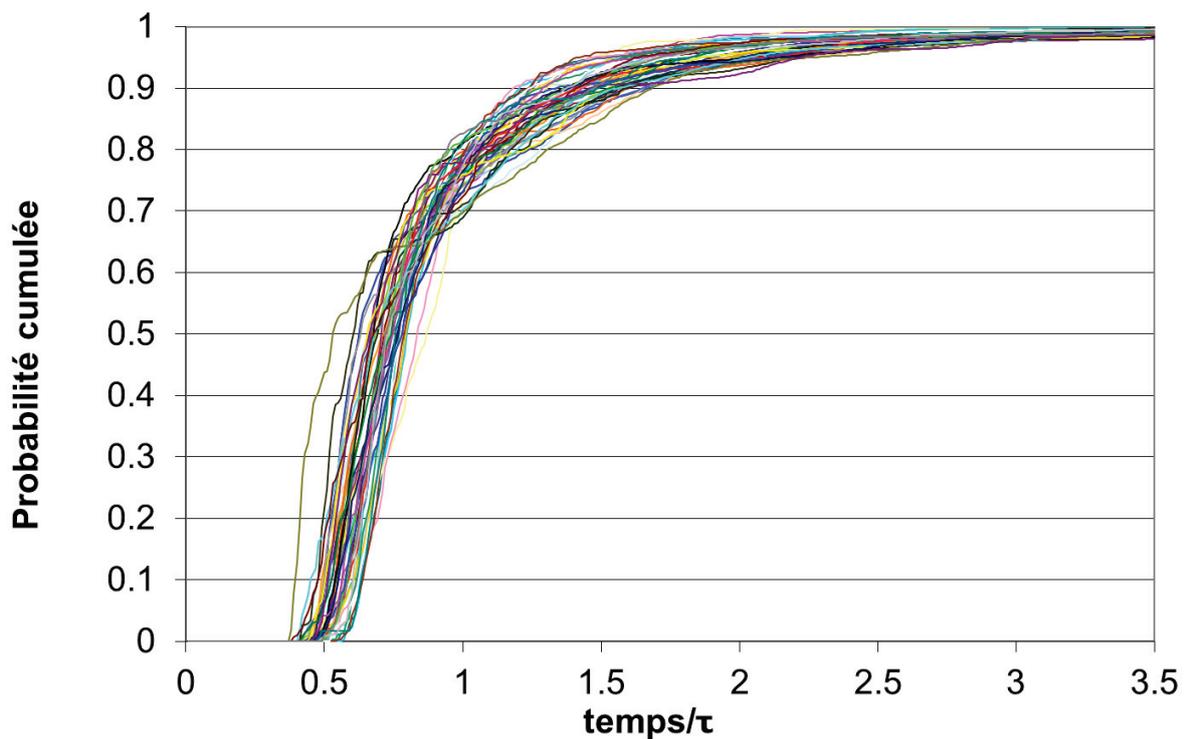


Figure 61 : Courbes de DTS pour 100 tirages – cas 5 couches de 10 nœuds.

<sup>43</sup>  $E(t)$  : densité de probabilité.  $E(t)dt$  est la probabilité qu'une molécule sorte entre  $t$  et  $t+dt$

$F(t)$  : probabilité cumulée.  $F(t)$  est la proportion de molécules sorties du réacteur entre 0 et  $t$ .

$$E \text{ et } F \text{ sont reliées par : } F(t) = \int_0^t E(t_s) dt_s$$

Afin de pouvoir comparer les cas (nombre de couches par exemple), il est intéressant de définir une courbe de DTS moyenne. Deux approches sont envisageables pour calculer la courbe moyenne :

- 1) pour chaque temps  $t$ , calculer la moyenne des  $F(t)$

$$F_{moyen}(t) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n F_i(t)$$

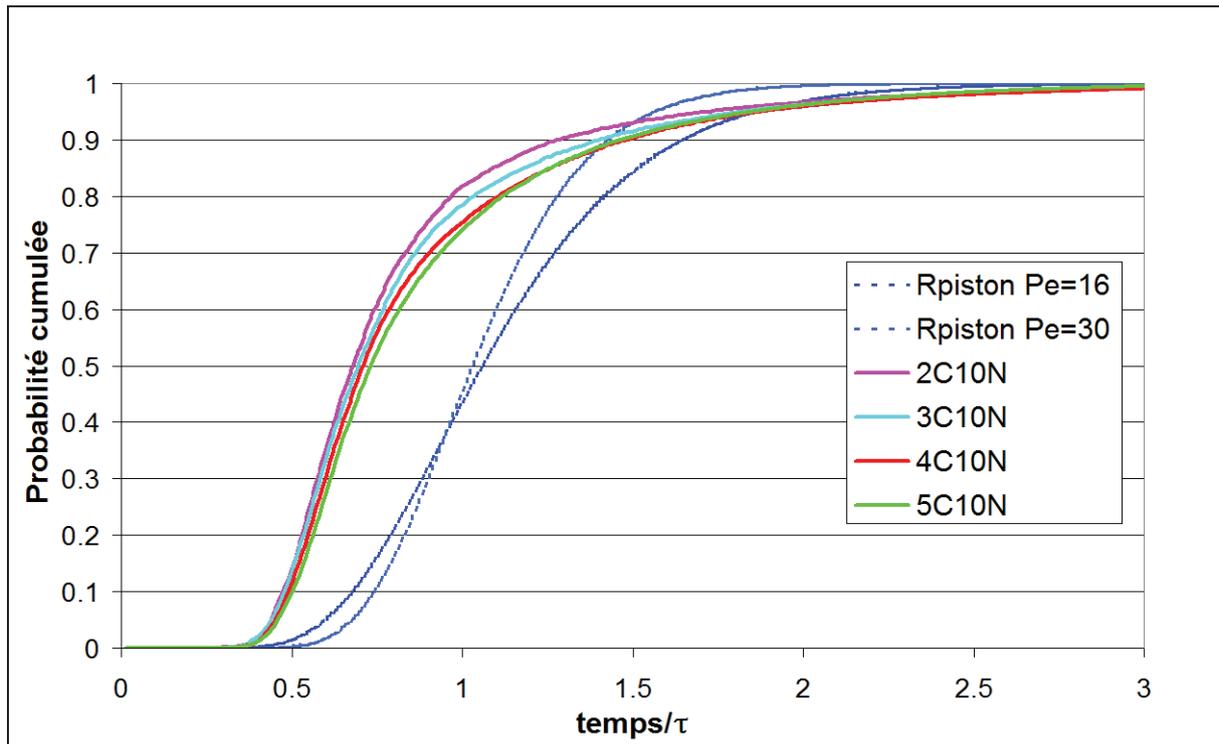
- 2) pour chaque valeur de  $F$ , calculer la moyenne des temps associés.

$$t(F) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n t_i \text{ avec } t_i \text{ tel que } F_i(t_i) = F$$

La deuxième méthode requiert des manipulations de données plus complexes et n'a pas été retenue.

Les DTS moyennes pour 2 à 5 couches de 10 nœuds (Figure 62) sont atypiques. Les DTS calculées sont très en avance par rapport aux DTS pour un réacteur piston-dispersion. Le temps moyen de séjour est très inférieur au temps théorique. La montée de la courbe de  $F$  très tôt (temps de perçage) indique la présence de chemins préférentiels. La traîne est importante ( $F$  s'approchant lentement de l'asymptote) et correspond à un réacteur assez dispersif ( $Pe = 16$ ). L'augmentation du nombre de couches conduit à retarder légèrement la courbe, à augmenter le temps de séjour moyen et à diminuer la traîne, sans toutefois donner l'impression de pouvoir rejoindre les courbes attendus pour un réacteur piston-dispersion.

Ce faible nombre de couche pourrait correspondre à une « mise en régime » tel que décrit par Cenedese [46] et Delgado [14]. Voir discussion au § 1.3.4.4.



*Figure 62 : Courbes de DTS moyennes pour 2 à 5 couches de 10 noeuds – Comparaison avec le cas réacteur piston - dispersion*

La limitation principale de la méthode de calcul de DTS telle que conçue concerne le nombre de chemins à calculer qui augmente exponentiellement avec le nombre de couches (Figure 63). En effet, le temps de calcul augmente exponentiellement pour atteindre plusieurs jours pour 1 tirage de 7 couches. Des calculs uniques pour 6 couches et 7 couches ont été réalisés<sup>44</sup> mais il n'a pas été possible de calculer les courbes de DTS pour des nombres de couches plus importants.

Des tentatives de réduction du temps de calcul ont permis des gains de quelques pourcents. La réécriture du code dans un langage plus adapté aux calculs récursifs (C++ ou Fortran par exemple) a été envisagée mais finalement écartée car le gain aurait au plus d'un facteur 10, ce qui aurait peut-être permis d'atteindre 10 couches. A posteriori, vu la taille relativement faible de nos réseaux, il aurait pu être envisagé de modifier l'algorithme en calculant une unique fois et stockant les temps de séjour pour chaque tube, au lieu de les recalculer à chaque fois.

<sup>44</sup> Les calculs ont été réalisés en 2011 sur une machine un peu âgée à cette époque.

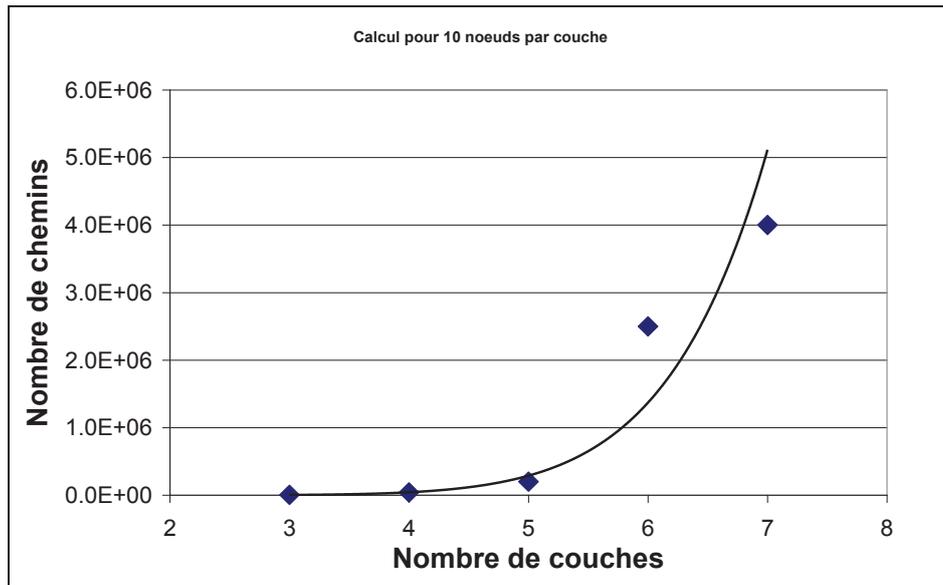


Figure 63 : Évolution du nombre moyen de chemins avec le nombre de couches

Afin d'étudier l'émergence du modèle piston-dispersion, les DTS de réseaux plus importants ont été simulées en enchaînant des réseaux de pore courts, ce qui revient à convoluer<sup>45</sup> les densités de probabilité  $E(t)$ .

