

50376
1990
255

50376
1990
255

Numéro d'ordre : 572

THESE

présentée pour obtenir le titre
de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE-FLANDRES-ARTOIS**

par

Mohamed DEKIOUR
Ingénieur ENSCL

**UTILISATION D'UN REACTEUR A LIT TRANSPORTE
POUR L'OXYDESHYDROGENATION CATALYTIQUE
DE
L'ACIDE ISOBUTYRIQUE
EN
ACIDE METHACRYLIQUE**



soutenue le 10 juillet 1990 devant la commission d'examen

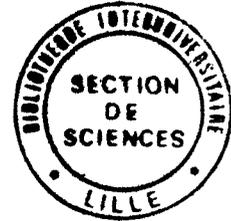
MM	J.P. BONNELLE	président et rapporteur
	C. LAGUERIE	rapporteur
	J. GRIMBLot	examineur
	J.P. WAUQUIER	examineur
	G. HECQUET	examineur
	S. PIETRZYK	examineur



50376
1990
255

50376
1990
255

AVANT-PROPOS



Le présent travail a été effectué dans le cadre de la collaboration entre la société NORSOLOR groupe ORKEM et le Laboratoire de Génie Chimique et d'Automatique (L.G.C.A.) sur le site industriel de Mazingarbe.

Je tiens tout d'abord à remercier la société NORSOLOR groupe ORKEM pour le soutien financier dont a bénéficié cette étude.

Je profite de l'occasion pour remercier Monsieur GRIMBLOT, directeur de ce travail, pour le soutien et la totale confiance qu'il m'a constamment témoignés.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Le professeur BONNELLE, directeur du laboratoire de catalyse hétérogène et homogène, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury et d'être rapporteur de ce travail.

Que Monsieur LAGUERIE, professeur à l'E.N.S.I.G.C. Toulouse, rapporteur de ce mémoire, reçoive ici mes plus vifs remerciements.

Monsieur WAUQUIER, ingénieur de recherche I.F.P., a bien voulu examiner ce mémoire et siéger au jury de thèse qu'il me soit permis de lui adresser mes remerciements.

Je tiens à exprimer ma très sincère reconnaissance à Monsieur HECQUET, chef de service du groupe CATALYSE, pour avoir accepté de me confier cette étude, pour les différents conseils prodigués et pour l'examen de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur PIETRZYK, Maître de Conférences à l'E.N.S.C.L., pour l'attention avec laquelle il a suivi cette étude, sa disponibilité exemplaire dont il a fait preuve à mon égard.

Messieurs CLEMENT et CLAES, techniciens du Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, Messieurs CARBON et GEAUGON, techniciens du service logistique de la société NORSOLOR, ont largement contribué à la réalisation de ce travail et qu'ils en soient remerciés.

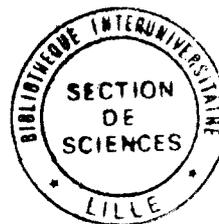
Je tiens à remercier Mademoiselle BARBAUX, maître de conférence à l'USTL, pour sa grande contribution dans l'étude du système catalytique et dans son interprétation.

Que Monsieur Bagderahanian, professeur à l'ENSCL, reçoive ici mes remerciements pour son intervention au sein du L.G.C.A pour que ce sujet de thèse ait pu être mené à bien.

Enfin, ~~mes~~ remerciements s'adressent à l'ensemble du personnel du C.R.N.C, collègues du L.G.C.A., et le personnel du laboratoire de catalyse hétérogène et homogène pour la bonne ambiance du travail qu'ils ont su maintenir.

SOMMAIRE

	Page
<u>Introduction Générale</u>	1-3
PARTIE I	4-79
<u>La réaction d'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique</u>	5-26
I Introduction	5
II Les réactions d'oxydéshydrogénation	8
III Le système réactionnel	9
IV Les catalyseurs d'oxydéshydrogénation	10-23
IV.1. Les hétéropolyanions	11
IV.2. Les phosphates de fer	11
IV.3. Comparaison des activités catalytiques hétéropolyanions / phosphate de fer	12-15
IV.3.1. cas des hétéropolyanions	12
IV.3.2. cas des phosphates de fer	13
IV.3.3. Comparaison des activités catalytiques des deux familles de catalyseur	14
IV.4. Rôle du milieu réactionnel et de l'état d'oxydation sur les performances catalytiques	15-19
IV.5. La préparation de catalyseurs	19-23
<u>CONCLUSION</u>	23-26
<u>Le Réacteur à lit transporté: Données de Base</u>	27-79
I Introduction	27
II Critère de choix du réacteur	29-32
II.2. Les contraintes	29
II.3. Le lit fixe	30
II.4. Le lit fluidisé	31
II.5. Le lit transporté	31
III Etude d'un écoulement d'un système gaz-solide	33-78
III.1. La fluidisation	33



	Page
III.2. La vitesse minimale de fluidisation	35
III.3. Influence des caractéristiques des particules vis à vis de la fluidisation	36
III.4. Effet de la température sur la vitesse minimale de fluidisation	43
III.5. Autres critères pour les caractéristiques de l'ensemble des grains	45
III.6. Le transport pneumatique	51-78
III.6.1. Détermination de la vitesse limite de chute libre	51
III.6.2. Le transport horizontal	54
III.6.3. Le transport vertical	56
III.6.4. Evaluation des vitesses caractéristiques	58-60
III.6.4.1. Vitesse d'engorgement	58
III.6.4.2. Vitesse du solide	60
III.6.5. Méthodes et techniques expérimentales	62-68
III.6.5.1. Introduction	62
III.6.5.2. Méthodes expérimentales rencontrées dans la littérature	63
III.6.5.3. Les méthodes photographiques	63
III.6.5.4. Les méthodes d'impact	65
III.6.5.5. Les méthodes thermiques	66
III.6.5.6. Les méthodes optiques	66
III.6.5.7. Les méthodes de prélèvement	68
III.6.6. Le transfert de chaleur	69
III.6.7. L'attrition	71-78
III.6.7.1. Les effets de l'attrition	71
III.6.7.2. Le processus d'attrition	72
III.6.7.3. Les indices d'attrition	73

	Page
III.6.7.4. Les tests d'attrition	75
III.6.7.5. Etude d'un cas particulier: renforcement de la résistance à l'attrition	77
<u>Conclusion</u>	78-79
PARTIE II	80-158
ETUDE DU REACTEUR A LIT TRANSPORTE	
I Introduction	81
II Le réacteur à lit transporté	82-90
II.1. Le réacteur	82-89
II.1.1. Le riser (tube de transport)	84
II.1.2. Le lit fluidisé	85
II.1.3. La séparation gaz-solide	86
II.1.4. matériels annexes	87
II.2. La maquette froide	89
III Le réacteur à lit fixe	89
IV Les méthodes analytiques	92-101
IV.1. protocole d'analyse sur le réacteur à lit transporté	92
IV.2. protocole d'analyse pour le montage à lit fixe	95
IV.3. techniques d'analyse	98
IV.3.1. Spectroscopie électronique pour l'analyse chimique	98
IV.3.2. La microsonde électronique de Castaing	98
IV.4. les tests d'attrition	99
U Préparation et caractérisation des catalyseurs	102-114
U.1. mode de préparation NORSOLOR	102
U.2. préparation du catalyseur utilisé dans le lit entraîné	103
U.3. les résultats d'analyse spectroscopique	105-114

	Page
U.3.1. analyse par l'ESCA	105
U.3.2. analyse par la microsonde	110
U.4. résultats d'attrition	115
U.5. les performances catalytiques des catalyseurs préparés	118
VI. Fonctionnement des réacteurs	120-135
VI.1. la maquette froide	120-130
VI.1.1. détermination de la vitesse du solide	120
VI.1.1.1. mode opératoire	120
VI.1.1.2. description de la méthode	120
VI.1.1.3. solides utilisés	122
VI.1.1.4. résultats et discussion	123
VI.2. résultats obtenus en lit transporté	131-140
VI.2.1. rappels de paramètres de fonctionnement	131
VI.2.2. le réacteur alterné	132
VI.2.3. le réacteur à lit transporté	136-140
VI.2.3.1. mode opératoire	136
VI.2.3.2. choix du pot élévateur	136
VI.2.3.3. résultats et discussion	137
VII Etude cinétique de la réaction d'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en lit fixe	141-158
VII.1. Etudes préliminaires	141
VII.1.1 sélectivités en fonction de la conversion	141
VII.1.2. influence de la composition du mélange des réactifs	143
VII.1.3. modèle cinétique proposé	144
VII.1.4. résultats et discussion	150
CONCLUSION GENERALE	159-161

NOMENCLATURE

Références bibliographiques

Annexes

INTRODUCTION GENERALE

A l'heure actuelle, la société NORSOLOR groupe ORKEM déploie un important effort de recherche et de développement, pour mettre au point un nouveau procédé ex propylène pour la production du méthacrylate de méthyle (MAM). Le marché européen du méthacrylate de méthyle utilisé dans la fabrication de peintures, de revêtements, de divers plastiques, de lubrifiants et du polyméthacrylate de méthyle (ALTUGLAS) s'élève à 40 % du marché mondial et son taux de croissance est rapide, de l'ordre de 5% / an. Pour répondre à cette demande, la construction d'une unité de production est en projet, ce qui nécessite l'amélioration du procédé au niveau du catalyseur, du choix du réacteur et de sa capacité.

Le travail demandé était de répondre à un problème important d'ordre économique de la société NORSOLOR groupe ORKEM. Ce problème est de transposer un procédé de fabrication de l'acide méthacrylique par réaction d'oxydation déshydrogénante de l'acide isobutyrique, réalisé à l'heure actuelle dans un réacteur en lit fixe avec de très bonnes performances, dans un réacteur à lit transporté. Le souci majeur du procédé en lit fixe est la quantité d'eau vaporisée nécessaire au maintien des performances catalytiques. Pour résoudre ce problème nous avons deux possibilités, la recherche d'un nouveau catalyseur ne nécessitant pas de vapeur d'eau ou la mise au point d'un nouveau type de réacteur.

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse est d'une part de concevoir un réacteur en lit transporté et d'autre part de montrer la faisabilité de la réaction d'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique, mais surtout de maîtriser avec précision l'état de surface du catalyseur en contrôlant les étapes d'oxydoréduction par un choix de conditions opératoires adéquates.

De nombreux procédés des industries chimiques, pétrolières et autres, mettent en jeu des réactions ou des transferts de chaleur et de matières, entre une phase gazeuse et une phase solide composée de grains de taille variée. Les appareils assurant ces réactions ou ces transferts doivent permettre la mise en contact optimale des deux phases. Pour cela, il faut éviter les passages préférentiels et les volumes morts vis à vis du gaz comme du solide. Dans la plupart des cas, la phase majoritaire est la phase gaz, mais pour le solide, différents cas se présentent, d'une part en tant que phase stationnaire (lit fixe) ou, d'autre part en tant qu'une phase mobile évoluant à cocourant ou contre courant (lit transporté, lit fluidisé, lit mobile). La phase solide peut présenter des caractéristiques très diverses : de taille, de densité, de porosité, de formes. Dans tous les cas, la mise en mouvement peut être aisée ou difficile.

Le sujet de la thèse est de concilier les caractéristiques d'une phase solide, d'une réaction catalytique hétérogène avec un contacteur récent gaz-solide: le réacteur à lit transporté. Au cours des dernières décennies, le réacteur à lit transporté a fait son apparition en tant que réacteur industriel [1,2,3].

Dans certains cas, ce type de réacteur a été préféré au réacteur à lit fixe et au lit fluidisé car il apporte quelques avantages du point de vue de l'écoulement mais aussi sur son mode de fonctionnement. En réacteur à lit fixe, on peut s'attendre à obtenir des conversions élevées étant donné que le gaz approche l'écoulement piston et que le temps de contact ou la UUH peut être contrôlé avec précision. Toutefois ce réacteur présente un inconvénient majeur sur sa capacité à évacuer la chaleur produite dans le cas de réactions fortement exothermiques ce qui provoque l'apparition d'un point chaud modifiant les sélectivités. Le catalyseur doit posséder de plus une robustesse à toute épreuve, une désactivation la plus lente possible, dans le cas contraire ceci nécessite des arrêts longs, coûteux, et un remplacement de la charge de catalyseur.

Le réacteur à lit fluidisé, dont l'utilisation à grande échelle a été réalisée par l'industrie pétrolière pour le crackage catalytique des coupes pétrolières, présente un certain nombre d'avantages mais aussi d'inconvénients. Les avantages par rapport au réacteur à lit fixe sont l'utilisation de particules de faibles diamètre minimisant ainsi les résistances diffusionnelles à l'intérieur des grains et à leur périphérie. Par sa caractéristique d'être un réacteur parfaitement agité, il est remarquablement isotherme. Toutefois le comportement en réacteur parfaitement agité apporte les inconvénients suivants: court circuit de la zone réactionnelle par les bulles (faible performance et faible sélectivité), brassage du solide, du gaz et surtout une extrapolation difficile de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle.

Le réacteur à lit transporté, dans les conditions de marche normale (concentration de solide inférieure à 5-6 %, vitesse de gaz allant jusqu'à 30 m/s), présente les caractéristiques suivantes: d'une part écoulement piston pour le gaz et le solide, permettant un contrôle précis du temps de séjour de la phase gazeuse et de la phase solide, d'autre part pas de court-circuit de la zone réactionnelle par les bulles. De plus le contrôle de la température dans le cas des réactions exothermiques est efficace dû au fait, que les particules solides transportées évacuent la chaleur de réaction grâce à leur grande capacité calorifique. Mais surtout l'avantage primordial est la possibilité de séparer avec précision les deux étapes de travail du catalyseur, par exemple la réduction du catalyseur solide dans un premier temps, dans un second temps l'oxydation et/ou sa régénération par une technique propre au catalyseur. Néanmoins, ce type de réacteur présente quelques inconvénients qui sont une attrition du solide et l'abrasion des installations.

Le mémoire est articulé de la manière suivante: la première partie porte sur la présentation du système réactionnel conduisant à l'obtention de l'acide méthacrylique, et sur la présentation des connaissances sur le transport pneumatique. La seconde partie vise à répondre surtout à la question principale: la réalisation industrielle est-elle possible?.

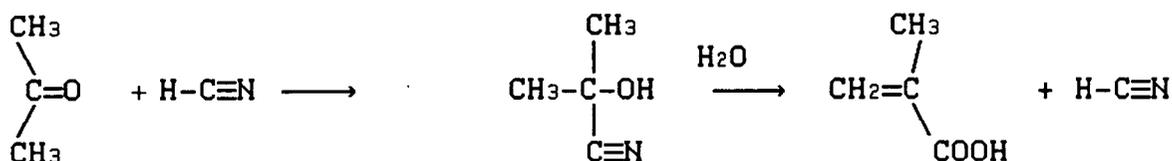
PARTIE I

Réaction d'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique

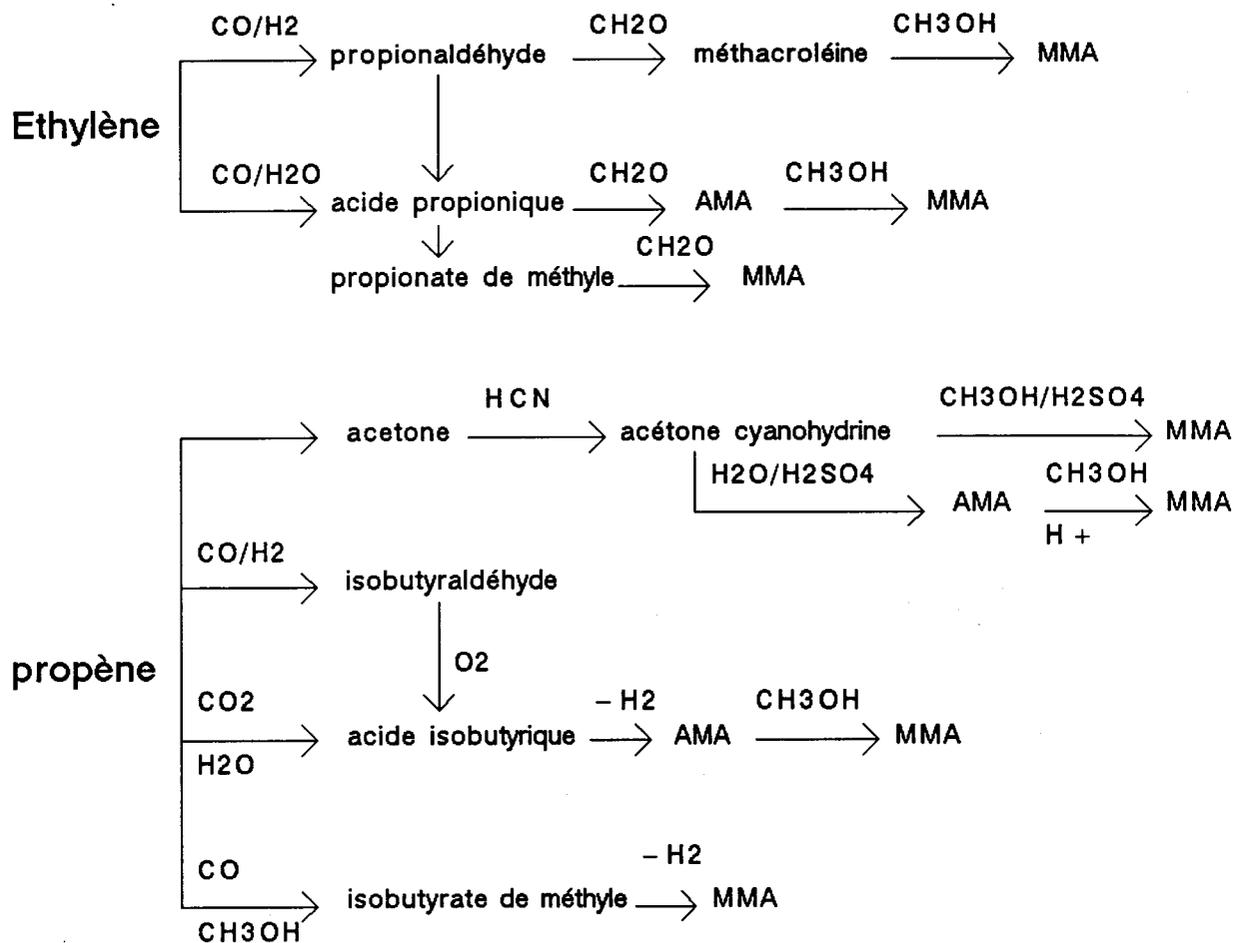
I Introduction

L'acide méthacrylique (AMA), acide organique insaturé ramifié le plus simple, a été préparé dès 1865 à partir du méthacrylate d'éthyle, lui-même obtenu par déshydratation de l' α hydroxyisobutyrate d'éthyle. L'intérêt commercial des polymères méthacryliques commence dès 1930. Les recherches effectuées par Otto Rohm ont marqué le début d'une commercialisation des acryliques et dérivés.

La production d'acrylates et de méthacrylates, dès 1931, était réalisée par la conversion de l'acétone cyanohydrine en l'ester de l'acide α hydroxyisobutyrique suivie de sa déshydratation par le pentachlorure de phosphore. En 1934, un procédé a été breveté pour la conversion de l'acétone cyanohydrine en sulfate de méthacrylate qui après hydrolyse et estérification, donne l'ester de l'acide méthacrylique. Ce procédé est à la base de la production contemporaine des méthacrylates.



La production d'acide méthacrylique et dérivés repose sur quatre voies (fig 1a,b) dont la voie propène est majoritaire. De cet ensemble de réactions, la transformation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique (AMA) nous concerne tout particulièrement. Cette réaction appartient à la classe des réactions d'oxydéshydrogénation.



AMA = acide méthacrylique
MMA = méthacrylate de méthyle

figure 1a: différentes voies d'obtention de l'acide méthacrylique et de son ester

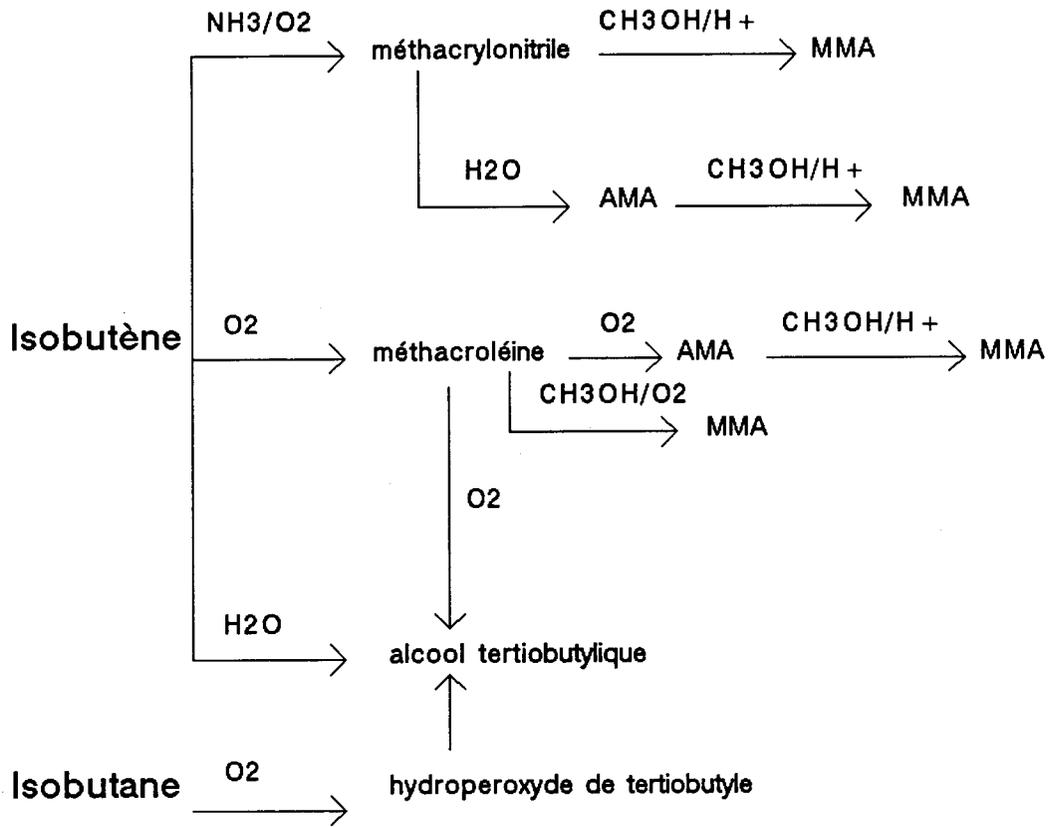


figure 1b: différentes voies d'obtention de l'acide méthacrylique et de son ester

II les réactions d'oxydéshydrogénation: [4,5]

L'oxydation déshydrogénante sélective des molécules organiques saturées et/ou fonctionnalisées est un problème crucial, parce que leurs homologues insaturés sont plus réactifs. Ces derniers peuvent réagir rapidement avec l'oxygène pour former des produits de combustion (CO, CO₂, H₂O). L'utilisation d'un catalyseur convenable, qui peut être une source contrôlée d'oxygène réactif, peut résoudre ce problème. L'activation des saturés peut se faire à relativement basse température pour laquelle les produits de déshydrogénation réagissent lentement. Ceci permet de réduire la réactivité des produits par un temps de séjour à la surface du catalyseur plus faible et d'optimiser la sélectivité.

Dans les réactions de déshydrogénation, une molécule saturée est convertie en une espèce insaturée par rupture d'une liaison C-H et par la formation d'une liaison C=C. Souvent l'oxygène gazeux est utilisé comme oxydant pour former de l'eau comme sous produit. Ceci permet de favoriser la thermodynamique et de réaliser la réaction à une température plus basse que pour la déshydrogénation sans oxygène. De plus, le squelette de la molécule initiale est conservée.

Nous avons reporté dans le tableau 1 quelques réactions d'oxydation déshydrogénante.

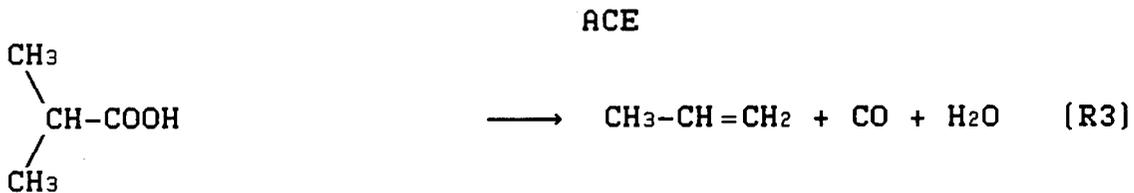
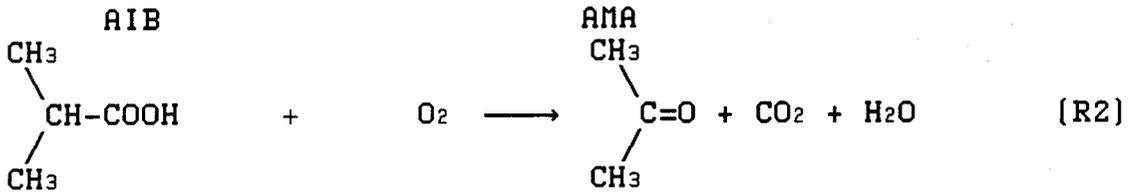
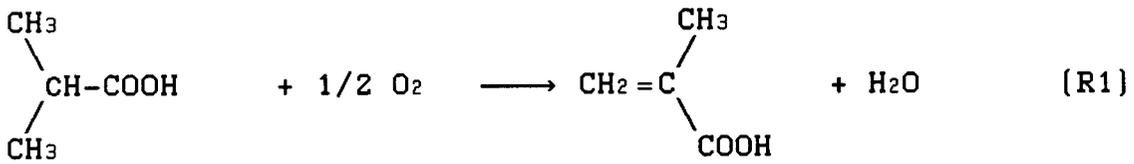
Réaction	Catalyseur
éthylbenzène \longrightarrow styrène	U-Ti-O
isopentane \longrightarrow isoprène	Sn-Sb-O
butane \longrightarrow butadiène	Bi-Mo-O, promu à Fe-O
méthanol \longrightarrow formol	Fe-Mo-O, MoO ₃
acide isobutyrique \longrightarrow acide méthacrylique	Fe-P-O

tableau 1: exemple de réactions d'oxydation déshydrogénante

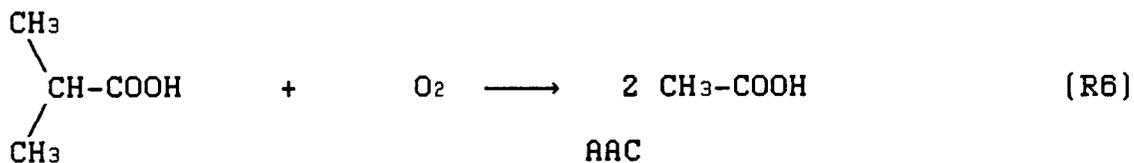
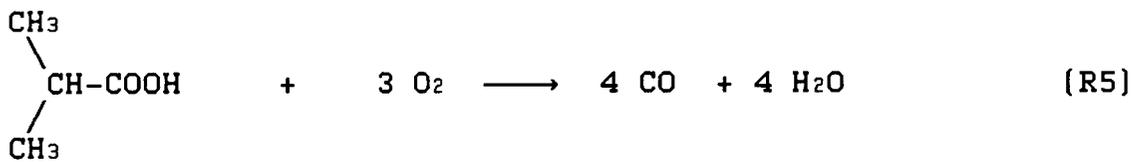
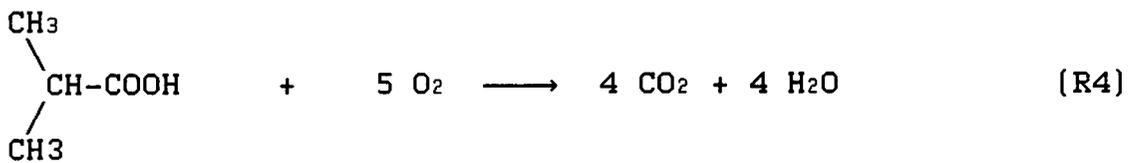
III le système réactionnel:

La réaction d'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique (AIB) donne plusieurs produits: acide méthacrylique (AMA), acétone (ACE), propène (Prop), monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO₂), acide acétique (AAC). L'acide méthacrylique est le produit majoritaire lorsque l'oxydation est réalisée en présence d'air, source d'oxygène, et de vapeur d'eau.

Les différentes réactions pouvant intervenir sont les suivantes:



PROP



AAC

Les chaleurs de réaction à la température de 415°C calculées à partir des chaleurs de formation sont regroupées dans le tableau 2[6].

réaction	$-\Delta H_r$ kcal/mol
R1	30.6
R2	88.5
R3	-63.2
R4	492.0
R5	111.0
R6	90.0

tableau 2 : chaleur de réactions de l'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique

IV Les catalyseurs d'oxydeshydrogénation

La catalyse d'oxydation ménagée des hydrocarbures saturés ou fonctionnalisés est connue depuis longtemps sur des oxydes simples tels que des oxydes de vanadium, de cuivre ou des systèmes mixtes. Ces oxydes peuvent être considérés comme de véritables polymères minéraux "à oxygène ordonnateur" [7].

Pour la réaction d'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique, deux familles de catalyseurs présentent de bonnes potentialités: il s'agit de certains hétéropolyanions et du système phosphate de fer. Ces deux systèmes sont étudiés dans un vaste programme de recherche regroupant de nombreuses compétences à travers le territoire national (groupement scientifique CNRS-groupe ORKEM).

IV1 Les hétéropolyanions [8]

Les premiers hétéropolyanions ont été synthétisés dès le début du 19^{ème} siècle. Ces combinaisons d'oxygène, de métaux de transition W, Mo, U, Nb avec des phosphates ou des silicates ont vu leur stoechiométrie déterminée au début du siècle.

Les hétéropolyanions ou plutôt hétéropolyoxométallates ont la formule générale du type $[X^{(5-m)+} Y_{12-n}^{6+} Z_n^{5+} O_{40}]^{(3+m+n)-}$. Il s'agit en fait de composés comprenant un atome central X de type Bi³⁺, Si⁴⁺, Ge⁴⁺, P⁵⁺, As⁵⁺ autour duquel des entités Y de type molybdate MoO₄²⁻, tungstate WO₄²⁻ combiné ou non avec des UO₄³⁻, viennent se lier. Ces structures sont constituées d'un arrangement de polyèdres dans l'espace (bipyramide à base carrée ou octaèdres). Leur structure a été déterminée par Keggin par analyse aux rayons X dès 1934. Lorsqu'elles cristallisent en solution, ces structures conservent jusqu'à une trentaine de molécules d'eau qu'elles peuvent perdre réversiblement sans affecter la structure centrale dite "structure de Keggin".

Toutefois la perte des molécules d'eau s'effectue à une température proche de la température de catalyse mais celle-ci s'accompagne d'une diminution de stabilité. Il faut noter également que ces composés présentent de nombreuses propriétés redox sans modification de leur structure en solution. Sous certaines conditions, la réduction favoriserait la stabilité des complexes.

IV2. Les phosphates de fer

Les phosphates, notamment de métaux de transition, grâce à leurs propriétés de surface sont utilisés dans de nombreuses réactions catalytiques qui font intervenir des processus de déshydratation, de déshydrogénation, d'oxydation, d'isomérisation, d'alkylation et bien d'autres réactions [9].

Nous pouvons citer quelques applications les plus connues de ces phosphates de métaux telles que :

* l'oxydation du propène en acroléine sur un phosphate de bore

* la polymérisation de la β propiolactone en polyester sur un phosphate de chrome.

* l'oxydation déshydrogénante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique sur un catalyseur à base de phosphate de fer.

La surface de ces phosphates possède des sites acides qui sont capables bien évidemment de participer à un processus catalytique. Cependant la nature exacte de ces sites et leur fonction n'a pu être véritablement éclaircie. Il existe en effet très peu d'informations sur l'existence des acidités de Brönsted et de Lewis. La possibilité d'avoir une transformation d'un site acide de type Brönsted en site de Lewis ou vice versa au cours du traitement du catalyseur ne peut être exclue.

IV3. Comparaison des systèmes catalytiques hétéropolyanion / phosphate de fer

Avant d'examiner l'activité catalytique de ces deux types de catalyseurs, nous allons aborder leur mode de préparation. Même si la préparation d'un de ces catalyseurs est fastidieuse, elle ne gâche pas ses chances pour l'utilisation à l'échelle industrielle. Les deux familles de catalyseurs se préparent en solution relativement très acide.

IV3.1. cas des hétéropolyanions [8]

De nombreuses études reprennent la préparation des hétéropolyanions. Les paramètres importants pour maîtriser l'obtention des espèces catalytiquement intéressantes sont température, pH et concentration.

Leur préparation s'effectue en milieu acide. Dans le cas par exemple des hétéropolyanions obtenus par condensation de molybdates, nous pouvons voir que le nombre d'espèces en fonction du pH est de 4 [10].

Nous ne développerons pas en détail la préparation des catalyseurs du type hétéropolyanion car nous n'avons pas travaillé sur ce système. Seuls quelques principes généraux seront évoqués. Les hétéropolyanions se préparent en solution et par cristallisation lente. Toutefois, certains hétéropolyacides sont à extraire en milieu organique à forte constante diélectrique tel que l'éther ou la méthyléthylcétone.

Une méthode d'extraction plus raffinée par échange d'ions peut être utilisée [11]. Une autre méthode de préparation plus classique consiste à mélanger les oxydes simples et l'acide orthophosphorique conduisant directement à l'hétéropolyacide. Après une dissolution à reflux pendant quelques heures, l'hétéropolyacide est récupéré par cristallisation. Les hétéropolyacides récupérés donnent en général pour la plupart de très beaux cristaux hydratés. Ces molécules d'eau sont perdues dans un premier temps vers 100 à 150°C, les quelques molécules restantes sur la trentaine initialement présentes sont perdues vers 300 à 350°C. Il est à noter que le nombre de molécules libérées à cette température correspond au nombre de fonctions acides de l'hétéropolyanion [12,13]. A ces températures de déshydratation, il peut y avoir une décomposition partielle, voire totale de l'hétéropolyacide en oxydes simples ce qui indique une plus faible stabilité. Une stabilité plus grande peut être obtenue par imprégnation de l'hétéropolyacide sur un support.

IV.3.2. cas des phosphates de fer

La préparation des phosphates de fer pour la réaction d'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique s'effectue en milieu aqueux. En règle générale, les oxydes mixtes de fer et de phosphate sont préparés par évaporation d'un sel de fer et d'acide orthophosphorique. Le mode opératoire retenu sera présenté dans la partie expérimentale.

La formule brute des phosphates de fer utilisés est de la forme $FeP_xO_yM_z$ où M est un métal alcalin ou un métal de transition [14]. Les

valeurs des coefficients stoechiométriques x, z sont respectivement comprises entre 1 à 2 et 0.01 à 1. Le phosphate de fer $FePO_4$ peut être préparé par déshydratation et calcination de la phosphosidérite $FePO_4 \cdot 2H_2O$ synthétisée par évaporation successive d'une solution de chlorure de fer et d'acide phosphorique.

IV3.3. comparaison des activités catalytiques des deux familles de catalyseur

Les hétéropolyanions et les phosphates de fer ne sont pas utilisés dans les mêmes conditions catalytiques, regroupées dans le tableau 3.

Les performances catalytiques optimales des phosphates de fer supérieures à celles des hétéropolyanions, leur durée de vie et leur robustesse aux variations de conditions opératoires les classeraient en tête. Cependant le procédé aux phosphates de fer nécessite 12 moles d'eau par mole d'acide isobutyrique injecté. Cette quantité d'eau doit être vaporisée, ce qui entraîne une dépense énergétique importante et remet en question le procédé Fe-P-O.

HETEROPOLYANIONS		PHOSPHATE DE FER	
Composition molaire du mélange			
AIB 4-5%		AIB 4-5%	
O ₂ /AIB =		O ₂ /AIB =	
H ₂ O/AIB =		H ₂ O/AIB =	
Conditions			
Temp	= 320-340 °C	Temp	= 415 °C
τ	= s	τ	= s
Résultats			
conv	= %	conv	= %
sel AMA	= %	sel AMA	= %

tableau 3: comparaisons des performances catalytiques obtenues en lit fixe de deux familles de catalyseur (données NORSOLOR)

S'il on veut privilégier la voie phosphate de fer "Fe-P-O" pour

la synthèse de l'acide méthacrylique à partir de l'acide isobutyrique, il faut trouver un procédé permettant de réduire cette quantité d'eau, tout en maintenant le catalyseur dans un état d'oxydation optimal. La seule technologie capable de réaliser ceci est l'utilisation du catalyseur de manière cyclique, soit sous la forme d'un réacteur dit alterné, soit d'un réacteur à lit entraîné. Le mode de fonctionnement global de ces deux types de réacteurs est le même, à savoir utilisation du catalyseur pendant une phase de réduction puis une phase d'oxydation et/ou de régénération en présence de vapeur d'eau. La différence réside dans la durée des deux opérations.

