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

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

1.1 Développement et évaluation de catalyseurs de raffinage

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

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

1.1.1 Spécificité des charges hydrocarbonées

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

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

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

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

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

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

1.1.2 Les grandes étapes de développement du catalyseur

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

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

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

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

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

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

Tableau 1 : Résumé des types de test nécessaire au développement

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

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

1.1.3 Test sur catalyseur mis en forme ou poudre ?

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

1.1.4 Les réacteurs de test de catalyseur mis en forme

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

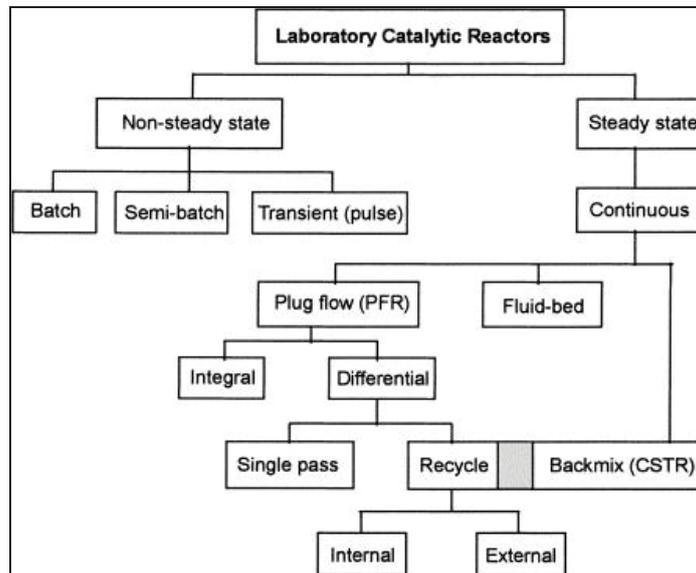


Figure 2 : Les différents types de réacteur catalytique de laboratoire (d'après [9], figure 1).

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

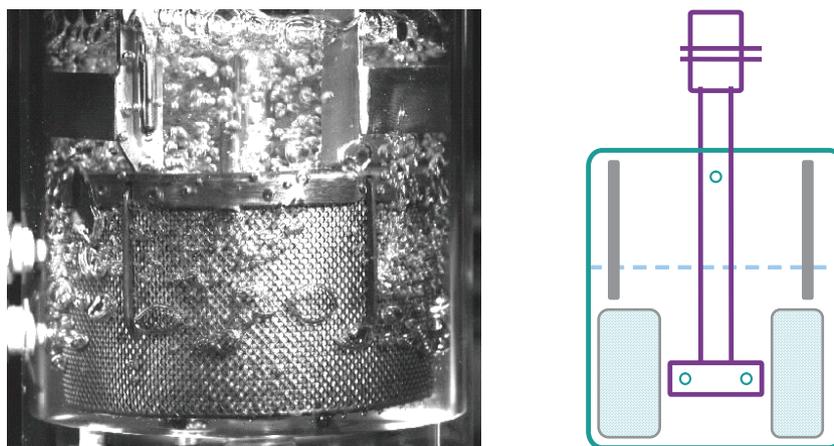


Figure 3 : Réacteur agité à panier. Gauche : visualisation des écoulements. Droite : schéma de principe. Une turbine auto-aspirante injecte le gaz à mi-hauteur du panier. (Source : documents internes IFPEN, travaux de thèse de M. Braga).