La convolution de DTS aléatoires conduit à des résultats très variables selon les DTS choisies.

Dans un premier temps, nous avons souhaité évaluer l'intérêt du calcul de convolution et nous nous sommes donc intéressés la convolution de la DTS moyenne sur 100 tirages de la configuration la plus longue disponible (5 couches x 10 nœuds par couche). Ce choix permet d'étudier l'émergence en moyenne du réacteur piston-dispersion mais ne permet pas l'étude des fluctuations autour de la moyenne. En enchaînant les lits (Figure 64), la forme de la DTS évolue rapidement au début puis lentement ensuite : le temps de perçage augmente et la traîne diminue. Le comportement du lit se rapproche d'un réacteur piston (Figure 65) avec toutefois

<sup>45</sup> La densité de probabilité du temps de séjour dans le réseau composé du réseau 1 suivi du réseau 2, noté "1x2", est donnée par la formule suivante, qui est le produit de convolution des fonctions  $E_1$  et  $E_2$ .

$$E_{1x2}(t) = \int_{t_1=0}^{t_1=t} E_1(t_1) \cdot E_2(t-t_1) \cdot dt_1$$

La démonstration est la suivante : la probabilité qu'une molécule entrant à  $t=0$  dans le lit 1 sorte du lit 1 entre  $t_1$  et  $t_1+dt$  est  $E_1(t_1)$ . Une molécule entrant dans le lit 2 à l'instant  $t_1$  a une probabilité  $E_2(t_2)$  de sortir du lit 2 entre  $t_1+t_2$  et  $t_1+t_2+dt$ . La probabilité qu'une molécule entrant dans le lit 1 à  $t=0$  et sorte du lit 2 entre  $t_1+t_2$  et  $t_1+t_2+dt$  vaut  $E_1(t_1) \times E_2(t_2)$ . La probabilité qu'une molécule entrant dans le lit 1 à  $t=0$  et sorte du lit 2 entre  $t$  et  $t+dt$ , noté  $E_{1x2}(t)$  est alors égale à la somme des produits  $E_1(t_1) \times E_2(t_2)$  tels que  $t=t_1+t_2$ , soit donc la somme des produits  $E_1(t_1) \times E_2(t-t_1)$  pour  $t_1$  compris entre 0 et  $t$ .

un écart intéressant : le lit de 50 couches (10 convolutions de lit de 5 couches) se comporte au niveau du perçage (faible temps de séjour) comme un lit fixe piston ( $Pe > 500$ ), comme un lit avec un Péclet plus faible ( $\sim 50$ ) mais à fort temps de séjour.

Par construction du réseau de pores, la fin d'un réseau consiste en un mélange idéal et le début d'un lit en une distribution idéale. En enchaînant des réseaux de pores, nous ne calculons pas exactement la DTS d'un lit plus long, mais d'un lit plus long avec des re-mélanges intermédiaires. La convergence des DTS vers celle d'un réacteur piston-dispersion pourrait être une conséquence de ces mélanges intermédiaires. En effet, il est bien connu que la DTS d'un enchaînement de réacteurs parfaitement agités tend vers celle d'un réacteur piston-dispersion (avec un bon accord à partir de 20 réacteurs en cascade) et ce même si la DTS d'un réacteur agité est très éloignée de celle d'un réacteur piston-dispersion.

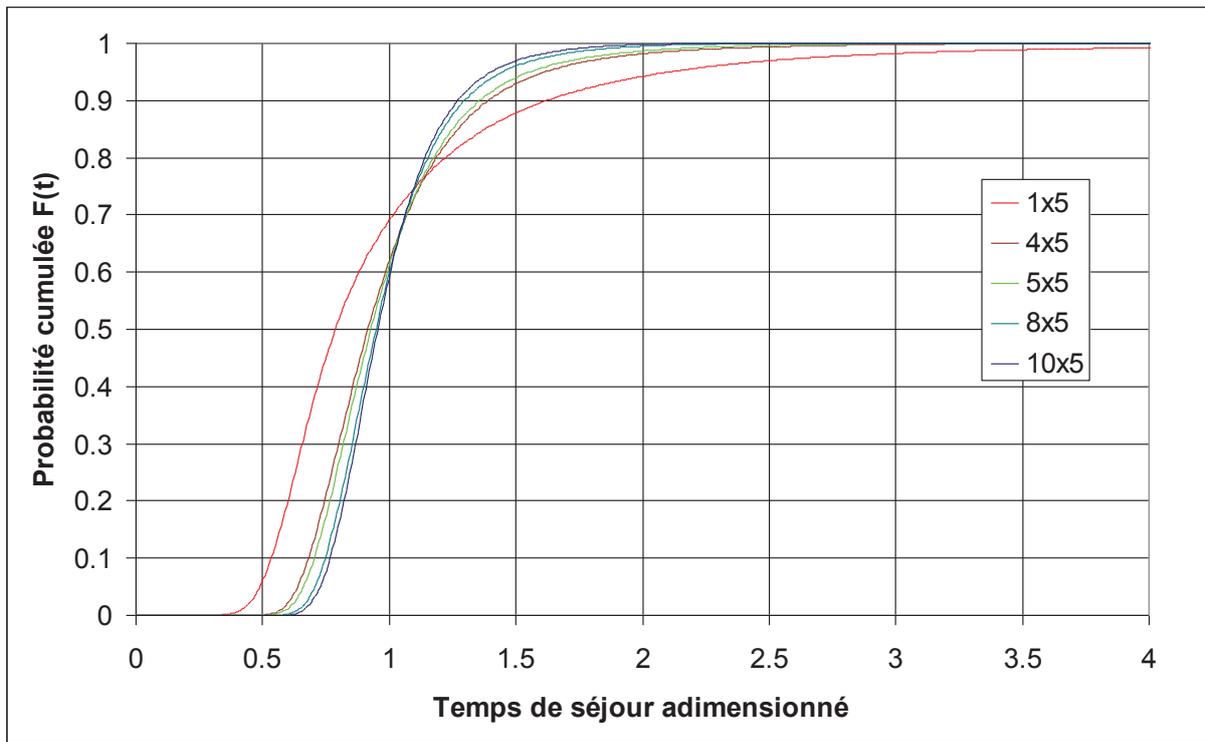


Figure 64 : Modification de la DTS en enchaînant les lits.

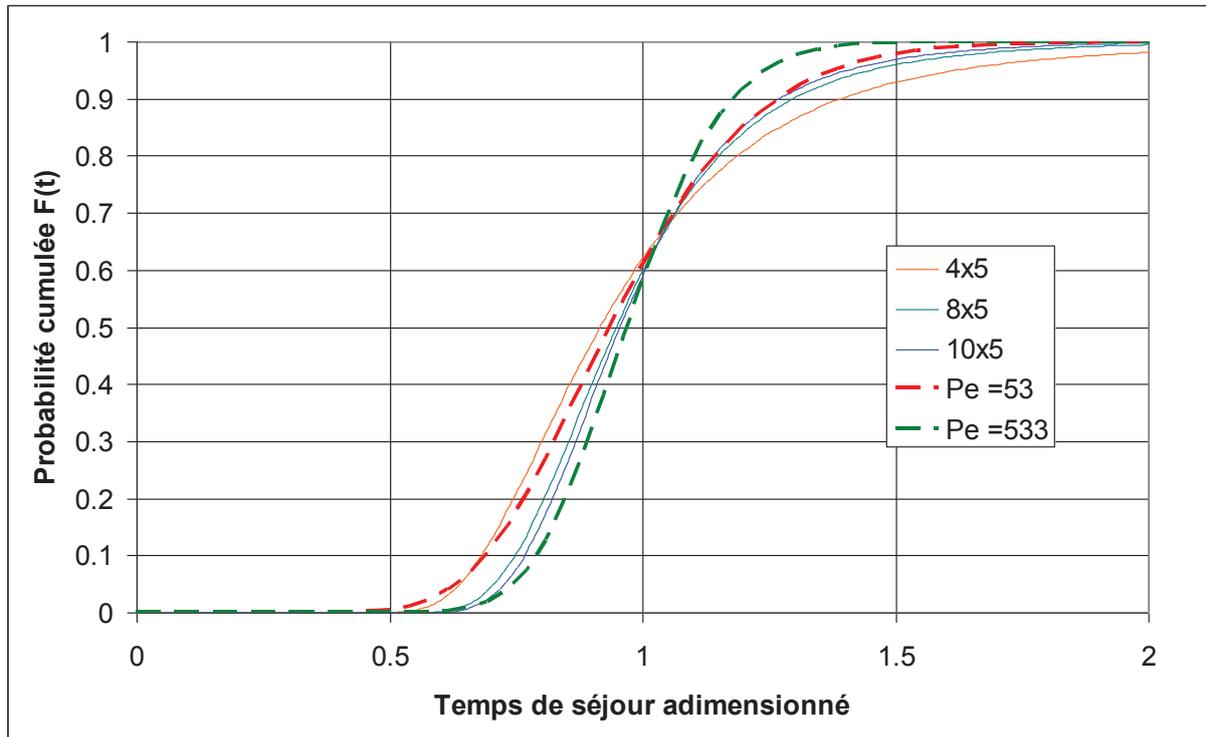


Figure 65 : Convolution de DTS et comparaison avec le modèle de réacteur piston - dispersion

Ne pouvant décider si l'émergence du caractère piston provient des re-mélanges intermédiaires ou de la "longueur du réseau", le développement de la méthode n'a pas été poursuivi.

Les pistes pour améliorer le calcul des DTS dans le modèle de réseau de pores pourrait être de tenir compte de la dispersion induite par l'écoulement de Poiseuille et d'introduire des volumes de mélange entre les tubes. Cela conduirait à compliquer énormément les calculs de DTS sans garantir que le modèle proposé soit suffisamment représentatif pour en déduire des résultats pratiques. Pour le même degré de complexité, un calcul de type simulation numérique direct aurait l'avantage de simuler la physique complète et non pas une simplification de celle-ci.

#### 4.4.10 Conclusion sur l'approche réseau de pores

Le modèle de réseau de pores avec calcul réactif permet de prédire une augmentation de la conversion moyenne avec la longueur : réacteur long et étroit (cigare) apparaît plus performant qu'un réacteur plat et court (camembert). Une interprétation de ce résultat par un modèle piston dispersion conduit à estimer un nombre de Bodenstein indépendant de la longueur de réacteur et proche de 1, ce qui est en phase avec la littérature expérimentale. Le gain en performance peut donc être expliqué par une amélioration du caractère piston du réacteur. La longueur de mise en régime semble être de l'ordre de 15-20 diamètres de particule. Le modèle prédit une diminution de la variabilité de la conversion quand le nombre de grains augmente. Cette amélioration pourrait provenir d'un effet moyennant induit par la taille du système.