Nous venons de mettre en évidence un aspect important de la catalyse, dans la notion de performance catalytique. Cette performance est liée d'une part au choix du catalyseur, d'autre part au choix du réacteur. Le choix du catalyseur aborde la formulation, la préparation, la mise en forme, l'état d'oxydation. L'état d'oxydation optimal est lié au milieu réactionnel, comprenant les réactifs et les inertes. Dans la suite, nous aborderons l'influence du milieu réactionnel sur les oxydes de métaux à valence variable à travers les performances catalytiques, puis une revue rapide du mode de préparation des catalyseurs.

IV4 Rôle du milieu réactionnel et de l'état d'oxydation
sur les performances catalytiques
équilibre redox

L'oxydation ménagée des composés organiques saturés, insaturés, fonctionnalisés peut s'effectuer sur des oxydes de métaux à valence variable comme pour :

- la transformation du butane en anhydride maléique en présence d'un phosphate de vanadyle (catalyseurs "V-P-O")
- la transformation de l'éthylbenzène en styrène en présence de U_2O_5 -MgO
- la transformation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique sur un catalyseur à base de phosphate de fer (Fe-P-O).

Ces réactions catalytiques font intervenir un mécanisme redox de surface où le métal de transition subit une réduction du type U^{5+}/U^{4+} ou Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Deux types de phénomènes peuvent parallèlement influencer les performances catalytiques à savoir :

- le choix des inertes dans le milieu réactionnel, rôle de la vapeur d'eau, inerte pour le bilan de la réaction mais dont l'effet de surface qu'elle induit sur le catalyseur peut être important.
- l'état d'oxydation à l'état stationnaire du catalyseur, nature et rôle des espèces actives.

Le rôle de la vapeur d'eau, bénéfique ou néfaste pour les systèmes catalytiques a été souvent étudié. Les mécanismes proposés sont souvent l'adsorption de la molécule d'eau pour former des espèces hydroxylées. Il est connu que la vapeur d'eau dans le craquage catalytique sert de tampon thermique mais surtout à éliminer le carbone déposé à la surface du catalyseur. Cette combustion du carbone permet ainsi de régénérer le catalyseur pour un nouveau cycle de travail.

Ilieva et collaborateurs [15] ont montré par des mesures de désorption d'eau et d'oxygène à température programmée sur des solutions solides $CoO-MgO$, une interaction du propène et de l'oxygène sur une surface hydroxylée. Ils écrivent cette interaction de la manière suivante : adsorption d'une molécule d'eau sur une espèce active O^{2-} avec une lacune anionique pour former deux espèces hydroxyles :



La molécule d'eau serait responsable de l'oxydation du cobalt Co^{2+} en cobalt Co^{3+} .

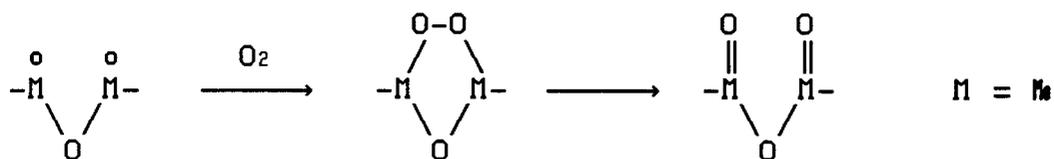
Arnold et Sundaresan [16], dans une étude de l'oxydation ménagée

du butane sur $(\text{UO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, montrent que la vapeur d'eau accélère le développement d'une structure solide, qui correspond à une augmentation de l'aire spécifique et une meilleure sélectivité. La vapeur d'eau influe aussi sur le cycle de réduction du catalyseur, réduit la vitesse d'oxydation du butane en augmentant la sélectivité en anhydride maléique. Enfin, la vapeur d'eau favorise la transformation de $\text{UO}(\text{PO}_4)$ en $(\text{UO})_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, phase active pour l'oxydation du butane, augmente le nombre de sites hydroxylés, ce qui explique la perte de conversion et réduit la valeur du point chaud. Dans le cas de l'oxydation du butane en anhydride maléique, la vapeur d'eau peut servir à la réactivation du catalyseur U-P-O. Edwards [17] propose d'ajouter de la vapeur d'eau à un phosphate d'alkyl pour la régénération.

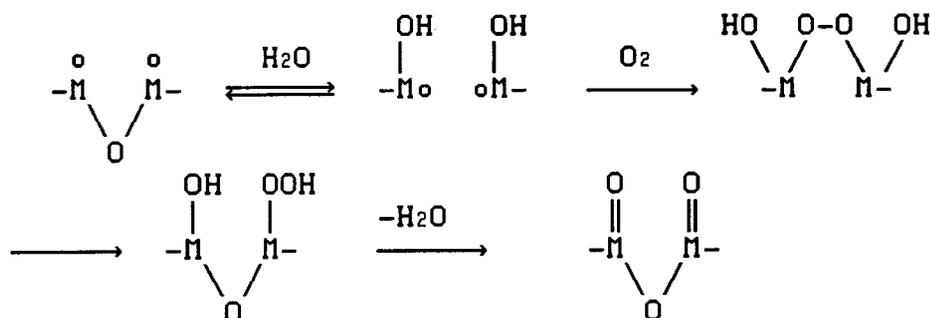
Wroblewski [16] a montré qu'un prétraitement à la vapeur d'eau d'un précurseur catalytique, formé de phosphovanadate promu au zinc, augmentait la conversion de butane en anhydride maléique de 60 % à 82 %.

Les phosphovanadates ou les phosphates de fer ont leur sélectivité accrue en présence de vapeur d'eau [18,19,20]. Toutefois la vapeur d'eau n'a pas que des effets bénéfiques. Lévy [21] a constaté sur des catalyseurs à base de Mo-U-W-Mn, dans l'oxydation de l'acroléine, que la vapeur d'eau à faible teneur (0,001-0,255 atm) accélère la désactivation du catalyseur. Il propose le mécanisme suivant au niveau du métal:

* réaction sans H_2O :



* réaction en présence d'H₂O :



A l'analyse de ce mécanisme, la vapeur d'eau s'adsorbe réversiblement sur les vacances du Mo d'où une disponibilité réduite des sites oxydés.

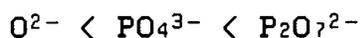
On assume que les métaux n'interviennent uniquement que par effet redox. Les espèces actives présentes à la surface du catalyseur peuvent être O₂⁻, O²⁻, O⁻, PO₄³⁻, P₂O₇²⁻ pour des catalyseurs à base de phosphate tel que les phosphates de fer ou de vanadyle.

La formation des espèces O₂⁻, O²⁻, O⁻ se fait selon le processus décrit par Bielanski et Haber [22] selon lequel une molécule d'oxygène s'adsorbe à la surface pour se transformer en une espèce riche en électrons:



Les espèces O₂⁻ et O⁻ sont très réactives et sont responsables de la dégradation totale des réactifs parce que leurs énergies de formation sont très faibles.

Urieland [23] a proposé un classement d'activité des espèces oxydées citées précédemment dans l'oxydéshydrogénation de l'éthylbenzène en styrène. La sélectivité en styrène est accrue selon l'inégalité suivante:



Le pyrophosphate a une activité supérieure à celles de l'orthophosphate ou de l'oxyde.

On retrouve ce classement pour le phosphate de vanadyle, dans l'oxydation du butane, qui se transforme en pyrophosphate de vanadyle en présence d'eau. Toutefois, le catalyseur utilisé par Urieland, le pyrophosphate de cérium se désactive en présence de vapeur d'eau.

Après toutes ces remarques, il est difficile de faire ressortir une règle générale sur l'influence du couplage entre la vapeur d'eau et les espèces actives sur les performances catalytiques d'un catalyseur. Il apparaît donc nécessaire d'approfondir les connaissances en ce domaine en réalisant des expériences du type: thermodésorption programmée en présence de réactifs, et/ou de pouvoir suivre les transformations de la surface du catalyseur par une technique spectroscopique (infrarouge)

IV5 La préparation de catalyseur

Les trois propriétés essentielles (activité, sélectivité et stabilité) des catalyseurs massiques ou supportés sont étroitement liées à la composition et à la technique de fabrication. La synthèse de catalyseurs, à la lecture de nombreux brevets publiés en ce domaine, montre un certain empirisme proche de l'art "culinaire" [24]. Donner une description adéquate du procédé de fabrication, nécessite d'utiliser des connaissances propres à la chimie des colloïdes, aux mécanismes des milieux non uniformes et à la physique des corps à l'état solide [25].

Les principales qualités que doit présenter la technique de préparation du catalyseur sont les suivantes :

- * obtenir un catalyseur bon marché et très performant si l'on vise une application industrielle

- * être reproductible.

Pour atteindre ces deux objectifs, il faut définir les précurseurs catalytiques à utiliser et les opérations unitaires à employer dans la fabrication. Les plus fréquentes sont présentées dans le tableau 4:

tableau 4: principales opérations unitaires

précipitation
transformations hydrothermiques
décantation, filtration, essorage
lavage
séchage
broyage
mis en forme
imprégnation
malaxage
calcination
traitements chimiques

Avec cette panoplie d'opérations unitaires, tout catalyseur massique ou supporté peut être préparé. Dans le cas de catalyseur supporté, les opérations unitaires employées sont les suivantes : l'imprégnation, le séchage et le traitement thermique. Les catalyseurs supportés représentent une grande famille de catalyseurs où un composé hautement dispersé (métal, oxyde ou sel ...) est localisé sur la surface d'un support poreux.

La principale caractéristique d'un catalyseur est son activité catalytique. L'efficacité d'un catalyseur supportée peut être décrite par l'expression :

$$\text{(eq 1)} \quad A = K_s K_f X \eta / (\rho d_p)$$

K_s activité par unité de surface du composé actif

K_f facteur de forme de la particule

La caractéristique la plus importante du catalyseur est la composition de la phase très spécifique dans certains cas et très souvent elle dépend de l'interaction support-composé actif. Dans un même temps, un catalyseur avec une composition de phase optimale

définie par la concentration X de la phase active par unité de masse de catalyseur peut avoir une efficacité faible due à une valeur défavorable du module de Thiele η et du diamètre moyen des particules d_p .

Ces derniers paramètres peuvent dépendre d'une distribution macroscopique de la phase active et une microdistribution locale pour des particules individuelles.

Nous pouvons rencontrer différents types de distribution de la phase active sur des sphères poreuses. Les quatre types de distribution sont les suivantes (fig 2) :

- * uniforme (I)
- * coquille d'oeuf ou "eggshell" (II)
- * jaune d'oeuf ou "eggolk" (le mieux adapté pour une bonne résistance à l'attrition, III)
- * blanc d'oeuf ou "eggwhite" (IV)

Le support optimal requiert d'avoir :

- * une bonne dispersion de la phase active
- * une macrodistribution de la phase active dans la particule et une microdistribution sur la surface du support
- * une interaction connue et contrôlée entre le support et la phase catalytique
- * une stabilité thermique et mécanique du catalyseur quel que soient les conditions de travail
- * une résistance aérodynamique du catalyseur minimale

(occasionner une perte de charge la plus faible possible)

* un transfert de masse et de chaleur dans les particules et entre elles le plus important possible.

Avec tous ces critères, la préparation d'un catalyseur est très délicate et doit comporter de nombreux contrôles analytiques aux diverses étapes. Par exemple, dans l'étape d'imprégnation où il s'agit de disperser un agent actif sur un support poreux inerte, il faut maîtriser les phénomènes entrant en compétition, diffusion et adsorption. Ceci permet de réaliser des dépôts non uniformes à l'intérieur de la particule, en fonction des caractéristiques du catalyseur [26]. Un dépôt concentré à la surface du support peut être un optimum pour réaliser une réaction rapide donc limitée par la diffusion interparticulaire. L'étape qui suit l'imprégnation est le séchage. Dans le cas où l'on désire déposer un précurseur, la vitesse de séchage doit être couplée avec l'opération de mise en forme de particules (séchage par atomisation ou spray drying). La bonne maîtrise de ces paramètres permet de donner au catalyseur des caractéristiques voulues (diamètre, répartition granulométrique, macroporosité, microporosité, résistance mécanique).

Dans le cas particulier de notre recherche, avec l'utilisation du système Fe-P-O, la première caractéristique recherchée est la résistance à l'attrition en essayant de conserver une bonne activité catalytique. Pour le mode de préparation, nous pouvons nous reporter aux différents brevets déposés par Dupont de Nemours [27,28] et par Sohio [29]. La préparation de leur catalyseur à base de U-P-O passe par l'utilisation d'un gel de silice ou par la génération in situ de la silice par hydrolyse d'un composé "silané", tel que le tétraéthylorthosilicate, en milieu alcoolique (isobutanol ou alcool tertiobutylique).

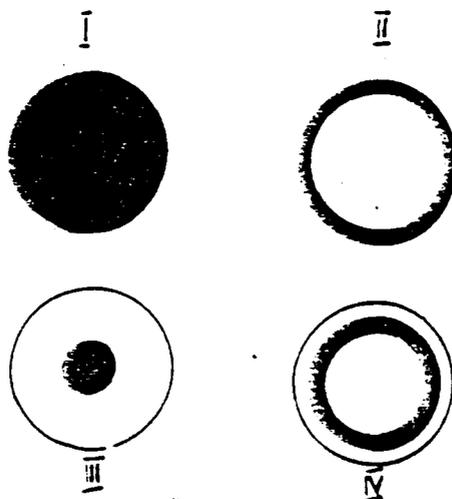


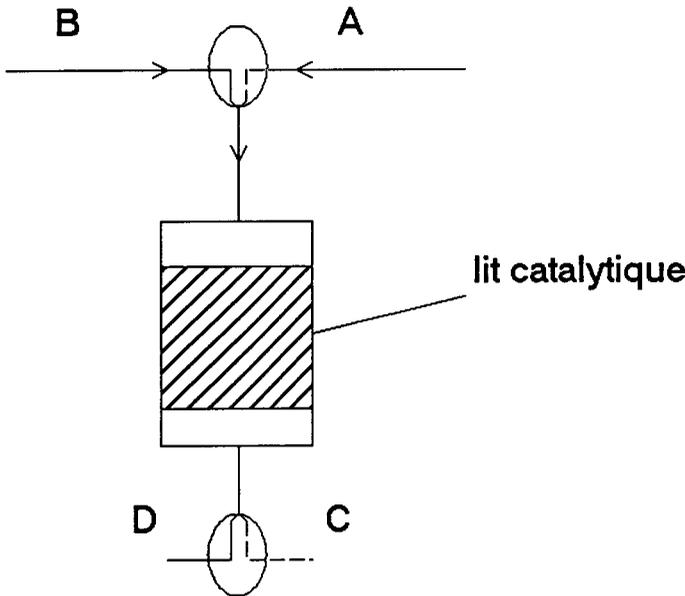
figure 2: types de macrodistribution d'un composé actif

Conclusion:

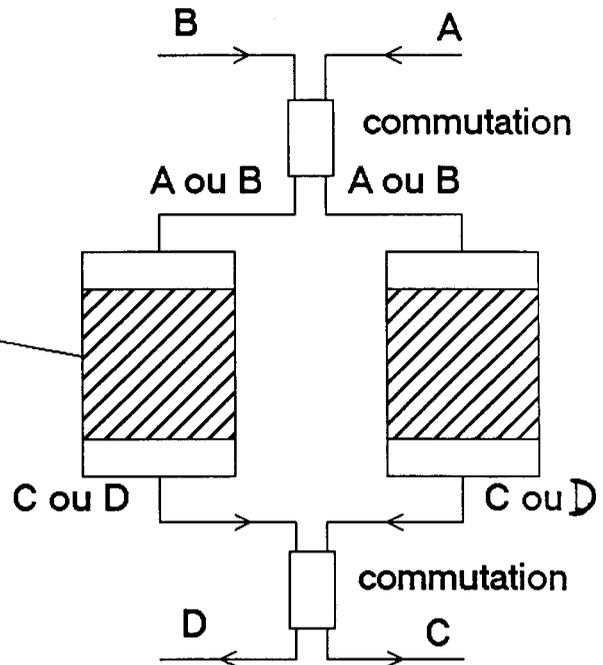
Dans les paragraphes précédents, nous avons abordé les différents paramètres nécessaires pour la bonne marche du catalyseur d'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique sur le système phosphate de fer. Ce système catalytique nécessite le contrôle de l'état de surface par la combinaison de l'oxygène et de la vapeur d'eau. L'effet de la vapeur d'eau semble être un processus complexe. Pour résoudre le problème de la quantité d'eau à injecter pour maintenir les performances catalytiques, nous avons deux possibilités extrêmes: la recherche d'un nouveau catalyseur ou la conception d'un nouveau réacteur. Nous avons adopté la seconde solution. Le système phosphate de fer a besoin de vapeur d'eau, dans le processus catalytique: pourquoi ne pas l'injecter de manière périodique?. Le réacteur permettant ce type de fonctionnement est représenté sur la figure 3.

lit alterné :

(a) un réacteur



(b) deux réacteurs



- A : réactifs (AIB ...)
- B : mélange régénérant
- C : produits (AMA)
- D : mélange régénérant

figure 3: réacteur alterné

Le désavantage de ce type de réacteur (fig 3a,b) est le choix des temps de chacune des périodes de mise en contact des flux A et B avec le catalyseur. Ce choix est en fait imposé par le système. Pour que cette solution soit acceptable, il faut que le temps de présence du flux B t_B soit très inférieur au temps de présence du flux A t_A sur le lit catalytique. Durant la phase A, le catalyseur travaille mais se désactive. On choisit t_A pour avoir un bon compromis de production. Puis on passe à la phase B: si la constante de temps de régénération est faible, la solution devient inacceptable. De plus, les périodes ne

peuvent être inférieures à deux minutes, la durée de vie du matériel (électrovannes, servomoteur..) serait précaire. Il faut donc se tourner vers un réacteur où les périodes peuvent être contrôlées indépendamment: le réacteur à lit transporté (fig 4). Pour ce dernier, dans la zone de régénération, la charge de catalyseur est en présence de vapeur d'eau, sauf une faible fraction de la masse catalytique qui circule et donc travaille et se désactive par défaut de vapeur d'eau. En contrôlant le débit de solide dans le riser, on peut être maître du processus.

La suite de ce mémoire est la présentation des conditions de marche du réacteur à lit transporté ou à transport pneumatique. Nous aborderons les paramètres hydrodynamiques relatifs à l'écoulement d'une suspension gaz-solide, au calcul des vitesses caractéristiques, aux techniques pour évaluer la vitesse de solide et la résistance à l'attrition.

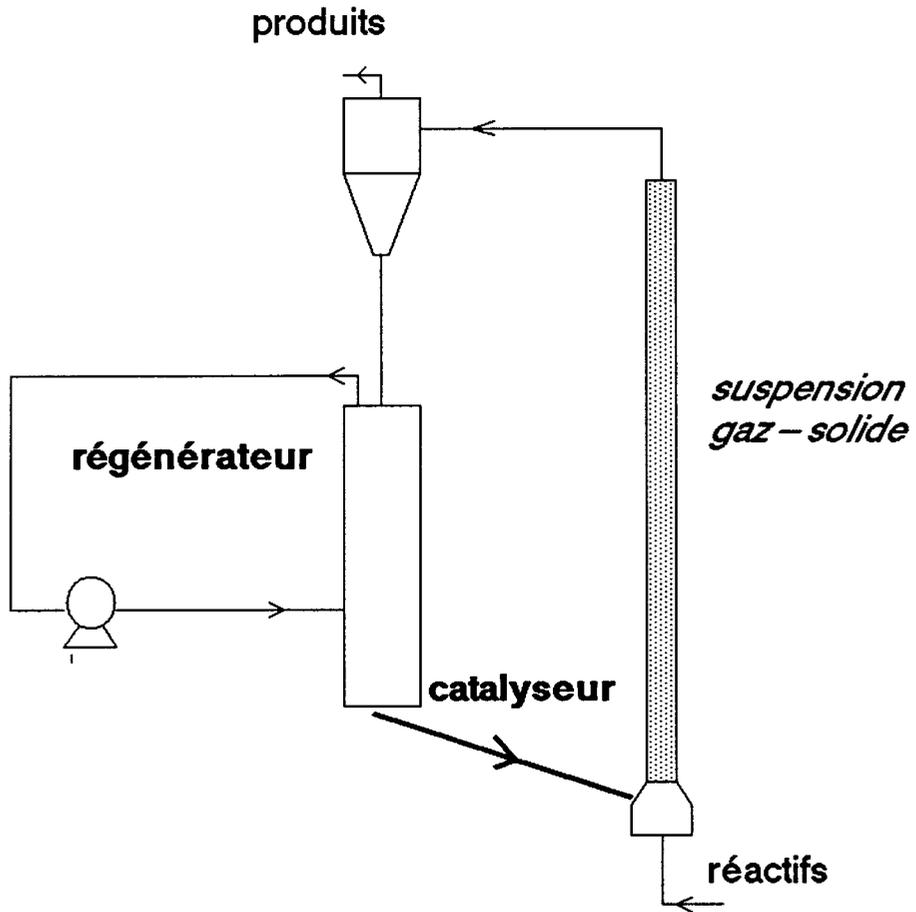


figure 4: le réacteur à lit transporté

LE REACTEUR A LIT TRANSPORTE

Données de base

I Introduction :

La littérature abonde d'études de réactions catalytiques en phase gazeuse réalisées en lit fixe ou en lit fluidisé. Depuis une quinzaine d'années, quelques chercheurs et industriels se passionnent à la diversification possible de l'utilisation d'un réacteur couramment utilisé dans le craquage catalytique, le réacteur à lit transporté. Deux conditions sont à respecter simultanément pour justifier l'utilisation d'un réacteur à lit transporté :

* une vitesse de réaction très rapide , car la vitesse spatiale dans de tels réacteurs est très élevée,

* une désactivation très rapide du catalyseur justifiant des débits de catalyseur élevés et un renouvellement très rapide de ce dernier.

Cette situation est celle rencontrée lors du cracking catalytique.

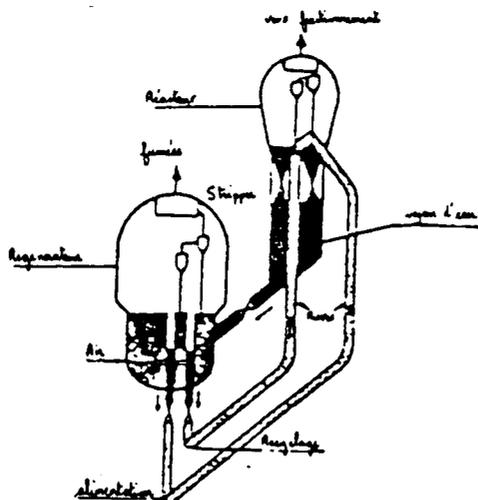


Figure 5: Cracking catalytique avec réacteur à lit transporté [30].

C'est pourquoi, il n'est pas étonnant que la technique du cracking ait évolué du lit mobile vers le lit fluide puis du lit fluide confiné vers la version moderne, le lit entraîné (fig 5,6). Les premiers réacteurs de cracking catalytique comportaient deux sections en lit fluidisé: une section réactionnelle proprement dite où le catalyseur remplit sa fonction première, celle du crackage, pendant laquelle il se désactive et se coke et une section de régénération où on réalise la combustion du coke en lit fluidisé. La nouvelle génération de réacteurs comporte deux sections à lit fluidisé plus une section réactionnelle composée du "riser" (fig 5).

La modélisation et le calcul des réacteurs à lit transporté sont plus faciles que ceux à lit fluidisé par suite de l'absence de bulles dans le premier cas. On considère en général un écoulement piston, aussi bien pour le solide transporté que pour le gaz.

Mais pour déterminer un modèle de fonctionnement adéquat, il faut d'abord connaître tous les paramètres opératoires du réacteur à lit transporté. Le lit transporté est réalisé par un transport pneumatique qui présente les caractéristiques suivantes [31] :

- * la vitesse de fluide est supérieure à la vitesse limite de chute libre des particules

- * en régime établi, la vitesse de glissement ou vitesse relative ou "slip velocity" est constante

- * une faible densité apparente du lit ϵ (expansion élevée)

- * un écoulement des particules à trajectoires parallèles, cette condition n'est pas toujours observée

- * un temps de séjour identique pour des grains de taille égale.

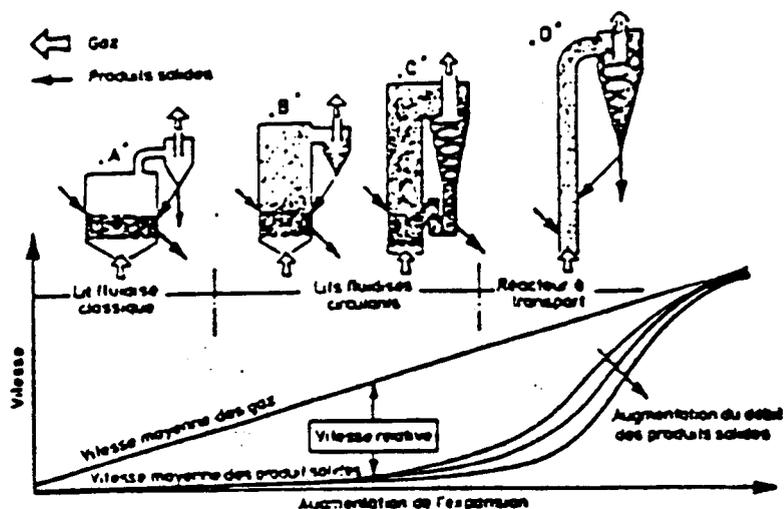


figure 6 : système de mise en contact gaz-solide [32]

Il apparaît à l'examen de la figure 6, qu'il est important de connaître, d'une part la vitesse moyenne superficielle du gaz pour réaliser le transport pneumatique et une bonne fluidisation, et d'autre part la teneur en solide présent dans l'écoulement. Dans ce chapitre, après une présentation des critères de choix d'un réacteur à lit fixe, d'un réacteur à lit fluidisé, ou d'un réacteur à lit transporté, nous allons discuter les régimes d'écoulement rencontrés dans le transport pneumatique en différenciant l'écoulement horizontal de l'écoulement vertical, les paramètres s'y rattachant, et les techniques pour y accéder.

II CRITERE DE CHOIX DES REACTEURS

112. les contraintes

Dans tous types de réacteurs, il faut décomposer les contraintes qui proviennent du système chimique et celles provenant de la technologie du réacteur. Trambouze [33] a recensé ces critères reportés dans le tableau 6. Il fait apparaître les points essentiels

pour une utilisation industrielle, à savoir l'activité du catalyseur (conversion, sélectivité), les caractéristiques de la réaction (exothermicité, endothermicité), et la conduite du réacteur (stabilité thermique, souplesse de conduite).

Trambouze distingue quatre grands types de réacteurs : le lit fixe, le lit fluidisé, le lit transporté, le lit mobile. Nous n'aborderons par la suite que les trois premiers types de contacteurs gaz-solide. La différence primordiale entre le lit transporté et le lit mobile est la suivante: le lit transporté ne travaille qu'en mode cocourant vers le haut alors que le lit mobile ne travaille qu'avec une circulation de solide vers le bas par action de la gravité, le gaz pouvant circuler vers le bas ou vers le haut. Dans le tableau 6, l'auteur [33] recense tous les critères de comparaison dont la plupart ne sont pas à expliquer. Nous ne nous attarderons que sur le coût en catalyseur, paramètre qui entre dans le calcul d'un procédé. Ce critère intègre les coûts de préparation, de traitement, de remplacement de la charge, de destruction...

113. le lit fixe

Le lit fixe est constitué d'une charge compacte et immobile de grains de catalyseurs empilés dans un tube. La taille des grains de catalyseur (quelques millimètres de diamètre) est telle qu'elle doit minimiser la perte de charge mais implique ainsi une limitation diffusionnelle. Le réacteur peut être composé d'un seul tube ou être multitubulaire, dans le cas où il est nécessaire de réaliser des échanges thermiques en même temps que la réaction.

Dans ce type de mise en contact gaz-solide avec réaction catalytique exothermique, il apparaît parfois des points chauds qui affectent les performances du catalyseur. De plus, la régénération du catalyseur est difficile à réaliser sauf au prix d'une technologie coûteuse. Il faut alors recourir à son remplacement lorsque les performances sont affectées, la durée de vie du catalyseur est donc dans ce cas primordiale.

114. Le lit fluidisé

Le lit fluidisé se différencie du lit fixe par l'utilisation de particules de plus faible diamètre, qui sont mises en suspension au dessus d'un distributeur. On observe dans ce cas une diminution des résistances diffusionnelles à l'intérieur des grains et à leur périphérie. La régénération du catalyseur est possible après soutirage. Les performances sont maintenues par addition d'une charge fraîche.

La présence des particules solides apporte un transfert de chaleur plus efficace ce qui est la caractéristique d'un lit parfaitement agité. Toutefois la présence de bulles réduit les performances catalytiques du lit fluidisé à cause du brassage important.

115. Le lit transporté

Le lit transporté reprend les avantages des deux précédents lits. En effet, comme nous l'avons déjà signalé auparavant, l'écoulement gaz-solide est du type piston. L'écoulement piston est souhaitable dans le cas de schéma réactionnel triangulaire. Le catalyseur non encore désactivé ou empoisonné est introduit dans le tube réactionnel qui présente donc des performances maximales. La faible taille des particules élimine toutes limitations diffusionnelles.

Toutefois, ce type de réacteur impose quelques contraintes:

- le catalyseur doit résister à l'attrition qui résulte du choc des particules entre elles ou avec les parois internes.

- la grande vitesse de transport des particules érode les surfaces internes du réacteur. Il faut en tenir compte lors de la construction ou prévoir le renouvellement périodique des parties les plus sensibles.

- Il faut une séparation très efficace du gaz et du solide après la phase réactionnelle.

Après l'examen des critères de choix des différents réacteurs, nous allons présenter le fonctionnement hydrodynamique des deux derniers lits puisque le lit transporté sera la zone réactionnelle, tandis que le lit fluidisé sera dans notre montage expérimental, la zone de régénération.

Caractéristiques de la technologie	Mise en œuvre du catalyseur	Lit fixe				Lit mobile	Catalyseur en suspension				
							Agitation mécanique		Lit fluide	Lit entraîné	
							En discoïnes	En coasseau			
		Échanges thermiques	Adiabatique		Multitubulaire		Adiabatique				
Phases fluides	G	G + L	G	G + L	G	G + L	G + L	G	G + L	G	
Conservation des caractéristiques liées au grain de catalyseur :											
a) Activité.	+	0	+	0	+	++	++	++	+	++	
b) Sélectivité.	+	0	+	0	+	++	++	++	+	++	
c) Stabilité.	+	0	+	0	0	+	+	+	+	+	
d) Régénéralité.	+	+	0	0	++	0	-	++	++	++	
e) Coût en catalyseur.	++	++	++	++	-	-	0	-	-	-	
Caractéristiques liées à la technologie :											
a) Gradient de concentration.	++	+	++	+	++	++	-	-	-	-	++
b) Contrôle de la température.	-	-	0	0	-	++	++	+	++	+	
c) Capacité.	++	++	+	+	+	-	0	+	+	+	
d) Flexibilité.	+	0	0	-	0	++	+	-	-	-	
e) Simplicité.	++	++	-	-	-	++	+	0	0	0	
f) Séparation cata-produit.	++	++	++	++	+	0	0	0	0	0	
g) Remplacement du catalyseur.	-	-	-	-	+	++	0	+	+	+	
h) Perte de charge.	+	0	+	0	+	0	0	+	0	+	
i) Fiabilité de la conception.	++	++	+	0	0	++	++	+	0	0	

++ : très bon; + : bon; 0 : moyen; - : mauvais.

L : liquide
G : gaz

tableau 6 : comparaison des diverses technologies envisageables pour la mise en œuvre d'un catalyseur solide

III Etude d'un écoulement d'un système gaz-solide :

IIII. La fluidisation [34, 35, 36]

La fluidisation gaz-solide est le procédé de mise en suspension d'un solide sous forme pulvérulente. Considérons une couche de particules sphériques homogènes (cas idéal) déposée sur une plaque poreuse (choisie parmi quelques types de distributeurs) à travers laquelle un courant d'une phase fluide généralement gazeuse est envoyé. La phase fluide exerce sur les particules des forces de frottements augmentant avec le débit de gaz.

Pour des vitesses de gaz relativement faibles, le gaz s'écoule à travers le lit de particules immobiles (cas du lit fixe voir fig 7A). La présence de solide est responsable en grande partie de la perte de charge.

Lorsque les forces de frottement deviennent suffisantes pour équilibrer le poids du lit, on atteint un seuil où apparaissent des mouvements de particules et une expansion du lit (fig 7B). Les particules sont alors mises en suspension par le fluide.

Au delà de ce seuil, caractérisé par une vitesse superficielle du gaz appelée vitesse minimale de fluidisation U_{mf} , le lit subit une expansion plus ou moins importante (fig 7C) jusqu'à la formation de bulle. La taille des bulles augmente avec la vitesse superficielle du gaz et la hauteur de la couche. Lorsque le diamètre de la bulle atteint la taille du lit (fig 7E), le pistonage apparaît. Pour de très fortes valeurs de vitesse de gaz, les particules sont entraînées à l'extérieur du lit, il s'agit du transport pneumatique. La fluidisation est donc l'état intermédiaire entre le lit fixe et le lit transporté.

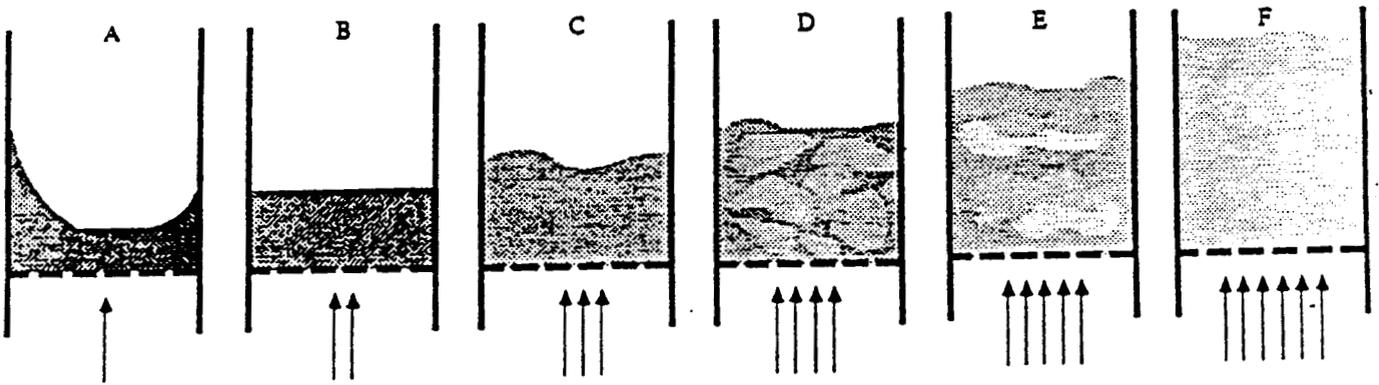


figure 7 : les différentes phases de fluidisation

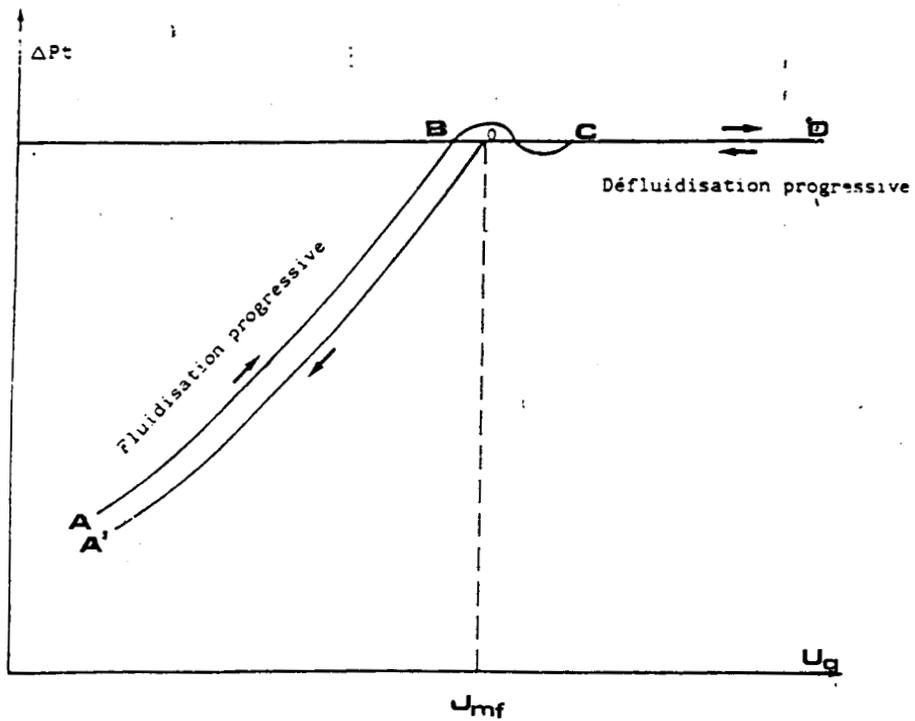


figure 8: perte de charge à travers le lit fluidisé

Le relevé de la perte de charge à travers le lit permet de connaître l'état de fluidisation. La perte de charge (fig 8) est une fonction croissante qui peut être linéaire selon la valeur du nombre de Reynolds ramené à la particule :

$$(eq\ 2) \quad Re_p = \frac{U_g \rho_g d_p}{\mu_g}$$

Comme nous l'avons signalé auparavant, nous pouvons déterminer la vitesse minimale de fluidisation d'un matériau solide à partir de la courbe reportant perte de charge en fonction de la vitesse du gaz. De nombreux auteurs ont essayé de corréliser cette vitesse expérimentale, avec les propriétés du solide et d'autres paramètres dont nous allons faire un bref inventaire.