Le réacteur agité peut fonctionner selon 3 modes :

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

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

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

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

1.1.5 Intérêt de la réduction de taille

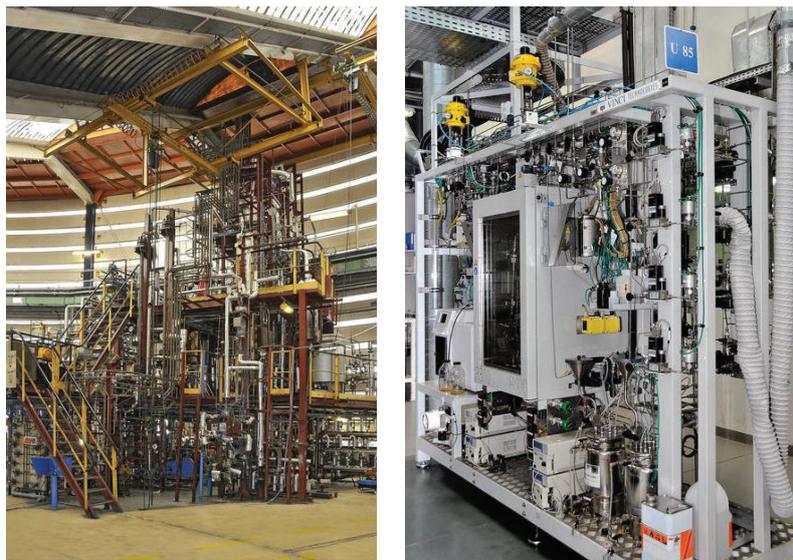
La réduction de taille permet de paralléliser les réacteurs dans la même unité et permet d'obtenir plus de résultats par surface de laboratoire (gain de place) et diminution du coût d'investissement par réacteur via la mutualisation des postes onéreux (études, automatismes et utilités). Sur le plan opérationnel,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

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

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

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

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



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

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

1.2 Méthodologies d'extrapolation sur grains mis en forme

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

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

1.2.1 Démarche d'extrapolation académique

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

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

Cette démarche peut être résumée schématiquement ainsi :

Acquisition de résultats Expérimentaux

Modèle Cinétique = Résultats Expérimentaux – Modèle de réacteur pilote

Extrapolation = Modèle Cinétique + Modèle de réacteur industriel

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

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

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

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

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

1.2.2 Démarches simplifiées

1.2.2.1 Extrapolation à iso- VVH

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

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

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

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

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

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

⁴ L'équation détaillée est présentée au § 1.3.4

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.2.2.3 Démarche simplifiée 3 : extrapolation par gains d'activité

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

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

1.2.3 Synthèse sur les démarches d'extrapolation

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

1.2.4 Conséquence pour les outils de test

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

1.3 Les problématiques de la réduction de taille en lit fixe

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

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

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

1.3.1 Forces gouvernant les écoulements

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

1.3.1.1 Les forces en jeu

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

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

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

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

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

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

Tableau 3 : Nombre adimensionnés permettant de comparer les forces

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

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

1.3.1.2 En tenant compte de l'opération à iso VVH

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

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

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

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

1.3.1.3 Quelques ordres de grandeur

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.3.2 Régimes d'écoulements

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

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

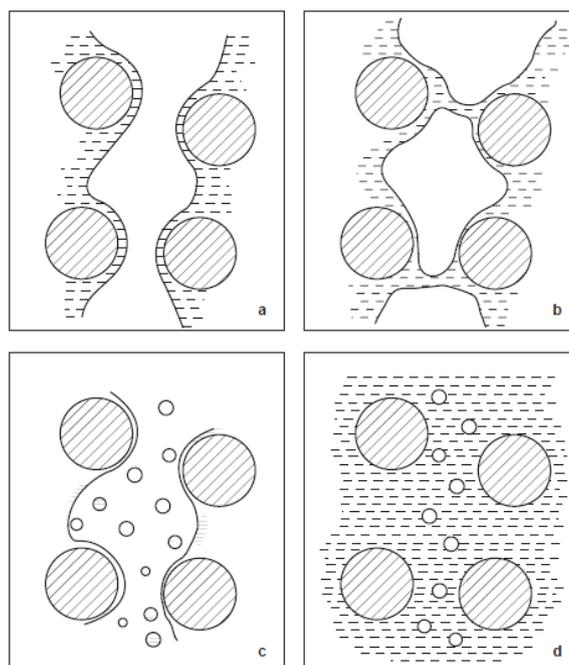


Figure 5 :
Typologie d'écoulement gaz liquide en lit fixe, d'après [19] (a) régime ruisselant (trickle bed), (b) régime pulsé (pulse), (c) régime à brouillard (spray), (d) régime à bulles (bubble flow)