L'utilisation du modèle de réseau de pores pour calculer les DTS a été limitée à un nombre de couches inférieur à 5 du fait de temps de calculs s'allongeant exponentiellement avec le nombre de couches. Un enchaînement des DTS par convolution permet de retrouver un comportement proche du réacteur piston-dispersion, mais il est impossible de décider si cette tendance est liée à l'enchaînement de réacteurs avec re-mélanges intermédiaires (réacteurs en cascades) ou à l'allongement du réacteur.

Les limites du modèle de réseau de pores sont la simplification de la topologie et de la physique ainsi que l'utilisation de lois de probabilités pour décrire les aspects aléatoires de la topologie. Ces limites empêchent l'approche d'être utilisée en prédiction sans un gros effort de validation. Aussi la décision a été prise de continuer sur une approche de simulation directe des écoulements locaux (DNS en anglais, pour Direct Numerical Simulation) avec description exacte de la forme et position des grains, résolution des équations de Navier-Stokes pour la partie écoulement et de l'équation de convection locale (non moyennée) pour la concentration.

## 4.5 Simulation locale directe des écoulements

### 4.5.1 Principe des calculs CFD locaux

En écoulement monophasique, les écoulements locaux ont été calculés dans des géométries structurées à nombre réduit de billes [84] et dans des empilements de quelques centaines de particules [85, 86, 87, 88]. Les empilements de particules posent quelques difficultés en modélisation locale. Une première difficulté concerne les points de contact entre particules pour les codes basés sur un maillage (éléments ou volumes finis par exemple). Près du point de contact, les surfaces tangentes sont quasi - parallèles : même en raffinant beaucoup, les éléments requis pour décrire la géométrie sont très allongés et conduisent à des instabilités ou des convergences plus lentes. Les stratégies usuelles pour permettre d'obtenir un maillage de bonne qualité sont de raffiner le maillage localement (coûteux), de réduire le diamètre des particules afin de faire disparaître le point de contact (au risque de créer une zone stagnante) ou au contraire d'augmenter le diamètre de manière à pouvoir décrire le volume près du contact par des éléments moins allongés (au risque de sous-estimer le volume stagnant) [88, 81]. Une autre méthode consiste à remplacer le point de contact par un volume de matière (bridge).

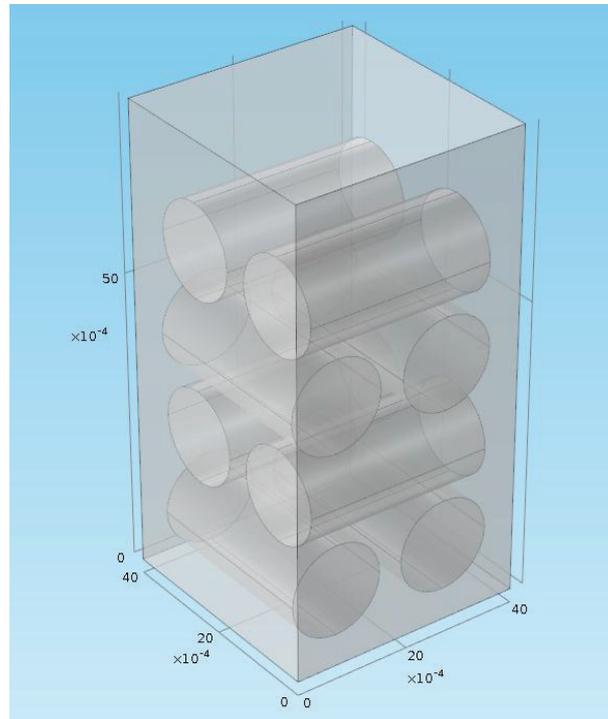
L'autre difficulté du calcul local est qu'il faut connaître la position et l'orientation des particules. Le calcul des empilements est réalisé de manière assez variée : positionnement arbitraire, positionnement par un calcul géométrique basé sur une minimisation de l'énergie potentielle en maximisant le nombre de points de contacts (pour des sphères) [89], calculs aléatoires où les positions des sphères sont modifiées aléatoirement en vue de tasser le lit [87, 90]. La représentativité des empilements numériques n'est généralement pas discutée, et est même parfois absente avec des porosités irréalistes [90]. La méthode d'empilement la plus satisfaisante d'un point de vue mécanique est la méthode DEM (Discret Element Method, voir par exemple les travaux du LMGC [91] ou ceux de l'IFPEN [92]) qui calcule les trajectoires et collisions de toutes les particules lors du chargement. La DEM a l'avantage de fonctionner sur des particules de formes variées : cylindres, cubes ou tétraèdres et pour certains codes sur des particules non convexes (trilobes, quadrilobes, ...).

Les travaux sur les écoulements portent très largement sur les billes et s'intéressent aux vitesses locales, à la présence ou non de recirculations en fonction du Reynolds, à la position des passages préférentiels ... Les travaux sur transfert de matière et de chaleur se sont intéressés à retrouver les corrélations expérimentales. Nous proposons que la CFD locale soit utilisée pour aller plus loin et répondre aux questions en suspens : évaluer l'effet de la position

des grains sur les performances apparentes, évaluer l'effet des défauts d'empilement (en enlevant un grain par exemple), déterminer les conditions d'application de l'équation piston-dispersion, inclure le calcul réactif dans la simulation pour évaluer l'isotropie de l'efficacité de grains en présence de limitations aux transferts internes, ... Cette dernière partie concerne une étude préliminaire de l'effet de la position/orientation des grains sur le transfert de matière liquide-solide et la DTS. L'étude est destinée à évaluer les verrous et orienter les recherches futures pour aller plus loin en DNS.

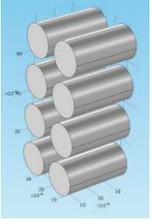
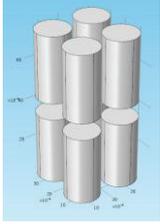
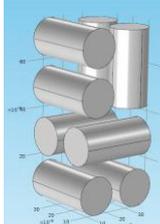
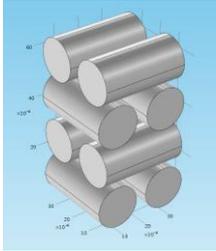
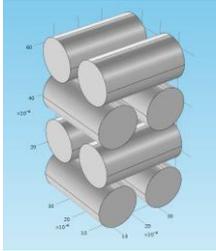
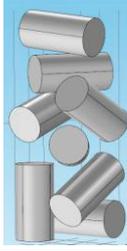
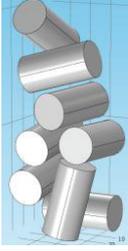
#### 4.5.2 Mini lit fixe de "8 cylindres"

Des calculs CFD locaux ont été réalisés pour des arrangements de huit cylindres identiques (diamètre 1.6 mm x longueur 3.2 mm) placés dans une boîte verticale de côté 4 x 4 mm et d'une hauteur suffisante pour contenir tous les cylindres (Figure 66). Une partie des arrangements (Tableau 22) concerne des cas théoriques : cylindres perpendiculaires ou parallèles à l'écoulement, alternance de direction. Dans ces cas, les position et orientation ont été définies manuellement. D'autres empilements, aléatoires, ont été calculés par un calcul DEM (Grains 3D).



*Figure 66 : Géométrie du calcul (cas H&V contact)*

**Tableau 22 : Empilements traités**

H	V	H&V	H alternés	H alternés en contact	Aléa A	Aléa B
						
cylindres parallèles horizontaux, $\perp$ à l'écoulement	cylindres verticaux, // à l'écoulement	cylindres horizontaux et verticaux	cylindres horizontaux avec alternance 2 à 2	idem position verticale modifiée de manière à avoir contact	Empilement aléatoire	Empilement aléatoire

Les calculs DNS sont réalisés avec le logiciel commercial COMSOL sur un ordinateur de bureau. Comsol n'est pas arrivé à mailler les points de contact et il a fallu éviter les contacts entre cylindres en réduisant leur diamètre. Voir à ce sujet le discussion au § 4.5.1. Pour les cas aléatoires, les calculs DEM d'empilement ont été réalisés sur des grains dilatés (diamètre 1.8 mm x longueur 3.4 mm) et les calculs hydrodynamiques sur les grains "contractés" à la dimension habituelle.

La taille des maillages a été limitée par la mémoire disponible à une centaine de milliers d'éléments. Les maillages ne sont pas assez raffinés pour avoir des solutions indépendantes de la résolution de maillages, d'autant que le schéma numérique est stabilisé au moyen de diffusion transverse. Les options de maillage sont identiques d'un cas à l'autre de sorte que les résultats sont comparables. Des écarts de quelques pourcents ne seront donc pas discriminant.

Les calculs écoulement et concentration sont découplés, ce qui suppose que les variations de concentration n'ont pas d'effet sur l'hydrodynamique. L'écoulement est résolu avec les hypothèses suivantes :

- écoulement laminaire stationnaire d'heptane
- entrée dans la boîte par la face supérieure à une vitesse  $u_{is} = 1 \text{ mm/s}$
- sortie par la face inférieure où une condition limite de pression constante est imposée
- bi périodicité<sup>46</sup> sur les parois verticales de manière à
  - avoir un profil de vitesse uniforme en entrée (pas d'écoulement de Poiseuille)
  - ne pas pénaliser des cas où les cylindres touchent un bord
- vitesse nulle en paroi des cylindres

Les hypothèses pour le transport de concentration diffèrent selon les études et sont présentées dans chaque partie.

Les résultats sont présentés sous forme de concentration moyenne sur la surface de sortie, pondérée par la vitesse :

$$c_{moyenne} = \frac{\int_{sortie} c.u.dS}{\int_{sortie} u.dS}$$

### 4.5.3 Calcul de transfert de matière liquide – solide

Le transfert de matière liquide-solide est étudié au moyen de la technique de "dissolution" qui consiste à imposer une concentration fixe ( $c=1$ ) en surface des grains alors que le fluide entre dans le réacteur avec une concentration nulle ( $c=0$ ). Plus la concentration moyenne en sortie est élevée et meilleure est la dissolution.