III2 La vitesse minimale de fluidisation U_{mf}

Comme nous l'avons précisé, la valeur de U_{mf} peut être déterminée par l'expérience ou évaluée par des expressions mathématiques issues de corrélations.

Si la couche du solide est fixe, la chute de pression du gaz par unité de longueur est donnée en fonction de la vitesse du gaz par la relation d'Ergun [31,34]:

$$(eq\ 3) \quad \Delta P/L = U * [A*\mu_g*(1-\epsilon)^2/d_p^2/\epsilon^3 + B*\rho_g*U*(1-\epsilon)/\epsilon^3/d_p]$$

où A et B valent respectivement 150 et 1,75.

MacDonalds et collaborateurs proposent respectivement 180 et 1.80 pour les valeurs de A et B.

Sur la figure 8, la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} est déterminée par l'intersection de la droite OD et de la courbe A'O.

Pour le calcul de U_{mf} , la littérature propose d'innombrables relations [voir tableau 7], mais Laguérie [34] conseille d'utiliser les deux relations suivantes données pour une gamme de Reynolds ramené à la particule :

expressions de Kunii et Levenspiel :

$$\text{(eq 4)} \quad Re_p < 20 \quad U_{mf} = d_p^2 * (\rho_s - \rho_g) * g * \epsilon_{mf}^3 / (1 - \epsilon) / 150 / \mu_g$$

$$\text{(eq 5)} \quad Re_p > 1000 \quad U_{mf} = [d_p * (\rho_s - \rho_g) * g * \epsilon_{mf}^3 / 1.75 / \rho_g]$$

Kunii et Levenspiel déduisent deux expressions de l'équation d'Ergun, lorsque le nombre de Reynolds Re_p est inférieur à 20, ils négligent le second terme (terme d'inertie) dont la contribution est faible, et lorsque le Re_p est supérieur à 1000, ils négligent le premier terme de l'expression (terme visqueux).

Comme nous pouvons le constater, pour la détermination de U_{mf} il est nécessaire de connaître la valeur de ϵ_{mf} . Toutefois, elle peut être estimée par l'expérience ou par le calcul.

III3. Influence des caractéristiques des particules vis à vis de la fluidisation

Nous venons de voir comment estimer la valeur de U_{mf} . Dans les différentes expressions citées nous faisons apparaître les caractéristiques du solide (ρ_s , d_p). Ces caractéristiques permettent de différencier 4 classes de particules donnant l'état de fluidisation. Certains auteurs présentent ceci par des diagrammes tel que celui de Geldart [57] ou de Molérus.

tableau 7 : corrélations pour la détermination de la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} (i)

Ref	Auteurs	Fluide	dp (mm)	particules	corrélations
37	ENGUN				$1,75 \frac{Re_{mf} + 150 \sqrt{Ga}}{\psi \rho_s^2} = Re_{mf} + Ga$
38	LEVA	air, He, CO ₂	.0051 - .097 Re < 10	sable, catalyseur anthracite	$U_{mf} = 7,169 \cdot 10^{-4} \frac{d_p^{1,87} (\rho_s - \rho_f)^{0,47}}{\rho_f^{0,6} \mu_f^{0,89}}$
39	GOROSHKO et al				$Re_{mf} = \frac{Ga}{1400 + 4,2 \sqrt{Ga}}$
40	BENA				$Re_{mf} = 1,98 \cdot 10^{-3} \frac{Ga}{(Ga + 10)^{1,1}}$ Re < 99 Ga < 10 ⁵
41	ROWE et HENWOOD				$Re_{mf} = 8,1 \cdot 10^{-3} Ga$
42	MILLER ET LOGWINUK	air	.097 - .249	A eos, sic, stop	$U_{mf} = .00125 d_p^2 (\rho_s - \rho_f) + \rho_f \mu_f$
43	FRANTZ	H ₂ , He, Ar C ₂ H ₆	.048 - .305	sable, catalyseur	$Re_{mf} = 1,065 \cdot 10^{-3} Ga$
44	WEN et YU	eau	2,2 - 6,4	billes de verre billes d'acier	$Re_{mf} = \sqrt{(33,7^2 + .0408 Ga)} - 33,7$

tableau 7 : corrélations pour la détermination de la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} (ii)

Ref	Auteurs	Fluide	dp (mm)	particules	corrélations
45	BOURGEOIS et GRENIER	eau et air	.086 - 2.51	lucite verre plomb tungstène	$Re_{mf} = \sqrt{(26.46^2 + .09824 Ga)} - 25.46$
46	KUNITI et LEVENSPIEL				$Re_{mf} = \frac{W}{1.75} \frac{em^2}{Ga}$ $Re_{mf} > 1000$ $Re_{mf} = \frac{W^2 em^2 Ga}{150 (1 - Em)}$ $Re_{mf} < 20$
47	PILLAI et RAJA RAO	air	.058 - 1.1	acier, alu	$U_{mf} = 7.01 \cdot 10^{-4} dp^2 (p_s - p_g) g$ $Re < 20$
48	BAEYENS et GELDART	air	.05 - 4		$Ga = 1823 Re_{mf}^{1.07} + 21.27 Re_{mf}^2$ $U_{mf} = 9.125 \cdot 10^{-4} \left[\frac{(p_s - p_g) g}{\rho_s} \right]^{0.5} dp^{1.5}$ $\left[\frac{W}{1.75} \frac{em^2}{Ga} \right]^{0.5}$
49	GROADHURST et BECKER	air, fréon	.07 - 1		$Re_{mf} = \left[\frac{Ga}{2.42 \cdot 10^5 Ga^{0.55} (p_s - p_g)^{0.15} + 33.7} \right]^{0.5}$
50	BABU, SHAH et TALWALKAR		.05 - 2.87		$Re_{mf} = \sqrt{(26.26^2 + .0651 Ga)} - 26.26$
51	SAXENA et VOGEL		.088 - 1.141 $6 < Re < 102$	porcelaine	$Re_{mf} = \sqrt{(25.28^2 + .0571 Ga)} - 25.28$
52	RIBA, ROUTIE et COUDERC	eau			$Re_{mf} = 1.54 \cdot 10^{-2} Ga^{0.5} Mv^{-0.7}$

tableau 7 : corrélations pour la détermination de la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} (iii)

Ref	Auteurs	Fluide	dp (mm)	particules	corrélations
53	RICHARDSON	air	.088 - 1.141 6 < Re < 102	dolomite	$Re_{mf} = \sqrt{(25.7^2 + 0.3824 Ga)} - 25.7$
54	LIMAS	eau			$Re_{mf} = 12.56 \cdot 10^{-2} Ga^{0.522} Mv^{.44}$
55	MacKAY et MacLAIN				$(p_s - p_0) g \cdot E_{mf}^2 d_p = 400 \frac{(1 - E_{mf}) U_{mf} \mu}{d_p} + 2.4 p_0 U_{mf}^2$
56	THONGLIMP	air	.112 - 2.125	verre-acier Alumine	$Re_{mf} = \sqrt{(31.6^2 + 0.425 Ga)} - 31.6$

Geldart [57] propose quatre types de particules A,B,C,D reportés sur la figure 9:

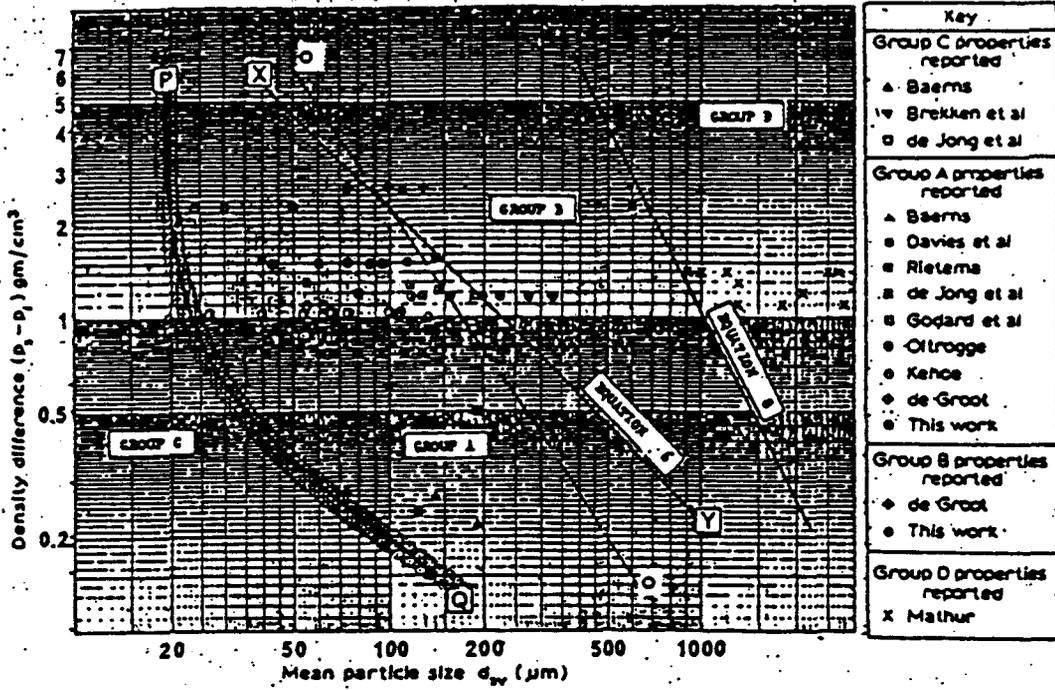


Figure 9: diagramme de Geldart

Le groupe A de particules, de diamètre moyen compris entre 25 et 250 μm , de masse volumique ρ_s inférieure à 1500 kg/m^3 présente une fluidisation de type particulière avec forte expansion et une tendance au renardage (chemin préférentiel de gaz). On a dans ce cas pour ces particules une fluidisation aisée, une défluidisation lente et un phénomène de déaération (cas du FCC catalyseur de cracking).

Le groupe B rassemble des particules de diamètre moyen compris entre 80 et 800 μm , une masse volumique dans la gamme de 1500 à 4000 kg/m^3 . La fluidisation et la défluidisation sont aisées (cas du sable). La défluidisation est instantanée si le flux gazeux est coupé [58].

La limite entre le groupe A et B est la suivante:

$$(eq\ 6) \quad \rho_s - \rho_g = 44000 * \rho_g^{0,1} * \mu_g^{0,9} / g / d_p$$

Le groupe C concerne des particules de faibles dimensions (inférieures à 30 μm). Elles sont généralement difficiles à fluidiser et ont tendance à faire du renardage.

Le groupe D englobe toutes les particules de tailles supérieures à 800 μm . La limite entre B et D est donnée par :

$$(eq\ 7) \quad \rho_s - \rho_g = d_p^2 * 10^{-3}$$

La seule façon d'obtenir la fluidisation des particules du groupe D est la fluidisation par jet. Le lit à jet est composé d'un lit de particules dans lequel le gaz est introduit sous la forme d'un jet à travers un orifice unique placé sur l'axe de la colonne [35].

Clark [59] propose une représentation numérique du diagramme de Geldart. L'intérêt de cette représentation numérique est d'être facilement implantable sur ordinateur pour la modélisation des opérations de fluidisation pour lesquelles la connaissance du type de particule est primordiale. Un nombre Φ sert de critère pour différencier les groupes A, B, C, D.

Ce critère Φ , fonction de la taille des particules d_p et de la différence de densité $\Delta\rho$ entre le solide et le fluide correspond à la corrélation suivante :

(eq 8)

$$\Phi = \{ 1,21 * [\log d_p - 2 * \log(1 + 0,112 * \Delta\rho^{-1,5})] - 0,0885 \} * (1 + \tanh C1) / 2 \\ + \{ 0,901 * [\log \Delta\rho + 1,5 * \log d_p] - 0,506 \} * [1 + \tanh(-C1)] * (1 + \tanh C2) / 4 \\ + \{ 0,667 * [\log \Delta\rho + 2 * \log d_p] - 0,5 \} * (1 + \tanh(-C2)) / 2$$

$$\text{où } C1 = (1000 - \Delta\rho d_p^{3/2}) / 150$$

$$C2 = (14000 - \Delta\rho d_p^{3/2}) / 3000 \quad (\text{Remarque: unité de } d_p \text{ } \mu\text{m} \text{ et } \Delta\rho \text{ g/cm}^3)$$

Les conditions limites sont donc :

- Pour le groupe C $\Phi < 1,5$
- Pour le groupe A $1,5 < \Phi < 2,5$
- Pour le groupe B $2,5 < \Phi < 3,5$
- Pour le groupe D $3,5 < \Phi < 4,5$

Les auteurs ont procédé de même avec un autre diagramme de particules, celui de Molérus [60] avec une relation pour le nombre Φ plus simple :

[eq 9]

$$\Phi = 0,454 [\log(\Delta\rho) + 3 \cdot \log d_p] - 0,395 - [0,9 \cdot \log d_p + 2,45] (1 + \tanh C3) / 2$$

$$\text{avec } C3 = (\Delta\rho d_p^3 - 1,73 \cdot 10^7) / 2 \cdot 10^6$$

Les valeurs limites du nombre critériel Φ sont identiques à celles énoncées pour la classification de Geldart

Nous pouvons noter sur la figure 10 le très bon accord avec ce critère pour les classifications de Geldart et de Molérus.

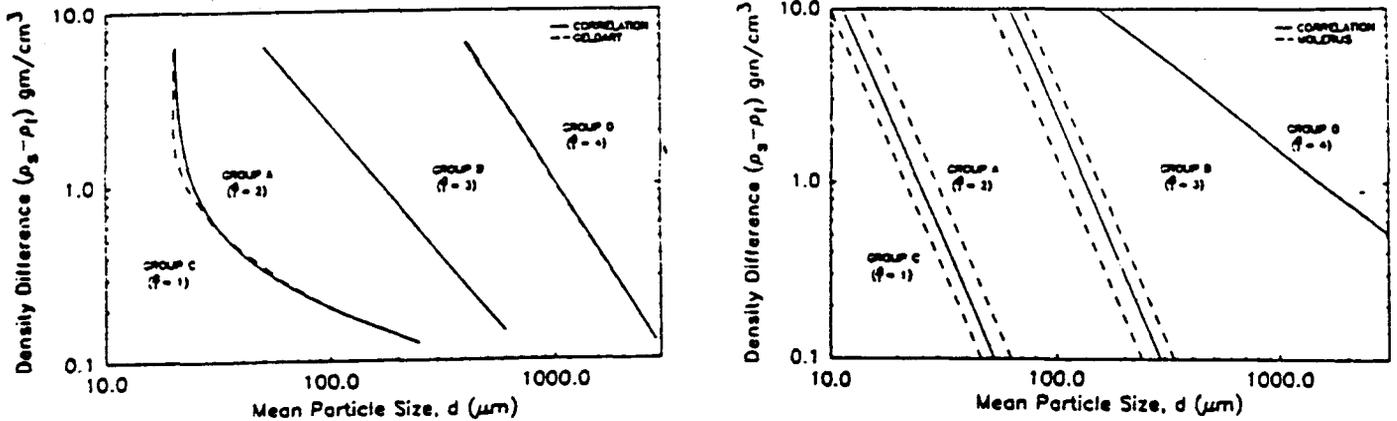


Figure 10: critère Φ

Ces classifications permettent donc de faire un choix sur les particules pour une bonne fluidisation pour l'application choisie. Dans le cas de traitement de particules grossières de taille élevée, la fluidisation par jet est à employer (particule de type D) car elle permet d'obtenir une bonne circulation des particules pour des débits de gaz modérés.

III.4. effet de la température sur la vitesse minimale de fluidisation U_{mf}

Il est rare que les lits fluidisés soient utilisés à température ambiante. La littérature est relativement peu abondante sur l'effet de températures élevées. Les rares travaux publiés amènent une certaine controverse comme le souligne Saxena [61] qui reprend la totalité des résultats et apporte une critique à chacun des travaux. Pattipati et Wen [62] présentent des mesures sur la vitesse minimale de fluidisation sur des particules de sable d'une taille comprise entre 240 et 376 μm , sous pression atmosphérique et dans une gamme de température de 298-1123 K. Ils en concluent que la relation de Wen et Yu [63] vérifie avec un bon accord l'évolution de la vitesse minimale de fluidisation avec la température. La relation de Wen et Yu est la suivante :

$$\text{(eq 10) } Re_{mf} = [(33,7)^2 + 0,048 * (Ga)]^{1/2} - 33,7$$

Cependant l'utilisation de cette relation implique que la porosité du lit au minimum de fluidisation reste constante. Il s'en déduit que ϵ_{mf} est indépendant de la température. Cette hypothèse a été rejetée par Botteril et collaborateurs [64,65] qui présentent une dépendance de ϵ_{mf} avec la température. Par contre, d'autres auteurs [66,67] ont vérifié sur d'autres particules solides l'hypothèse proposée par Botteril. Ces résultats opposés s'expliquent d'une part par la nature différente des particules utilisées, d'autre part par la gamme de température explorée.

Fan et al. [68] proposent une relation simple :

$$\text{Dans les conditions CNTP} \quad U_{mf0} = \eta \rho_g / \mu_g \quad (\text{eq 11})$$

$$\text{où } \eta = \epsilon_{mf}^3 * A * (\Phi_p * d_p)^2 * (\rho_s - \rho_g) * g / (150 * \rho_g * (1 - \epsilon_{mf}))$$

Ils considèrent que la masse volumique du gaz et la viscosité évoluent selon les lois suivantes [69]:

$$(\text{eq 12}) \quad \rho_g \# T^{-1}$$

$$(\text{eq 13}) \quad \mu_g \# T^{0,5}$$

ce qui conduit à une relation du type :

$$(\text{eq 14}) \quad \ln(U_{mf0}) = \alpha \ln(T) + \beta \quad \text{avec } \alpha = -1,5 \\ \beta \text{ paramètre}$$

Schlichting [70] propose plutôt :

$$(\text{eq 15}) \quad \mu/\mu_0 = (T/T_0)^{3/2} * ((T_0+110)/(T+110))$$

qui tend vers

$$(\text{eq 16}) \quad \mu/\mu_0 = (T/T_0)^w \quad \text{où } w \text{ compris entre } 0,5 \text{ et } 0,75 \\ (\text{valeur retenue par l'auteur } 0,75)$$

Bin [71] propose une représentation assez originale pour évaluer la valeur de la vitesse minimale de fluidisation à une température donnée. Cette détermination repose sur la résolution de l'équation de Ergun :

$$(\text{eq 17}) \quad K_1 * Re_{mf}^2 + K_2 * Re_{mf} = Ar$$

$$\text{Où } K_1 = 1.75 / (\psi_s * \epsilon_{mf}^3)$$

$$K_2 = 150 * (1 - \epsilon_{mf}) / (\psi_s^2 * \epsilon_{mf}^3)$$

Dans le cas où les particules ont des facteurs de forme ψ_s différents de 1, la valeur de ϵ_{mf} fluctue de 0,36 à 0,66, dans cette gamme de valeur, K_1 fluctue de 11,4 à 35, le paramètre K_2 de 450 à 3750. Des paramètres autres que le facteur de forme tels, le degré hygrométrique, les effets électrostatiques, les effets de paroi peuvent apporter une plus grande complexité pour déterminer une valeur de U_{mf} .

La résolution de l'équation (17) donne :

$$\text{(eq 18)} \quad Re_{mf} = [(0,5 * K_2 / K_1)^2 + Ar / K_1]^{1/2} - 0,5 * K_2 / K_1$$

La forme de cette équation montre clairement l'évolution de Re_{mf} en fonction de 2 termes constants $0,5 * K_2 / K_1$ et K_1 dépendants des propriétés du lit de particules.

La méthode de Bin a été testée sur une multitude de travaux (tableau 8). Sur la figure 11, deux courbes représentent l'équation (18). La déviation standart constatée est de l'ordre de 8%, ce qui justifie amplement l'utilisation de la représentation de Bin.

III.5. autres critères pour les caractéristiques de l'ensemble des grains

Nous avons abordé la manière de classer les particules (Représentation de Geldart), et la manière de calculer la vitesse minimale de fluidisation à température quelconque. Mais il reste deux points à présenter pour avoir toutes les chances de maîtriser une bonne fluidisation.

Les particules à choisir pour obtenir une fluidisation de très bonne qualité sont les particules du groupe A et B. Ces particules doivent présenter une bonne dispersibilité et une coulabilité correcte (ce critère est aussi valable pour le transport pneumatique). La distribution de taille doit être appropriée. Il faut en général respecter la règle suivante, la taille maximale doit être au mieux égale à 15 ou 20 fois la taille minimale des particules.

Authors	d_p mm	Material	ρ kg/m ³	T K	P MPa	Fluidizing agent	Symbol	Prediction of U_{mf} acc. to Bin (1984) % mean error (st. dev.)
Broadhurst and Becker (1975)	0.10-0.481	GB†	2450	Ambient	Atm.	Air	○	3.2 (8.6)
		GB				Helium	○	
		GB				Freone-12	⊙	
		Steel shot	7500			Freone-12	⊕	
Chiba et al. (1973)	0.210	GB	2600††	Ambient	Atm.	Air	Y	—
Chitester et al. (1984)	0.096	GB	2470	Ambient	0.1-6.3	Nitrogen	△	8.6 (4.2)
	0.102							
Grewal and Saxena (1980)	0.241-0.427	GB	2490	Ambient	Atm.	Air	△	—
		Lead glass	4450					
Hadzisdmajlović et al. (1983)	1.84	GB	2600	Ambient	Atm.	Air	x	—
	2.42							
Ho et al. (1983)	0.358	GB	2400	Ambient	Atm.	Air	□	—
	0.491							
Horio et al. (1980)	0.164-1.35	GB	2600††	303-313	Atm.	Air	⊥	—
King and Hamson (1982)	0.061-0.101	GB	2750	Ambient	0.075-2.5	Nitrogen	▲	7.9 (6.9)
					0.092-2.5			
Levy et al. (1982)	0.125	GB	2450	Ambient	Atm.	Air	•	—
	0.451							
Nakamura et al. (1985)	0.19	GB	2600	Ambient	0.10	Nitrogen	○	5.2 (3.9)
	0.31				0.10-5.0		⊙	
	1.30				0.10-5.0		⊕	
	2.06				0.10		⊖	
Richardson and Shakir (1979)	0.04-0.215	GB	2600	Ambient	0.03-1.48	Air	▽	12.8 (10.9)
	0.04			Ambient	0.03-1.48		CO ₂	
Rovero et al. (1983)	0.65-2.00	GB	2510-2670	Ambient	Atm.	Air	+	—
Saxena and Jadav (1983)	0.427	GB	2490	283	Atm.	Air	∇	—
Sobreiro and Monteiro (1982)	0.125-0.250	GB	2300	Ambient	0.1-3.5	Air	◆	5.4 (4.1)
Thonglimp et al. (1984)	0.112-	GB	2635	Ambient	Atm.	Air	□	—
	2.12							
	0.18-0.95							
	0.225-0.9	Al	1600				■	
		Iron	7425				■	
Zheng et al. (1985)	0.46-1.68	GB	2520	290-730	Atm.	Air	●	12.6 (9.9)

† GB — glass beads or ballotins.
 †† Assumed value for the missing density of glass.

tableau 8: résultats de Bin

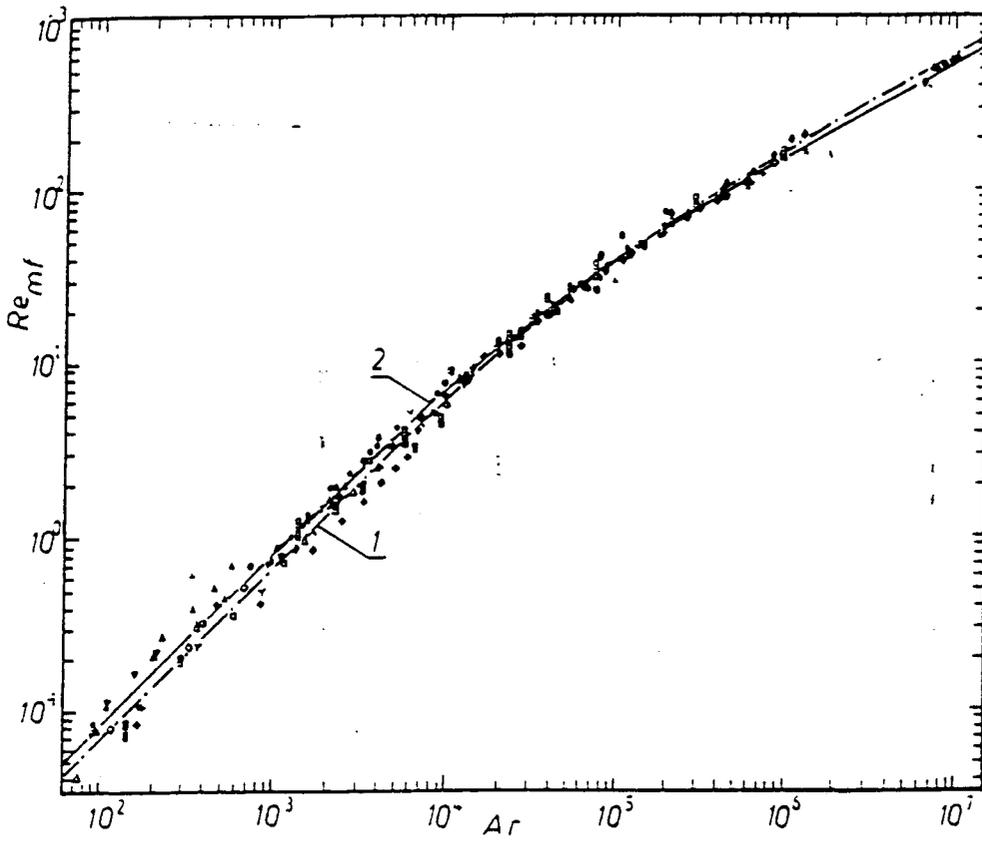


figure 11 : représentation de Bin
courbe 1 $K_1=23.5$ $K_2=1486$
courbe 2 $K_1=32$ $K_2=1200$

Les particules doivent avoir aussi une bonne résistance à l'attrition. L'attrition sera abordée dans un paragraphe séparé. Pour la coulabilité des particules, Carr [34] a défini le critère suivant: pour des particules qui ont un coefficient de compressibilité G de la couche de particules supérieur à 20%, les particules présenteront des problèmes d'écoulement. Le coefficient de compressibilité est défini de la manière suivante :

$$(eq\ 19) \quad G = (\rho_{c\ vibr} - \rho_{c\ urac}) / (\rho_{c\ urac})$$

ρ_c masse volumique apparente

$\rho_{c\ vibr}$ déterminée après avoir soumis la couche à des ultrasons

$\rho_{c\ urac}$ déterminée en prenant la couche en vrac

Un second aspect concerne le mode de fluidisation réalisée par des dispositifs plus ou moins sophistiqués selon le procédé. La fluidisation, quelle que soit l'opération réalisée, est fortement influencée par le distributeur. Le rôle du distributeur [34,72,73] est de répartir le gaz aussi uniformément que possible et de supporter les particules pendant les périodes d'arrêt.

Le distributeur doit répondre à différents impératifs dont :

- * une résistance mécanique suffisante à la charge du solide au repos
- * la fluidisation obtenue doit être stable et uniforme, exempte de zone morte
- * les pertes de solide doivent être les plus faibles possible
- * l'attrition des particules doit être minimisée

* la chute de pression doit être minimale en raison du coût énergétique.

De nombreux types de distributeurs sont utilisés (figure 12) en particulier:

* des plaques poreuses ou frittées. Une bonne qualité de fluidisation est alors constatée. (fig 12 c-e)

* des milieux poreux non consolidés (distributeurs à billes) présentent une faible résistance au gaz, une bonne répartition des germes de bulles mais il y a une tendance à la perte de particules. (fig 12a)

* les distributeurs sandwiches. (fig 12b)

* les plaques perforées à orifices simples, horizontales ou légèrement incurvées.

* les distributeurs à tuyères et à calottes utilisés pour limiter les effets de jet.

* les grilles à jet (grille CERCHAR [35]).

Des méthodes de calcul de distributeurs ont été proposées par de nombreux auteurs [73,74,75]. L'application des méthodes indiquées ci-dessous met en évidence le désaccord des auteurs.

* Critère de Kunii-Levenspiel [73]:

$$(eq\ 19) \quad \Delta P_{D,min} = \text{Max}\{0,1 \Delta P_L ; 0,35 m d'H_2O ; 100 \Delta P_e\}$$

$\Delta P_{D,min}$ perte de charge minimale à exercer par le distributeur pour une fluidisation uniforme.

ΔP_L chute de pression dû à la couche fluidisée

ΔP_e perte par friction, due à l'élargissement de la section droite avant l'entrée dans la colonne.

La valeur minimale de 0,35 m d'H₂O est recommandée pour des couches denses.

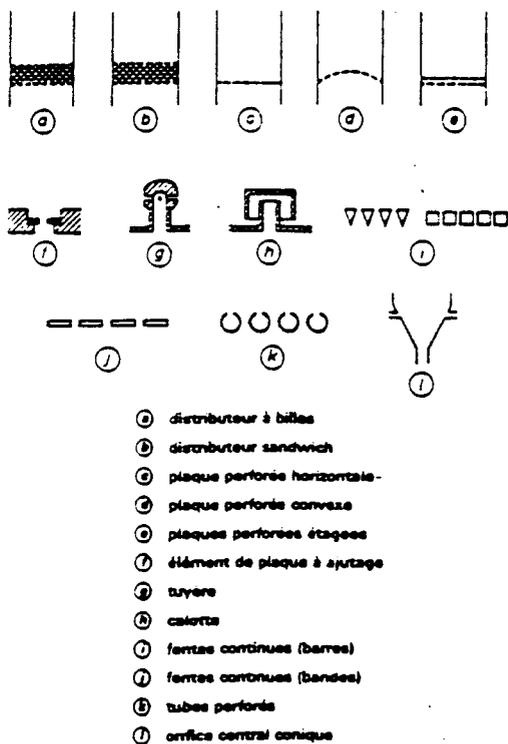


figure 12: les distributeurs

* Relation de Hiby [74]:

(eq 20) $(\Delta P_D / \Delta P_L)_{\min} = 0,15$ pour $U / U_{mf} \approx 1-2$

(eq 21) $(\Delta P_D / \Delta P_L)_{\min} = 0,015$ pour $U / U_{mf} \gg 1$

* Relation de Qureshi et Cuasy [75]:

(eq 22) $(\Delta P_D / \Delta P_L)_{\min} = 0,01 + 0,2 * \{1 - \exp(-0,5 * D / H)\}$

D diamètre du lit

H hauteur du lit

Hiquily [72] conclut que le rapport des pertes de charges défini auparavant ne constitue pas en lui-même un critère de base. En fait, il faut considérer tous les paramètres qui viennent se greffer sur le distributeur, les caractéristiques de la couche fluidisée, de la boîte à vent, de la colonne, du fluide. De plus le critère de bon fonctionnement d'un distributeur dépend de l'auteur qui va privilégier telle ou telle caractéristique du procédé comme le meilleur mélange possible [35], avoir le meilleur transfert de chaleur possible etc ...

Laguérie [34] conseille d'utiliser le premier critère énoncé celui de Kunii et Levenspiel. Toutefois, pour des opérations industrielles difficiles, l'inégalité $\Delta P_d > 0.3 \Delta P_1$ est souvent préférée.

III.6. Le transport pneumatique

Après avoir examiné les différents aspects relatifs à la fluidisation, technique intermédiaire entre le lit fixe et le lit transporté, nous allons maintenant aborder au paragraphe suivant le transport pneumatique.

Il faut différencier le transport pneumatique vertical et horizontal. Les cartes de régimes ($\Delta P/L=f(U_g, W_s)$) qui s'y rapportent sont très différentes. Avant d'aborder ces cartes de régimes, nous allons présenter un paramètre propre à la particule à transporter la vitesse de chute libre.

III.6.1. détermination de la vitesse limite de chute libre

La vitesse limite de chute libre U_t est la vitesse maximale de fluidisation ou vitesse d'entraînement des particules solides.

La vitesse limite de chute libre de particules sphériques a fait l'objet de nombreuses études. Lapple et Shepherd [76] ont repris les résultats de Newton et de Stokes, ils en font une très bonne synthèse.

Un obstacle plongé dans un fluide animé d'une vitesse v , est soumis de la part de ce fluide à une force F dirigée dans le sens du mouvement, telle que :

$$\text{(eq 23)} \quad F = 1/2 * C_D * \rho_f * S * v^2$$

où S est la surface en contact avec le fluide et C_D , le coefficient de traînée. Ce coefficient dépend bien évidemment de la vitesse du fluide mais aussi de ses propriétés, des dimensions et de la forme des particules. Dans le cas particulier d'une sphère, le coefficient de traînée ne dépend que du diamètre, de la vitesse, de la viscosité et de la masse volumique du fluide. Le calcul de C_D dépendra du régime d'écoulement autour de la particule caractérisé par le nombre de Reynolds Re .

La valeur de C_D peut être calculée en définissant trois domaines différents (fig 13):

$$\text{(eq 24)} \quad C_D = 24/Re \quad Re_p < 2 \quad \text{(loi de Stokes)}$$

$$\text{(eq 25)} \quad C_D = 18,5 Re^{-0,6} \quad 2 < Re_p < 500 \quad \text{(loi d'Allen)}$$

$$\text{(eq 26)} \quad C_D = 0,44 \quad Re_p > 500 \quad \text{(loi de Newton)}$$

La vitesse limite de chute libre d'une particule est atteinte lorsque la force de traînée est égale au poids de la particule diminué de la poussée d'Archimède due au fluide, soit:

$$\text{(eq 27)} \quad F = \pi/6 * d^3 * (\rho_s - \rho_f) * g$$

Si on réalise les égalités dans les trois domaines, nous avons :

$$\text{(eq 28)} \quad U_t = (\rho_s - \rho_f) * g * d^2 / 18 / \mu$$

$$\text{(eq 29)} \quad U_t = 0,152 * d^{1,14} * \rho_f^{-0,285} * (g * (\rho_s - \rho_f))^{0,714} * \mu^{-0,428}$$

(Unité C.G.S)

$$\text{(eq 30)} \quad U_t = [3 * g * d * (\rho_s / \rho_f - 1)]^{1/2}$$

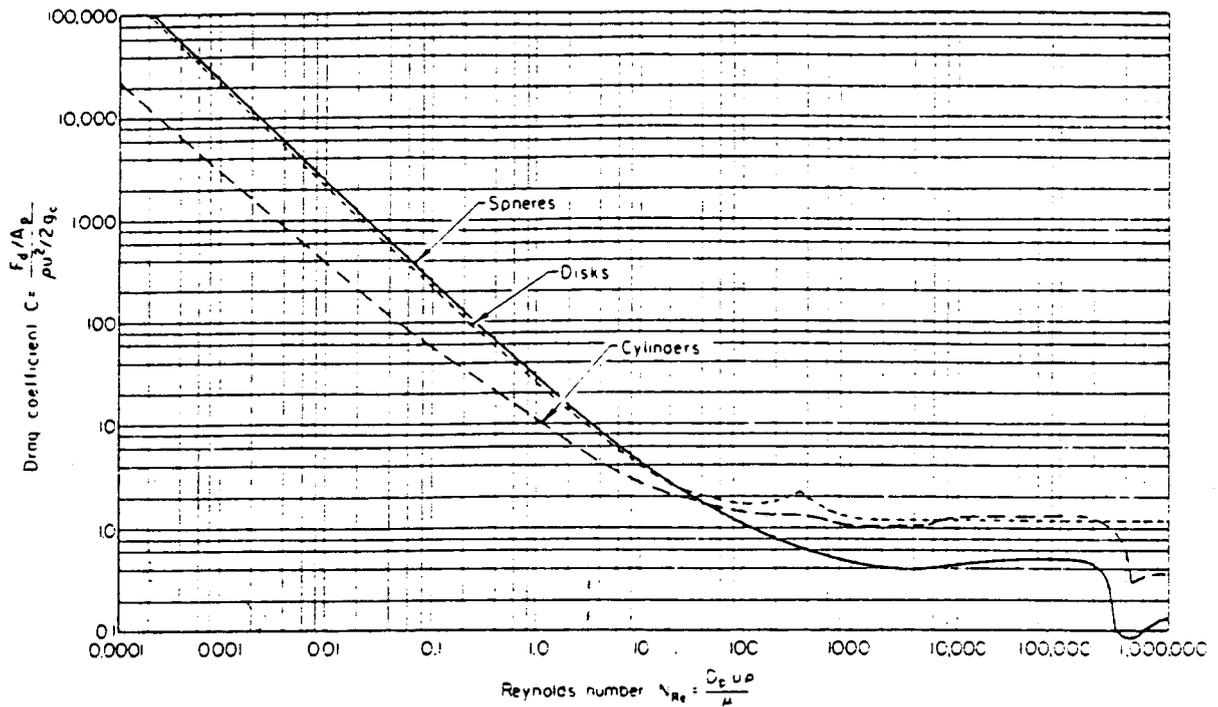


figure 13: coefficient de traînée

S'il est facile de calculer, la vitesse limite de chute libre de particules sphériques ayant par définition un facteur de forme de 1, il n'en est pas de même pour des particules de forme quelconque. Dans la plupart des cas, leur vitesse est inférieure à celle décrite par les équations [28,29,30]. Toutefois, cette vitesse est comprise entre la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} et U_t . Toutes ces équations se rapportent à la détermination de la vitesse limite de chute de libre

d'une particule unique dans un fluide, nous faisons l'hypothèse que cette vitesse est la même pour un ensemble de particules.