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

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

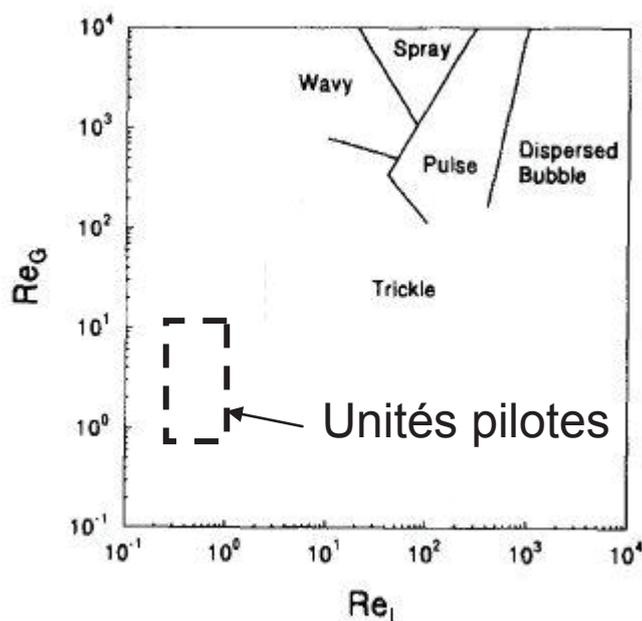


Figure 6 : Carte d'écoulement gaz – liquide en lit fixe descendant proposée par Al Dahha [20] d'après les travaux de Fukushima [21].

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

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

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

1.3.2.1 Mouillage en écoulement ruisselant

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

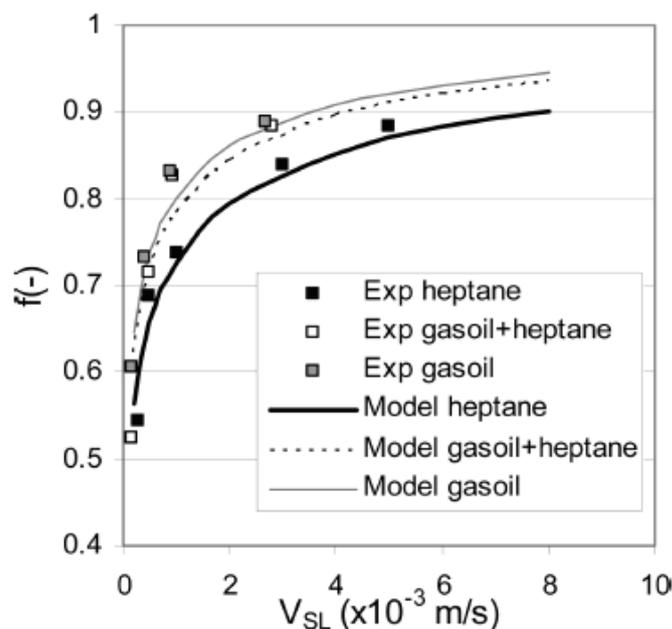


Figure 7 : Évolution de la fraction mouillée f avec la vitesse superficielle. D'après Julcour [25], figure 4.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.3.2.3 Intérêt du remplissage de porosité en écoulement descendant

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

1.3.2.4 Perte de pression

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

1.3.3 Aspects liés au chargement des solides

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

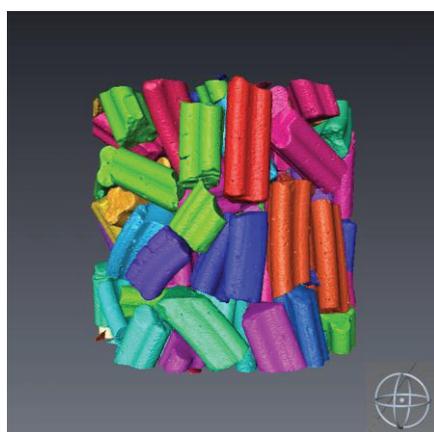


Figure 8 : Exemple d'arrangement de trilobes dans un tube de 10 mm de diamètre. Micro-tomographie IFPEN.