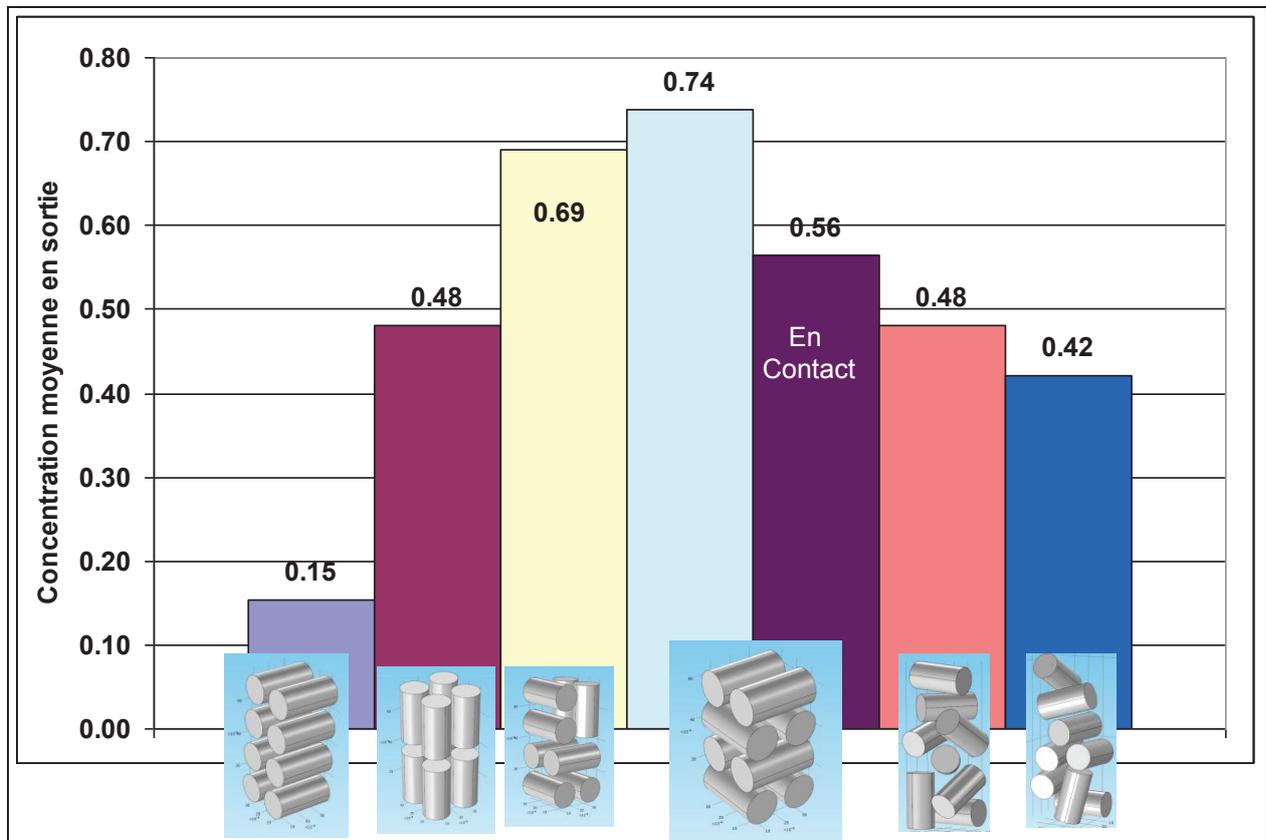
Les hypothèses de calcul pour la partie transport de concentration sont :

- calcul stationnaire
- concentration en entrée nulle
- concentration imposée en surface des cylindres égale à 1
- diffusion moléculaire :  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
- bi-périodicité<sup>47</sup> en paroi latérale

---

<sup>46</sup> Périodicité dans les 2 directions perpendiculaires à l'axe de l'écoulement entrant : un écoulement sortant par une face latérale rentre par la face latérale opposée.

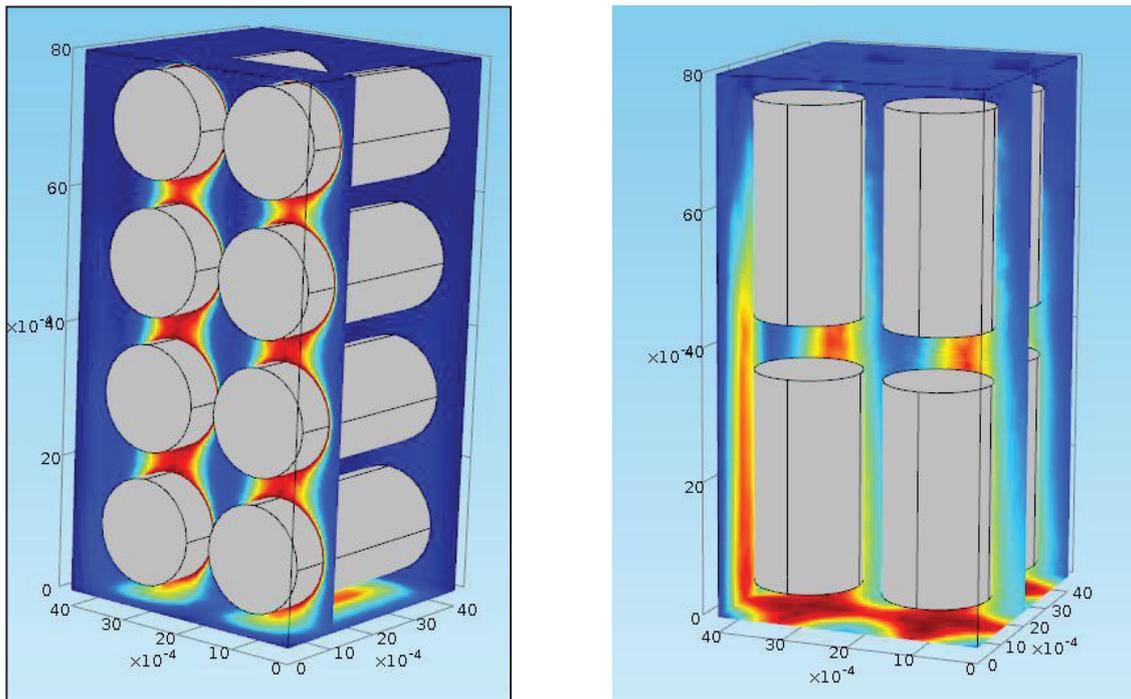
La concentration en traceur en sortie dépend fortement de l'arrangement (Figure 67) avec un rapport 5 entre le mini et le maxi.



*Figure 67 : Concentration moyenne en sortie pour les différents arrangements de cylindre*

La moins bonne dissolution est obtenue pour le cas H avec tous les cylindres horizontaux et parallèles entre eux. Dans ce cas, l'écoulement saturé par les 2 premiers cylindres passe près des autres cylindres qui sont alors dans le "sillage" de la première couche (Figure 68 - Gauche). Un autre facteur conduisant à un mauvais transfert est que l'écoulement est canalisé entre et à l'extérieur des colonnes de cylindres : une grande partie du liquide passe rapidement dans le réacteur en interagissant peu avec les cylindres et donc en se chargeant peu en traceur.

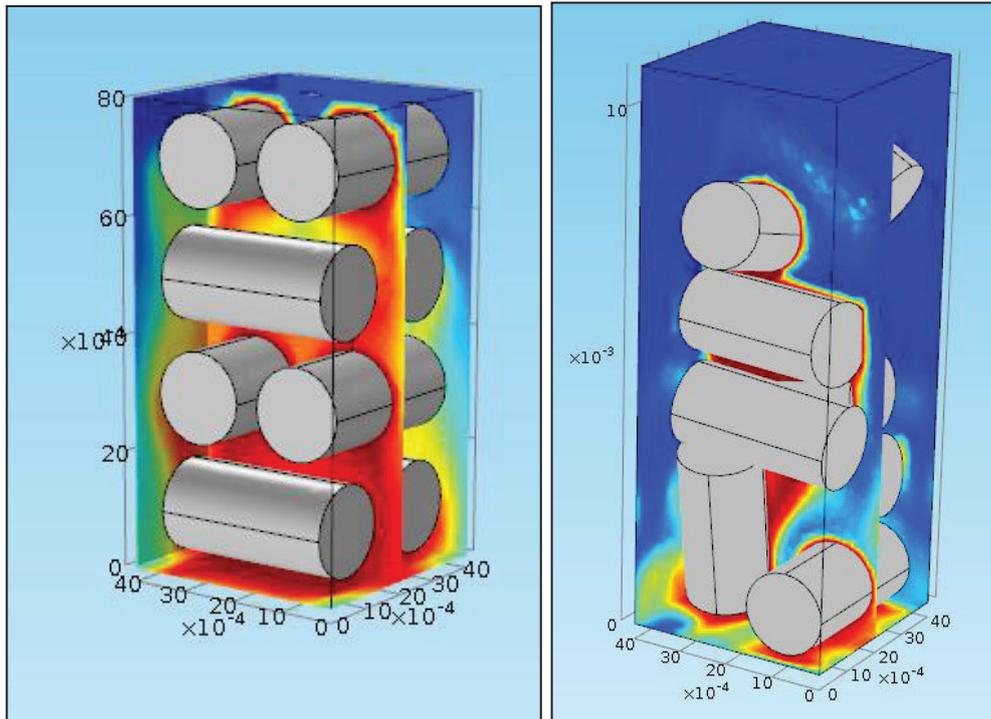
<sup>47</sup> Périodicité dans les 2 directions perpendiculaires à l'axe de l'écoulement entrant : la valeur de concentration et de flux (vecteur) sont identiques pour 2 faces latérale opposées.



**Figure 68 : Profils de concentration (écoulement vers le bas). Rouge :  $c=1$ , Bleu :  $c=0$ . Gauche : cas « H » – Droite : cas « V »**

Le cas « V » avec des cylindres verticaux et parallèles à l'écoulement présente une concentration en sortie 3 fois plus élevée que le cas H. Le profil de concentration ressemble à celui d'une couche limite de diffusion (dans l'axe de l'écoulement) (Figure 68 - Droite). Cette configuration présente également un effet de canal entre les colonnes de grains qui conduit à avoir une concentration plus faible aux endroits de vitesses maximales.

La concentration moyenne en sortie la plus élevée est obtenue avec des cylindres horizontaux perpendiculaires à l'écoulement positionnées en couches alternées (cas « H alterné »). La concentration en sortie est 5 fois plus élevée que pour le cas « H » ( $c = 0.74$ ). Ce cas est celui qui présente le plus d'opportunité de déviation d'écoulement, le moins d'effet de canal (Figure 69 - Gauche). Le déplacement vertical des cylindres pour les mettre en contact (cas « H alterné contact ») conduit à une diminution de l'efficacité de transfert (concentration finale = 0.56) : les effets de sillage sont plus importants. Le cas « H&V » avec des cylindres horizontaux et verticaux donne la deuxième meilleure dissolution ( $c = 0.69$ ). En comparant avec les cas « H » et « V » (moins bons) et « H alterné » (meilleur), nous concluons que l'amélioration du transfert est due à la couche horizontale alternée (avant dernière couche). Les cas aléatoires donnent des résultats intermédiaires avec une combinaison d'effet canal (dû aux grands espaces entre grains) et d'effet de sillage (Figure 69 - Droite).

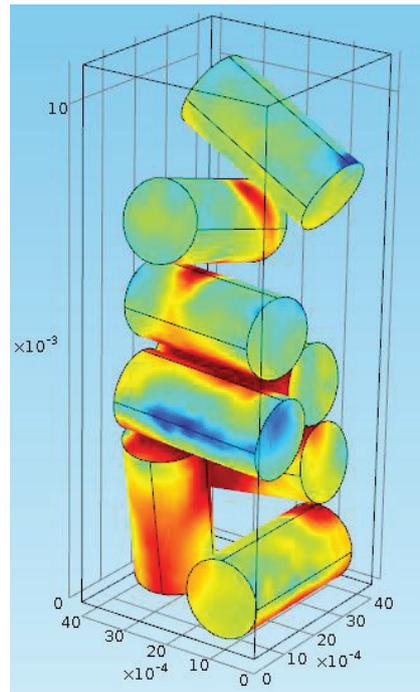


**Figure 69 : Profils de concentration (écoulement vers le bas). Rouge :  $c=1$ , Bleu :  $c=0$ .  
Gauche : Cas horizontaux alternés. Droite : Cas aléatoire B.**

La teneur moyenne en sortie n'est pas reliée à la surface de solide projetée sur un plan perpendiculaire à l'écoulement :

- les cas H&V, H alternés et H alternés contact présentent la même surface projetée (0.79 fois la section horizontale du parallélépipède) et des concentrations variant entre 0.56 et 0.79
- le cas H présente une surface projetée intermédiaire (0.64) entre V (0.50) et les 3 cas ci-dessus (0.79) mais une concentration en sortie de loin la plus basse (0.15).