III.6.2. Le transport horizontal

Les écoulements en transport pneumatique sont toujours turbulents [77], c'est pourquoi ils sont beaucoup trop complexes pour être traités par voie purement théorique [78]. Il faut recourir à l'expérience pour obtenir des informations sur les conditions de l'écoulement. De nombreux travaux expérimentaux sur l'écoulement diphasique dans des conduites horizontales ont permis de réaliser une carte de régime (fig 14). Deux nombres adimensionnels vont caractériser l'écoulement (qu'il soit vertical ou horizontal), ces nombres sont le nombre de Froude et le nombre de Reynolds (ramené à la conduite). Le nombre de Froude est défini par :

$$\text{(eq 31)} \quad Fr = U_g / \sqrt{g \cdot D}$$

Le nombre de Reynolds a été défini auparavant.

En écoulement pseudo-établi, la mesure des pertes de charge le long de la conduite en fonction de la vitesse du gaz U_g pour différentes concentrations q_{s1} permet de construire des faisceaux de courbes, tracées pour un débit de solide constant, la perte de charge par unité de longueur en fonction de la vitesse du gaz U_g .

L'écoulement monophasique ($q_s=0$) correspond à la courbe AB de la figure 14. De cette carte de régime, différentes phases de l'écoulement en transport pneumatique horizontal sont observées :

* Une phase diluée (zone 1 courbe CD), la concentration moyenne presque homogène augmente avec la vitesse. Dans cette zone, une partie de l'énergie est perdue par frottement du fluide sur les parois.

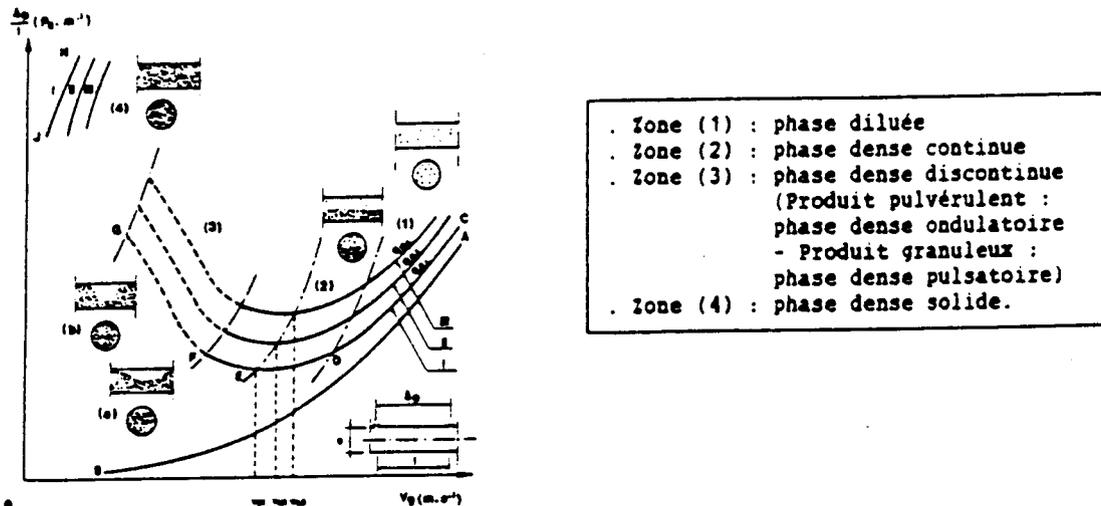


Figure 14 : Diagramme de perte de charge en fonction de la vitesse du gaz [77,79].

* Une phase dense continue (zone 2 courbe DF), on observe un minimum (point E) de la perte de charge. La concentration augmente, les chocs paroi-particules et particules-particules s'accroissent. On observe de fortes fluctuations de pression. Les particules sous l'effet de la pesanteur occupent la partie basse de la conduite.

* Une phase dense discontinue (zone 3 courbe FG), les fluctuations de pression deviennent de plus en plus importantes, le déplacement des particules se fait par saltation, les particules parcourent de courtes trajectoires par petits bonds successifs.

* Une phase dense solide (zone 4 courbe JH), en réduisant de nouveau la vitesse du gaz U_g , l'écoulement se présente alors sous forme d'un bouchon continu qui se déplace à très faible vitesse.

Nous venons de présenter le transport pneumatique horizontal pour signaler que son utilisation se limite à la manutention de produits pulvérulents sur longue distance. Personne n'a envisagé à notre connaissance son utilisation comme réacteur catalytique.

III.6.3. Le transport vertical

Dans le transport pneumatique, nous pouvons distinguer deux grands modes de transport, le transport en phase diluée et le transport en phase dense. La limite entre ces deux modes de transport est assez mal définie. Pour des porosités ϵ supérieures à 90 %, l'écoulement s'effectue en phase diluée. Certains auteurs raisonnent en rapport de charge défini par la masse de solide transporté par unité de masse de gaz. Pour des rapports de 0,01 à 15, on a affaire à une phase diluée, pour des rapports de 15 à 200 la phase est considérée comme une phase dense.

Zenz [80] a représenté l'évolution de la perte de charge en fonction de la vitesse superficielle de gaz U_0 pour différents débits de solide W (fig 15) :

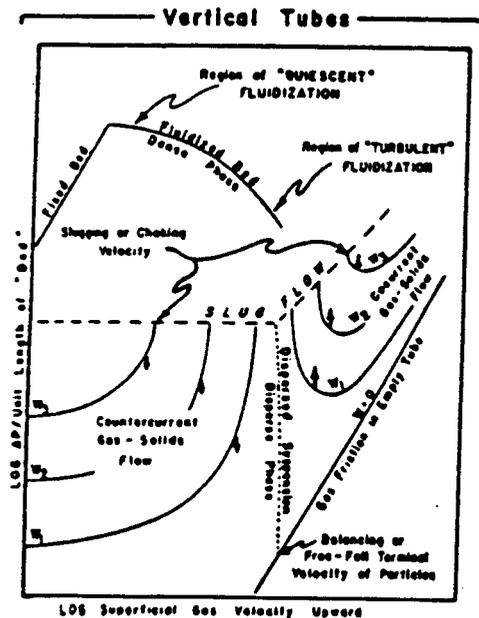


figure 15: diagramme de Zenz

La courbe inférieure ($W=0$, portion A-B) correspond à la perte de charge subie par le gaz seul. Les courbes pour différents débits de solide ($\uparrow W1, \uparrow W2, \dots$) sont relatives au transport en phase diluée. A un débit de gaz donné, pour un débit de solide croissant, la perte de charge augmente (fig 16). Dans la portion de courbe C-D, la vitesse du gaz est très élevée et la concentration en solide est faible. La perte de charge est due essentiellement au frottement du gaz sur la paroi.

Dans la portion de courbe D-E, la concentration en solide augmente considérablement lorsque U_g diminue. Au voisinage du point E (slug flow fig 15,16), la densité de la suspension devient si élevée par rapport à la vitesse du gaz et l'écoulement s'effectue sous forme de pistons avec engorgement du tube de transport. La vitesse en ce point est appelée vitesse d'engorgement U_{ch} (choking velocity ou slugging velocity). Elle correspond à la vitesse minimale pour transporter le solide en phase diluée. Dans cette zone d'écoulement, l'écoulement est instable et on observe de fortes variations de pression pour une faible variation de la vitesse du gaz. Dans la pratique, on essaie de se situer au voisinage du point D qui correspond au minimum de la courbe pour un débit W constant.

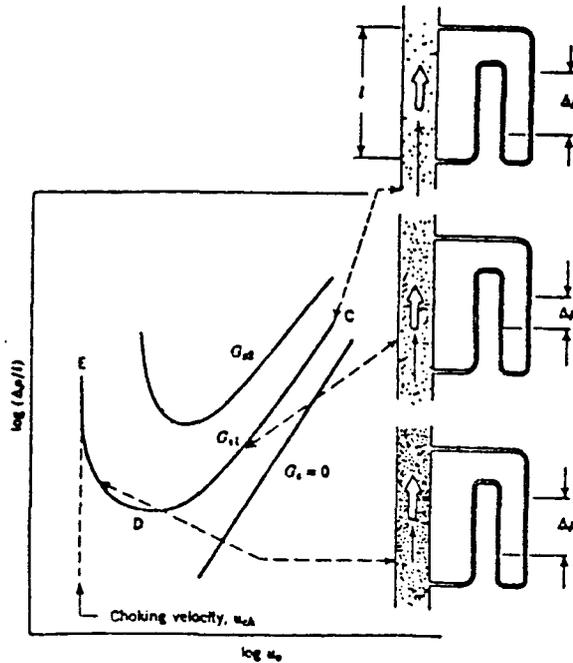


Figure 16: diagramme de Zenz et Othmer

III.6.4. Evaluation des vitesses caractéristiques

III.6.4.1. Vitesse d'engorgement

La vitesse minimale de transport en phase diluée constitue un paramètre essentiel pour le calcul des conduites de transport pneumatique. En deçà de cette vitesse U_{ch} , la conduite de transport peut s'engorger et l'écoulement se trouve bloquer.

La condition critique lorsqu'une suspension gaz-solide arrive à l'état d'engorgement peut être représentée par la relation suivante:

(eq 32)
$$W_{s,ch} = \rho_s (1-\epsilon_{ch}) (U_{ch}-U_t)$$

Zenz et Othmer [81] indiquent que ϵ_{ch} est réellement indépendante de la masse volumique du solide et également indépendante de la taille du solide pour une gamme de 170 μm à 1,68 mm comme le montre la figure 17:

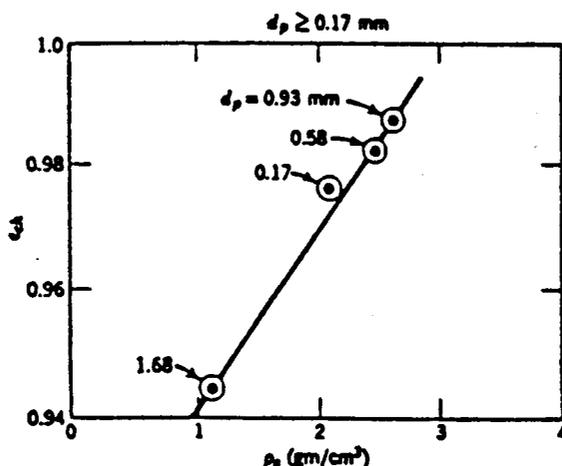


figure 17: porosité d'une suspension gaz-solide à la vitesse d'engorgement

Zenz suggère que pour des particules de taille uniforme la vitesse d'engorgement est fixe et peut être estimée par la vitesse de saltation. Il donne la règle suivante pour un solide monodisperse $U_{ch} \approx U_{cs}$.

Nous avons aussi à notre disposition le critère de Yang [82] :

$$(eq\ 33) \quad \frac{2\ g\ D\ (\epsilon_{ch}^{-4,7} - 1)}{(U_{ch} - U_t)^2} = 6,81\ 10^5\ (\rho_g / \rho_p)^{2,2}$$

et

$$(eq\ 34) \quad W_p / \rho_p = (U_{ch} - U_t) (1 - \epsilon_{ch})$$

$$U_{ch} = u_{ch} / \epsilon_{ch} \quad W_p = Q_p / \pi D^2 / 4$$

Yang propose aussi le critère suivant pour ne pas avoir d'engorgement :

$$(eq\ 35) \quad U_t / \sqrt{gD} < 0,35$$

La relation de Dalla Valle [83] est applicable pour le transport vertical et horizontal, seules les valeurs des constantes changent :

$$(eq\ 36) \quad U_{ch} = k (1 + 62,3 / \rho_s)^{-1} d_p^{n'} \quad (\text{unités anglosaxonnes})$$

Ecoulement		
	Vertical	Horizontal
k	910	270
n'	0.60	0.40

tableau 9: constantes de la relation de Dalla Valle

Les domaines d'application sont: pour d_p compris entre 4 à 6 mesh et 14 à 20 mesh (soit de 4,5 mm à 3,15 mm et de 1,4 mm à 0,8 mm), pour $\rho_s < 187 \text{ lb ft}^{-3}$ ($\approx 3000 \text{ kg/m}^3$) et un rapport de charge de 5 à 8 lb/(s sq ft) (soit 24,41 à 39,06 kg/s m^2).

III.4.2. vitesse du solide

De nombreuses études présentent la détermination de la vitesse du solide U_p ou la vitesse relative U_r ($U_g - U_p$) appelée aussi vitesse de glissement ("slip velocity").

Si on considère une particule unique transportée dans un fluide dans une conduite verticale de grand diamètre, en négligeant les forces de frottements, on montre que la vitesse de glissement du solide est égale à la vitesse limite de chute libre. Cette approximation est parfois exagérée comme le montrent les différents résultats publiés.

Hellinckx et Van Rompay [84] étudiant le transport de grains de 50 à 300 μm dans un tube de 10 mm de diamètre, à des concentrations inférieures à 0,10 % en volume, corrélaient la vitesse relative à la vitesse du gaz selon la relation:

$$\begin{aligned} \text{(eq 37)} \quad U_r &= A U_g - B & A &\approx 0,880-0,970 \\ & & B &\approx U_t \end{aligned}$$

Konno [85] propose une relation du même type que celle de Hellinckx :

$$\text{(eq 38)} \quad U_r = U_g - U_t$$

Cette équation résulte de l'étude sur des particules de 100 à 1000 μm , dans des tubes de diamètre compris entre 26 à 47 mm et des concentrations de solide inférieures à 0,2 %.

Jones et coll[86] utilisant des grains de diamètre variant de 156 à 1247 μm , de facteur de forme variant de 0,40 à 0,97 avec des gaz de

transport dont la masse volumique varie de 1,6 à 4,96 kg/m³ corrélerent la vitesse relative en se basant sur une analyse adimensionnelle. Les résultats rapportés ont été obtenus dans une section verticale avec un écoulement descendant. La corrélation proposée est la suivante :

$$\text{(eq 39)} \quad U_r = 2.40 (\rho_s - \rho_g)^{0,673} d_p^{1,02} \alpha^{0,7} \rho_g^{-0,327} \eta^{-0,349}$$

Cette relation a été déterminée avec des concentrations de solide comprises entre 0,1 à 0,5 % volumique et le diamètre de tube de transport de 10 à 25 mm.

Schuchart [87] a déterminé une relation empirique sur des particules de quartz ou de polyamide :

$$\text{(eq 40)} \quad U_p = U_g [1 + C (\rho_p / \rho_g - 1)^{2/3} (d_p / D)^{2/3} (1 + 200 / (Fr - Fr_0))]^{-1}$$

$$C \approx 0,015 - 0,05$$

Le domaine d'étude a été le suivant : le rapport ρ_p / ρ_g varie de 880 à 2000, le rapport d_p / D de 0,043 à 0,086 pour des diamètres moyens de particules de 1,49 à 2,96 mm.

Lodes et Mierka [88] proposent une relation déterminée sur des particules de polypropylène et de verre de diamètre moyen compris respectivement entre 90 et 368 μm , entre 65 et 182 μm , de masse volumique égale respectivement à 906 kg/m³ et à 2614 kg/m³. La relation est la suivante :

$$\text{(eq 41)} \quad U_s = U_g - 0,015 * Re^{0,1} * R^{-0,05} * (D/d_p)^{1,1} * U_t$$

Le nombre de Reynolds Re est défini par rapport au gaz.

Hinkle [89] propose une relation simple:

$$\text{(eq 42)} \quad U_s = U_g * [1 - 0,1233 * d_p^{0,3} * \rho_s^{0,5}]$$

Une relation analogue, où l'influence du diamètre de la conduite y est incorporée, est proposée par I.G.T [89]:

$$(eq\ 43) \quad U_s = U_g * (1 - 0,68 * d_p^{0,92} * \rho_s^{0,5} * \rho_g^{-0,2} * D^{-0,54})$$

Nous avons présenté quelques relations permettant de déterminer la vitesse du solide dans un écoulement cocourant vertical d'une suspension gaz-solide. Dans la littérature, d'autres auteurs proposent des relations analogues. Nous pouvons citer Barth [90] et Yang [91] qui font apparaître dans leur relation le coefficient de friction du solide dont la détermination est délicate. La relation de Yousfi [92] nécessite un calcul itératif pour la détermination de la vitesse moyenne du solide. La comparaison de la plupart de ces relations est effectuée dans la deuxième partie de ce travail.

III.6.5. METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.6.5.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de faire l'inventaire des techniques expérimentales nécessaires à la détermination des grandeurs relatives au comportement du solide dans un milieu fluidisé ou transporté. Ces paramètres sont nécessaires pour une bonne compréhension de l'écoulement d'une suspension gaz-solide. Ce sont:

- * la masse volumique apparente ou expansion du lit ou concentration des particules.
- * la distribution de taille des particules (diamètre moyen)
- * la vitesse des particules

Ces paramètres ont été examinés dans les corrélations citées précédemment. Certaines techniques permettent d'obtenir les trois paramètres précités. Dans leur présentation, nous tenterons de préciser leur domaines d'application.

III 6.5.2. Méthodes expérimentales rapportées dans la littérature

Plusieurs méthodes ont été développées pour mesurer les paramètres avec lesquels on peut caractériser l'écoulement du solide. L'utilisation de ces méthodes est tributaire du matériel disponible et des données que l'on désire obtenir. Ces méthodes sont pour la plupart influencées par plusieurs facteurs :

- concentration en solide
- taille des particules
- nature chimique et physique du milieu (corrosif, abrasif, ...)
- température, pression.

Parmi ces méthodes, on distingue :

- les méthodes photographiques
- la méthode par impact
- les méthodes optiques
- les méthodes thermiques
- les méthodes par marquage de particules
- les méthodes d'échantillonnage

Cheremisinoff [93] a passé en revue toutes ces méthodes en présentant leur domaine d'application et de validité. La présentation de chaque méthode est renvoyée à un exemple de la littérature. Dans ce chapitre, nous en présenterons un résumé.

III 6.5.3. Les méthodes photographiques

L'utilisation de ces méthodes pour des particules de faibles tailles ou se déplaçant à très grande vitesse est difficile car elles nécessitent une bonne exposition lumineuse et l'interprétation des images est complexe.

L'intensité lumineuse, la taille des particules, leur vitesse, l'angle d'incidence du faisceau lumineux et le temps d'exposition

doivent être correctement choisis pour obtenir une photographie exploitable.

L'intensité lumineuse incidente I_0 est inversement proportionnelle au volume de la particule et proportionnelle à sa vitesse:

(eq 44) $I_0 \approx d_p^{-3}$

(eq 45) $I_0 \approx U_p$

La figure 18 ci dessous présente un montage expérimental utilisée par Findley et Welsh [94] qui utilisent un double flash obtenu par une lumière stroboscopique.

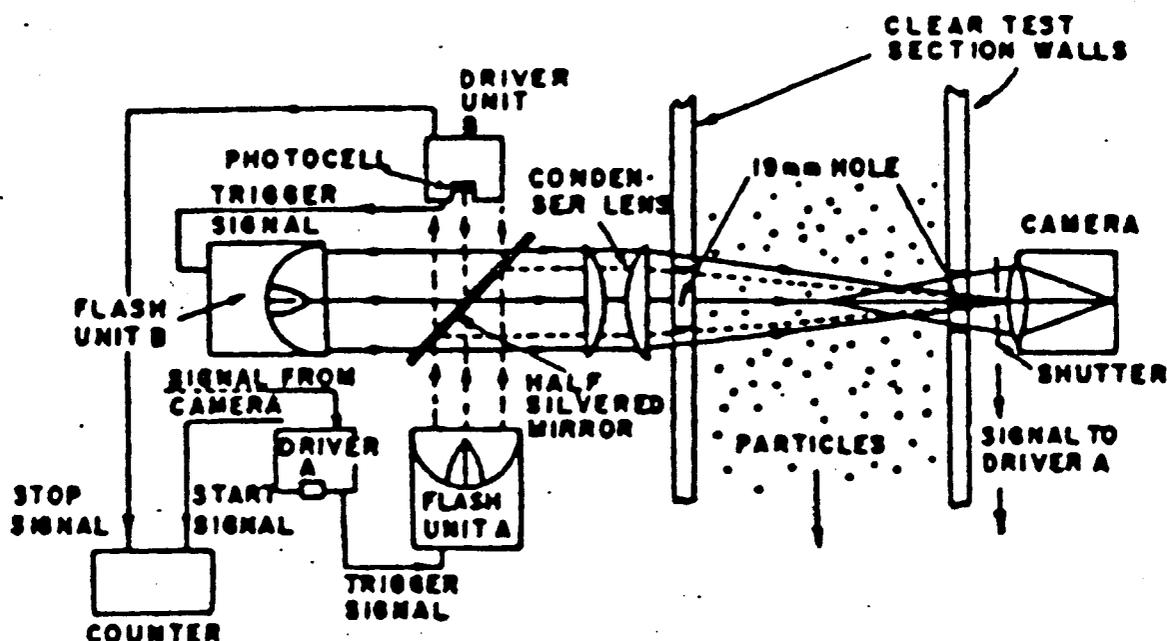


figure 18: technique du double flash de Findley et Welsh

Cette méthode nécessite de nombreux réglages [profondeur de champ, focal etc...]. Simmons et Gaag [95] ainsi que Dix [96] ont remplacé la plaque photographique par des photodétecteurs qui permettent d'obtenir la position longitudinale des particules. Les signaux émis par les photodétecteurs traités par un microordinateur, permettent d'obtenir les coordonnées spatiales-temporelles des particules.

Il existe une variante à la technique photographique, il s'agit de la technique holographique (fig 19). Elle permet de transformer l'analyse bidimensionnelle en analyse tridimensionnelle. Elle permet d'obtenir l'analyse de la distribution de flux de particules et est applicable pour des vitesses de particules atteignant 100 m/s.

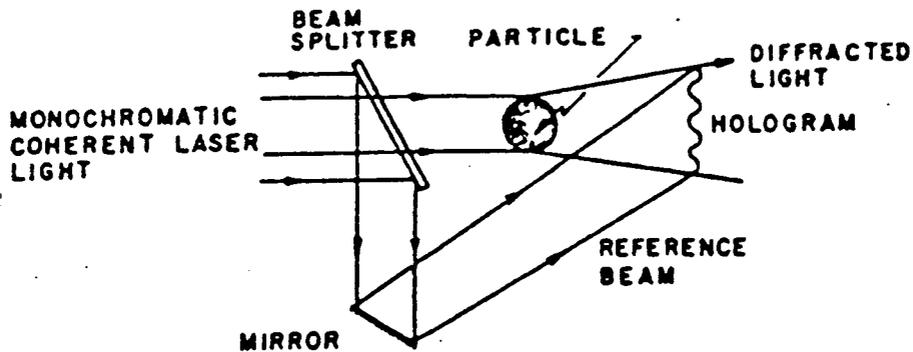


figure 19: technique holographique

III.6.5.4. méthode d'impact

Cette méthode consiste à mesurer la force exercée sur un obstacle inséré dans le champ de l'écoulement. Une variante de cette technique, développée par Uzi Mann et Crosbi [97], consiste à comptabiliser le nombre d'impacts et leur amplitude sur une sonde piézoélectrique. Cette sonde doit être d'une taille proche de celle des particules (compte tenu des limites de la miniaturisation, elle ne s'applique qu'aux grosses particules uniques). L'étude des signaux émis par la sonde piézoélectrique permet de déterminer la vitesse locale des particules, on en tire donc les profils de flux, de vitesse et de concentration de particules. La sonde et le dispositif attendant perturbent le régime d'écoulement.

III.6.5.5. Les méthodes thermiques

L'anémomètre à fil chaud est un moyen simple et puissant pour l'analyse des écoulements turbulents monophasiques, il est applicable à l'écoulement d'une suspension gaz-solide mais l'interprétation est plus délicate. Cette sonde est constituée d'un élément sensible (conducteur) que l'on peut chauffer électriquement et dont la résistance varie avec la température. Placé dans un écoulement, cet élément est refroidi par convection forcée. La température de l'élément est donc fonction de la vitesse et de la température du fluide. Il existe différentes variantes d'anémomètres selon les cas de figure rencontrés avec le fluide véhiculé :

- anémomètre à intensité de courant constant
- anémomètre à température constante

III.6.5.6. Les méthodes optiques

Ces techniques mettent en jeu l'atténuation ou la réflexion d'un faisceau lumineux (visible) ou plus énergétique (RX, R γ). L'une des plus simples à mettre en oeuvre est l'atténuation d'un faisceau de lumière blanche. Cette lumière blanche est transmise par des fibres optiques en général.

Evidemment, la technique employée dépend du milieu solide mis en sa présence mais aussi des paramètres que l'on désire obtenir. La quantité de lumière émise et recue par le capteur dépendra du caractère absorbant ou réfléchissant des particules solides.

Dans le cas où l'on utilise des fibres optiques, il est possible de déterminer la vitesse de particules et leur taille par la technique de mesures des temps de transit. Pour une disposition bien particulière, Oki [98] propose un double jeu de sondes montées à une distance l donnée (fig 20). Les signaux émis par les 2 sondes réceptrices sont déphasés de τ_m . Par un traitement de signal approprié et par un étalonnage préliminaire, il est possible de déduire le diamètre de la particule. Le domaine d'application est de 200 μm à 1 mm de diamètre de particules.

Cette technique de mesure de temps de transit peut être appliquée à d'autres grandeurs mesurables telles que la constante diélectrique du milieu, la variation d'un champ électrique ou magnétique. Dans la partie expérimentale, nous aborderons cette technique appelée aussi méthode d'intercorrrelation.

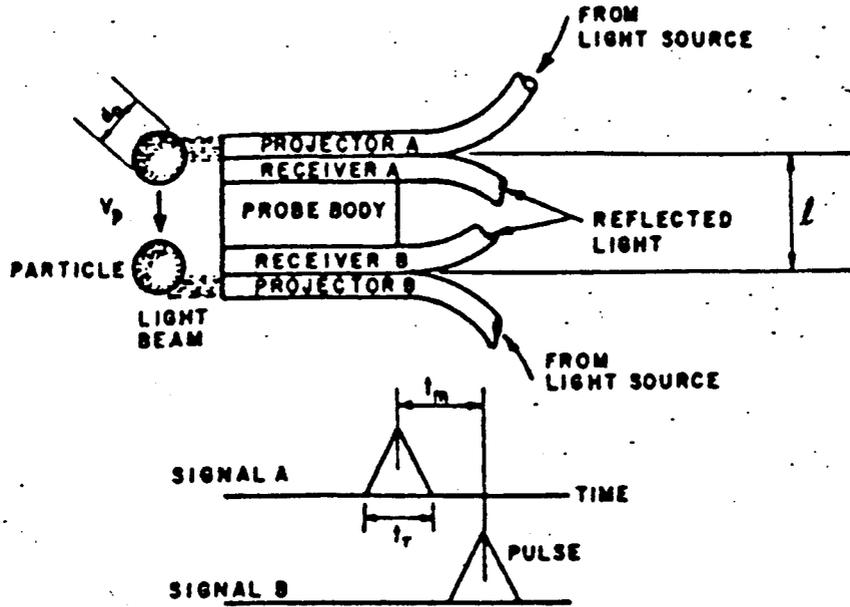
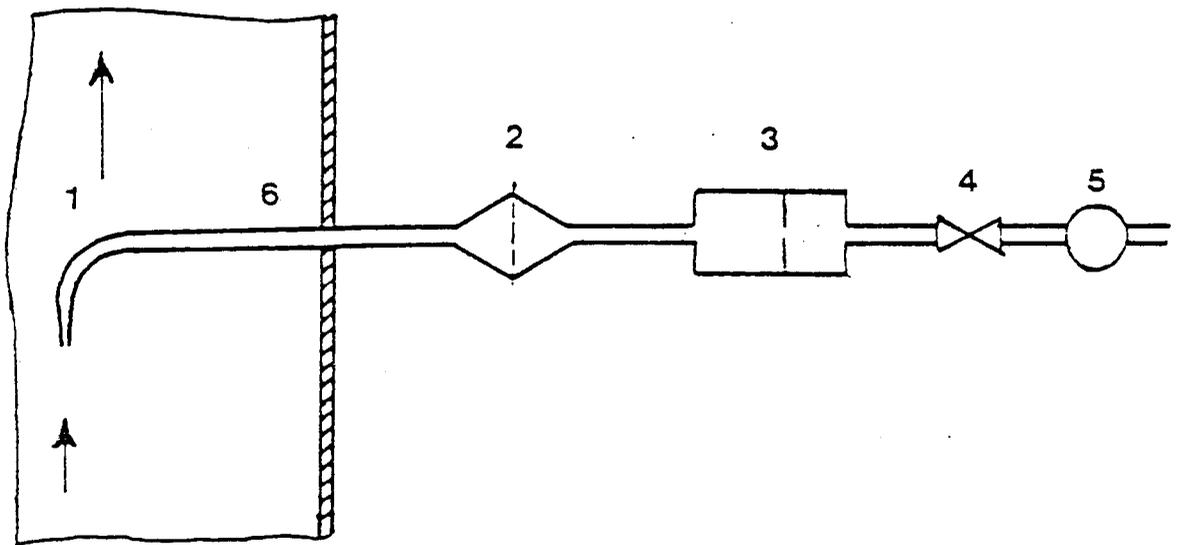


Figure 20: technique de la mesure du temps de transit.

Nous pouvons aussi classer la vélocimétrie laser parmi les méthodes optiques. Elle permet d'effectuer des mesures ponctuelles sans perturbation de l'écoulement. Le principe de mesure est basé sur l'effet Doppler qui affecte la lumière diffusée par une particule en suspension dans le fluide en mouvement. Cet effet se traduit par une différence entre la fréquence de l'onde diffusée et la fréquence de l'onde incidente. Cette méthode de vélocimétrie laser n'est applicable que pour des suspensions diluées. Elle nécessite un choix judicieux de l'unité de traitement du signal pour éliminer tous bruits parasites (les faisceaux laser doivent être stables), de plus les suspensions ne doivent pas être opaques.

1116.5.7. méthode de prélèvement

Cette méthode est utilisée pour mesurer le flux massique dans une suspension gaz-solide. On introduit une sonde dans la conduite, où circule la suspension gaz-solide, avec laquelle on prélève un échantillon de la suspension et on pèse les particules retenues. Azzi [99] a conçu une sonde de prélèvement (fig 21). Il s'est surtout intéressé à la relève de profils de flux dans un lit circulant. Pour ce type de sonde, le problème qui se pose est de savoir si le prélèvement effectué est représentatif de la suspension gaz-solide. Dans les travaux publiés, il apparaît une contradiction concernant l'effet de la vitesse d'aspiration à travers la sonde sur la représentativité des prélèvements. Certains auteurs préconisent d'effectuer le prélèvement de manière isocinétique (égalité de la vitesse dans la sonde et dans la conduite) [100,101], d'autres préconisent d'utiliser une vitesse d'aspiration supérieure à celle du gaz dans la conduite [102]. Azzi [99] signale que les sondes isocinétiques nécessitent des contraintes d'utilisation non négligeables et sont peu précises pour des vitesses faibles.



- | | |
|-------------------------------|----------------------------------|
| 1 Sonde de prélèvement | 4 Dispositif de réglage du débit |
| 2 Séparateur de particules | 5 Dispositif d'aspiration |
| 3 Appareil de mesure du débit | 6 Rallonge du corps de la sonde |

figure 21: schéma d'une sonde de prélèvement

III 6.6. Le transfert de chaleur

Les effets de la présence de solide dans un écoulement gaz-solide sur le transfert de chaleur sont étudiés avec le plus grand intérêt. Koble [103] ainsi que Farbar et Morley [104] ont montré que la présence de solide dans un gaz augmente la vitesse de transfert de chaleur, souvent de manière significative. Dans un premier temps, on a cherché à expliquer l'augmentation du coefficient de transfert de chaleur en supposant que la suspension gaz-solide peut être considérée comme un mélange homogène [105,106]. Cependant les données expérimentales indiquent que cette hypothèse est fautive, car elle n'explique pas la modification du profil de vitesse et en conséquence du profil de température. Sadek [107] suggère que les particules transportées modifient le développement de la couche laminaire et la couche thermique à l'intérieur du tube, alors même que les propriétés thermiques des particules affecteraient le profil de température du gaz le long du tube en agissant comme une multitude de puits thermiques.

D'autres mécanismes expliquent l'augmentation du coefficient de transfert de chaleur du gaz en présence du solide, comme la convection de la chaleur sensible transportée par les particules avec un échange entre la paroi et le coeur du flux [108], à la condition que les particules s'échangent très rapidement entre ces deux régions.

Boothroyd [109] remarque que les coefficients de transfert de chaleur augmentent lorsque :

- * la taille des particules diminue
- * la valeur du nombre de Reynolds diminue
- * le diamètre du tube augmente
- * le rapport solide sur gaz augmente.

La figure 22 illustre bien le dernier cas de figure.

Nous avons regroupé dans le tableau 10 différentes corrélations permettant d'estimer le coefficient de transfert de chaleur.

ref	Auteur	corrélations
109	SADEK	$\Delta h/h_0 = \alpha (nD^3)^a (d_p/D)^b (Re_0)^c$ $\Delta h/h_0 = 0.20 (n d_p^2 D)^{1.19}$ $d_p: 20-600 \mu m \quad D: 17-102mm \quad Re: 4000-80000$ $W_s/W_g > 300$
110	ROYSTON	$h_t/h_g = 0.260 W_s C_{ps} / W_g C_{pg}$
111	DANZIGER	$h D/k = 0.0784 (D G/\mu)^{0.66} (W_s/W_g)^{0.45}$ $Re: 178-25400 \quad W_s/W_g: 2-446 \quad D: 0.689-1.497 \text{ inch}$
112	WEN	$h = C_{ps} \mu d_p^{-1} (\rho_m/\rho_s)^{0.3} (U_t^2/g d_p)^{0.21}$

tableau 10: différentes corrélations pour la détermination du coefficient de transfert de chaleur

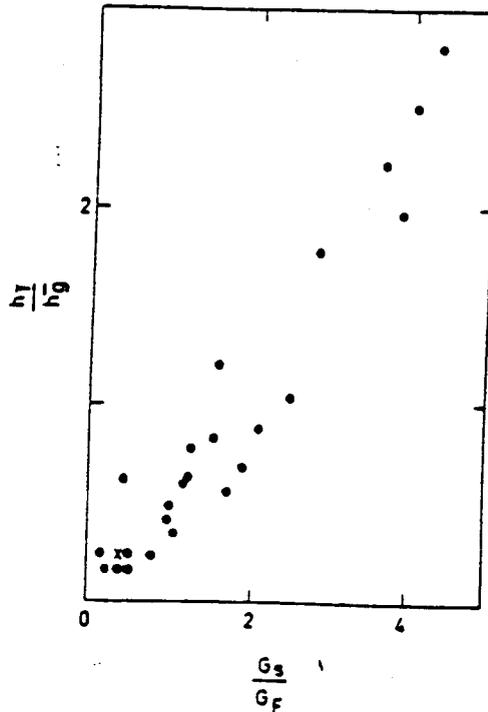


figure 22: variation de h_t/h_g en fonction du rapport de charge [110]

III 6.7. L'attrition [113]

Dans ce paragraphe, nous allons aborder l'attrition des particules solides, les différentes manières de l'évaluer et les remèdes. L'attrition est affectée par un grand nombre de variables (tableau 11), inhérentes aux particules elles-même mais aussi à leur environnement.

Propriétés des particules	Propriétés de l'environnement
taille forme surface externe porosité dureté défauts de structure	temps vitesse pression contrainte température

tableau 11: variables de l'attrition

L'attrition correspond à la transformation de grosses particules en petites particules qui les érodent à leur tour. La fragmentation des grosses particules est essentiellement due aux chocs entre particules et la paroi, à l'érosion par les fines. Les forces causant cassure ou abrasion proviennent des collisions de particules de haute vitesse où l'énergie cinétique est absorbée durant le choc. La direction des collisions avec les parois, les formes des obstacles, les vitesses relatives influencent fortement la nature de la fragmentation.