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

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

1.3.3.1 Porosité moyenne

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

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

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

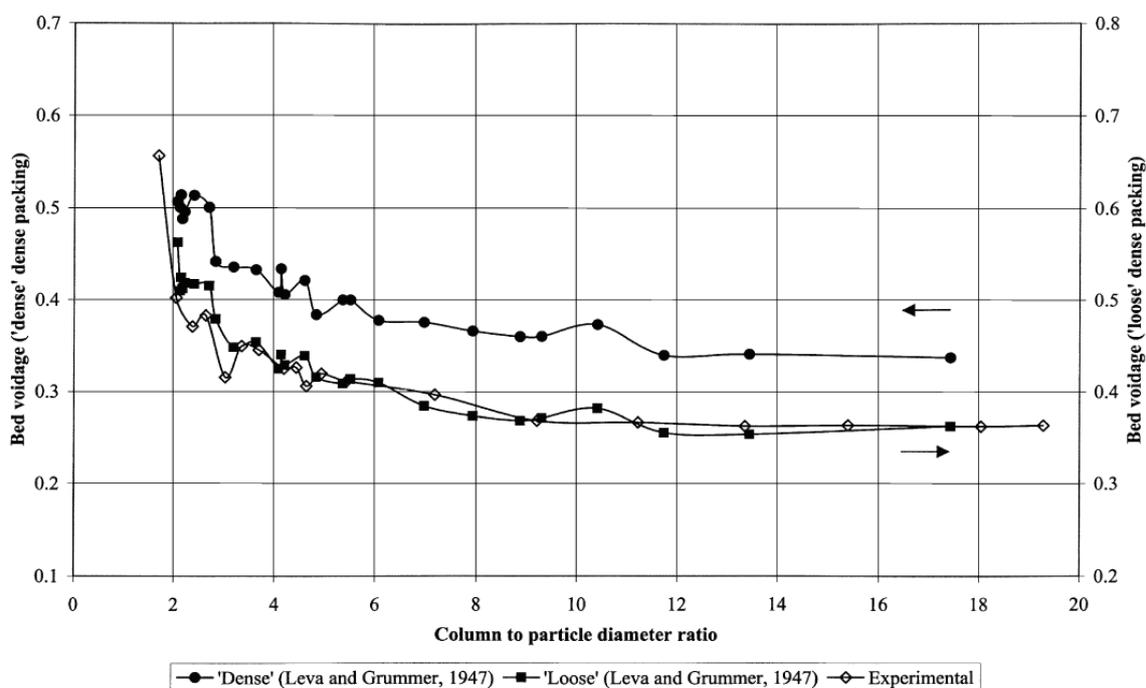


Figure 9 : Porosité moyenne du lit en fonction du ratio diamètre de réacteur sur diamètre de particule, d'après De Klerk [34] qui a utilisé les données de Leva[33].