Le flux de transfert n'est pas uniforme sur les grains (Figure 70). Cela est très intéressant car les modèles de transferts de matière externes (modèles de film) et internes (approche module de Thiele) supposent une concentration uniforme sur toute la surface du grain. Il semble que cette hypothèse ne soit pas toujours vraie.



**Figure 70 : Flux de dissolution en surface des cylindres. Bleu = flux nul, Rouge : flux = maximal.**

De ces calculs, il est possible de donner des tendances :

- une veine de courant contournant les cylindres reçoit moins de traceur
- dans le sillage des premiers objets, le liquide est chargé et permet moins de transfert
- le passage du traceur des zones saturées aux veines de courant peut se faire par diffusion moléculaire ou par mélange des veines de courant.

#### 4.5.4 Calcul de DTS

Des calculs instationnaires ont été réalisés pour calculer la distribution de temps de séjour DTS. Les hypothèses pour la partie transport de concentration sont dans ce cas :

- étude instationnaire
- concentration initiale :  $c = 0$  dans tout le volume
- concentration en entrée qui passe de  $c=0$  à  $c=1$  à  $t=0$
- Diffusion moléculaire :  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

Comme attendu, les écoulements dans ces lits fixes de 8 cylindres ne sont pas piston-dispersion (Figure 71). La littérature [46, 14] indique une longueur minimum de 10-15 particules pour stabiliser l'écoulement. Cette taille de lit fixe n'est pas envisageable avec cet outil et la démarche n'a pas été poussée plus loin dans le cadre de ce travail.

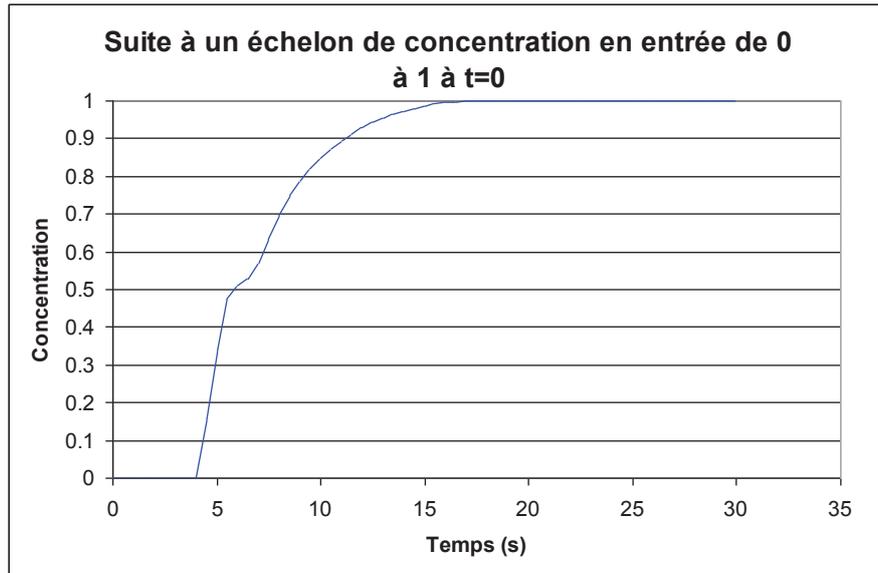


Figure 71 : Profil de concentration suite à un échelon de concentration. Cas Horizontal Alterné.

#### 4.5.5 Calcul réactif

Un calcul réactif a été effectué en introduisant une réaction à la surface des cylindres. Les hypothèses pour la partie transport de concentration sont :

- écoulement stationnaire
- entrée avec une concentration  $c = 1$
- réaction en surface des cylindres égale avec un flux consommé de type  $-k.c$  (flux en  $\text{mol/m}^2/\text{s}$ ) ;  $k$  a pour unité :  $\text{m/s}$ .
- Diffusion moléculaire :  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

La valeur de la constante de réaction surfacique " $k$ " a été variée sur 4 ordres de grandeur (Figure 72). Quels que soient les empilements, la concentration moyenne en sortie présente une diminution lente à faible activité, suivie d'une diminution plus rapide à moyenne activité puis d'une stabilisation à très forte activité. Pour tous les empilements, la valeur de concentration finale est égale à la valeur réciproque ( $c^* = 1 - c$ ) de celle obtenue durant le calcul de dissolution : à forte activité, la réactivité apparente du réacteur est limitée par le transfert liquide – solide.

La concentration moyenne en sortie de réacteur est également très dépendante de l'arrangement avec un classement qui à forte conversion est celui obtenu en transfert de matière. A faible conversion, les écarts sont faibles et dans l'incertitude des calculs.

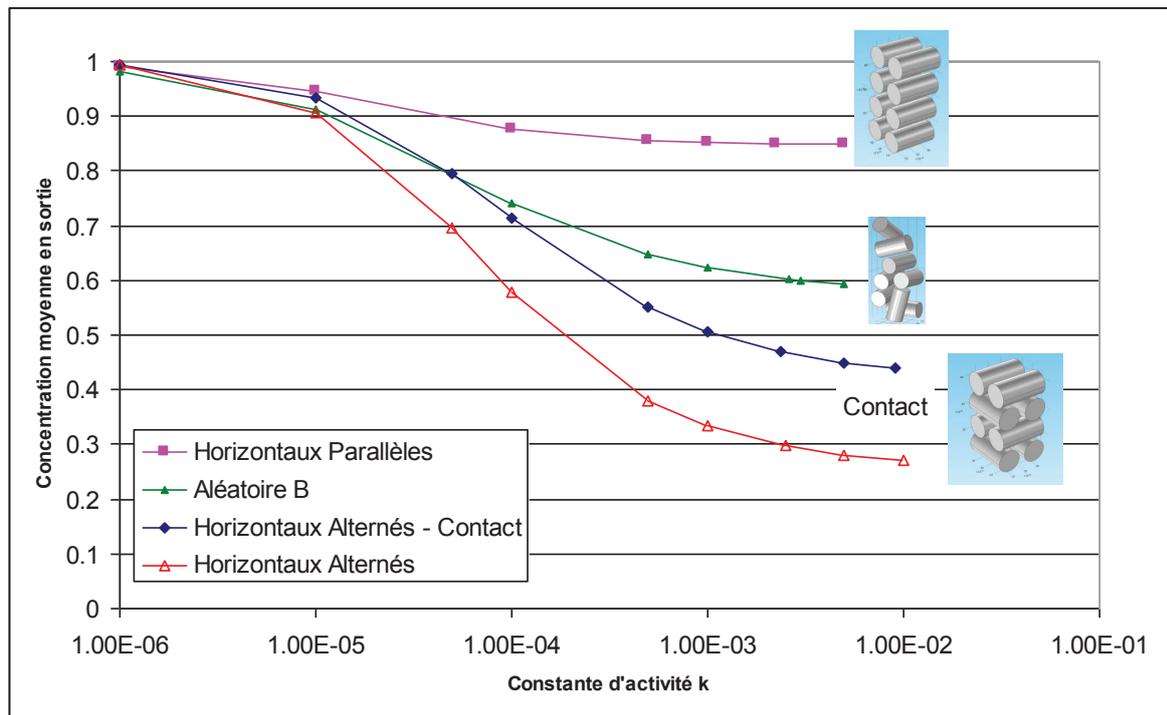
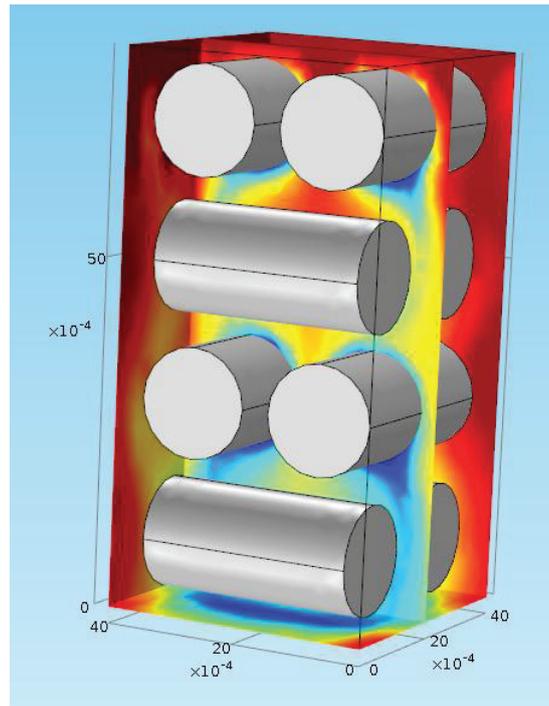


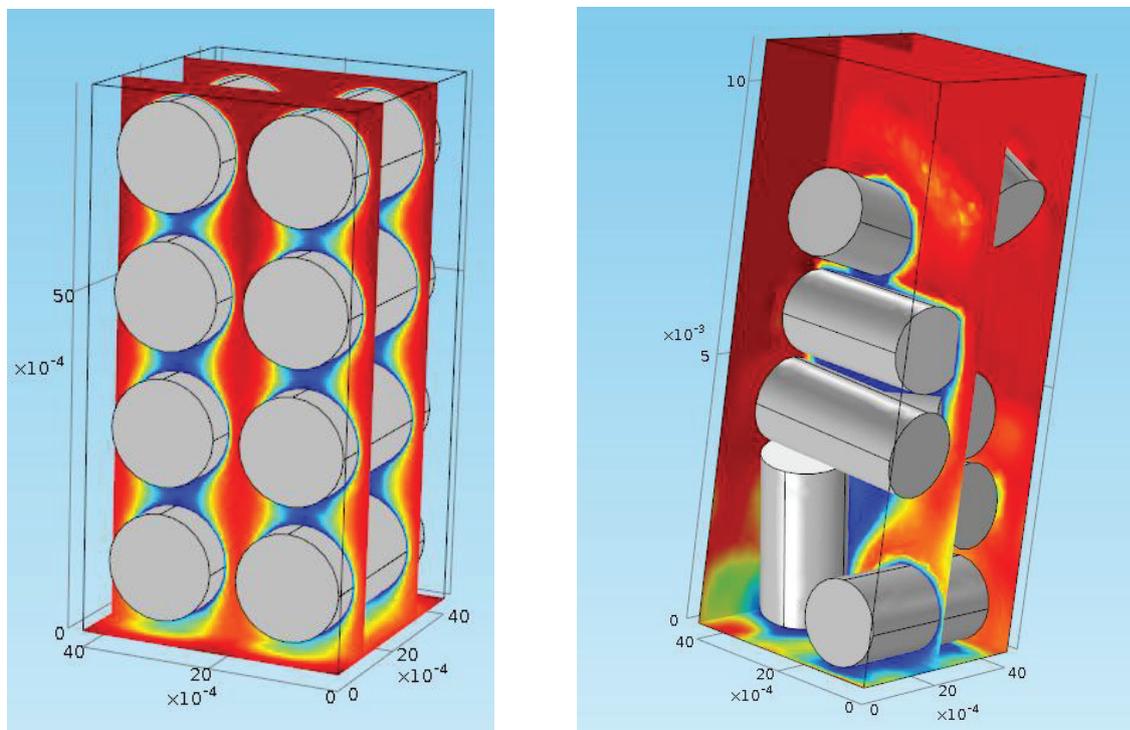
Figure 72 : Calcul réactif pour quatre configurations,  $D_m = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ .

La diminution lente à faible constante d'activité est quasiment identique pour tous les arrangements : nous proposons qu'il s'agit d'un régime uniquement contrôlé par la surface réactionnelle disponible et où la diffusion moléculaire est suffisante pour uniformiser radialement les concentrations avant que le flux ne touche le cylindre aval suivant. Cela sera montré au paragraphe suivant (Figure 77). A moyenne activité, des zones appauvries apparaissent en aval des cylindres (Figure 73 - droite).



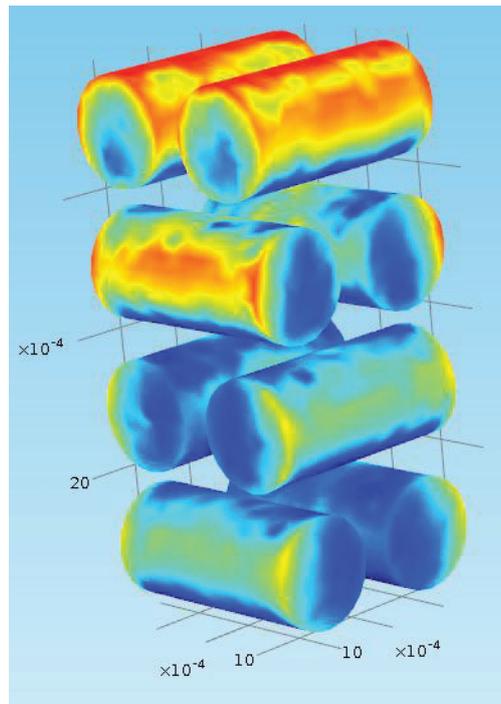
*Figure 73 : Calcul réactif sur le cas cylindre alterné sans contact,  $k = 10^{-4} \text{ m/s}$  (activité moyenne). Rouge = 1, Bleu = 0.*

À forte conversion, la concentration en surface des solides tend vers 0 (Figure 74). En aval des cylindres, les concentrations sont très faibles et les effets de sillage contribuent à limiter la réactivité apparente par limitation de transfert de matière.



*Figure 74 : Profils de concentration à forte conversion ( $k = 10^{-2} \text{ m/s}$ ). Rouge = 1, Bleu = plus faible. Échelles différentes selon les cas. Gauche : cas cylindres parallèles. Droite : cas aléatoire B.*

Le tracé du flux de consommation en surface des grains indiquent que l'efficacité de grains présente des variations locales (Figure 75) : la consommation de réactif n'est pas uniforme avec des différences entre l'amont et l'aval (grains de la première couche) mais aussi entre les faces exposées à un flux plus ou moins concentré (effet de sillage et de canal). En régime de limitation au transfert Liquide – Solide, le taux de consommation n'est pas uniforme et dépend de l'hydrodynamique autour du grain.



*Figure 75 : Flux de consommation en surface des cylindres ( $k = 10^{-4}$  m/s).  
Bleu = flux nul, Rouge : flux =  $10^{-4}$  mol/m<sup>2</sup>/s.*

#### 4.5.6 Calcul réactif avec forte diffusion moléculaire

D'après les calculs précédents, à faible activité, l'effet d'empilement n'est pas visible. Une explication pourrait être qu'à faible activité la diffusion moléculaire est suffisamment rapide pour équilibrer les gradients transverses de concentration de sorte que la conversion ne dépend que de l'aire de surface réactive (l'aire des cylindres) et pas de l'hydrodynamique locale.

Afin de tester cette hypothèse, des calculs à fort coefficient de diffusion moléculaire ( $D_m = 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s, soit 3 ordres de grandeur de plus) ont été réalisés. Cette valeur correspond à un gaz sous pression. Pour cette valeur de diffusion moléculaire, tous les empilements présentent des performances identiques (Figure 76).

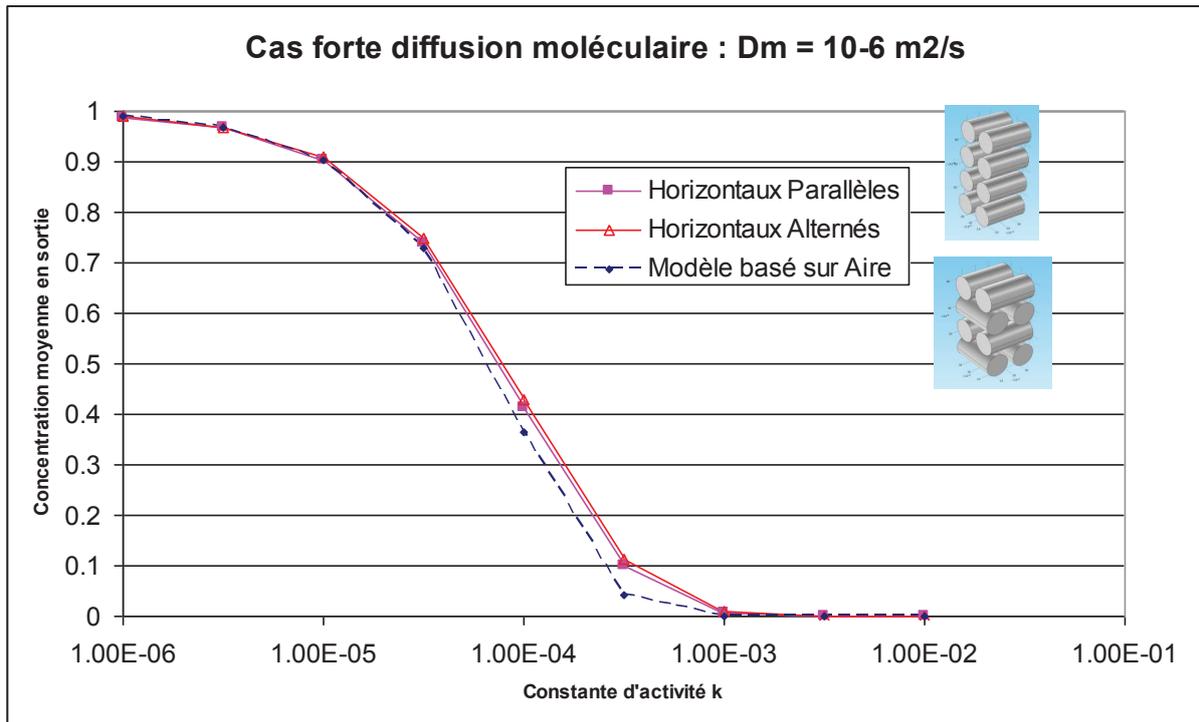


Figure 76 : Calcul réactif pour  $D_m = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  : tous les empilements ont les mêmes performances.

À vitesse de réaction modérée ( $k = 10^{-3} \text{ m/s}$ ) et forte diffusion moléculaire, les profils de concentration ne dépendent que de  $z$  (direction de l'écoulement) (Figure 77), ce qui valide l'hypothèse d'une uniformisation par diffusion moléculaire indépendamment de l'hydrodynamique. La cinétique apparente dépend alors principalement de la surface réactive disponible.

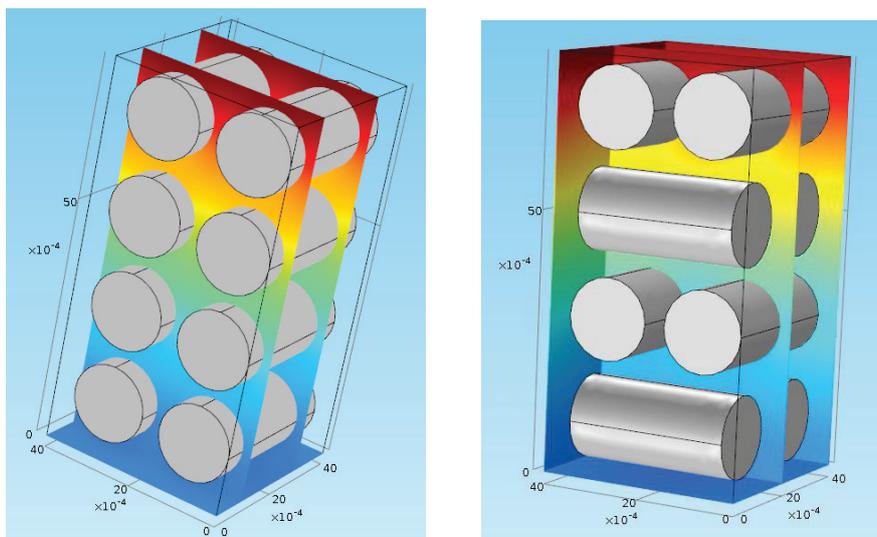
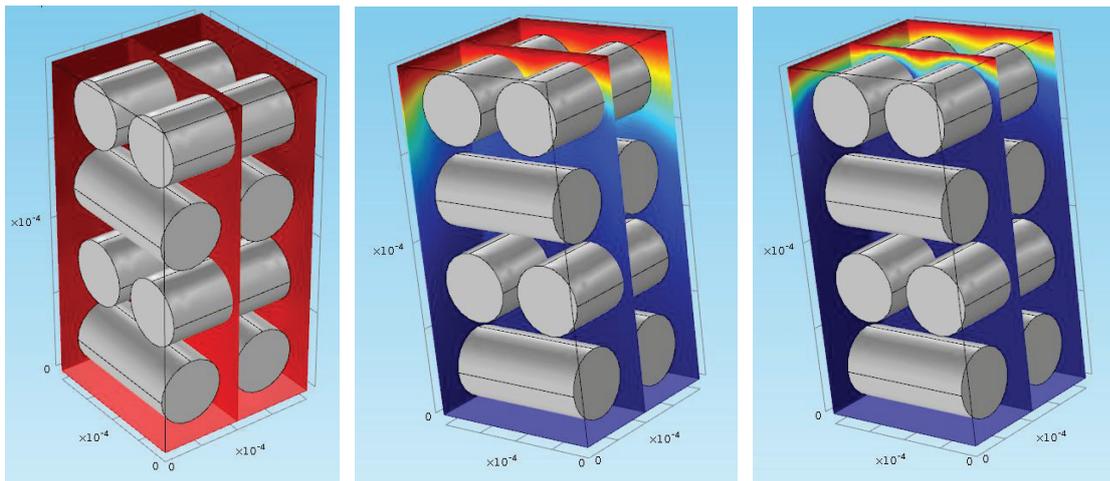


Figure 77 : Calcul réactif à fort coefficient de diffusion moléculaire ( $k = 10^{-3} \text{ m/s}$ ,  $D_m = 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Rouge = 1, Bleu = 0.5. Echelles identiques pour les deux calculs. Gauche : cylindres parallèles. Droite : cylindre alternés.