III 6.7.1. Les effets de l'attrition

L'attrition a un nombre d'effets différents. Leur relative importance peut être jugée dans chacun des cas par des critères commerciaux et techniques.

Les propriétés des particules changent avec l'attrition, selon

les conditions d'utilisation. Les changements d'angle interne de friction, la distribution de taille de particules, l'aire spécifique, la densité apparente ou la vitesse de fluidisation peuvent avoir des effets importants.

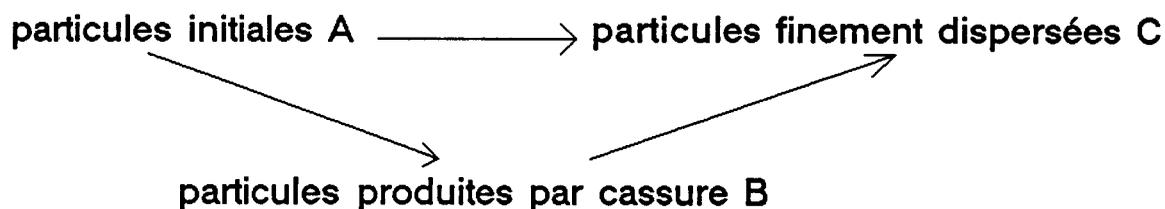
La perte de solide due à une diminution de taille de particules peut être inacceptable dans certains procédés (procédé où interviennent des catalyseurs à base de Pt ou de Pd). Dans certaines circonstances, la perte de fines peut être maîtrisée en réagglomérant les plus grosses des fines que l'on réintroduit dans le procédé.

Le choc particule-paroi peut causer dans certains cas le percement des tuyauteries. Les plus fines peuvent contaminer les produits obtenus par le procédé (par exemple problème de coloration).

III.6.7.2. Le processus d'attrition

Le processus d'attrition est relativement complexe. Les différents mécanismes dépendent du système particulier "attritant".

Blinichev [114] a proposé le schéma simple en étudiant le phénomène d'attrition dans un lit fluidisé:



Pour quelques produits (gel de silice, charbon,...), la route A vers C est prédominante, particulièrement à faible vitesse. Pour d'autres produits, la voie A→B→C devient prédominante surtout lorsque U/U_{mf} est supérieur à 3.

Wei [115] propose un schéma analogue mais plus détaillé. Ces travaux se sont surtout portés sur les catalyseurs de FCC. Une particule de catalyseur de cracking est généralement composée d'un certain nombre de cristallites élémentaires dispersées dans un matériau servant de matrice amorphe. Il a identifié 2 mécanismes par

lequel une grosse particule peut éclater en petites particules ("grinding" ou pulvérisation) ou élimination abrasive d'une couche de cristallites ("shattering" ou désintégration profonde de la matrice) (fig 22).

III.6.7.3. indice d'attrition

L'estimation de l'attrition peut être effectuée sur des particules individuelles ou sur un groupe de particules ou sur les propriétés du matériau brut. La figure 23 montre les différentes estimations qui peuvent être faites.

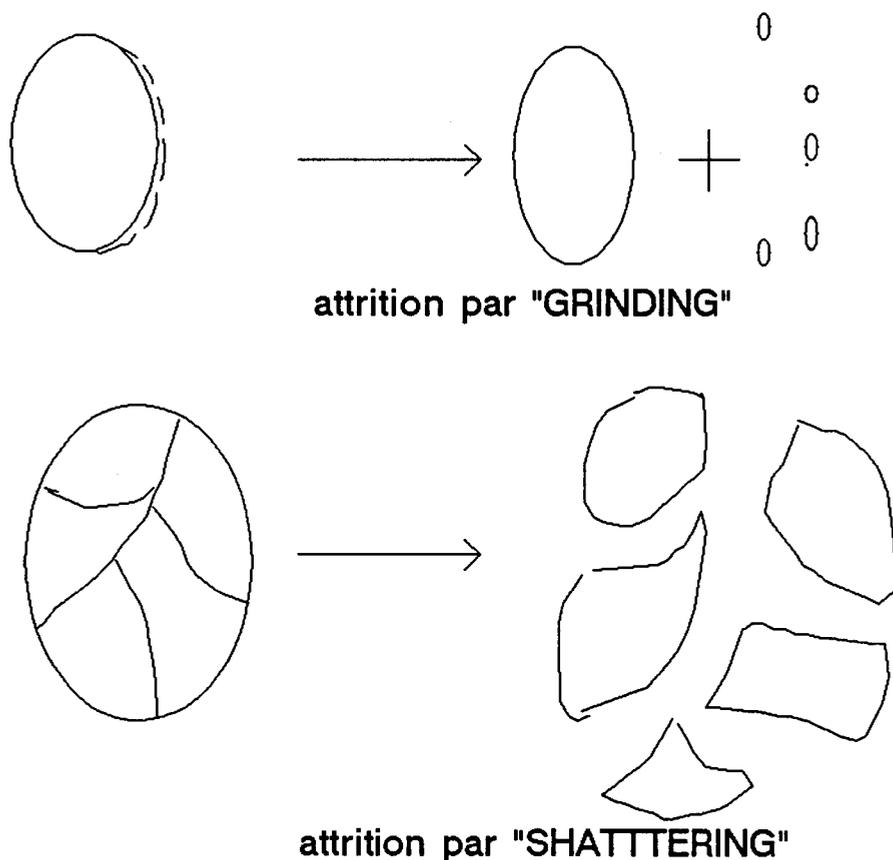


figure 22: mécanisme d'attrition

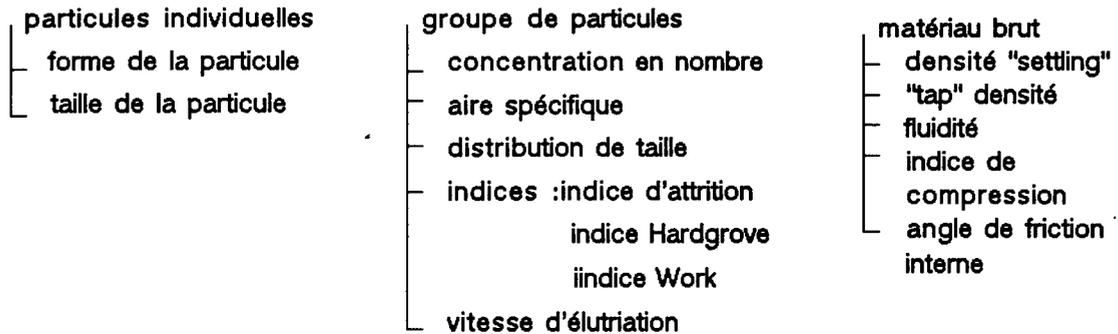


figure 23: estimation de l'attrition

Chaque auteur a son critère pour déterminer si tel ou tel type de particules a une bonne résistance à l'attrition.

Forsythe et Hertwig [116] définissent une vitesse d'attrition basée sur la production de particules de fines supérieures à 325 mesh (soit inférieures à 47 µm) pendant une heure. Leur définition est donc:

$$\frac{\% \text{ de fines } > 325 \text{ mesh finale} - \% \text{ de fines } > 325 \text{ mesh initiale}}{\% \text{ de fines } > \text{à } 325 \text{ mesh initiale}} \times 100 \text{ h}^{-1}$$

Cette technique permet de réaliser un classement de plusieurs solides en fonction de leur résistance à l'attrition.

La plupart des auteurs ainsi que certains tests commerciaux ont repris la définition de Forsythe et Hertwig (indice d'attrition d'Alcoa etc...).

III.6.7.4. Les tests d'attrition

De nombreux tests sont décrits dans la littérature. Vans et Keairns [117] présentent un synoptique (fig 24) où ils ont regroupé les différents tests.

Dans le cas d'un groupe de particules, le test le plus simple à mettre en oeuvre est celui de Forsythe (fig 25). Il consiste à placer une masse de particules sur un plateau percée en son centre d'un trou de 1/64" (soit 0,4 mm), d'y appliquer un débit de fluide à une pression et une vitesse en fût vide donné pendant un temps connu. Gwyn [118] a modifié le montage de Forsythe, au lieu d'un plateau avec un seul trou, il s'agit d'un plateau à 3 trous placé sur un triangle (fig 26).

Paramanathan et Bridgwater [119] utilisent une cellule d'attrition très différente de celle de Forsythe. Cette cellule comprend un anneau qui tourne dans une cavité contenant les particules à attriter à une vitesse donnée (fig 27). Après ce test d'une certaine durée, une analyse granulométrique sur les particules donne la résistance à l'attrition.

Il existe encore d'autres tests d'attrition, dont la collision de billes d'acier à une fréquence donnée, le test de compression ... [113]

particule unique (principalement fragmentation)	groupes de particule (fragmentation et abrasion)
— broyage	— lit fluidisé
— impact	— cellule de cisaillement
	— tambour tournant
	— broyage
	— vibration

figure 24: test d'attrition

III.6.7.5 Etude d'un cas particulier : renforcement de la résistance à l'attrition

Comme nous venons de le voir, l'attrition de particules est un problème complexe où de nombreux paramètres viennent se greffer (température, réactions chimiques), mais ce problème doit être maîtrisé car cela peut causer des dommages importants. L'une des manières de limiter l'attrition est d'avoir une structure morphologique particulière de la particule. La première approche est de fournir un "ciment" aux particules de catalyseur tel que la silice. Il s'est avéré que le mode de préparation ou d'addition de cette silice influait fortement les performances catalytiques malgré une très bonne résistance à l'attrition. Contractor [120] propose d'utiliser le tétraéthylorthosilicate dans la fabrication du catalyseur "UPO" pour la synthèse de l'anhydride maléique. Le tétraéthylorthosilicate génère en milieu aqueux ou organique de la silice in situ qui se répartie uniformément dans un grain de catalyseur (fig 28). Cette substance a l'avantage de donner des grains de catalyseurs de très bonne tenue mécanique en conservant une bonne performance catalytique.

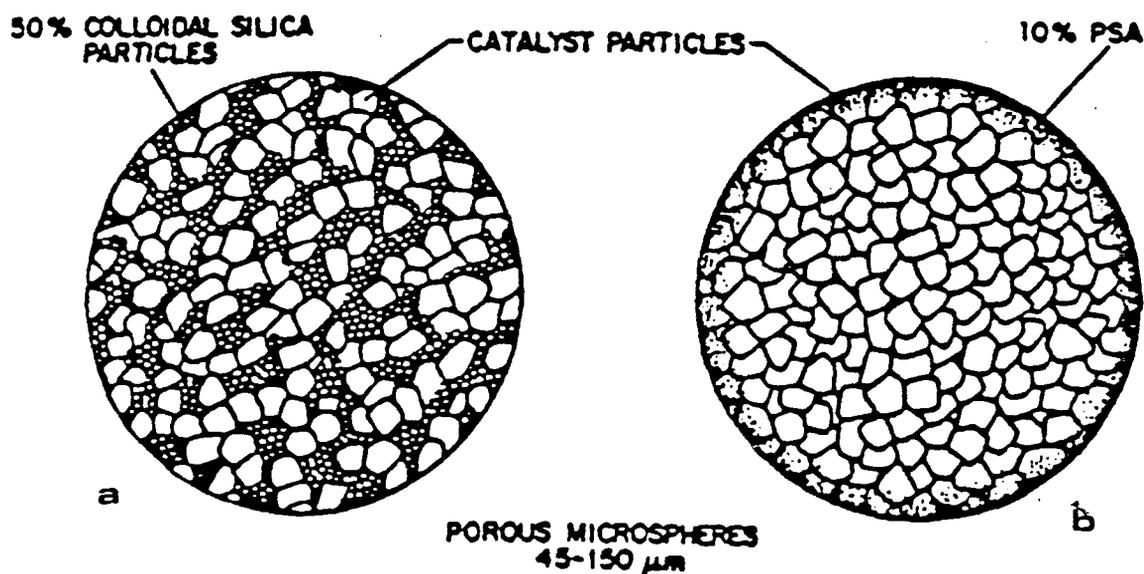


figure 28: catalyseur UPO a=sans teos b=avec teos
teos=tétraéthylorthosilicate

L'autre technique consiste à utiliser une matrice et à y déposer le précurseur catalytique dessus comme le propose Klapstov [121]. Pour réduire l'attrition dans le transport pneumatique, il est conseillé d'avoir dans le lot de particules 10% de fines. Cette fraction limite ainsi l'érosion des particules plus grosses. Cette condition a été vérifiée par Ponomareva [122]. Elle propose de rajouter des fractions infimes de particules pour jouer le rôle de lubrifiant. Elle conseille de rajouter de la baryte (sulfate de baryum). Sur la figure 29, l'ajout de fines particules de baryte à une teneur de 0,5% réduit de moitié la vitesse d'attrition.

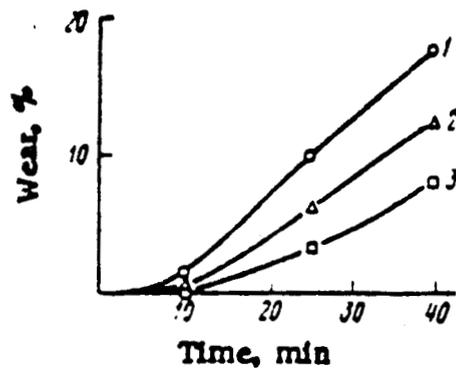


figure 29: influence de l'ajout de baryte

- 1: sans baryte*
- 2: baryte 20 µm*
- 3: baryte 1 µm*

La préparation de catalyseur par "spray-dryer" permet d'avoir des particules de taille homogène et une bonne résistance à l'attrition. Nous avons donc à notre disposition une panoplie de parades pour réduire au mieux l'attrition.

Conclusion :

Dans cette partie, nous avons abordé d'une part, la réaction d'oxydation déshydrogénante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique, d'autre part, les différents paramètres affectant la

marche d'un réacteur à lit transporté. Une très bonne connaissance de l'influence de différents facteurs, tel que l'état d'oxydation initial et à l'état stationnaire du catalyseur, la teneur de la vapeur d'eau nécessaire à l'obtention de bons rendements en acide méthacrylique, les paramètres physicochimiques (température, composition du mélange et pression partielle des divers réactifs) permettrait à priori d'obtenir de meilleures performances catalytiques. Cependant l'optimisation du procédé par ajout de vapeur d'eau notamment s'accompagne d'un surcoût énergétique dont il faut s'affranchir. Dans cette optique, le choix s'est porté vers l'utilisation d'un réacteur à lit transporté. Les différentes données de base concernant l'hydrodynamique, le choix morphologique des particules, l'attrition, le transfert de chaleur ont été examinées. Ces divers paramètres doivent être également maîtrisés pour bien contrôler le procédé.

Dans la seconde partie, nous allons donc aborder la conception du réacteur à lit transporté, son dimensionnement, les techniques expérimentales mises au point, les caractéristiques du catalyseur et les performances catalytiques obtenues.

PARTIE II

ETUDE DU REACTEUR A LIT TRANSPORTE

I Introduction :

L'utilisation du réacteur à lit transporté pour la réaction d'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique vient de l'intérêt de pouvoir séparer l'étape d'oxydation du réactif avec transformation du catalyseur (réduction par exemple) de l'étape d'oxydation et/ou régénération du catalyseur. Quelques brevets récents traitent de certaines applications catalytiques des réacteurs à lit transporté [1,2,3], notamment celle de l'oxydation ménagée du butane en anhydride maléique sur un catalyseur à base de phosphate de vanadyle "U-P-O". Ce catalyseur subit un processus redox de manière analogue au catalyseur à base de phosphate de fer, utilisé dans la réaction d'oxydation déshydrogénante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique. Ces deux systèmes catalytiques sont homologues. Il était donc logique d'essayer ce type de réacteur à l'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique.

A part l'analogie du système catalytique, la réaction AIB \rightarrow AMA est tributaire d'une forte proportion d'eau dans le flux gazeux nécessaire pour obtenir de bonnes performances catalytiques. L'objectif fixé était de réduire la teneur en eau dans la partie réactionnelle et de régénérer le catalyseur à la vapeur d'eau ou par un mélange O₂/N₂/vapeur d'eau. A ce mélange, on ajoute un réactif qui compenserait la perte éventuelle de phosphore du catalyseur lors du cycle réactionnel.

L'objectif principal fut le suivant:

- construire un réacteur pilote ou semi-pilote, pour

[a] montrer la faisabilité de la réaction dans un réacteur à lit transporté sans vapeur d'eau dans la partie réactionnelle ("riser")

(b) optimiser les conditions opératoires dans la partie réactionnelle et dans la partie de régénération pour atteindre les performances catalytiques analogues à celle du lit fixe.

(c) réaliser une optimisation du réacteur à lit transporté pour une extrapolation industrielle.

La réalisation de l'objectif principal a exigé la construction de deux montages complémentaires. Après consultation de la littérature concernant le sujet, il s'est avéré nécessaire de construire une maquette pour connaître le comportement hydrodynamique des particules solides dans le transport pneumatique. D'autres part, le manque de données cinétiques sur la réaction d'oxydation déshydrogénante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique nous a incité à mener une étude cinétique en lit fixe pour déterminer les constantes cinétiques, les énergies d'activation et de comprendre l'influence de la vapeur d'eau sur les performances catalytiques.

Dans la suite de l'exposé, ces trois différentes réalisations et les résultats expérimentaux obtenus seront présentés et discutés.

II Le réacteur à lit transporté :

III. Le réacteur

Le réacteur catalytique [fig 30] a été réalisé en acier inoxydable 316 L. Sa taille était tributaire du local où il allait être installé. Le dimensionnement du réacteur, pour toutes les parties qui le composent, respecte au mieux les différents critères de fonctionnement. Le réacteur à lit transporté est composé de trois parties: le "riser" ou section réactionnelle, le lit fluidisé ou section de régénération, le cyclone pour la séparation gaz-solide.

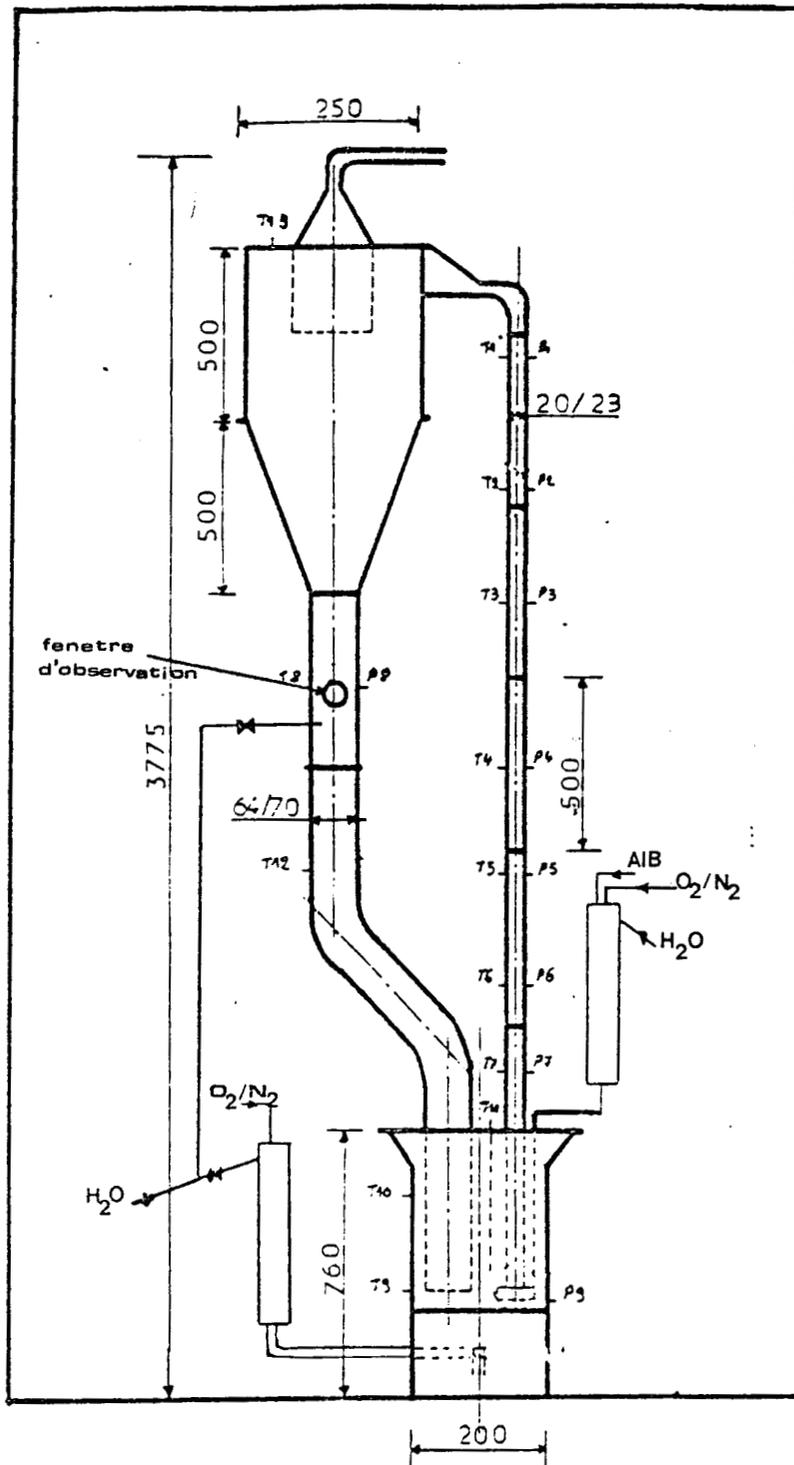


figure 30: montage expérimental du réacteur à lit transporté

III.1. Le riser (tube de transport)

Cette partie du montage comprend 5 sections, dont 4 sections ont une longueur de 500 millimètres, reliées entre elles par des raccords trois pièces. L'étanchéité de ces sections est réalisée par la partie conique du raccord. Le diamètre intérieur du tube de transport est de 20 millimètres, le diamètre extérieur est de 23 millimètres. L'épaisseur du tube a été choisie pour éviter le percement de la tuyauterie par l'abrasion causée par les particules de catalyseur se déplaçant à grande vitesse. Le tube doit aussi résister à la corrosion par le produit majoritaire, c'est à dire l'acide méthacrylique.

Chaque section est chauffée par une résistance de puissance nominale de 750 watts, réglée individuellement par un régulateur utilisant un algorithme PID du type Minicor 41. La régulation séparée de chaque section permet de fixer un profil de température longitudinal.

Sur le tube de transport et pour chaque section, se trouve au moins une ou deux prises d'échantillons gazeux réalisées par des tubes de dimension 4/6,35 mm. Les prises d'échantillons (P1-P7 fig 30) sont au nombre de 7. Celles-ci sont reliées à un tube commun de dimension 10/12 mm en acier inox 316 L maintenu à une température légèrement supérieure à 250°C par deux résistances chauffantes. Cette nourrice d'échantillonnage conduit à la boucle de la vanne d'injection automatique. Les détails des analyses seront présentés dans la section méthode expérimentale. Sept prises de température, pouvant être déplacées radialement, ont été installées à la perpendiculaire des tubulures d'échantillonnage (T1-T7 fig 30).

Comme nous pouvons le voir sur la figure 30, une section de transport est plongée à l'intérieur du lit fluidisé. Elle est donc chauffée par les gaz de fluidisation et par le passage de la suspension gaz-solide et des réactifs injectés par un pot élévateur (fig 32) situé à son extrémité basse. La section droite du tube de transport a une longueur totale de 2809 mm. Les prises d'échantillons

gazeux et de température radiale sont placées respectivement à 678 (T7,P7), 1035 (T6,P6), 1405 (T5,P5), 1677 (T4,P4), 2037 (T3,P3), 2500 (T2,P2), 2745 (T1,P1) millimètres à partir du bas du pot élévateur. Ces côtes serviront pour le tracé du profil de concentrations de chaque produit formé au cours de la réaction de déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique. Le choix du diamètre de la canalisation a été faite selon le critère suivant: hauteur/diamètre supérieur à 50 pour se placer en écoulement piston [4].

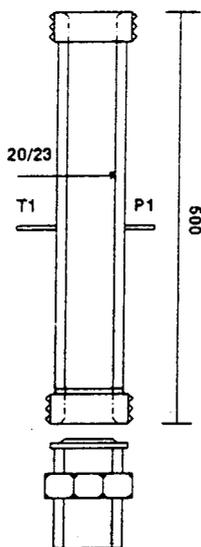


figure 31: schéma d'une jonction du riser

III.2. Le lit fluidisé

Le lit fluidisé est constitué de deux parties reliées entre elle par une bride métallique. La partie du bas, la boîte à vent, a une hauteur de 246 millimètres, elle possède une alimentation centrale en flux gazeux placée à 144 millimètres du fond. Cette partie supporte le distributeur constitué par une plaque de métal fritté d'une épaisseur de 5 millimètres, "acier poral" commercialisé par la société Métafram. La perte de charge occasionnée par la plaque est très faible. La seconde partie est constituée d'un tube d'une hauteur de 418 mm, d'un diamètre intérieur de 197 mm, surmontée d'une section de désengagement conique d'une hauteur de 96 millimètres. Le rapport hauteur sur diamètre du lit fluidisé a été fixé à 2 (la littérature conseille un

rapport compris entre 1 et 3). Le lit fluidisé est chauffé par 4 colliers chauffants, d'une puissance de 500 watts chacune, réparties de la manière suivante une sur la partie basse et trois sur la partie supérieure.

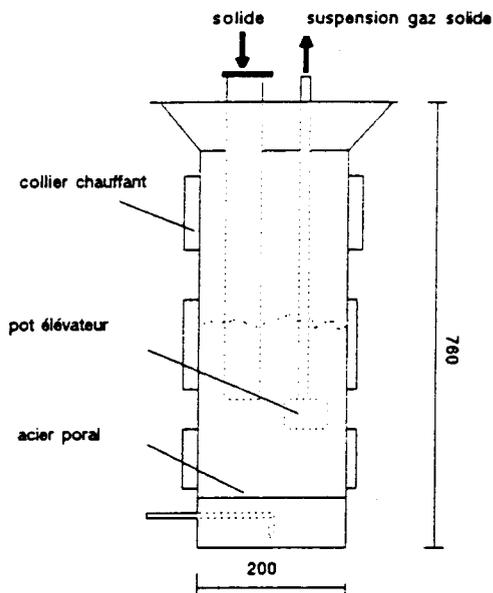


figure 32: schéma du lit fluidisé

III.3. La séparation gaz-solide

La séparation gaz-solide à la sortie du tube de transport est réalisée par un cyclone d'un diamètre interne de 250 mm constituée d'une section tubulaire de 500 mm et d'une section conique de 500 mm, ces côtes respectent le dimensionnement des cyclones usuellement utilisés. Le cyclone a été calculé pour séparer du gaz des particules solides d'une taille supérieure à 12 μm . Le cyclone est relié au lit fluidisé par une jambe de retour d'un diamètre interne de 64 mm et d'une hauteur totale de 1550 mm. Sur cette jambe de retour, nous avons monté une fenêtre en verre pour vérifier le passage du solide. Cette fenêtre pourra être équipée ultérieurement d'appareils de mesure, pour la mesure du débit de solide par exemple. Le cyclone et la jambe de retour sont également chauffés par des résistances électriques.

III.4. matériels annexes

Toutes les prises de températures et de leur régulation sont reliées à une armoire électriques de contrôle. Dans cette armoire, nous avons installé les régulateurs de température du type Minicor 41, fonctionnant en mode PID. Les températures sont lues sur l'écran du régulateur et sont enregistrées en temps réel sur une centrale d'acquisition multivoie Molytek. Cette centrale d'acquisition scrute les 32 voies en 2 secondes, donne un bulletin de données et un tracé des voies sélectionnées. Cette unité peut être par la suite reliée à un microordinateur pour une sauvegarde des données.

Le mélange des réactifs est contrôlé de la manière suivante:

* les débits gazeux sont contrôlés par des débitmètres massiques de la marque HiTech de la société Peritech. La consigne des débitmètres est fixée par des potentiomètres et la valeur de la consigne exprimée en pourcent du débit maximal est lue sur un écran digital.

* les débits liquides, ceux de l'eau et de l'acide isobutyrique, sont contrôlés par des pompes de la marque Gilson montées avec des têtes de pompe à piston. Le débit en liquide est choisi en sélectionnant une valeur sur un indicateur numérique. Chaque débit est contrôlé par une lecture sur une burette que l'on sélectionne par une vanne trois voies.

L'acide isobutyrique liquide est injecté dans le mélange oxygène-azote dans un vaporiseur rempli de garnissage en quartz (pour homogénéiser) et vaporisé à une température inférieure à 350°C pour éviter la combustion de l'acide isobutyrique. La teneur désirée en oxygène dans le mélange gazeux est obtenue par dilution de l'air dans l'azote, chacun des débits étant contrôlé par des débitmètres massiques. La température dans le vaporiseur est contrôlée par un thermocouple relié à la centrale d'acquisition et régulée par un rhéostat. Le mélange gazeux ainsi préparé, à une température choisie, est acheminé par une conduite vers le pot élévateur, où il servira à transporter les particules de catalyseur.

La fluidisation est obtenue par un flux gazeux composé d'eau, d'azote et d'oxygène. Le contrôle des débits est effectué de la même manière que pour le flux de transport. La vaporisation est réalisée de la même manière qu'auparavant sans contraintes de température pour le mélange. L'eau peut être injecté à deux niveaux, l'un dans la partie basse du lit fluidisé, le second dans la jambe de retour.

Tous les flux gazeux, de la fluidisation et du transport, sont acheminés vers un pot catalytique (catalyseur au Pt en nid d'abeille) pour y être brûlé avant d'être évacué à l'extérieur.

Pour le transport du solide, nous avons testé deux types de pot élévateur (P1,P2) représentés sur la figure 33a-b. Celui représenté sur la figure 33b est une variante d'un pot élévateur industriel; il permet d'éviter les régimes pistonnants, que nous avons pu observer visuellement sur la maquette "froide" présentée dans la suite du mémoire, il évite aussi le désarmorage du tranport de particule. Le pot élévateur fonctionne comme un siphon de transvasement, le solide s'écoule par les orifices de diamètre 5 mm.

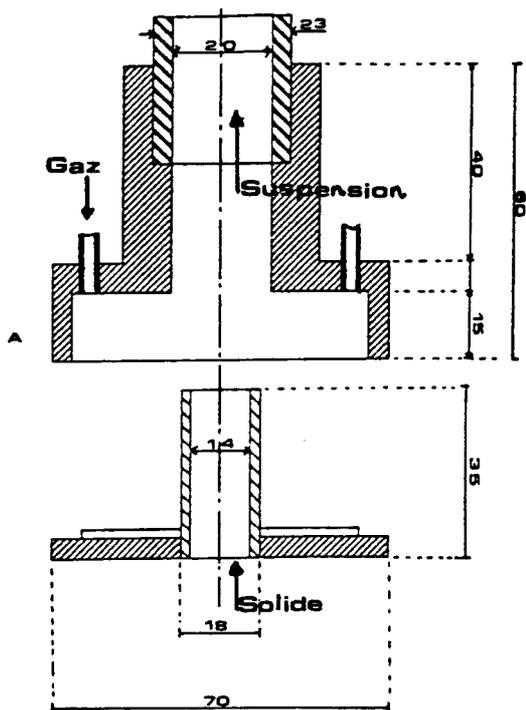


figure 33a: le premier pot élévateur P1

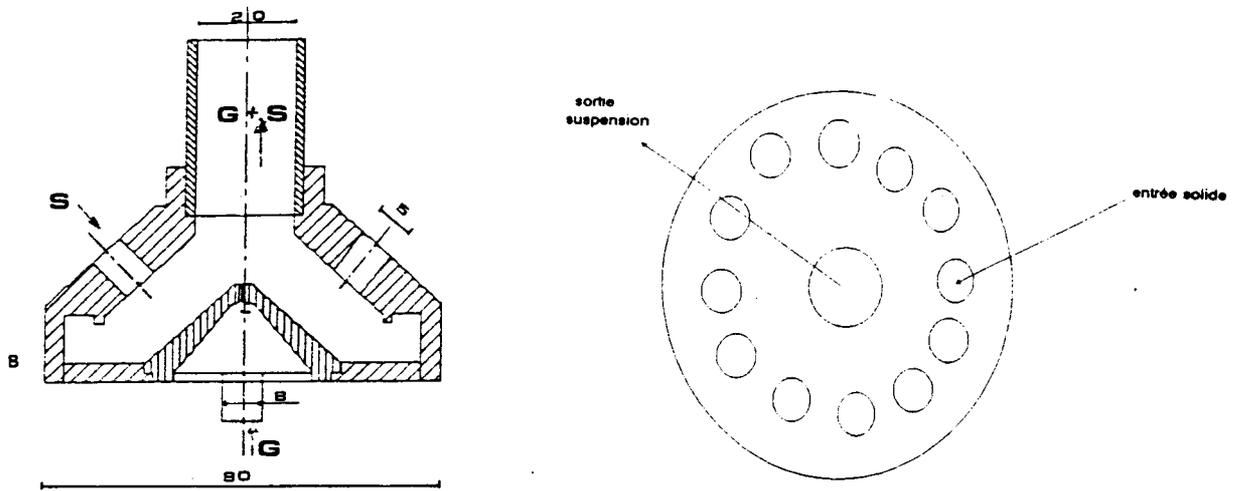


figure 33b: le second pot élévateur P2

112. La maquette froide (fig 34)

Comme il a été précisé dans l'introduction, la maquette froide a été réalisée dans le but d'étudier les phénomènes de transport, de visualiser les régimes d'écoulement, et déceler les différents incidents possibles de fonctionnement. La maquette froide est la réplique exacte du réacteur catalytique (fig 30). La partie test de transport est constituée par un tube en polyméthacrylate de méthyle transparent de dimension 20/25 et d'une longueur totale de 2,8 m. Elle est composée de 4 parties principales reliées par des brides ou raccord union. La principale difficulté était d'obtenir l'étanchéité par des liaisons métal-polyméthacrylate de méthyle; ceci a été résolu en plaçant des joints toriques. La première section (du bas) est immergée dans le bac de fluidisation. A son extrémité basse se trouve un pot élévateur, dont la fonction est d'assurer un débit stable de solide. Ce pot élévateur (fig 33a) consiste en deux cylindres qui viennent s'emboîter. Lorsque le gaz est envoyé dans ce système

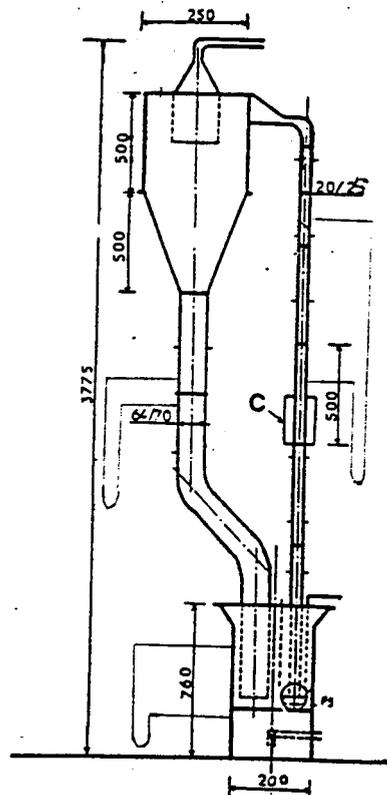
élévateur, la couronne de gaz crée une dépression qui aspire le solide et le transporte dans le tube. Evidemment ce système est tributaire de la masse se trouvant dans la partie fluidisation, mais aussi du mode de fluidisation dépendant des particules. Dans la continuité de cette section, nous avons un capteur de vitesse puis une section se prolongeant jusqu'à la séparation gaz-solide.

Le bac de fluidisation a été réalisé aussi en polyméthacrylate de méthyle. Le lit fluidisé a les mêmes dimensions que celles du réacteur catalytique. La séparation gaz-solide s'effectue grâce au cyclone de mêmes dimensions que celui décrit précédemment.

L'instrumentation de la maquette est complétée de 3 manomètres à eau pour mesurer la perte de charge à différents endroits du parcours du solide. Le premier est installé sur le lit fluidisé entre la boîte à vent et le haut du lit. Le second est installé sur le tube test de transport. Le troisième est monté sur la jambe de retour en amont et en aval d'une bride sur laquelle on peut adapter différents diaphragmes. Ces diaphragmes pourraient donner le débit de solide si on considérerait la phase solide comme une phase continue.

Sur cette maquette est monté un capteur de vitesse de solide de la marque Endress et Hauser. Le contrôle des débits de gaz est réalisée par des débitmètres à flotteur.

figure 34: la maquette froide



III Le réacteur à lit fixe

Le lit fixe (fig 35) a été construit pour établir la cinétique de la réaction d'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique. Son élément principal est un petit réacteur tubulaire d'un diamètre intérieur de 12 mm et d'une hauteur de 360 mm, réalisé en inox 316 L. La température est maintenue par un bain de sel (KNO_3 , NaNO_2 , NaNO_3). A l'intérieur du tube, nous avons un fritté en inox qui permet de déposer le catalyseur à étudier. Au centre du tube, une canne creuse traverse le réacteur et un thermocouple donne la température dans l'axe du lit et permet de détecter l'existence d'un point chaud. Les réactifs liquides sont injectés par l'intermédiaire de pompes Gilson en mode microdébit. Les débits des réactifs gazeux sont réglés par des débitmètres massiques. Le flux gazeux sortant du réacteur est divisé en deux, une faible fraction est injectée dans la ligne d'échantillonnage, l'autre dirigée vers un condenseur.