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

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

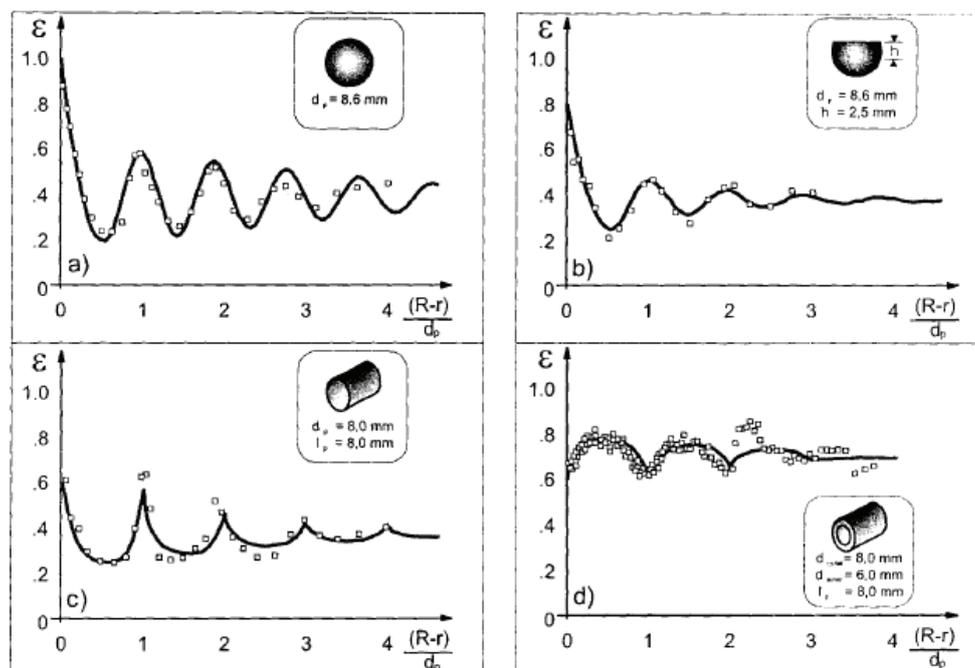
1.3.3.2 Profil de porosité radiale

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

⁸ Essais IFPEN et IFPEN/NTUA non publiés.

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

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



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

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

1.3.3.3 Critère de qualité de chargement

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

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

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

1.3.3.4 Effet des vibrations sur l'orientation

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

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

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

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

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

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

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

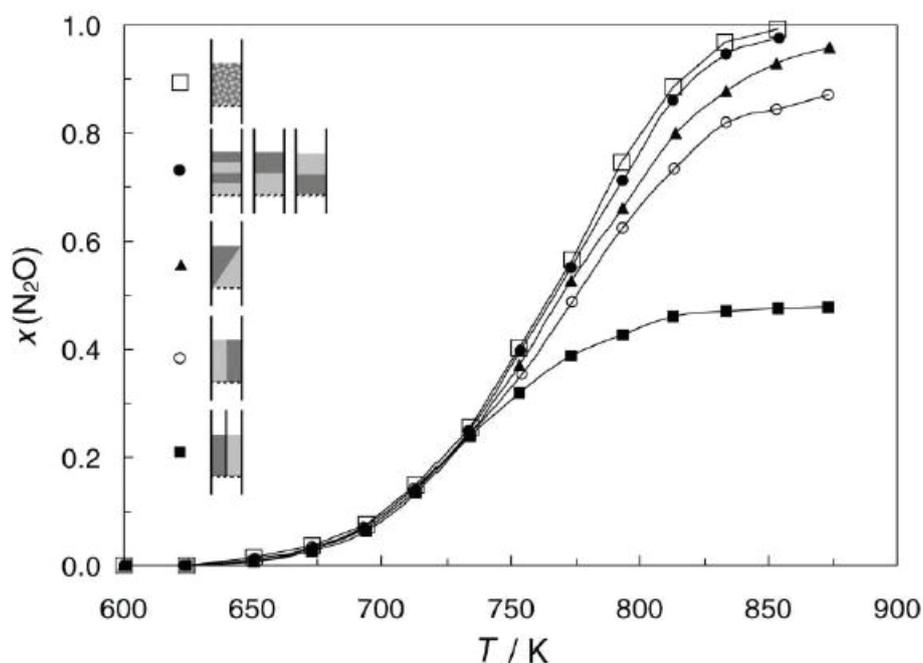


Figure 11 : Effet de la répartition entre catalyseur (sombre) et diluant (clair) sur la conversion (xN_2O), d'après [29], figure 4.