Un bilan matière supposant que l'écoulement est 1D (piston) et que l'activité cinétique est proportionnelle à la surface catalytique développée (aire des cylindres) conduit à :

$$\ln\left(\frac{c_f}{c_0}\right) = -\frac{k}{Q} S_{cylindre}$$

Cette équation permet de prédire correctement l'évolution de la concentration en sortie de réacteur pour des constantes cinétiques inférieures à  $10^{-4}$  m/s (Figure 76). La concentration est une fonction de la distance dans le réacteur pour des diffusions moléculaires suffisamment élevées et des constantes de réaction faibles ( $k < 10^{-4.5}$ ). Pour des réactions plus rapides, l'hypothèse d'écoulement 1D n'est plus valable (Figure 78) : la diffusion moléculaire n'est plus assez rapide (par rapport à la réaction) pour uniformiser les concentrations transversalement à l'écoulement.



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

Afin d'explorer plus en détail ce dernier point, la concentration moyenne en sortie dans le cas d'une activité catalytique importante ( $k = 10^{-3}$  m/s) a été calculée sur une large plage de  $D_m$  pour les deux empilements « extrêmes<sup>48</sup> » (Figure 79). A faible coefficient de diffusion moléculaire, les performances des deux empilements sont nettement différentes. La différence diminue quand  $D_m$  augmente pour se résorber vers  $D_m = 5 \cdot 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/s. Dans les deux empilements, à faibles coefficients de diffusion, les performances apparentes sont limitées par la trop faible diffusion moléculaire.

<sup>48</sup> Au sens des calculs de dissolution.

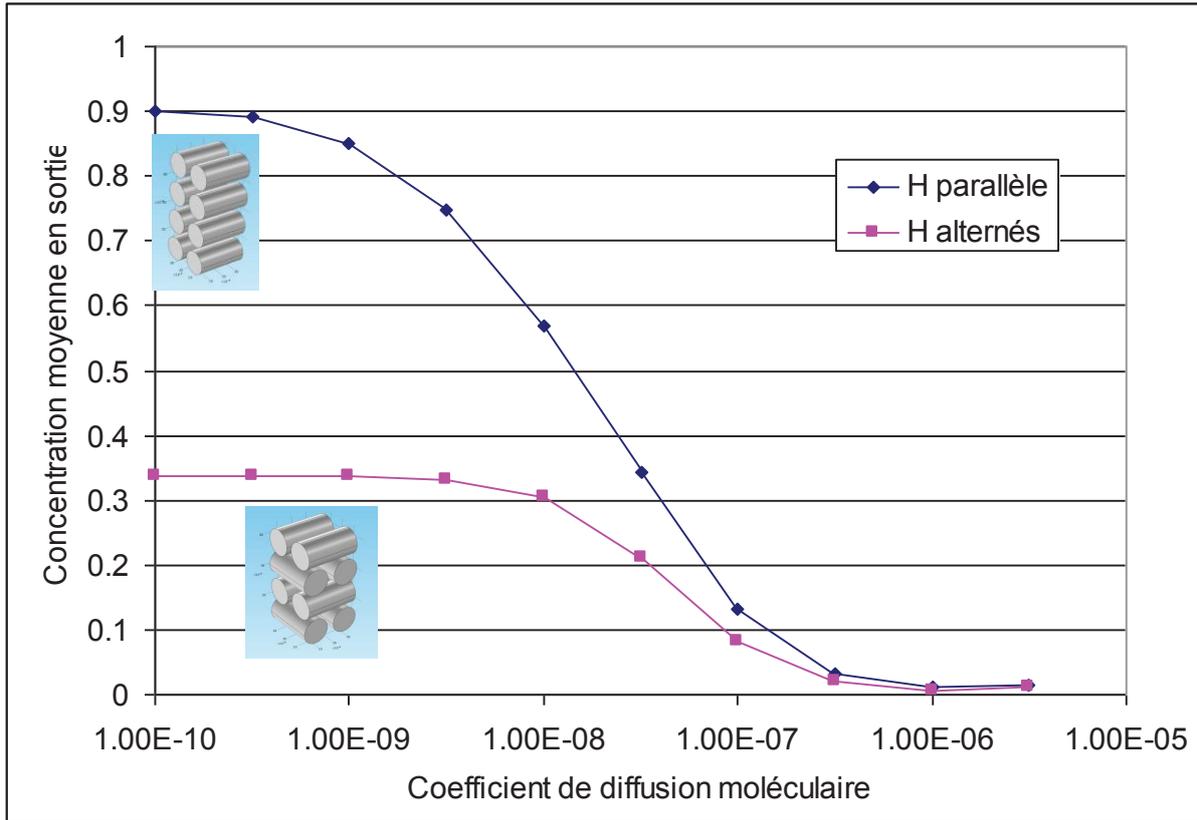


Figure 79 : Évolution des concentrations moyennes en sortie en fonction du coefficient de diffusion moléculaire  $D_m$  pour deux empilements.  $k = 10^{-3}$  m/s.

#### 4.5.7 Application aux réactions de raffinage pétrochimie

En supposant que la réaction est limitée par la surface de catalyseur disponible et que l'écoulement est 1D, il est possible d'estimer une valeur de  $k$  pour différentes réactions de raffinage – pétrochimie en fonction de la conversion et de la VVH :

$$k = -VVH \cdot \ln\left(\frac{c_f}{c_0}\right) \cdot \frac{V_{1\text{grain}}}{\varepsilon_S \cdot S_{1\text{grain}}}$$

Pour des extrudés de diamètre 1.6 mm et longueur 3 mm, le ratio  $\frac{V_{1\text{grain}}}{S_{1\text{grain}}}$  vaut 0.31 mm. Pour

des billes de diamètre 2 à 4 mm, le ratio vaut entre 0.33 et 0.67 mm. Pour des réactions habituelles de raffinage – pétrochimie en phase liquide, la conversion est dans la gamme 80 et 99 % et les VVH comprises entre 1 et 50  $\text{h}^{-1}$ .

Avec ces valeurs, la constante cinétique de surface  $k$  est dans la plage de  $3.5 \cdot 10^{-7}$  à  $10^{-4}$  m/s. La gamme basse correspond aux réactions de type hydrotraitement (HDT), hydrocracking (HDK) et la plage haute aux réactions de type hydrogénation de double liaisons « C=C » (HYD). Pour toutes ces réactions réalisées en écoulement gaz-liquide, les réactifs d'intérêt sont en phase liquide de sorte que la diffusion moléculaire à considérer est de l'ordre de  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s (phase liquide). D'après la Figure 72 et sa transposition en activité apparente d'ordre 1 (Figure 80), des effets d'empilement sont très probables pour les réactions rapides (HYD). Pour les réactions plus lentes (HDT et HDK), les effets d'empilement ne peuvent être déduits de la précision des calculs actuels. Des calculs plus précis seront nécessaires pour conclure à faible constante d'activité. Les calculs indiquent également que les réactions rapides (HYD) sont opérées en présence de limitations au transfert de matière liquide – solide, ce que confirme l'expérience.

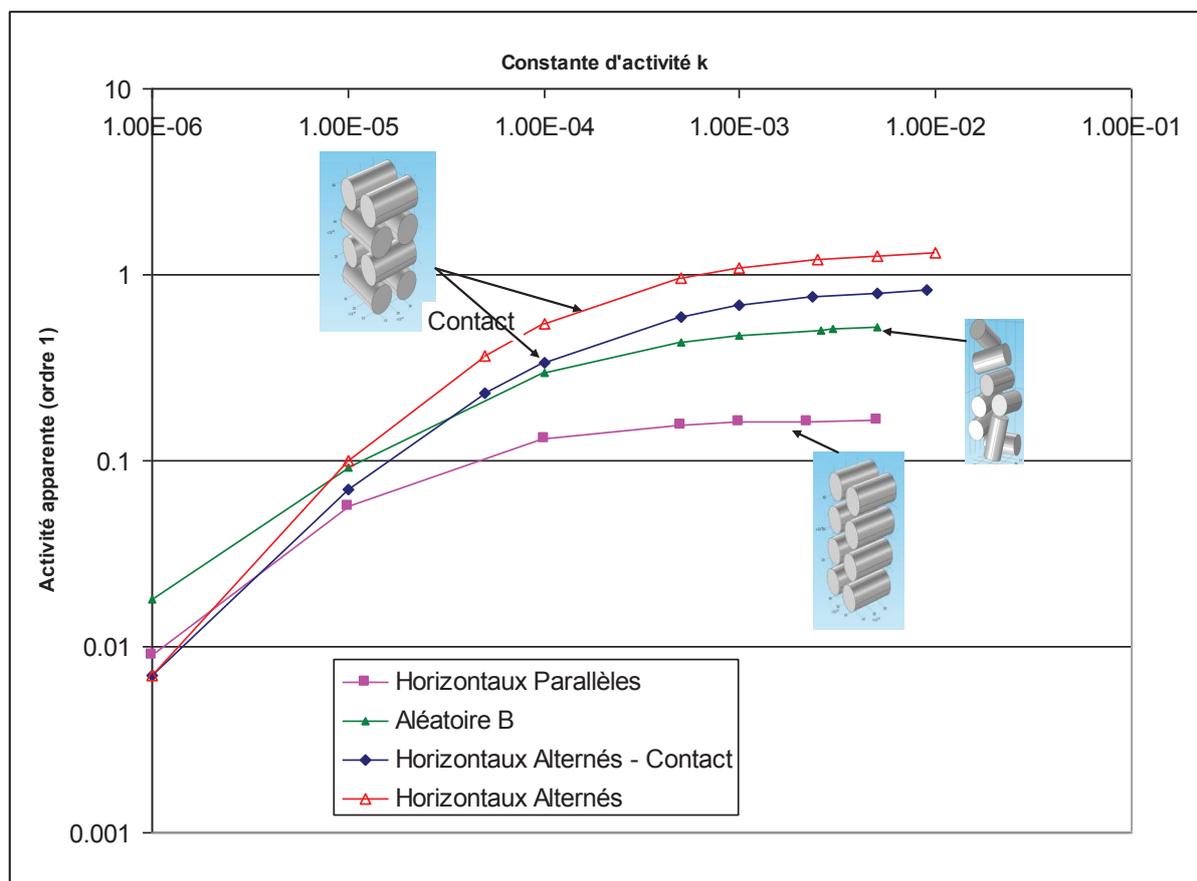
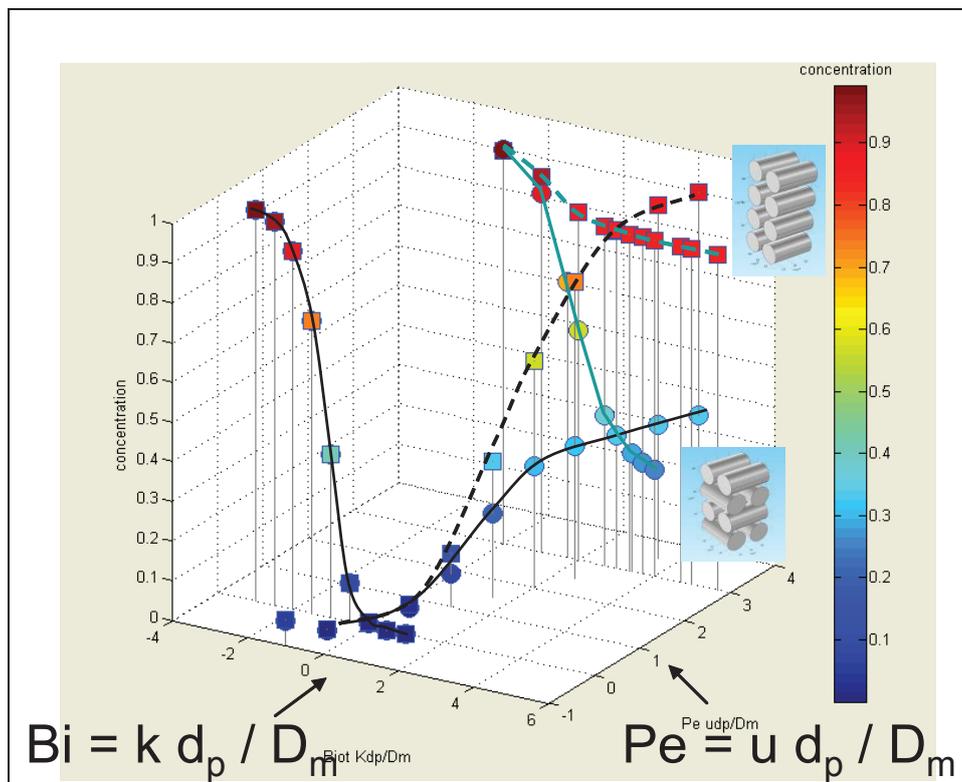