Le flux gazeux injecté dans la ligne d'échantillonnage balaye une boucle de 303 μl dont le contenu est périodiquement injecté dans un chromatographe de la marque Shimadzu GC 9A. Le protocole d'analyse sera vu par la suite.

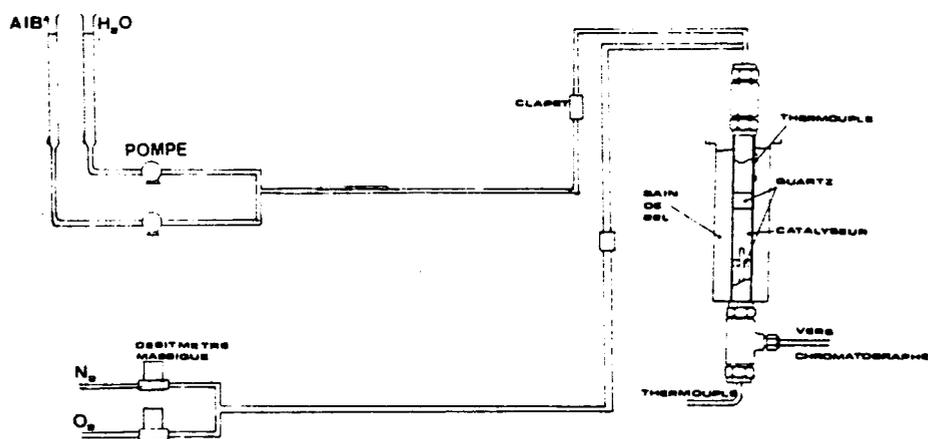


figure 35: le montage à lit fixe

IV les méthodes analytiques

L'analyse en ligne est le point le plus important du montage réactionnel. Pour éviter la condensation des produits, mais aussi le bouchage de la ligne d'échantillonnage par les produits de la réaction (polycondensation en général), celle-ci est chauffée à une température au moins égale ou supérieure à 250°C mais inférieure à 300°C.

IV1. protocole d'analyse sur le réacteur à lit transporté

L'échantillon gazeux prélevé balaye une boucle d'injection de 300µl chauffée à une température de 250°C avant d'être injecté dans le chromatographe. Le chromatographe utilisé est un DI700 commercialisé par la société Delsi instruments. L'originalité de l'analyse en ligne utilisée ici est de donner en une seule fois la teneur de presque tous les produits de la réaction, soit l'acide isobutyrique, l'acide méthacrylique, le propène, l'acétone, l'acide acétique, le gaz carbonique et l'oxyde de carbone.

Il faut signaler que les produits de la réaction ont des propriétés physiques très différentes puisqu'il y a des condensables et des incondensables à température ambiante. Dans le schéma analytique que nous avons utilisé, tous ces produits sont détectés sur le même système à ionisation de flamme (F.I.D.). Evidemment le CO et le CO₂ ne sont pas détectés par le FID directement. Nous avons donc utilisé un four de méthanation pour convertir le CO, CO₂ en CH₄ détectable par le FID. La séparation des produits se fait sur deux colonnes chargées, l'une réalisant la séparation du triplet CO, CO₂, C₃H₆ (sur Porapak Q), l'autre pour l'acétone, l'acide isobutyrique, l'acide méthacrylique (LAC2R). La séparation est réalisée par une programmation de commutation de colonne et une programmation de température. La programmation de température est représentée sur la figure 36.

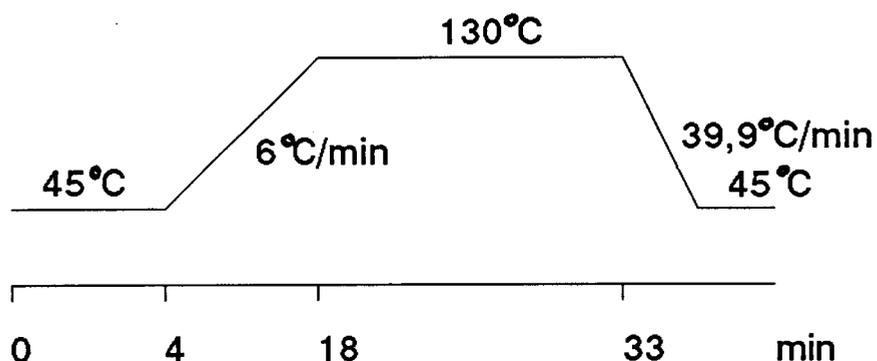


figure 36: programmation de température

Le schéma de branchement des colonnes et le programme des commutations sont présentés sur les figures 37 et 38. Le schéma comprend 4 vannes, respectivement de 10 voies (S1), 8 voies (S2,S4) et 6 voies (S3). L'analyse est réalisée de la manière suivante: dans un premier temps, la boucle d'échantillonnage est balayée, après l'injection les vannes S1 et S3 commutent, le gaz vecteur balaye la boucle et achemine le contenu dans la colonne chargée par le Porapak Q où ils sont bloqués de 1min 36s à 5 min. Pendant ce temps, l'acétone est dosée, à 5 min les vannes S2 et S3 commutent, le CO et le CO₂ traversent le four de méthanation, à 11 min la vanne S2 commute de nouveau le propène est dosé. A 16 minutes, la vanne S3 commute pour éviter de piéger l'acide méthacrylique et l'acide isobutyrique sur la colonne chargée par la phase Porapak Q. Ces deux constituants peuvent être ainsi dosés.

Le signal chromatographique est traité sur un intégrateur de la marque Shimadzu CR4A qui sauvegarde le chromatogramme pour un traitement ultérieur si nécessaire.

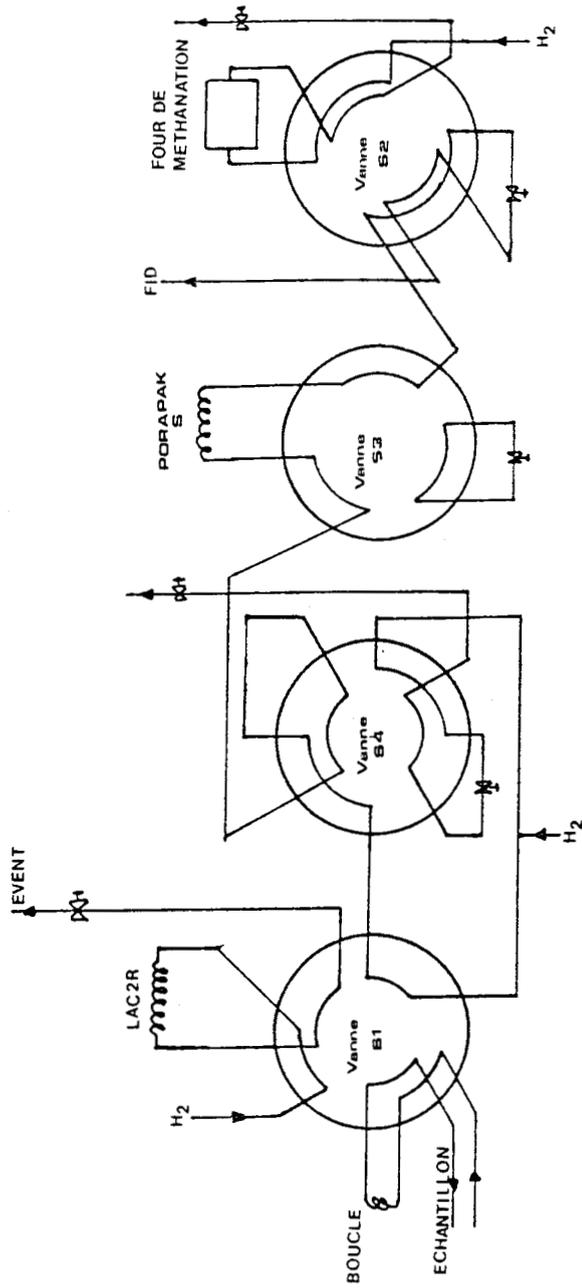
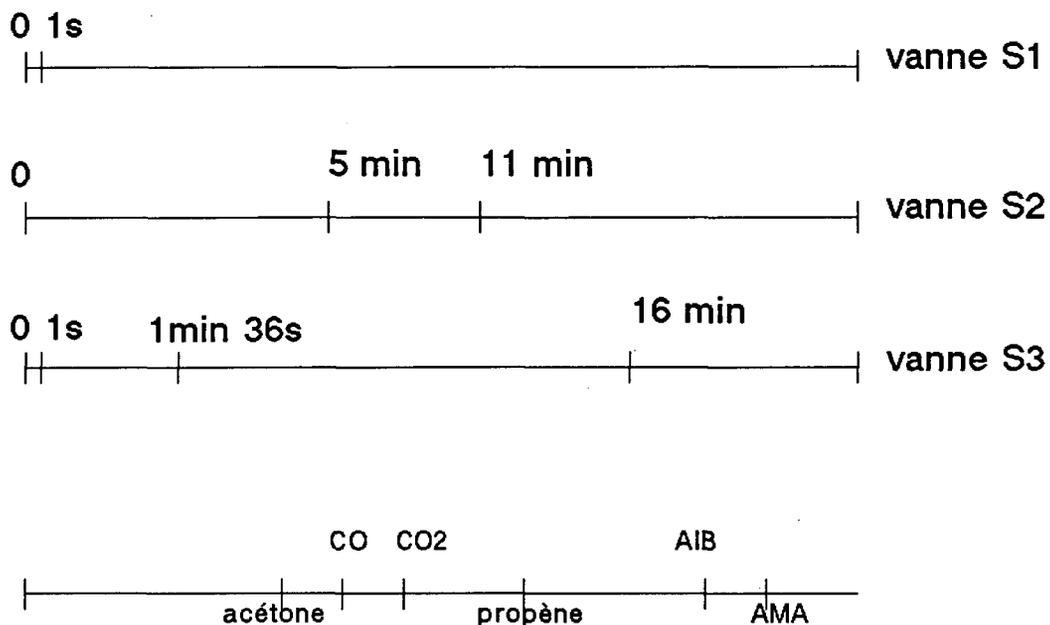


figure 37: commutation de colonnes

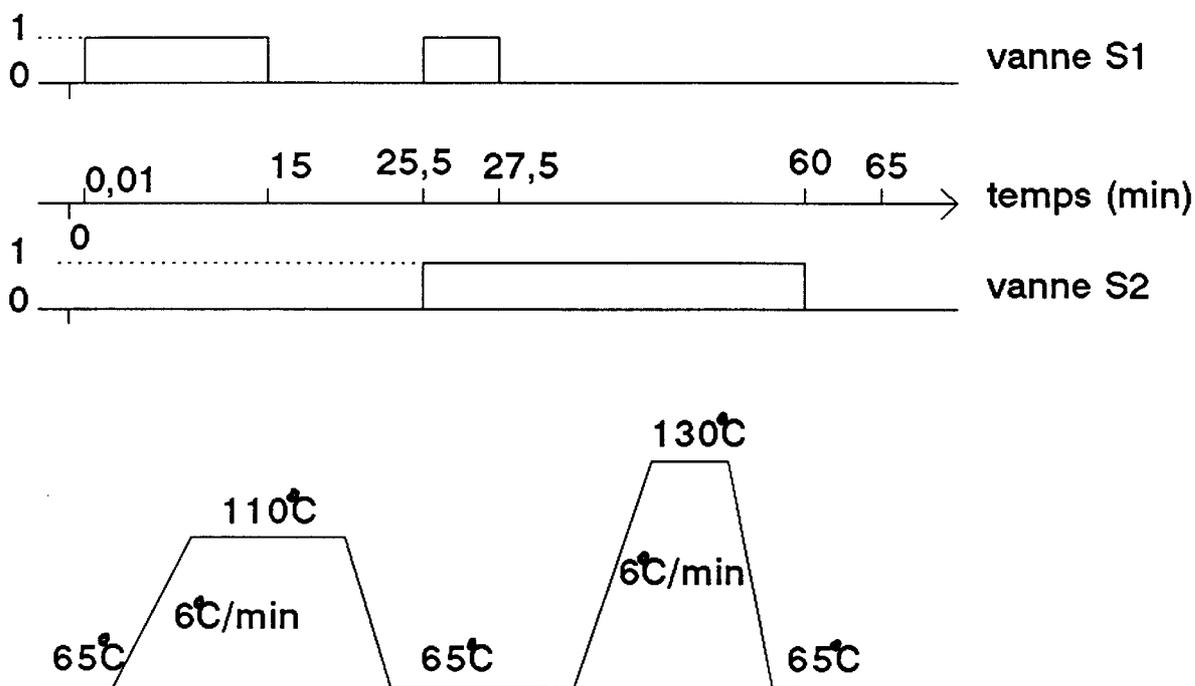


*figure 38: programmation de la commutation des vannes
ordre de sortie des produits*

IV2. protocole d'analyse pour le montage à lit fixe

La séparation des produits de réaction est basée sur le même principe développée plus haut. Toutefois, nous avons utilisé deux détecteurs différents, un FID et un catharomètre. Le catharomètre nous permet de doser le couple O_2/N_2 , le CO et le CO_2 . Les colonnes de séparation sont différentes de celles utilisées dans le protocole précédent. Les incondensables $O_2/N_2/CO/CO_2$ sont séparés sur une colonne chargée de Carbosieve B, les condensables sont séparés sur une colonne semi-capillaire chargée par une phase BP21. Dans ce montage, nous sommes obligés de procéder à deux injections pour réaliser le dosage des produits de réaction. Le chromatogramme est traité par un intégrateur bicannal (un par détecteur). Nous pouvons réaliser périodiquement une analyse du flux gazeux, ce qui permet de suivre l'évolution des performances catalytiques au cours du temps. La

procédure d'analyse des effluents est la suivante [fig 39]: dans un premier temps, les vannes S1 et S2 sont à l'état 0, et le mélange réactionnel balaye la boucle d'échantillonnage, au moment de l'injection, la vanne S1 tourne (passe de l'état 0 à 1), nous dosons alors le propène, l'acétone, l'acide isobutyrique, l'acide méthacrylique. La vanne S1 revient à l'état 0, la boucle d'échantillonnage est de nouveau balayée par le mélange. Lors de l'injection suivante, les deux vannes S1 et S2 commutent et passent à l'état 1. Au temps de 27,5 min, la vanne S1 commute pour placer la colonne chargée par la phase BP21 en rétrobalayage. Au temps 60 min, la vanne S2 [état 1→0] commute, le système est de nouveau à l'état initial du cycle.



*figure 39: programmation de la commutation des vannes
programmation de la température du four*

103. Techniques d'analyse

103.1. Spectroscopie électronique pour l'analyse chimique: Esca [127]

Le but de la spectroscopie ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est essentiellement d'obtenir des informations sur l'état chimique et l'environnement d'un atome en mesurant avec précision l'énergie de ses niveaux électroniques (coeur et valence) par détection des photoélectrons issus d'un bombardement de rayons X. En tant que technique spectroscopique, elle présente l'avantage d'être non destructive, sensible, applicable à tout atome (sauf l'hydrogène). L'échantillon peut être solide, liquide ou gazeux. Pratiquement on mesure l'énergie cinétique E_{cin} des électrons émis par excitation à partir d'une source de rayons X. La détection de déplacement des énergies de liaison des électrons de coeur permet d'obtenir des informations sur les états d'oxydation des éléments et des transferts électroniques dans le matériau analysé. D'autre part, compte tenu des valeurs du libre parcours moyen des photoélectrons (5 à 50 angstroms) dans toute matrice solide, l'analyse est essentiellement de surface ce qui présente un intérêt tout particulier lorsqu'il s'agit d'examiner des particules de catalyseur. Cette technique a été employée pour analyser les différents catalyseurs utilisés.

103.2. La microsonde électronique de Castaing

Sous l'impact d'un faisceau localisé d'électrons incidents, le matériau excité émet des rayons X provenant d'une zone beaucoup plus vaste: un faisceau incident de diamètre 0,1 μm émet des rayons X sur quelques microns de diamètre et de profondeur. La longueur d'onde des photons X émis est caractéristique de l'élément. Il est donc possible de distinguer, de localiser et d'analyser tous les composants d'un matériau solide.



IV4. les tests d'attrition

Les tests d'attrition ont été réalisés par deux techniques différentes. Le premier test est une technique proposée par la société Géomécanique [notice]. Elle consiste à déterminer la résistance mécanique à la friction et aux chocs des particules de catalyseur. Le matériau à tester (masse de 10 g) est placé dans une enceinte métallique de dimensions données (fig 41), il subit pendant un temps fixé (5 min), un nombre de rotation (1450 tr/min) en présence de billes d'acier. La résistance à l'attrition est estimée par l'augmentation relative de quantité d'échantillon dans une classe granulométrique donnée. Ce test nous a permis de classer ainsi différentes préparations de catalyseur et de faire un choix pour la charge à placer dans le réacteur à lit transporté.

Le second test est une technique originale par sa conception. Elle consiste à tester les particules de catalyseur dans une réduction du réacteur à lit transporté (fig 42) et de suivre en fonction du temps la répartition granulométrique. Ce test, à notre avis, est plus fiable que le test en enceinte fermée, car il est dynamique. Ce test rejoint dans sa conception, les tests de Forsythe [116] et de Gwyn [118].

Les analyses granulométriques ont été réalisées sur un analyseur de taille de particule de la marque HR 850 de chez Cilas-Alcatel. Cet appareil permet d'obtenir une répartition granulométrique comprise entre 0,1 à 600 μm . L'analyse granulométrique est réalisée par un faisceau laser, qui donne un diamètre équivalent à celui d'une particule supposée sphérique.

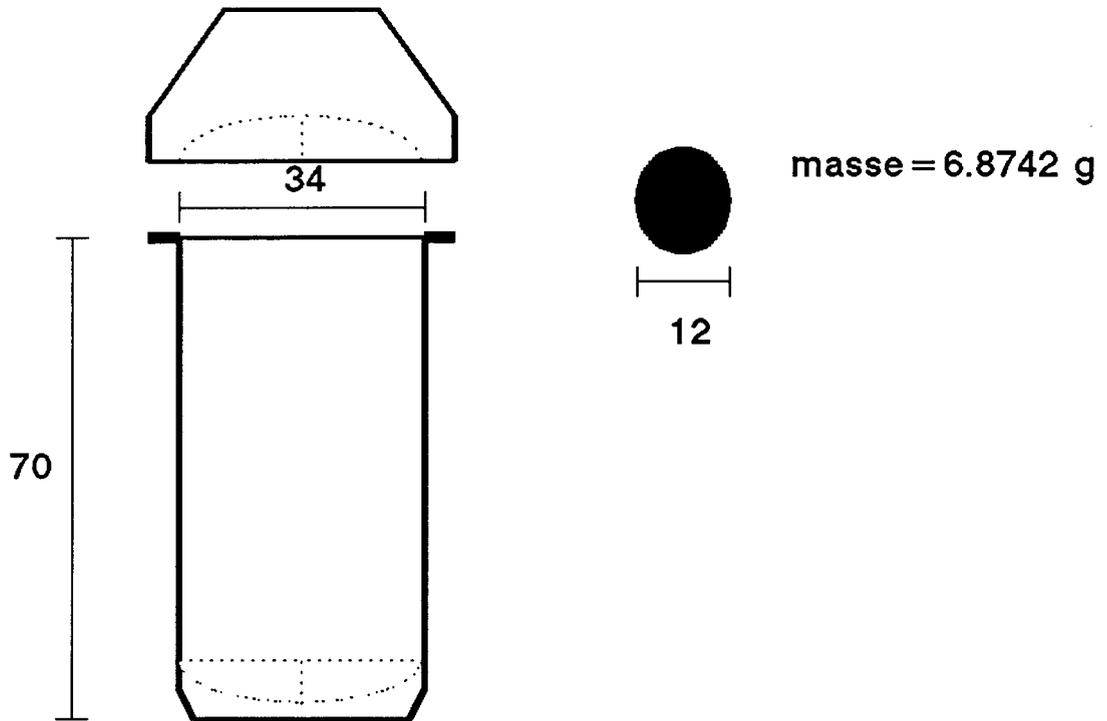


figure 41: test proposé par Géomécanique

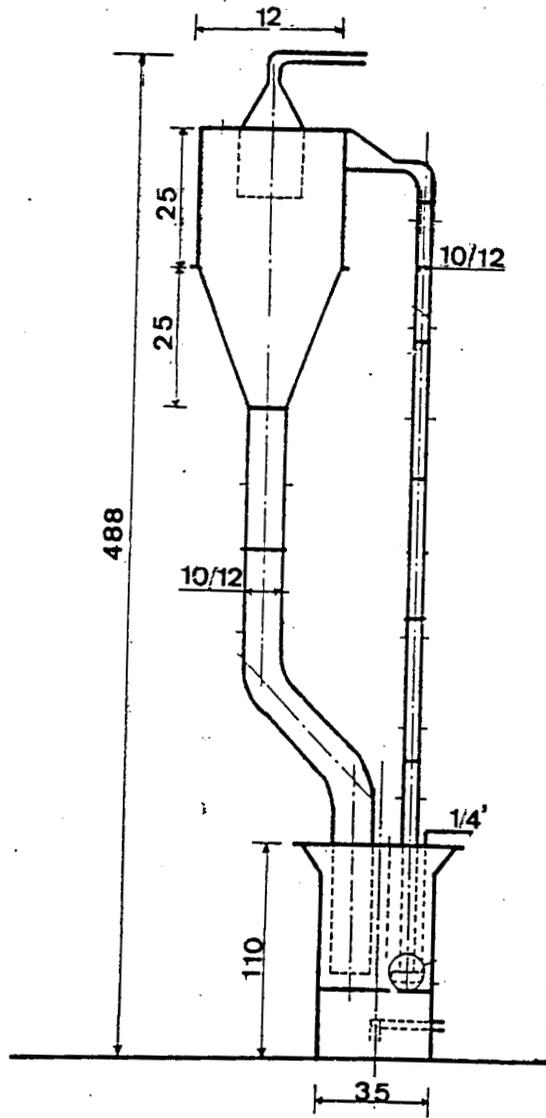


figure 42: test d'attrition utilisé en dynamique

U. Préparation et caractérisation des catalyseurs

Le catalyseur de la réaction d'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique est à l'heure actuelle au stade pilote pour la société NORSOLOR, sa formulation est la suivante: $FePxCsyOz$.

Les réactifs de départ sont le nitrate de fer nonahydraté, le nitrate de césium, et de l'acide orthophosphorique à 85%, différentes solutions sont préparées par le mélange de ces composés.

U1. mode de préparation NORSOLOR

Le mode opératoire concerne le catalyseur utilisé par la suite dans un réacteur à lit fixe. Dans un premier temps, on effectue la dissolution du nitrate de césium dans de l'eau à 40°C, puis l'ajout du nitrate de fer dans la solution en agitation. Cette solution est laissée en agitation à température ambiante pendant une nuit. Dans un même temps, une solution d'acide orthophosphorique et de ludox (silice colloïdale) est laissée en agitation. Les deux solutions sont mélangées dans un ballon avec une agitation suffisante pour homogénéiser. A ce niveau, différentes procédures peuvent être utilisées:

* évaporation à pression atmosphérique et à une température de l'ordre de 115°C

* ou évaporation à pression réduite, sous 200 mmHg et à une température de 80°C, avec élimination d'une solution d'acide nitrique dont le volume est de l'ordre de 1,5 litre pour un volume de départ de 8 litres. Les résidus sont différents selon les procédures: dans le premier cas, il y a précipitation d'un solide, dans le second cas la solution reste fluide (non chargée en solide à l'oeil).

Les solutions sont réparties dans différents plateaux de porcelaine, ils sont placés à l'étuve pour une période d'une nuit à 120°C puis à 180°C pendant 8 heures. Le gâteau récupéré est d'un aspect variable (couleur, dureté). Le gâteau est ensuite calciné à

460°C pendant 16 heures sous air.

V2. préparation du catalyseur utilisé dans le lit entraîné

Le mode de préparation présenté auparavant concerne celui adapté pour une utilisation dans un lit fixe. Il fallait savoir si elle convenait pour le réacteur à lit transporté. Nous nous sommes fixés pour le catalyseur une répartition granulométrique comprise entre 75 et 150 μm . Il s'est avéré qu'en adoptant cette préparation et en broyant avec une grille de 500 μm avec un broyeur à couteaux, la taille finale était de l'ordre de 10 μm . Cette taille était trop faible pour être utilisée dans le réacteur à lit transporté. Il était donc nécessaire de repenser la préparation du catalyseur.

Les modifications que nous avons apportées se situent au niveau de l'étape de dissolution du nitrate de fer dans la solution de nitrate de césium. Nous avons utilisé comme germe de précipitation une silice alumine (Al/Si=0,524 Zéolithe Y ref DA 250) d'un diamètre moyen de 50 μm fournie par l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE de surface spécifique de 115 m^2/g . La procédure est alors identique jusqu'à l'étape de séchage. L'autre modification consiste à calciner le gâteau brut, de concasser et de broyer pour ramener le catalyseur à une taille adéquate (75-150 μm). D'autres préparations (regroupées dans le tableau 12) ont été faites dont une avec le tétraéthylorthosilicate employé par Dupont de Nemours pour la préparation du catalyseur V-P-O. La nomenclature adoptée pour les différents catalyseurs est la suivante: le préfixe DEK correspond au préparateur, le chiffre suivant est un indice chronologique (1 pour première préparation), la lettre F traduit formulation et le chiffre suivant est un repère chronologique de préparation. Lorsque plusieurs préparations sont préparées l'une à la suite de l'autre, elles sont regroupées dans une même rubrique. La valeur des aires spécifiques a été mesurée sur le catalyseur calciné et broyé. La dénomination FPN est réservée au catalyseur de la société NORSOLOR. Le mode de préparation est aussi indiqué dans le tableau 12. Nous avons regroupé sur le synoptique de la page suivante, la comparaison entre les deux méthodes de préparation. Les performances catalytiques des différents catalyseurs seront discutées dans la suite du mémoire.

PREPARATION DU CATALYSEUR

**EQUIPE HECQUET/ HUCHETTE
NORSOLOR**

DEKIOUK /L.G.C.A

Solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{CsNO}_3 \quad \text{H}_2\text{O}$

Solution de
 H_3PO_4 à 85 %
Ludox (3 %)

distillation d'une liqueur HNO_3
 H_2O sous pression atmospherique
ou sous vide

évaporation à 120°C pdt une nuit
à 180°C pdt 8 heures

Broyage, pastillage avec du Carbone

Calcination à 460°C pendant 16
heures

Solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{CsNO}_3 \quad \text{H}_2\text{O}$

Solution de
 H_3PO_4 à 85 %
3% silice alumine
alumine

distillation d'une liqueur $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$

évaporation 120°C pdt une nuit
180°C pdt 8 heures

calcination à 460°C pdt 16 heures

Broyage , tamisage

Nomenclature	Remarques
DEK1	phosphate de fer avec le tétraéthylortho-silicate. Obtention d'un gel. surface spécifique 20 m ² /g
DEK2	phosphate de fer avec ludox surface spécifique 5 m ² /g
DEK F1,F2 F3,F4	phosphate de fer avec la silice alumine surface spécifique 5 m ² /g
DEK F5,F6	identique que précédemment sauf évaporation sous vide
DEK F7,F8	identique à DEK F1-4 surface spécifique 6 m ² /g

*tableau 12: Récapitulatifs des préparations de catalyseur
Formulation du catalyseur FePxCsyOz*

U. 3. Les résultats d'analyse spectroscopiques

U. 3.1. analyse par l'ESCA

L'analyse de surface de quelques préparations de catalyseur avant ou après travail (en lit fixe et en lit transporté) a été réalisée par l'ESCA (sur deux spectromètres KRATOS AEI ES 200 et LEYBOLD HS10). L'étude a porté sur la détermination de la position des raies caractéristiques des éléments composant les différents catalyseurs par référence au carbone de contamination (C_{1s}, raie à 285 eV) et sur la stoechiométrie de surface obtenue par la mesure des rapports d'intensité de ces pics en utilisant des facteurs correctifs qui prennent en compte en particulier les sections de capture des différents niveaux électroniques examinés. Les formulations obtenues sont ramenées arbitrairement à 1 atome de Fe, la présence de phases de surface bien définies n'est pas à exclure malgré tout. En outre, des mesures ont été menées après un décapage ionique qui permet, en

fonction du temps d'éroder progressivement les couches les plus externes. On estime une érosion de 50Å pour 10 minutes de bombardement ionique (Ar⁺, 3000eV, 490 V, 8 mA).

Cette étude donne pour les préparations F3/F4 et F5/F6, les stoechiométries suivantes regroupées dans le tableau 13. Ces différentes stoechiométries sont en accord avec celles connues des catalyseurs industriels pour la première préparation. Ce catalyseur a été placé dans le réacteur à lit transporté. La stoechiométrie après catalyse montre un appauvrissement en oxygène de surface et de coeur. Nous pouvons dire que les oxygènes de coeur migrent à la surface et participent à la catalyse.

Les différences de stoechiométrie constatées entre les préparations F3/F4 et F5/F6 sont dues au mode de préparation de ces catalyseurs. La première a été réalisée avec une évaporation à pression atmosphérique alors que pour la seconde, nous avons réalisée une évaporation à pression réduite. On note de plus un enrichissement important de phosphore à la surface du catalyseur qui serait due à l'utilisation massive du régénérant (TEP triéthylphosphate) dans l'acide isobutyrique. La teneur employée pour nos essais étaient de 205 ppm de TEP. Cette teneur n'est pas optimisée pour une marche dans un réacteur à lit transporté. Un calcul rapide, en supposant que l'efficacité du TEP est proportionnelle à la surface externe du catalyseur, nous donne une teneur de 13 ppm pour une granulométrie comprise entre 100 et 200 µm.

Composition masique FeCsyPxOz

dénomination	avant catalyse	après catalyse	décapage ionique
DEKF3/F4	FeC _{50,5} P _{2,11} O _{7,9}	FeC _{50,46} P _{2,08} O _{4,26}	FeC _{50,28} P _{0,6} O _{2,2} (*)
DEKF5/F6	FeC _{50,52} P _{4,16} O _{15,6}	FeC _{50,88} P _{5,64} O _{21,2}	FeC _{50,64} P _{4,6} O _{15,7} (*)
FPN1	FeC _{50,38} P ₂ O _{8,5}	FeC _{50,4} P _{2,26} O ₉	non réalisée
DEKF8	FeC _{50,45} P _{2,07} O _{8,08}	non réalisée	FeC _{50,36} P _{1,71} O _{6,4}

(*) après catalyse

tableau 13: stoechiométries obtenues par l'ESCA

Pour la préparation DEKF3/F4, la catalyse n'affecte pas le rapport P/Fe et Cs/Fe.

Une détermination de la stoechiométrie du catalyseur DEKF4 par décapage ionique nous donne un profil de concentration de chacun des constituants (fig 43). A l'analyse de cette figure, nous constatons un enrichissement de césium, de phosphore et d'oxygène à la surface du catalyseur au dépend du coeur. Mais il faut être prudent dans l'interprétation du résultat du décapage ionique, si celui-ci n'est pas trop sélectif, il implique un enrichissement en surface de P, Cs, et O par rapport au coeur du système. De plus le décapage ionique est connu pour réduire, d'où une perte plus importante d'oxygène possible. Si on admet que la modification de composition induite par le décapage ionique est similaire pour le catalyseur avant ou après travail, on s'aperçoit que les profils sont très similaires. Néanmoins, au tout début du profil, on note des différences de stoechiométrie qui sont probablement dues à l'acte catalytique: la teneur en oxygène et phosphore de surface décroît après catalyse. Sur la figure 44, est représenté l'intensité des pics caractéristiques des éléments en fonction du temps de décapage, on observe un maximum d'intensité qui se situe à 2 minutes soit 10 Å.

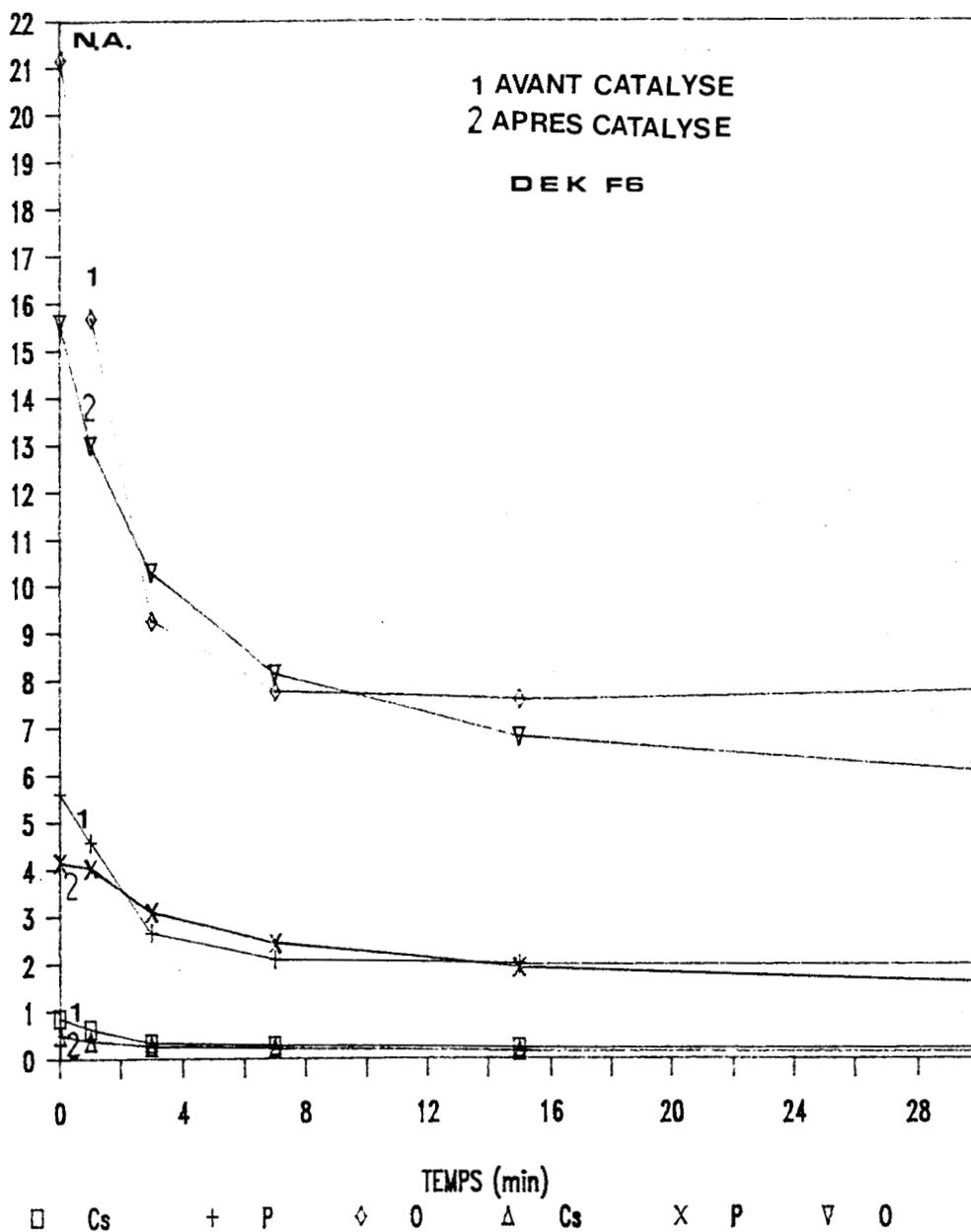


figure 43: profil de concentration au sein du catalyseur obtenu par décapage ionique

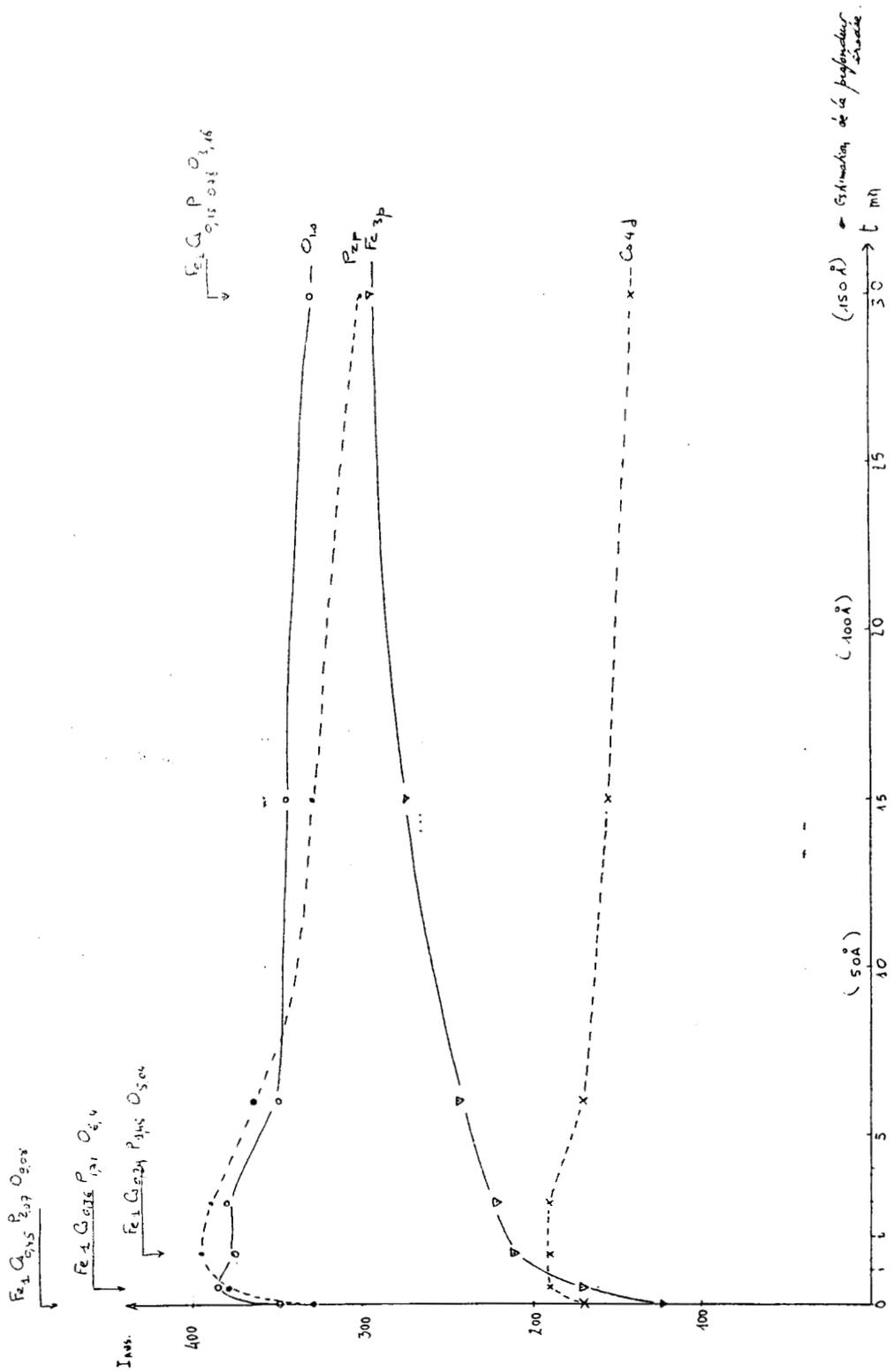


figure 44: intensité en fonction du temps de décapage échantillon DEKFB

U3.2. analyse par la microsonde

La microsonde de Castaing a été utilisée pour déterminer la morphologie et la répartition des éléments dans le catalyseur. Les photographies obtenues [fig 45a,b,c,d,e,f catalyseur DEKF8] montrent:

- les grains de germination (matrice de silice-alumine) enrobés du précurseur catalytique Fe-P-O [fig 45a]

- le silicium se trouve dans les sphères contrastées sur la figure 45b. Le diamètre de ces sphérules est compris entre 30 à 50 μm .