1.3.3.6 Nombre minimal de grains à tester

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

Le nombre de grains par unité de volume de réacteur est de l'ordre de 120 grains / cm^3 (calculé sur la base d'extrudés de diamètre 1.6 mm et longueur 4 mm). Avec la diminution de taille des réacteurs, les quantités de catalyseur exprimées en nombre de grains catalytique atteignent des niveaux (~ centaine) où les questions de représentativité des échantillons peuvent se poser. A notre connaissance, seul Gierman [26] a publié une étude sur l'effet de variabilité de l'activité d'une fraction du catalyseur testé. La méthodologie de calcul n'est pas détaillée et la présentation des résultats peu claire. D'après l'étude de Gierman, l'activité

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

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

1.3.4 Modélisation des réacteurs lit fixe

1.3.4.1 Intérêt d'une modélisation globale

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

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

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

1.3.4.2 Modèle piston – dispersion

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$Pe = Bo L / d_p$$

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

1.3.4.3 Valeur de dispersion axiale

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

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

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

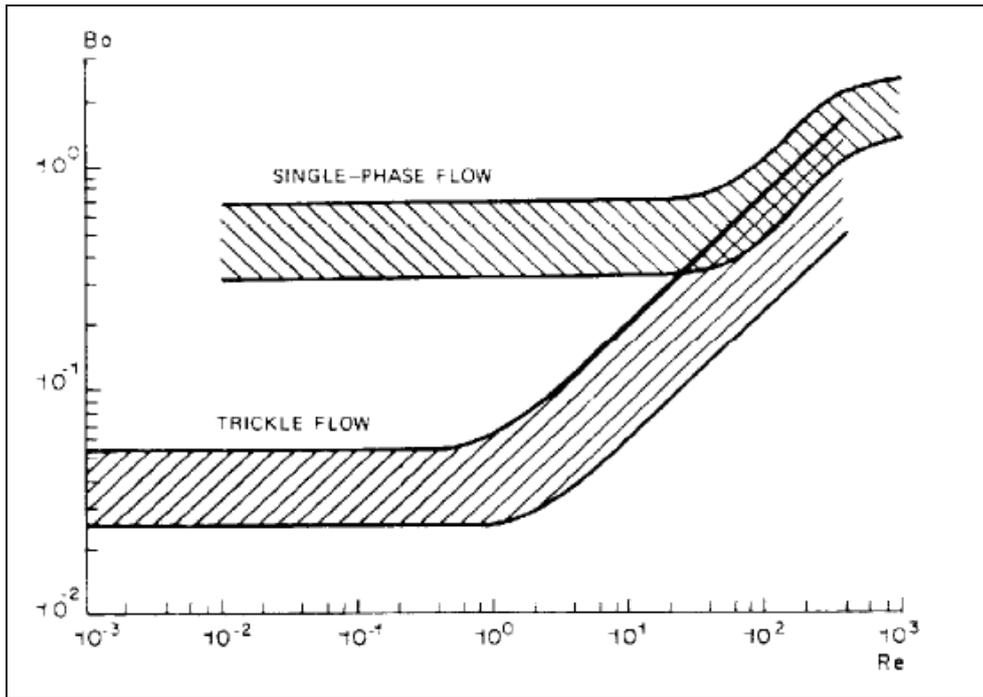


Figure 12 : Recommandation de valeurs de nombre de Bodenstein Bo d'après Gierman¹¹ [26].