Figure 80 : Activité apparente pour différents empilements en fonction de la constante d'activité surfacique  $k$ .  $D_m = 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s.

### 4.5.8 Interprétation en terme de nombres adimensionnés

Afin de mieux appréhender la relation entre activité catalytique surfacique ( $k$ ), convection et diffusion moléculaire, il est intéressant de raisonner avec les nombres adimensionnés. Nous avons retenu les nombres de Biot<sup>49</sup> ( $Bi$ ) et Péclet ( $Pe$ ) qui comparent respectivement la vitesse de réaction à la diffusion moléculaire et la convection à la diffusion moléculaire. La représentation de la concentration en fonction de  $Bi$  et  $Pe$  pour deux empilements (Figure 81) montre que les différences de comportement entre les empilements interviennent à fort  $Bi$  et fort  $Pe$ .



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

Sur la base de ces résultats, nous proposons une ébauche de carte des effets d'empilement (Figure 82). Dans cette carte, les frontières ont été placées sur la base des points disponibles : la frontière « pas d'effet / effet moyen » correspond au premier point où les calculs sur 2 géométries ne donnent pas les mêmes résultats, la frontière « effet moyen / fort » est placée avant la zone de limitations aux transferts. Cette carte pourrait tout aussi bien être une carte d'apparition des limitations aux transferts de matière : en présence de réaction rapide ( $Bi$  élevé) ou de convection rapide ( $Pe$  élevé).

<sup>49</sup> Le nombre de Biot et le nombre de Damköhler sont dans ce cas identique.

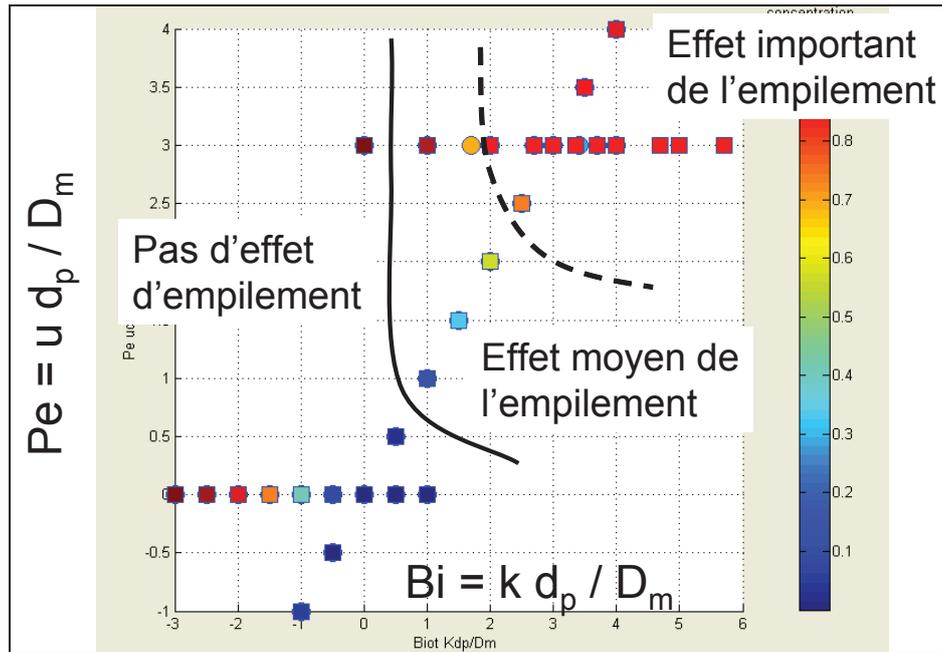


Figure 82 : Carte des effets d'empilement dans le plan  $Bi - Pe$ . Echelle logarithmique.

#### 4.5.9 Synthèse sur les calculs CFD sur 8 grains

Des calculs de CFD ont été réalisés dans des empilements réalisés avec 8 cylindres en résolvant successivement l'écoulement laminaire et l'équation de convection – diffusion locale. Les effets d'empilements semblent émerger lorsque le transport diffusif transverse est lent devant le transport convectif et le flux réactif. Une estimation des ordres de grandeur de constante cinétique pour les réactions de raffinage pétrochimie indique que les effets d'empilement sont très probables pour des réactions de type hydrogénation de double liaisons « C=C » et peu probable pour des réactions d'hydrotraitement. Ce dernier point sera à confirmer avec une étude plus fine.

L'apparition des effets d'empilement semble liée à celle des limitations au transfert liquide – solide de sorte que les limitations au transfert liquide – solide pourraient être un indicateur de risque d'effet d'empilement.

La plupart des modèles de génie chimique (approche Thiele,  $k_L$ ,  $k_{La}$ ) suppose que la concentration dans le liquide entre les grains ("bulk") ne dépend que de  $z$  et que la concentration en liquide à la surface des grains est "uniforme". Les calculs sur 8 cylindres indiquent que ces hypothèses ne sont généralement pas valides à l'échelle locale sauf dans le cas où la réaction est lente ( $k \sim 10^{-6}$  à  $10^{-5}$  m/s dans notre exemple) et la diffusion moléculaire rapide ( $Bi$  faible).

Une première carte des effets d'empilement est proposée dans le plan Biot – Péclet. Cette carte devra être également tracée pour des systèmes plus complexes et avec parois. Il pourrait être intéressant de comprendre la position des frontières sur la base d'arguments physiques.

L'étude a permis de mettre en évidence les limites de l'approche utilisée, notamment en terme de besoin de raffinement de maillage, et de difficulté de gestion des points de contact. Des outils de calculs parallélisés (~100 cœurs) sont nécessaires pour aller plus loin : soit avec des maillages structurés avec pénalisation (type « immersed boundaries »), soit avec des stratégies de maillage soignées.

## 4.6 Conclusion du chapitre

L'émergence du caractère piston-dispersion dans les lits fixes courts peut être en partie expliquée par une approche statistique sur le nombre de chemins (théorème central limite) qui conduit à des distributions de temps de séjour difficile à discerner des autres modèles de représentation de lit fixe (réacteur piston-dispersion, ou cascade de réacteurs agités). La dépendance du nombre de Bodenstein avec la nature du fluide (gaz ou liquide) implique que d'autres phénomènes sont à prendre en compte, notamment la capacité de mélange de veines de courant entrant en contact. Les travaux de CFD locale montrent également une grande importance de la capacité à uniformiser les champs de concentration perpendiculairement à l'écoulement via la diffusion moléculaire.

Afin d'appréhender les phénomènes propres aux lits fixes de petite taille, des approches locales de simulation d'écoulement réactif ont été explorées. Une approche semi-locale par modélisation du lit fixe par un réseau de pores avec calcul réactif permet de retrouver des résultats expérimentaux en tendance (effet de forme, prédiction de nombre de Bodenstein, longueur minimale requise de lit fixe pour obtenir un comportement piston-dispersion). Des résultats nouveaux ont été obtenus par cette approche concernant les effets aléatoires : la variabilité sur la performance apparente du réacteur diminue quand le nombre de grains augmente. L'extension du modèle à un calcul de DTS n'a pas été fructueux pour des raisons de temps de calcul croissant exponentiellement avec la longueur du réacteur. Les limites du modèle de réseau de pores sont la simplification de la topologie et de la physique ainsi que le choix des lois de probabilités pour décrire les aspects aléatoires de la topologie. Ces limites empêcheront l'approche d'être utilisée en prédiction.

Aussi l'étude locale a été poursuivie en explorant le potentiel d'une approche « simulation directe des écoulements » (DNS en anglais, pour Direct Numerical Simulation) avec description exacte de la forme et position des grains catalytiques, résolution des équations de

Navier-Stokes pour la partie écoulement et de l'équation de convection locale (non moyennée) pour la concentration. Une étude de faisabilité sur 8 cylindres a permis de déterminer que l'écoulement n'est pas piston – dispersion (ce qui était attendu), que les concentrations ne sont pas uniformes autour des grains et que des effets d'empilement peuvent exister en lits fixes quand les effets convectifs et réactifs dominent sur les effets diffusifs. Les limitations au transfert liquide – solide sont observés dans les mêmes conditions que l'effet d'empilement de sorte que les limitations au transfert liquide – solide pourraient être un indicateur de risque d'effet d'empilement.

La CFD locale peut être utilisée pour aller plus loin et répondre aux questions en suspens : étudier des empilements plus importants avec effets de paroi, évaluer l'effet de la porosité sur la réactivité (intérêt d'un chargement dense ?), évaluer l'effet des défauts d'empilement (en enlevant des grains), déterminer les conditions d'application de l'équation piston-dispersion, étudier l'efficacité de grains en présence de limitations aux transferts internes et avec des conditions de concentration en surface de particule dépendant de l'hydrodynamique, ... Elle nécessite des outils numériques parallélisés et adaptés au problème (point de contact, diffusion numérique inférieure à la diffusion physique).