- L'aluminium [fig 45c] est concentré en partie dans les sphérules, mais on le retrouve dispersé dans le précurseur catalytique. Il semblerait que nous ayons formé un phosphate d'aluminium lors de la synthèse du précurseur. Cette hypothèse est vraisemblable car le phosphate d'aluminium et le phosphate de fer ont le même type de structure cristallographique. La présence de ce phosphate augmenterait la tenue mécanique du grain du catalyseur au vue des résultats d'attrition obtenus [paragraphe suivant].

- Le fer et le phosphore [fig 45d,e] se trouvent à la périphérie des sphérules de silice-alumine

- Le césium [fig 45f] se trouve dans la totalité de la structure, cet ion a du être échangé par un ion de même valence et de taille comme le sodium (non dosé, présent dans ce type de zéolithe).

La présence de grains de zéolithe sert de germes autour desquels la phase active Fe-P-Cs-O se dépose. Mais le point le plus important et intéressant est la mise en évidence de migration de cations ce qui implique que ce support n'est pas neutre et qu'il doit avoir un effet indirect sur les propriétés mécaniques des catalyseurs obtenus.

Néanmoins sur ce type de préparation, nous constatons qu'une grande partie de la phase "Fe-P-O", n'est pas associée aux germes initiaux de silice-alumine. Nous avons procédé à une autre préparation contenant d'avantage de zéolithe (10% au lieu de 3%). Dans ce cas [Fig45'], l'enrobage des grains de zéolithe est meilleur. Il est donc clair qu'on peut améliorer la préparation du catalyseur en jouant sur le rapport phase active/zéolithe. Les différentes remarques que nous avons pu dire à propos des figures 45 a-f sont confortées par les

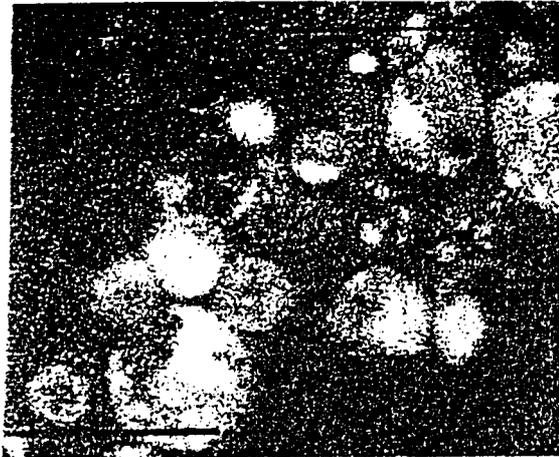
photographies représentées sur la figure 45'. Nous avons dosé quantitativement les différents éléments présents dans le grain de catalyseur. En tenant compte des valences des ions, il est possible de déterminer la nature du précurseur catalytique. Nous pouvons émettre différentes hypothèses sur la nature du phosphate liée au $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$: à savoir le phosphate PO_4^{3-} , l'hydrogénophosphate HPO_4^{2-} , le dihydrogénophosphate H_2PO_4^- . Pour respecter la neutralité électrique, il est nécessaire de tenir compte des ions tels que U^{5+} , Ti^{4+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ mis en évidence par la microsonde. Certains des ces ions proviennent de l'attaque de l'agitateur en acier inoxydable utilisé lors de la préparation du catalyseur. La neutralité est vérifiée lorsque l'on considère le phosphate de fer III. Ce résultat est à prendre avec beaucoup de prudence parce qu'il est montré en ESCA la présence du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.



A

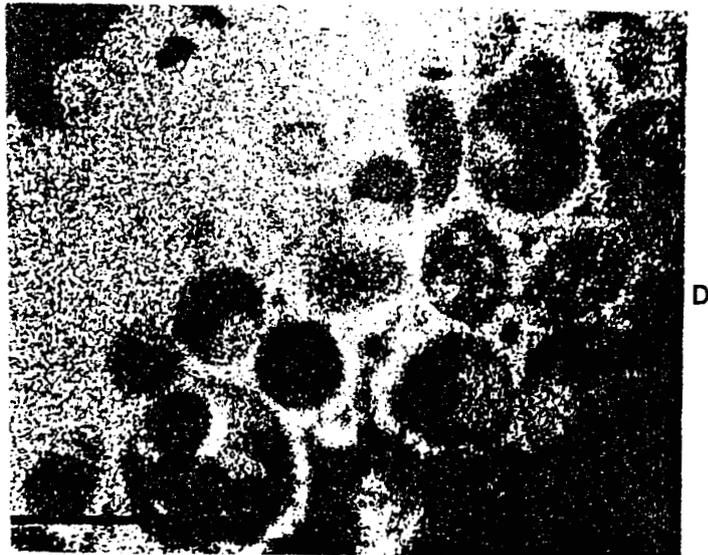


B

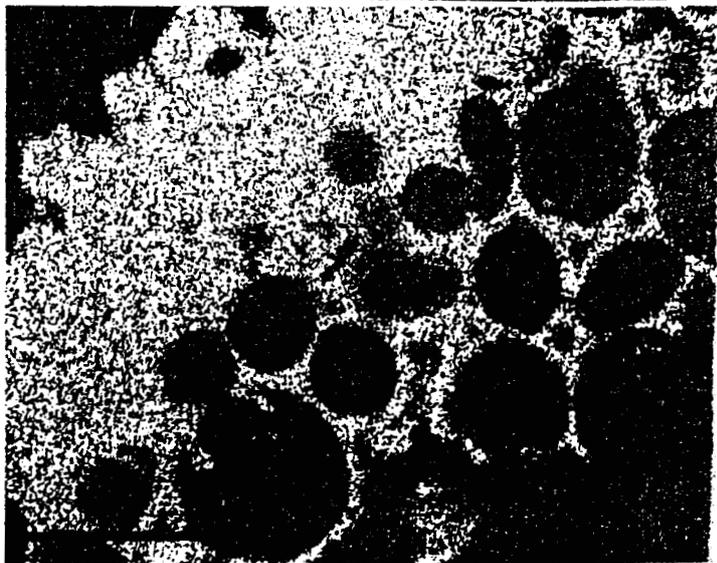


C

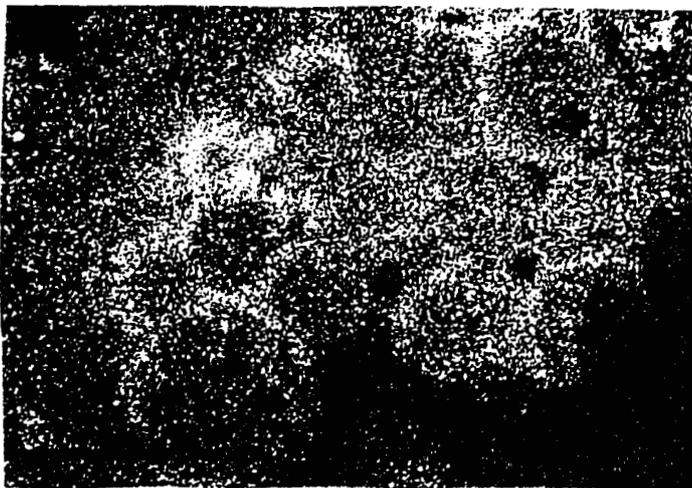
*Figure 45: image de la microsonde
A= vu d'ensemble, B=Si, C=Al (DEKF8)*



D



E

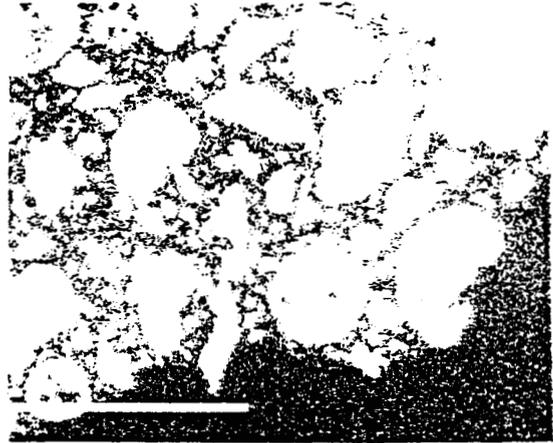


F

*figure 45: image de la microsonde
D= Fe, E=P, F=Cs (DEKF8)*



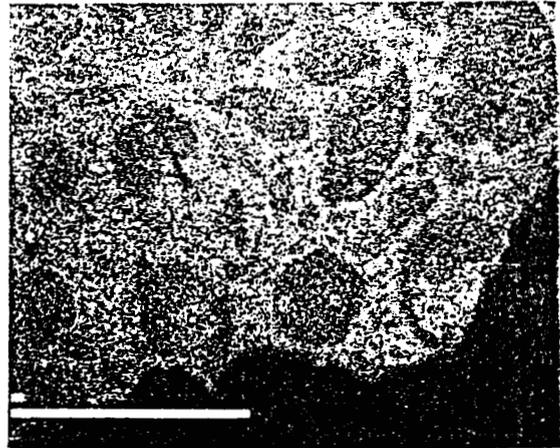
G = 400 - La barre représente 100 μ m



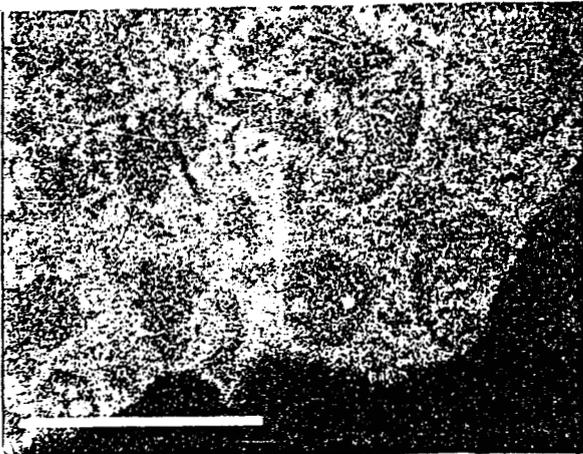
Si



Al



Fe



P



Cs

*figure 45' : image de la microsonde
préparation avec 10% de FCC*

U4. Résultats d'attrition

Nous avons comparé différentes préparations de catalyseur par la valeur du critère de Forsythe [voir page 73]. Nous avons pris deux limites de tailles de particules, la fraction inférieure à 50 μm et la fraction inférieure à 90 μm . Les résultats sont regroupés dans le tableau 14. Le catalyseur ayant la meilleure tenue à l'attrition est le catalyseur préparé avec 3 pourcent en masse de support FCC (voir paragraphe U2. pour sa préparation).

dénomination	< 50 μm	< 90 μm
Fe-P-O	10,4 %	6,7 %
Fe-P-O + TEOS	15,9 %	10,1 %
Fe-P-O + 3% FCC	3,6 %	2,5 %
Fe-P-O + 90% FCC	13,0 %	1,9 %

*tableau 14: résultats d'attrition pour différentes préparations de catalyseur (test Géomécanique)
TEOS=tétraéthylorthosilicate*

Nous avons pris le critère de Forsythe pour la comparaison des différentes préparations de catalyseur, il faut signaler que ce critère n'est valable que si la mesure se fait dans les mêmes conditions que l'auteur, ce qui n'est pas le cas du test d'attrition de Géomécanique. Les valeurs obtenues ne sont qu'indicatives, mais permettent de faire un classement.

Nous avons procédé à la mesure de l'augmentation de fines pour la formulation Fe-P-Cs + 3% FCC dans le modèle réduit du réacteur transporté. Nous observons une augmentation linéaire de la teneur des fines (fig 46), et une décroissance asymptotique du diamètre moyen des particules (fig 47) en fonction du temps. Nous avons procédé de même pour une masse de catalyseur dont nous avons éliminé la fraction inférieure à 125 μm (répartition granulométrique donnée en annexe)

pour suivre son évolution en fonction du temps dans les mêmes conditions. Sur la figure 48, nous observons une partie linéaire puis une asymptote. L'intersection entre ces deux parties se situe à trois jours. Ce temps serait le temps nécessaire pour une obtenir une répartition granulométrique stable. Nous interprétons cela comme l'influence positive des fines qui limitent l'attrition du catalyseur [voir [122]].

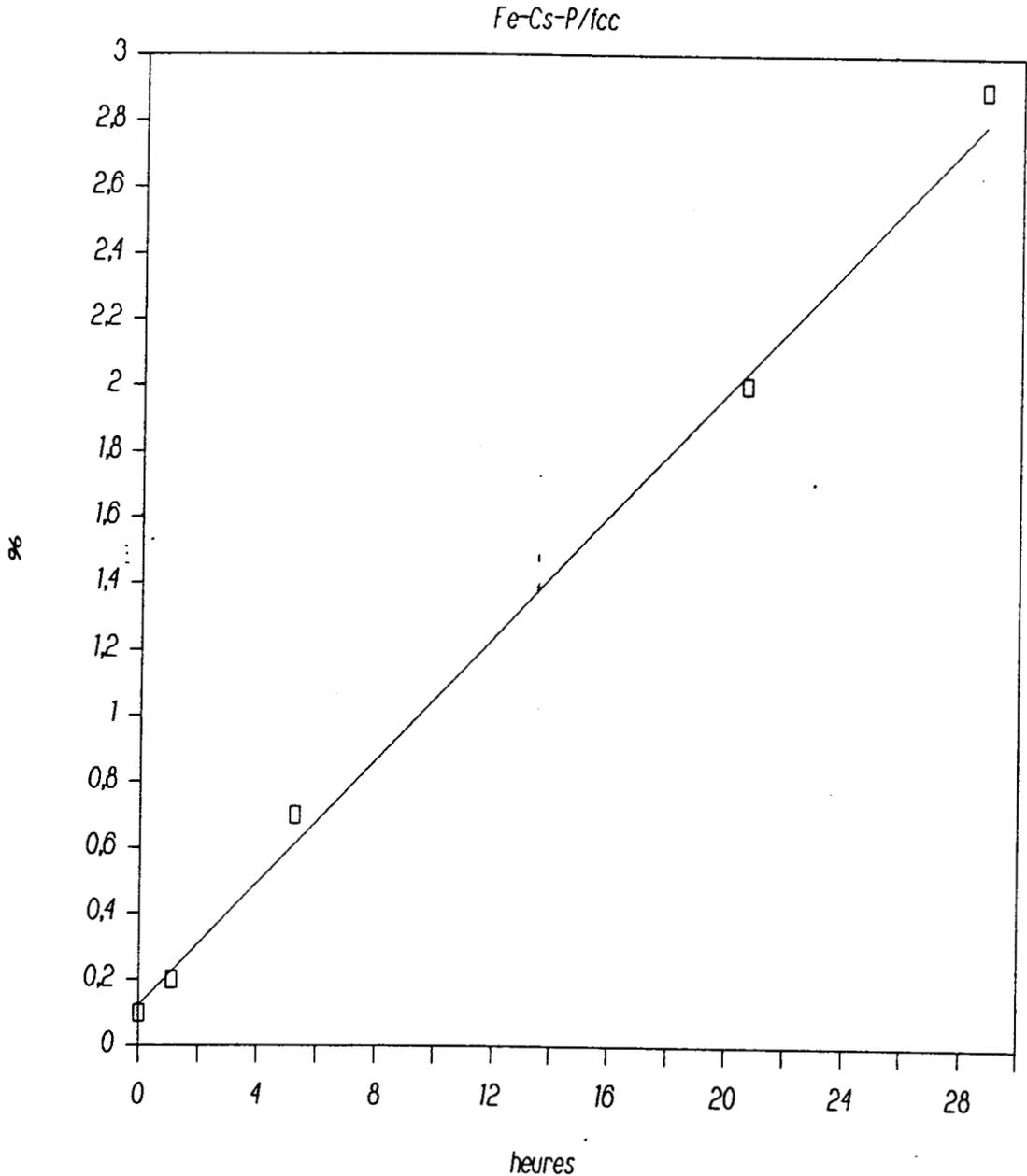


figure 46: augmentation de la teneur en fines en fonction du temps

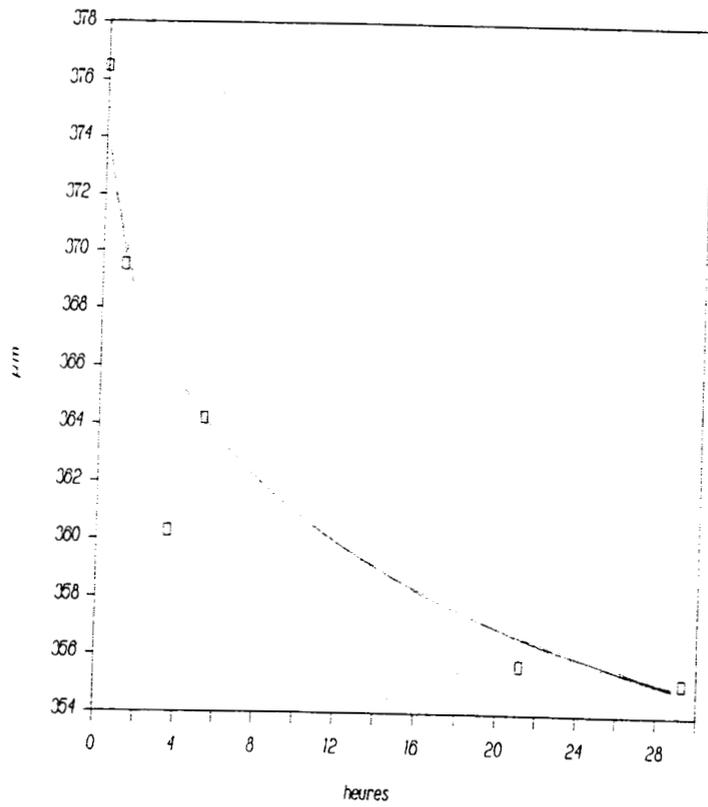


figure 47: diamètre moyen en fonction du temps

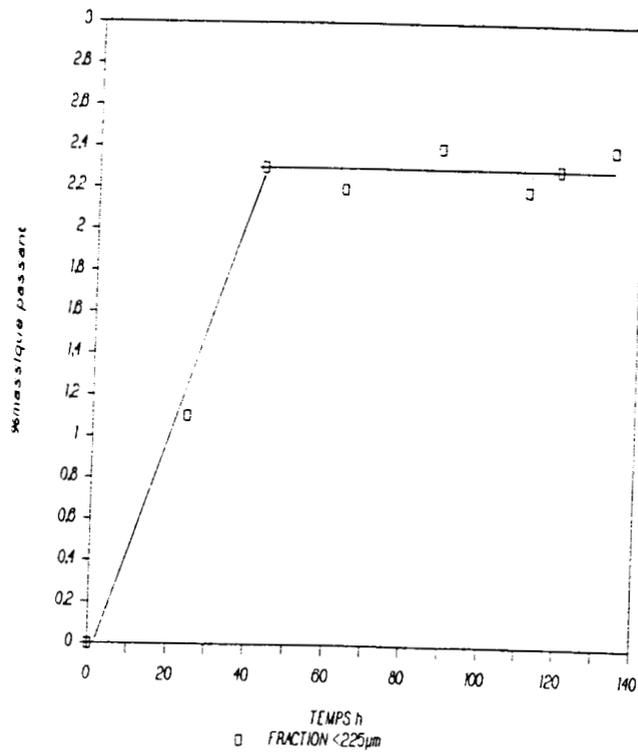


figure 48: augmentation de la teneur en fines en fonction du temps

U5. Les performances catalytiques des catalyseurs préparés

Les catalyseurs préparés ont été testés dans des conditions standards reportées dans le tableau 15. Nous avons confronté nos résultats avec ceux obtenus avec le catalyseur fabriqué par NORSOLOR dont la dénomination est FPN9. Les performances obtenues sont du même ordre de grandeur. Le mode de préparation n'affecte en rien le résultat catalytique. L'adjonction d'un initiateur de germes dans la préparation améliorerait même les performances (comparaison du catalyseur DEKF8 et du FPN9). En présence d'un rapport plus faible H₂O/AIB, les performances sont altérées de la même manière (DEKF4₍₃₎ et FPN9₍₃₎). La conversion chute d'un facteur proche de 2. Les préparations DEK2, DEK F4/F8 donnent un rendement en acide méthacrylique supérieur à celui mesuré pour la préparation FPN9. De plus, l'exothermie mesurée pour les préparations DEK est plus faible que celle du FPN9 pour des conditions opératoires analogues (température, rapport O₂/AIB et H₂O/AIB).

En conclusion, il apparaît à priori que la présence de germes de zéolithe dans la préparation des catalyseurs est une bonne solution: l'obtention d'une plage granulométrique autour de 150 µm est possible, les performances mécaniques sont acceptables et les performances catalytiques par rapport à la préparation standard sont meilleures (gain de 6,5% du rendement en acide méthacrylique). Ces préparations sont donc de bons candidats pour les tests en lit transporté.

	Nom	%AIB	τ (s)	H ₂ O AIB	O ₂ AIB	Conv %	Sel AMA %	Temp °C	Temp °C point chaud
	DEK1	5,1	0,82	12,5	0,77			415	437
	DEK2	5,1	0,81	12,0	0,72			415	436
(1)	DEKF4	5,08	0,63	11,8	0,73			415	437
(2)	DEKF4	5,09	0,63	11,8	0,73			415	438
(3)	DEKF4	4,98	0,62	2,1	0,75			415	430
	DEKF8	6,30	0,76	11,3	0,75			415	435
(1)	FPN9	5,8	0,80	11,6	0,72			415	456
(3)	FPN9	4,98	0,78	2,0	0,73			415	446

tableau 15: Performances catalytiques en lit fixe

UI Fonctionnement des réacteurs

UI1. La maquette froide

UI1.1. détermination de la vitesse du solide

UI1.1.1. mode opératoire

La méthode expérimentale de détermination de la vitesse du solide U_s est la suivante: on procède dans un premier temps à la mise en fluidisation des particules, puis à l'injection de l'air de transport mesuré par un débitmètre à flotteur. L'air utilisé est exempt de toutes traces d'huiles (système de filtres en série). Pour l'élimination des charges électrostatiques, nous avons ajouté un produit commercial (Armostat 500) qui limite l'accumulation des charges et d'autre part, toutes les parties métalliques sont reliées à la terre par l'intermédiaire d'une canalisation en cuivre.

Une fois, la stabilisation du régime d'écoulement atteint, qui est contrôlé par la stabilité de la mesure de la perte de charge sur la section test, le relevé des vitesses est effectué et une analyse statistique en est déduite (moyenne, déviation standard).

UI1.1.2. description de la méthode

Les vitesses des solides ont été mesurées avec un appareil MICORUIT DMK 170 de fabrication allemande (Société ENDRESS-HAUSER). Cet appareil comprend deux capteurs capacitifs du type à bague, dont la séparation peut varier entre 8 mm et 50 mm, par incrément de 8 mm. Les signaux générés par les capteurs sont proportionnels aux constantes diélectriques moyennes des mélanges gaz-solide, comme cette dernière dépend de la concentration en solide, les variations momentanées de cette concentration engendrent des signaux aléatoires de forme irrégulière. Si la distance entre les capteurs n'est pas trop grande, la forme des signaux observée avec deux capteurs est similaire, avec un décalage dont l'importance est déterminée par la vitesse moyenne du solide et la distance entre les capteurs (fig 49).

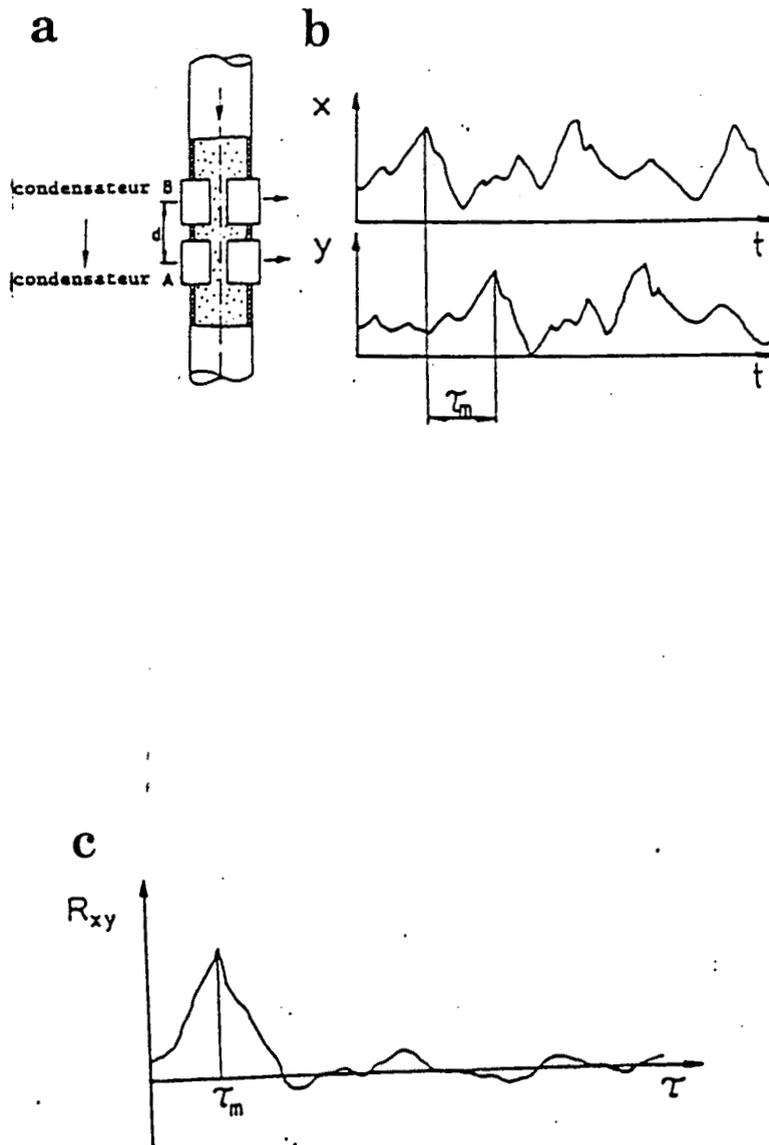


figure 49: principe de mesure de vitesse par intercorrélation, (a) position des capteurs capacitifs, (b) signaux générés par les capteurs, et (c) fonction d'intercorrélation (FIC) calculée à partir des deux signaux.

On peut donc écrire [123]:

$$(eq\ 47) \quad y(t) = x(t - \tau_m) + n(t)$$

où

$$(eq\ 48) \quad \tau_m = d/v$$

(d =distance entre les capteurs, v =vitesse des particules, τ_m est appelé "le temps de propagation", et $n(t)$ représente la déformation du signal due au signal au bruit et aux imperfections du modèle). Pour trouver τ_m , on définit la fonction d'intercorrélation des signaux $x(t)$ et $y(t)$:

$$(eq\ 49) \quad R_{xy} = E\{x(t) \cdot y(t + \tau)\}$$

Le maximum de cette fonction, s'il y en a un, détermine le temps τ_m (fig 49c).

L'appareil utilisé évalue la fonction d'intercorrélation de façon simplifiée, en remplaçant la multiplication des signaux par l'opération de l'identité des signes des signaux: $x(t)$ et $y(t + \tau)$, les valeurs moyennes des deux amenées à zéro. Avant de déterminer la position du maximum, plusieurs fonctions $R_{xy}(\tau)$ sont calculées et leur moyenne est considérée. Les détails de la méthode de calcul sont donnés dans le document [123]. La construction de l'appareil limite son application aux températures inférieures à 150°C, la vitesse maximum mesurable est de l'ordre de 60 m/s. L'ensemble des capteurs a été placé à la hauteur de 1,5 m par rapport au pot élévateur (donc du niveau de l'injection du solide, au delà de la zone d'accélération).

VII.1.3. solides utilisés

Les résultats reportés ici ont été obtenus avec 2 poudres différentes, un polystyrène (Norsolor, Mazingarbe), de masse volumique 1,02 g/cm³, diamètre moyen de 360 µm, et des billes de verre (Verre Industrie), de masse volumique 2,48 g/cm³ et d'un diamètre moyen de 120 µm. Les grains des deux poudres sont pratiquement sphériques. Des mesures de vitesse de particules viendront en complément sur du sable de diamètre moyen et de masse volumique identiques au catalyseur utilisé.

III.1.4. résultats et discussion

Les valeurs moyennes des vitesses sont reportées sur les figures 50, 51. Sur les mêmes graphiques, nous avons reportés les principales corrélations proposées dans la littérature (équations 38-43). Ces corrélations font intervenir les propriétés du gaz et du solide ainsi que les dimensions du tube de transport.

L'expression qui s'ajuste au mieux avec nos résultats expérimentaux (billes de verre ou de polystyrène) est celle de Schuchart modifiée (fig 52) où l'exposant m a la valeur de -0,32 au lieu de -1. Les exposants utilisés par Schuchart dans son expression ont été modifiés de la manière suivante:

$$\text{[eq 50]} \quad U_s = U_g * [1 + C * (\rho_s / \rho_g - 1)^{0,6} * (d_p / D)^{0,7} * (1 + 200 / (Fr - Fr_0))]^{-0,42}$$

Cette relation a été vérifiée sur nos points expérimentaux et les résultats publiés par De Lasa [124] (fig 53-55). Parmi les autres relations proposées, l'expression de IGT donne le meilleur accord. Il faut signaler que nous avons travaillé dans une gamme de vitesse plus faible que la plupart des auteurs.

On admet généralement que la méthode d'intercorrélacion de deux signaux aléatoires est une méthode qui ne nécessite pas de calibration. Il suffit de connaître avec une précision suffisante la distance entre les capteurs. Mais il peut s'avérer que les vitesses mesurées soient supérieures de quelques pourcents à la valeur moyenne réelle [125]. En ce qui concerne ce travail, il a été effectué dans un domaine de vitesses de gaz assez faibles, en comparaison avec d'autres sources. En outre, on peut supposer un effet de l'électricité statique sur les vitesses de solides mesurées. Enfin, comme il a été déjà signalé, la méthode d'intercorrélacion a une tendance à surévaluer les vitesses moyennes de solide: cette erreur est de l'ordre de 10% pour un écoulement turbulent, mais peut être plus élevée dans le domaine transitoire et laminaire. Enfin, dans la corrélation de Schuchart [87], nous avons remplacé, en suivant Yousfi [85] la "vitesse collective de sédimentation" par la vitesse terminale de chute libre

Ut (dans le calcul de Fro). Néanmoins, il faut signaler, que la modification de cette corrélation proposée ici, donne de bons résultats pour deux poudres très différentes tant pour leur diamètre que par la masse volumique. Cette relation devra être vérifiée pour d'autres produits pour une bonne validation.