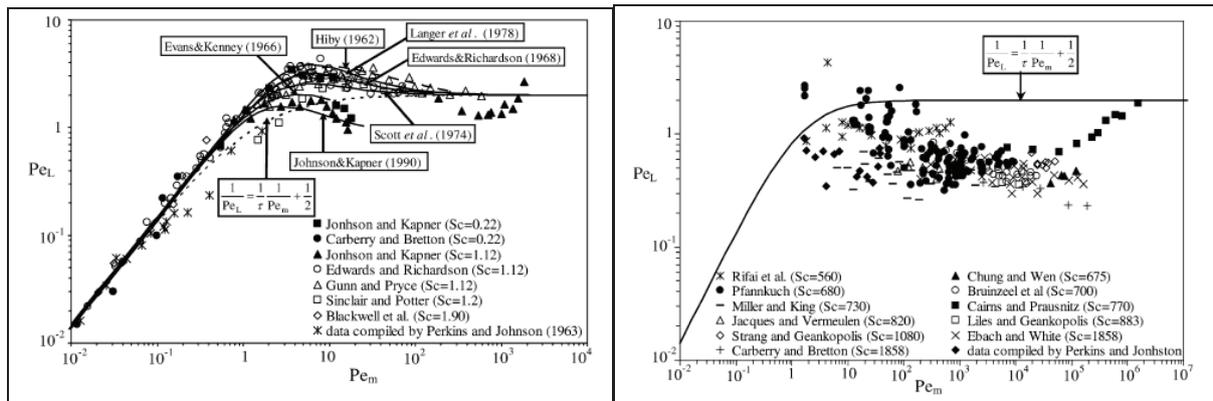


Figure 13 : Valeur de Bo (Pe_L sur le graphique = $u_L \cdot d_p / D_{ax} = Bo$) en fonction de Pe_m ($=u d_p / D_m$). [14].
Gauche : phase gaz, Droite : phase liquide.

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

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

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

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

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

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

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

1.3.4.4 Domaine de validité de l'équation piston – dispersion

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

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

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

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

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

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

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

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

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

avec :

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

c : concentration microscopique

h : fonction indicatrice de présence du fluide.

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

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

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

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

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

L'équation "piston dispersion" apparaît alors :

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

soit en 1D :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

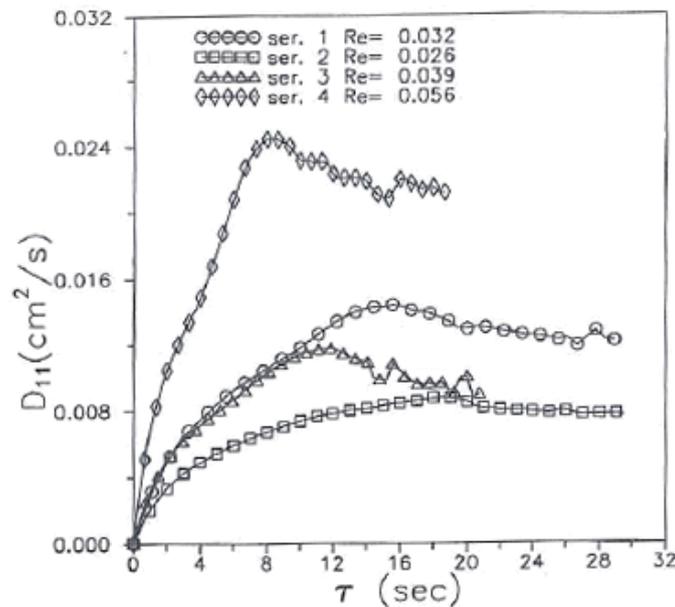


Figure 14 : Coefficients de dispersion axiale (D_{11}) en fonction du temps dans le lit fixe (τ).
D'après [46] figure 14.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.3.4.5 Autre modèle de réacteur

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.3.5 Transferts de matière internes

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

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

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

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

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

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

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

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

1.3.6 Transferts de matière externes

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

1.3.6.1 Le modèle du film

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

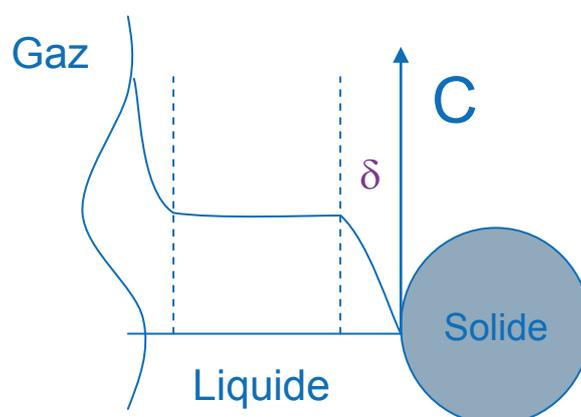


Figure 15 : Modèle du double film

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

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

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

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

avec k_{xx} , coefficient de transfert,

xx = ls pour liquide-solide,

xx = l pour gaz-liquide coté liquide

Les coefficients de matière dépendent fortement de l'écoulement.

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

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

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

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

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

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

1.3.6.2 Épaisseur du film avec écoulement

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

1.3.6.3 Mesure des coefficients de transfert de matière

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

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

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

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

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

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

L'équation de bilan générale admet comme solution :

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

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

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

C(z=0)

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

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

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

forme :

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

avec

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

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

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

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

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

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

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

Le ratio L/u_{ls} est égal à $1/VVH$.

1.3.6.4 Valeur des coefficients de transfert de matière

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Cas de limitations au transfert gaz-liquide

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Discussion

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

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

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

1.3.6.6 Synthèse sur les transferts de matière

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

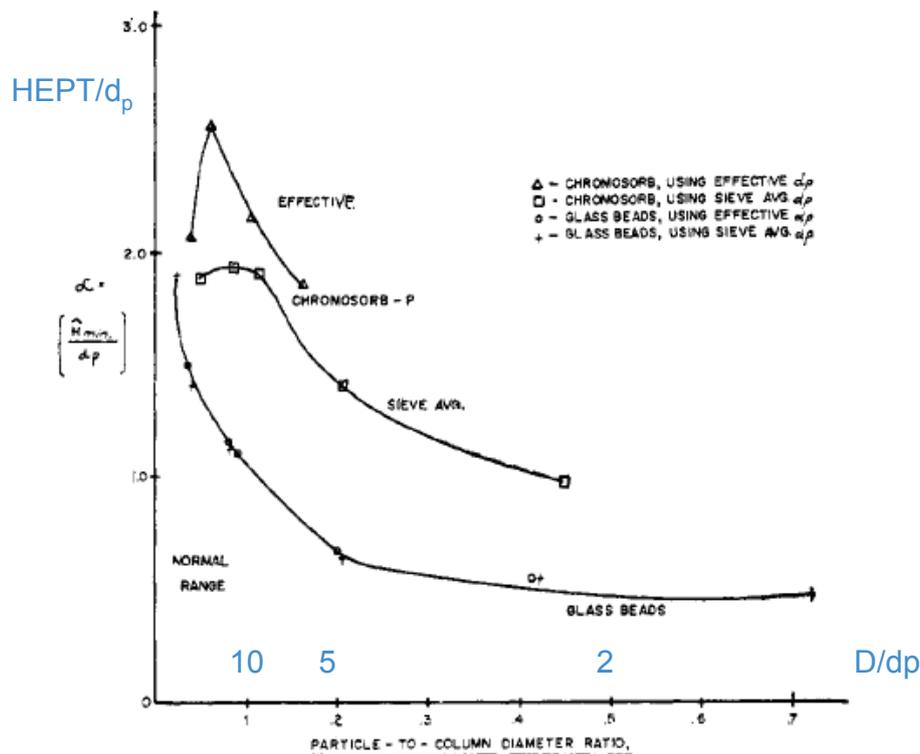


Figure 16 : HEPT réduite (adimensionnée par d_p) en fonction du ratio D/d_p d'après [59] (figure 3)

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

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

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

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

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

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

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

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

1.4 Résumé des problématiques scientifiques identifiées

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

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

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

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