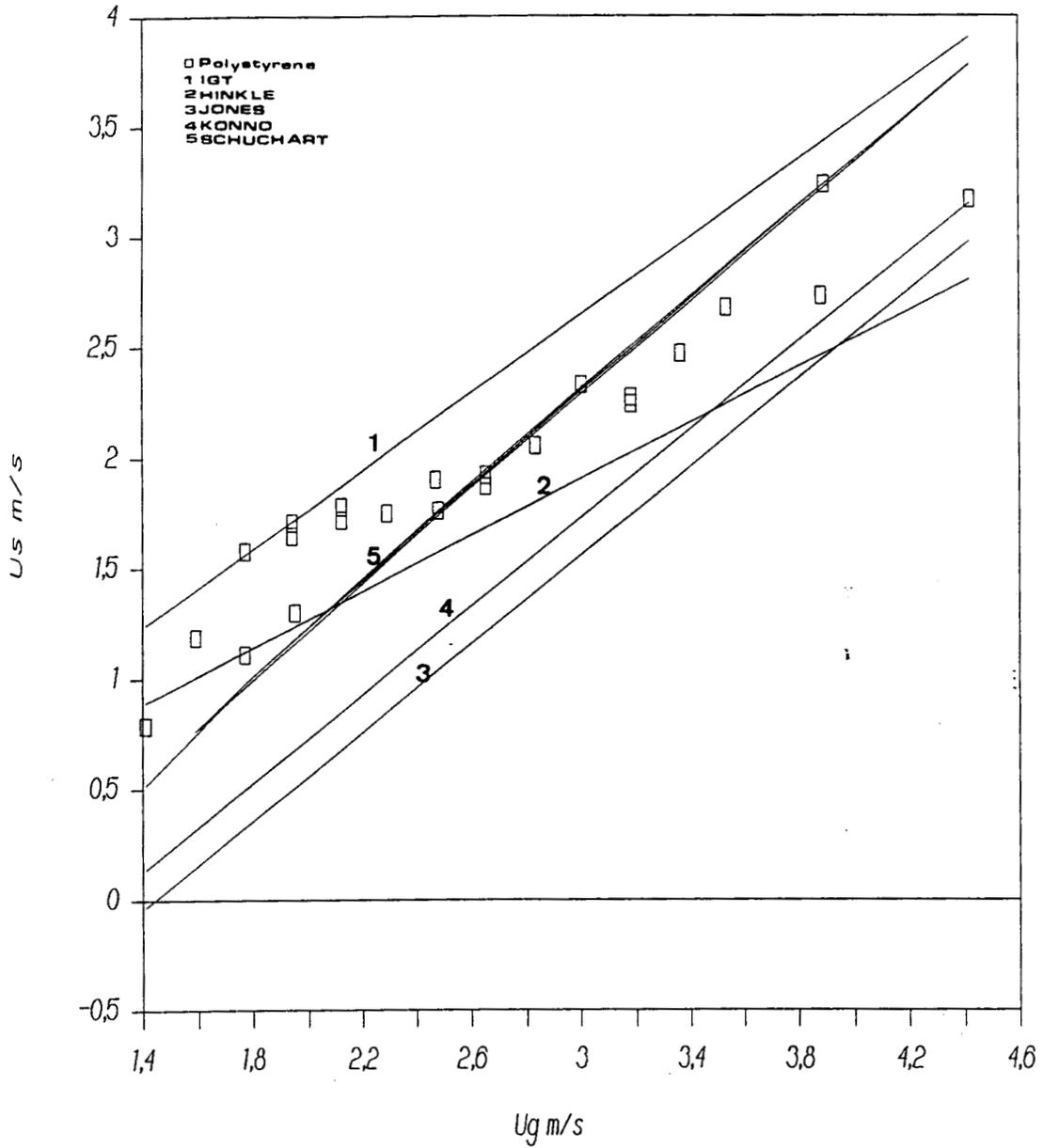


Figure 50: résultats expérimentaux, solide= polystyrène (360 μ m)

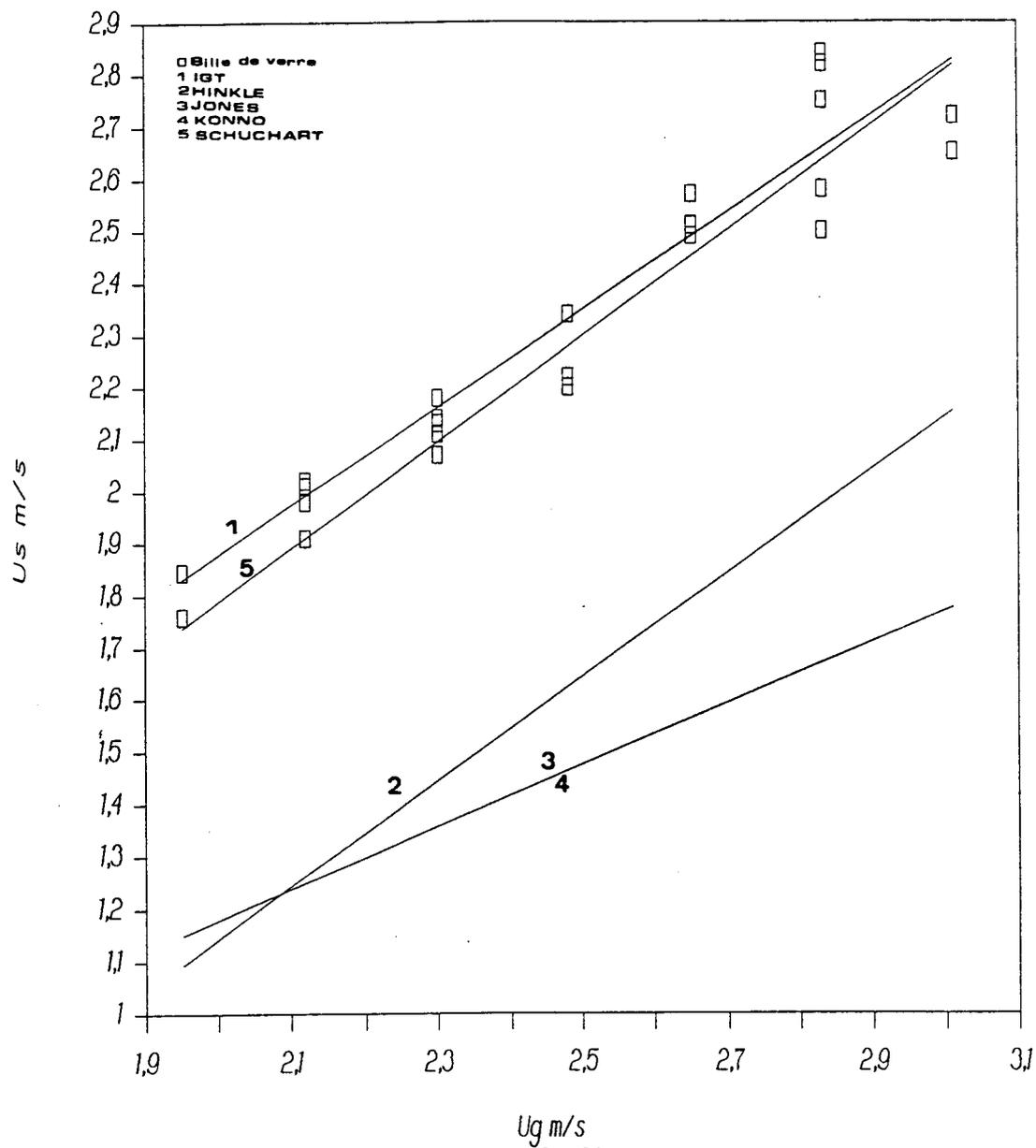


figure 51: résultats expérimentaux, solides= billes de verre (120 μ m)

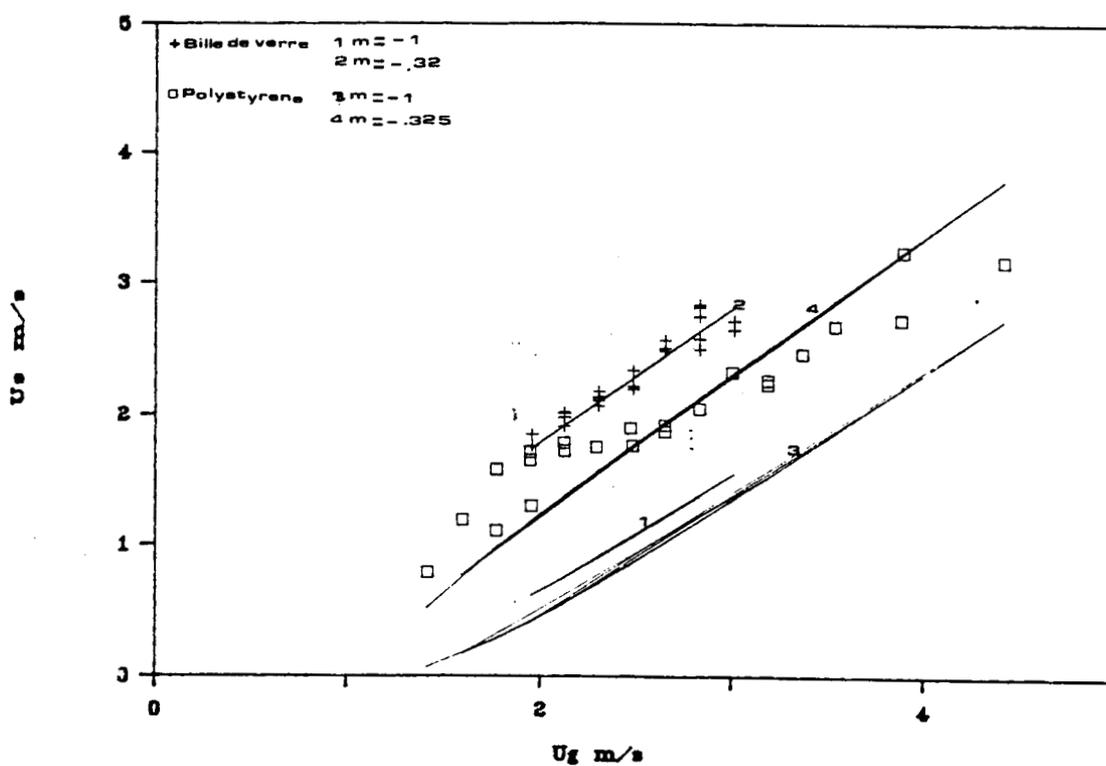


figure 52: résultats expérimentaux et la relation de Schuchart (équation 40)

POLYSTYRENE

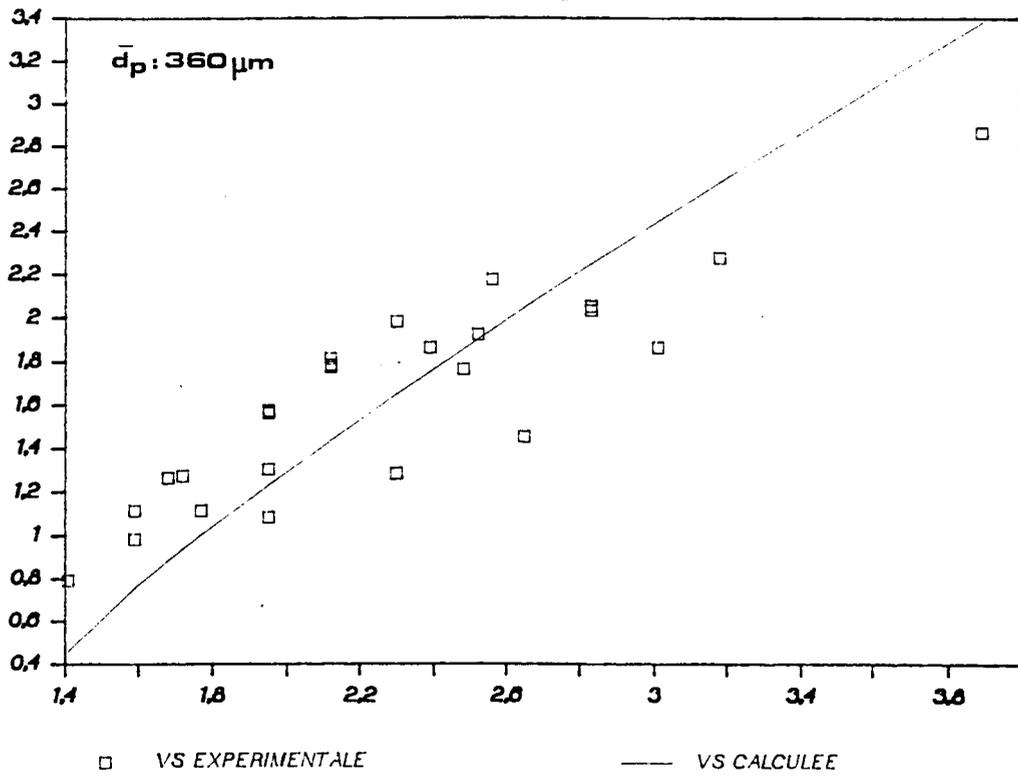
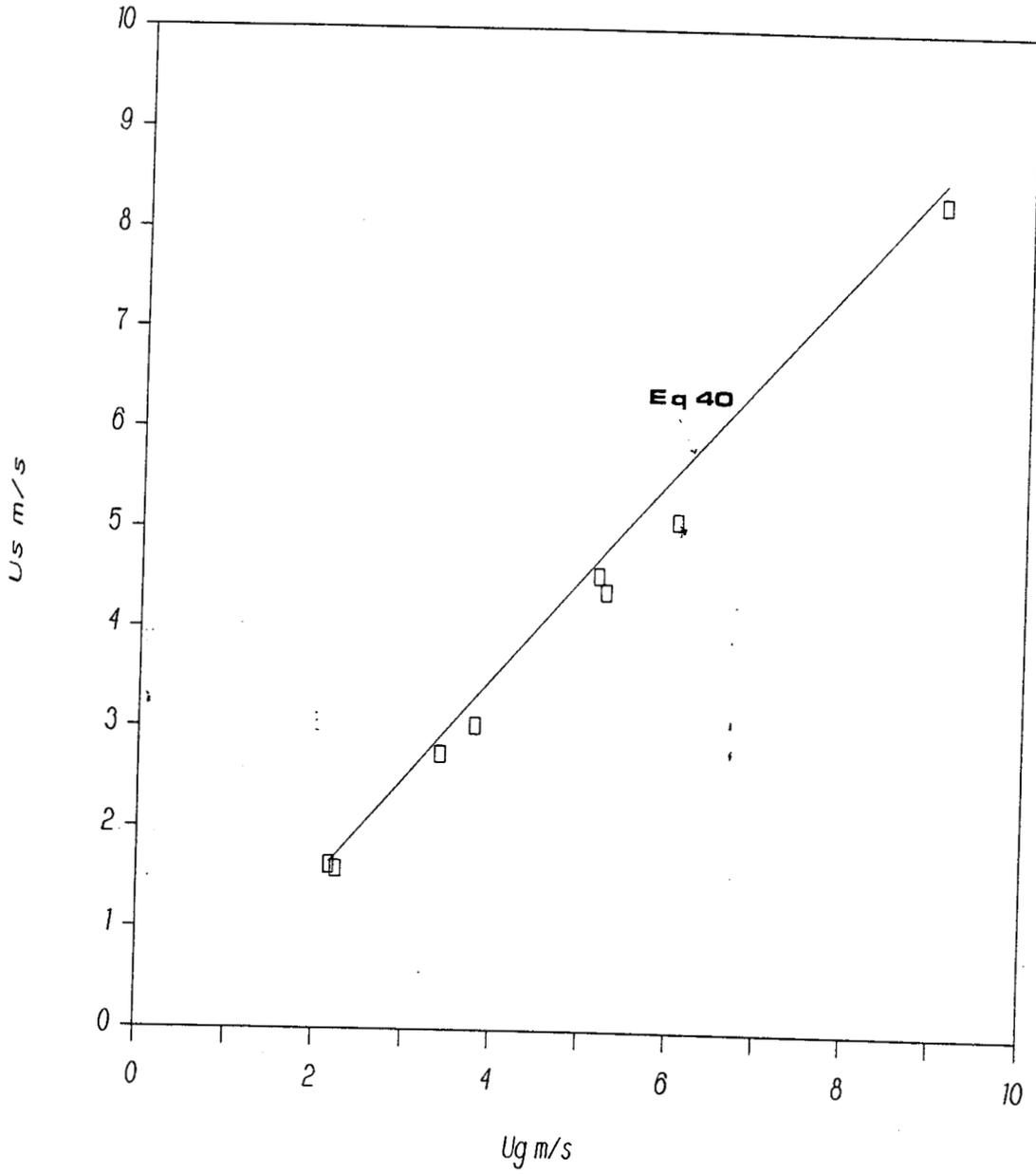


figure 53: résultats expérimentaux et la relation de Schuchart (équation 50)



*figure 54: résultats de DE LASA et la relation de Schuchart
(équation 40)*

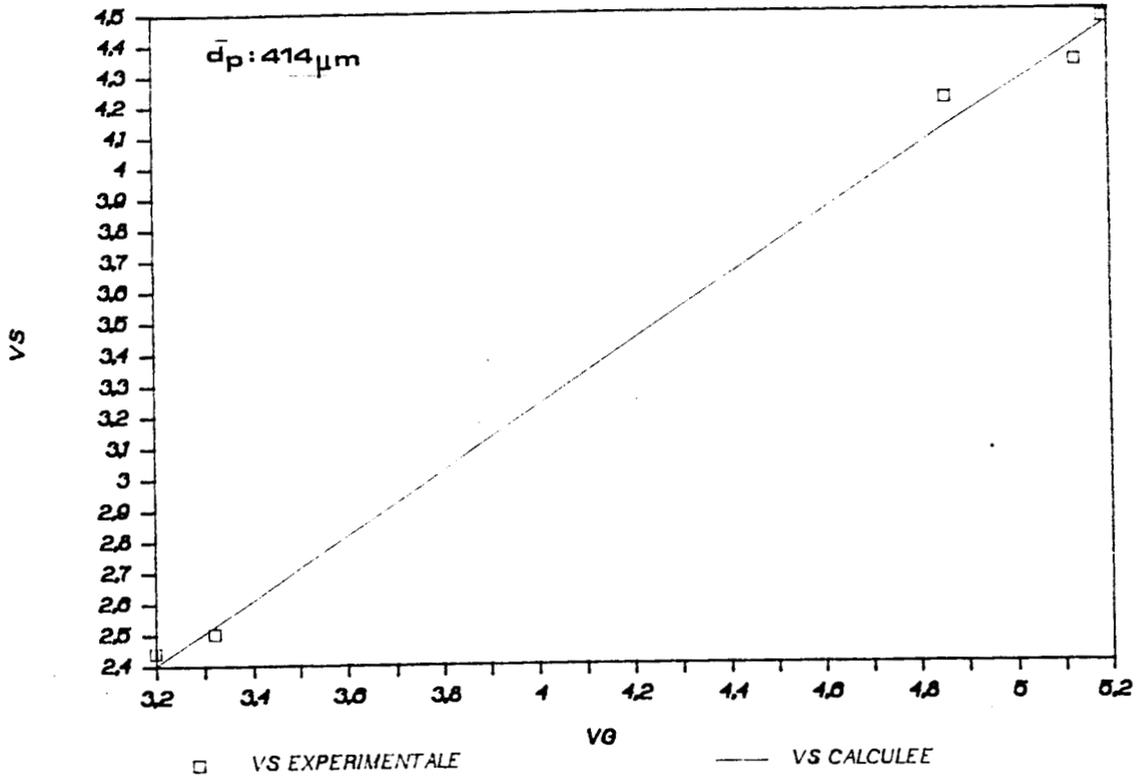


figure 55: résultats de DE LASA et la relation de Schuchart (équation 50)

UI2. résultats obtenus en lit transporté

UI2.1. rappel des paramètres de fonctionnement

Nous allons rappeler les conditions opératoires de la réaction d'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique dans le procédé à lit fixe. Les données de fonctionnement sont regroupées dans le tableau 16.

temps de contact = 0,75 s
pression partielle en AIB 0,04-0,06 atm
rapport H ₂ O/AIB = 12
rapport O ₂ /AIB = 0,75
inerte = azote
[TEP] > 100 ppm dans l'AIB
Température = 415 °C
diamètre des particules 0,8-1,6 mm

tableau 16: conditions opératoires de la réaction d'ODH de l'AIB en AMA dans un lit fixe

Dans ce tableau, deux paramètres important apparaissent: la teneur en H₂O et en TEP (triéthylphosphate). Le rôle de la vapeur d'eau sur les performances catalytiques dans les réactions d'oxydéshydrogénation a été abordé dans le paragraphe IU4. Le rôle du triéthylphosphate n'a été mentionné que brièvement, il intervient comme régénérant. Au cours de l'étape catalytique, la spectrométrie ESCA a montré que la surface du catalyseur s'appauvrit en phosphore (voir paragraphe U3.1.), il est donc nécessaire d'alimenter en continu un composé organique phosphoré avec les réactifs. Son efficacité a également été montré par l'ESCA. Le triéthylphosphate est rajouté en général dans l'acide isobutyrique sinon il est parfois introduit dans l'eau. Ce paramètre supplémentaire complique la démarche à suivre pour le mode de fonctionnement du réacteur à lit transporté. Comme on souhaite séparer exactement l'étape d'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique et l'étape de la régénération du catalyseur, le choix de l'injection du triéthylphosphate est délicat. Nous avons choisi dans un premier temps de l'injecter en même temps que la vapeur d'eau dans

le bac de fluidisation. La teneur en TEP a été fixée dans la plupart des essais sur le réacteur à lit transporté à 100 ppm (soit 100 mg de TEP dans 1 kg d'H₂O).

Pour le réacteur à lit transporté, nous devons ajouter les paramètres suivants: le débit de fluidisation fixé par la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} (voir paragraphe III2. page 34), le débit de transport fixé par la vitesse terminale de chute U_t . Les caractéristiques physiques du catalyseur sont les suivantes:

*diamètre moyen 186 μm

*masse volumique apparente 0,897 g/cm³

*masse volumique vraie déterminée dans le méthanol 2,6 g/cm³

*coefficient de compressibilité égale à 13 % ce qui correspond à une coulabilité moyenne [34]

La vitesse minimale de fluidisation dans les conditions normales de pression et de température pour le catalyseur employé serait de 0,031 m/s (déterminée par équation de Leva [38]) soit un débit minimal de fluidisation, compte tenu des dimensions du bac de fluidisation (fig 30), de 3,3 m³/h. La vitesse de chute libre serait de 2,2 m/s (éq 28-30) soit un débit de transport de 2,5 m³/h. Ces valeurs sont données sans l'influence de la température (influence de la viscosité du gaz, voir chap III4. [71]).

Avec ces différents paramètres, il est possible de conduire le réacteur à lit transporté pour ce qui concerne le transport et la fluidisation des particules du catalyseur. Avant de présenter les résultats, nous aborderons les performances catalytiques en réacteur alterné (voir page 23-24), qui est une approche intéressante du réacteur étudié.

VI2.2. Le réacteur alterné:

Avec la collaboration de l'équipe de Mr HUCHETTE, il a été possible de réaliser une approche du réacteur à lit transporté par une

étude sur un réacteur à lit fixe. Cette approche est le fondement même du type de fonctionnement du réacteur à lit transporté, à savoir une séparation des deux étapes, celles de l'oxydation du catalyseur et de sa réduction. Le catalyseur, pendant une première étape, travaille en oxydation de l'acide isobutyrique et pendant la seconde étape subit la régénération avec de la vapeur d'eau. Le temps de chacune de ces deux étapes a été fixé pour des raisons techniques (commutation manuelle) à 30 secondes, une minute, ou deux minutes. Les résultats ainsi obtenus nous donnent un aperçu des performances catalytiques possibles dans le réacteur à lit transporté. La procédure était la suivante: pour une teneur d'acide isobutyrique, un rapport H₂O/AIB effectif (pour le cycle oxydation plus régénération), une teneur en oxygène choisis, nous injectons pendant un temps donné le mélange réactionnel composé d'acide isobutyrique, d'oxygène, d'azote et pas d'eau, puis pour une autre période le mélange régénérant avec de l'eau et sans l'acide isobutyrique. Dans le tableau 17, nous avons reporté les résultats d'essais en réacteur à lit transporté. Il apparaît que le meilleur résultat est obtenu pour une période de commutation des flux de réactifs d'une minute (essai I). On atteint la conversion totale et une sélectivité de 65,5 % (inférieure de 20 % au résultat d'une marche normale). Ces performances nous montrent la faisabilité de marche en une période de réduction de catalyseur suivi d'une période de réoxydation et/ou de régénération.

Les essais I et III ont été réalisés avec les mêmes temps de commutation, la différence est dans la présence de l'oxygène dans la phase d'oxydation. La conversion est une fonction de la teneur en oxygène pour des temps égaux de phase d'oxydation et de réduction. Par contre, la réduction de ces deux étapes à une durée de 30 secondes ne favorise pas la production en acide méthacrylique (essai II). Dans les essais I et IV, la proportion des réactifs est identique, la durée de la phase de régénération passe à 2 minutes. Cette différence n'apporte rien sur les performances.

L'extrapolation de ces résultats au réacteur à lit transporté n'est pas évidente:

- d'une part, nous n'avons aucunes données sur la distribution des produits obtenus sur le catalyseur à l'état transitoire.

- d'autre part, la durée des périodes (une minute, deux minutes, 30 secondes) n'est pas compatible avec les paramètres de marche du réacteur à lit transporté. Les temps de séjour moyens dans la partie réaction et dans la partie régénération ne peuvent être respectivement supérieurs à 2 secondes et inférieure à 40 secondes (fixé par la masse de catalyseur dans le lit fluidisé).

Essais

I	<p>temps de contact=2,8 s *phase d'oxydation d'une durée de <u>1 mn</u> mélange réactionnel composé de: N₂, O₂, AIB pAIB moyenne du cycle 0,052 atm rapport O₂/AIB=0,72 *phase de régénération d'une durée de <u>1 mn</u> mélange réactionnel composé de: N₂, H₂O rapport H₂O/AIB=12</p> <p>*conversion = % sélectivité en AMA = %</p>
II	<p>temps de contact=2 s *phase d'oxydation d'une durée de <u>30 s</u> mélange réactionnel composé de: N₂, AIB pAIB moyenne du cycle 0,052 atm rapport O₂/AIB=0 *phase de régénération d'une durée de <u>30 s</u> mélange réactionnel composé de: N₂, O₂, H₂O rapport H₂O/AIB=2,2</p> <p>*conversion = % sélectivité en AMA = %</p>
III	<p>temps de contact=2 s *phase d'oxydation d'une durée de <u>1 mn</u> mélange réactionnel composé de: N₂, AIB pAIB moyenne du cycle 0,052 atm rapport O₂/AIB=0 *phase de régénération d'une durée de <u>1 mn</u> mélange réactionnel composé de: N₂, O₂, H₂O rapport H₂O/AIB=12</p> <p>*conversion = % sélectivité en AMA = %</p>
IV	<p>temps de contact=2 s *phase d'oxydation d'une durée de <u>1 mn</u> mélange réactionnel composé de: N₂, O₂, AIB pAIB moyenne du cycle 0,052 atm rapport O₂/AIB=0,75 *phase de régénération d'une durée de <u>2 mn</u> mélange réactionnel composé de: N₂, O₂, H₂O rapport H₂O/AIB=12</p> <p>*conversion = % sélectivité en AMA = %</p>

tableau 17: résultats en lit alterné

UI2.3. Le réacteur à lit transporté:

Dans le paragraphe précédent, les performances catalytiques obtenues dans le réacteur à lit alterné nous laissent envisager des résultats analogues dans le réacteur à lit transporté.

UI2.3.1. mode opératoire

La séparation des étapes d'oxydation de l'acide isobutyrique et de régénération du catalyseur est contrôlée par la valeur choisie des différents flux de matière injectés au niveau de la partie réactionnelle et dans le bac de fluidisation. Les différents débits sont connus avec précision (voir paragraphe II1.4.), la température des flux gazeux est tributaire de l'inertie des systèmes de chauffage. La température du catalyseur est maintenue dans la plupart des essais à une température supérieure à 400°C pour se rapprocher au mieux des conditions opératoires du procédé à lit fixe.

Nous devons distinguer deux flux de matière: le flux de transport, composé de l'acide isobutyrique, d'azote et d'oxygène, le flux de fluidisation, composé d'azote, d'oxygène et de vapeur d'eau. Chacun de ces deux flux est préchauffé au niveau d'un vaporiseur. La température du mélange réactionnel est maintenue à une température inférieure à 350°C pour éviter toute dégradation thermique de l'acide isobutyrique. Le mélange régénérant est préchauffé à une température proche de 450°C.

UI2.3.2. choix du pot élévateur

Dans le paragraphe II1.4. (page 85), nous avons présenté deux systèmes de transport du solide (fig 33a,b), les pots élévateurs P1 et P2. La conception du système P1 a été décrite par YOUSFI [85]. Au vu des premiers résultats obtenus, nous avons émis quelques doutes sur l'efficacité du pot élévateur P1. Ce dernier ne peut séparer avec précision les deux flux injectés. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons procédé de la manière suivante: nous avons injecté au niveau du

bac de fluidisation un mélange d'azote et d'oxygène, et au niveau du tube de transport de l'azote, puis mesuré la teneur en oxygène sur un des points de prélèvement. La quantité d'oxygène mesurée était différente de zéro, ce qui confirme une dilution du flux de transport. Pour résoudre ce problème de teneur réelle des constituants dans les différents mélanges, nous avons conçu le pot élévateur P2 et avons procédé aux mêmes types d'essai. Ce dernier donne entière satisfaction sur la distribution des flux de matière et sur le transport du solide.

VI2.3.3. résultats et discussion :

L'interprétation des performances catalytiques se fera par rapport à une même côte, à savoir 38,7 % de la hauteur totale du "riser". Cette côte a été choisie pour les raisons suivantes: reproductibilité des analyses et un bilan carbone supérieur à 90 %. Sur les autres prises de prélèvement, des problèmes de condensation dûs à l'existence de point froid se posaient. Dans un premier temps, nous avons tenté de montrer la faisabilité de la régénération à la vapeur d'eau. On constate que pour des débits de flux constants, la régénération à la vapeur d'eau améliore sensiblement les performances catalytiques (tableau 18). Pour une conversion de 19,6 %, une sélectivité de 59 % sans vapeur d'eau est obtenue, on atteint 26,2 % de conversion, 76,4 % de sélectivité, soit un gain de 9 % sur le rendement si la vapeur d'eau est présente. L'augmentation de sélectivité en acide méthacrylique se fait au détriment de la formation de l'acétone et du propène.

AIB %	O ₂ /AIB molaire	Q _{riser} mol/h	Q _{flui} mol/h	Q _{H₂O} mol/h	Conv %	Sel _{ama} %	Sel _{ace} %	Sel _{pro} %
1,91	0,82	84,98	109,3	0,00	19,58	59,0	22,66	6,04
1,91	0,82	84,98	117,1	8,10	26,18	76,4	16,51	3,63
1,91	0,82	84,98	70,8	0,00	27,50	63,8	19,69	9,83

*tableau 18: performances catalytiques pour T=415°C
à z/L=0,387 (DEKFB)*

Nous avons reporté aussi dans le tableau 18, l'influence du débit de fluidisation sur les performances catalytiques. Pour un temps de séjour moyen du gaz dans le lit fluidisé, sans vapeur d'eau, les performances sont meilleures, ceci montre que le temps de cycle d'une particule de catalyseur ne doit pas être trop important par rapport à la cinétique de réoxydation du catalyseur.

Sur la figure 56, nous avons reporté la totalité des résultats toutes conditions confondues, sous la représentation suivante: conversion en fonction de la sélectivité en acide méthacrylique et du rendement en acide méthacrylique, acétone et propène.

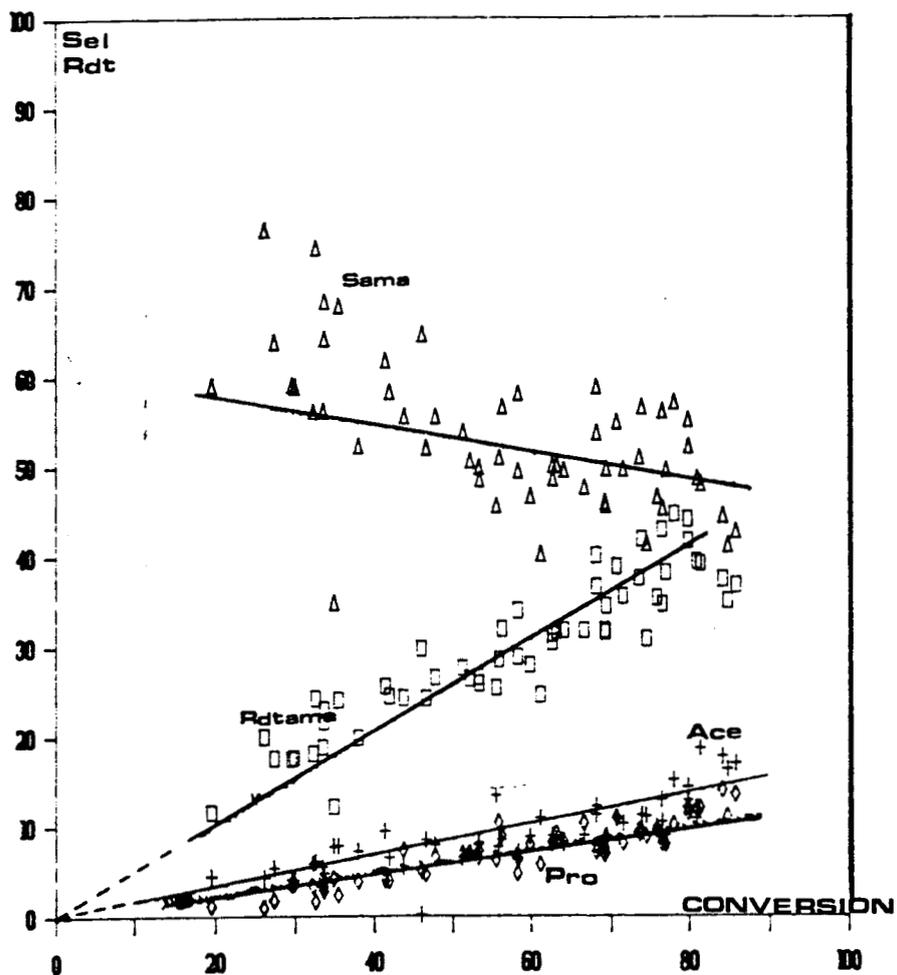


figure 56: sélectivité en fonction de la conversion en acide méthacrylique et du rendement en acide méthacrylique, acétone, propène à 415°C, dans le réacteur à lit transporté, sans vapeur d'eau dans la partie réactionnelle. (DEKF6, DEKF8)

Nous relevons comme performance catalytique maximale toutes conditions confondues, une conversion de l'ordre de 80%, une sélectivité de 55 %. Ces résultats sont compatibles avec ceux obtenus dans un réacteur à lit fixe travaillant sans vapeur d'eau dans le milieu réactionnel. La conclusion brutale serait d'écrire que la réaction d'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique ne peut s'effectuer en réacteur à lit transporté au vu des performances annoncées. Il faut rappeler que nous sommes tributaires d'une limitation technologique: nous ne connaissons pas le débit de solide donc la concentration volumique du catalyseur, les résultats sont éronnés par la nature du pot élévateur. Le pot élévateur monté impose une concentration volumique du solide importante dans la chambre de mélange réactifs-catalyseur, ce qui peut provoquer une dégradation importante.

Toutes les comparaisons des performances catalytiques ont été réalisées à une côte fixe de 38,7 %. Nous avons mesuré pour quelques essais le profil de concentration en fonction de la côte. Au vu de la figure 57, nous observons une augmentation linéaire de la conversion, une valeur constante de la sélectivité de l'acide méthacrylique, de l'acétone et du propène jusqu'à la côte de 91,1 % où nous observons une augmentation de la sélectivité des produits secondaires au détriment du produit à valoriser l'AMA. Différentes explications sont possibles pour la chute des performances catalytiques: température de paroi mal contrôlée (chauffage par des cordons chauffants), existence d'un profil radial de température et de concentration, agglomération et court circuit de solide au niveau de la paroi, le temps de séjour de l'acide méthacrylique augmente avec la côte d'où la possibilité d'avoir une dégradation totale.

L'influence de la vapeur d'eau au niveau de la régénération a des points positifs, mais nous ne possédons pas encore les paramètres optimaux de fonctionnement. Le choix de ces derniers passe par la connaissance du mécanisme d'action de la vapeur d'eau sur la réaction d'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique. Dans le paragraphe suivant, nous présenterons les différents résultats cinétiques obtenus sur le catalyseur DEKF8.

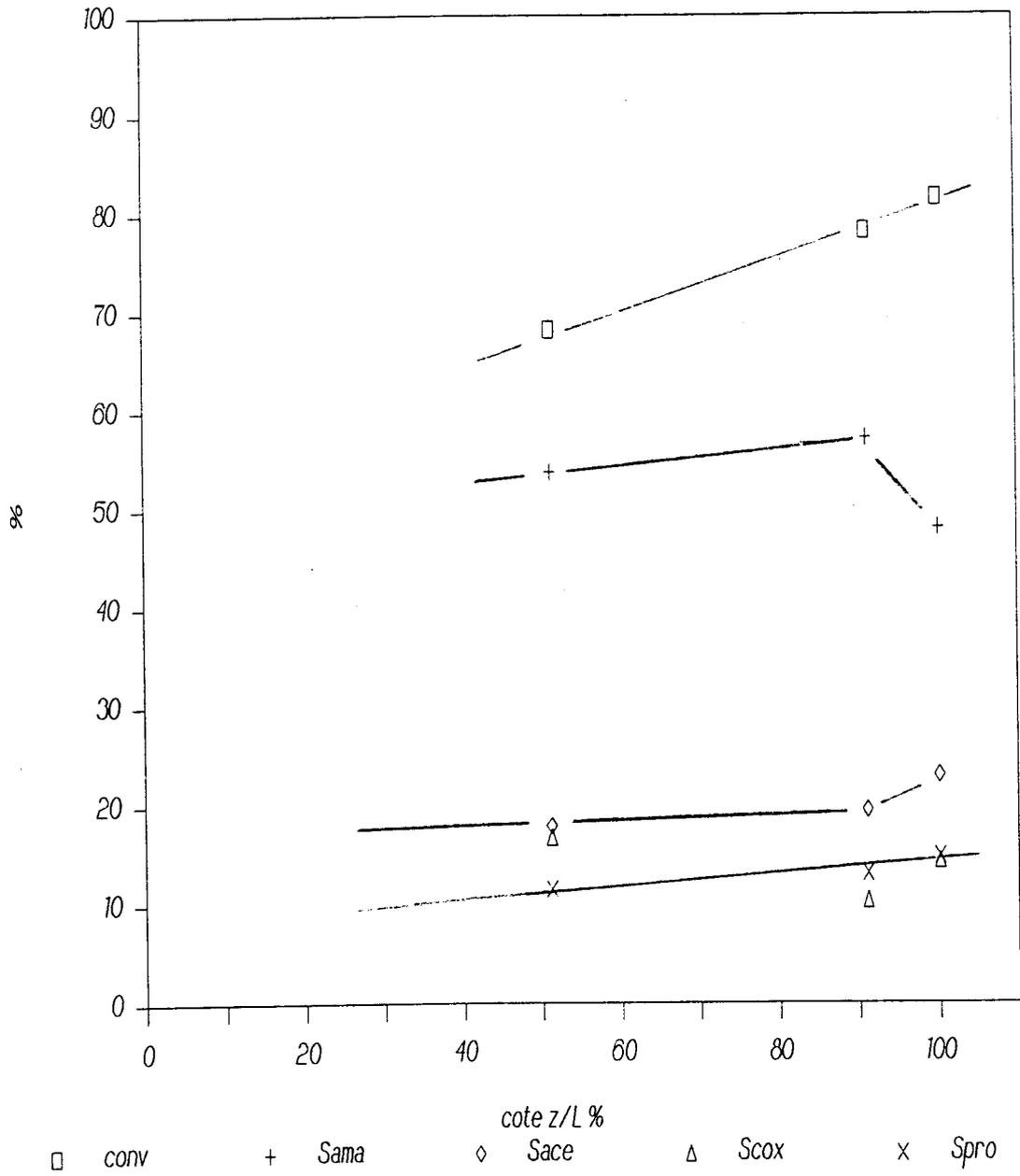


figure 57: conversion, sélectivité en AMA, ACE, CO_x et Pro en fonction de la cote z/L

UII Etude cinétique de la réaction d'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en lit fixe

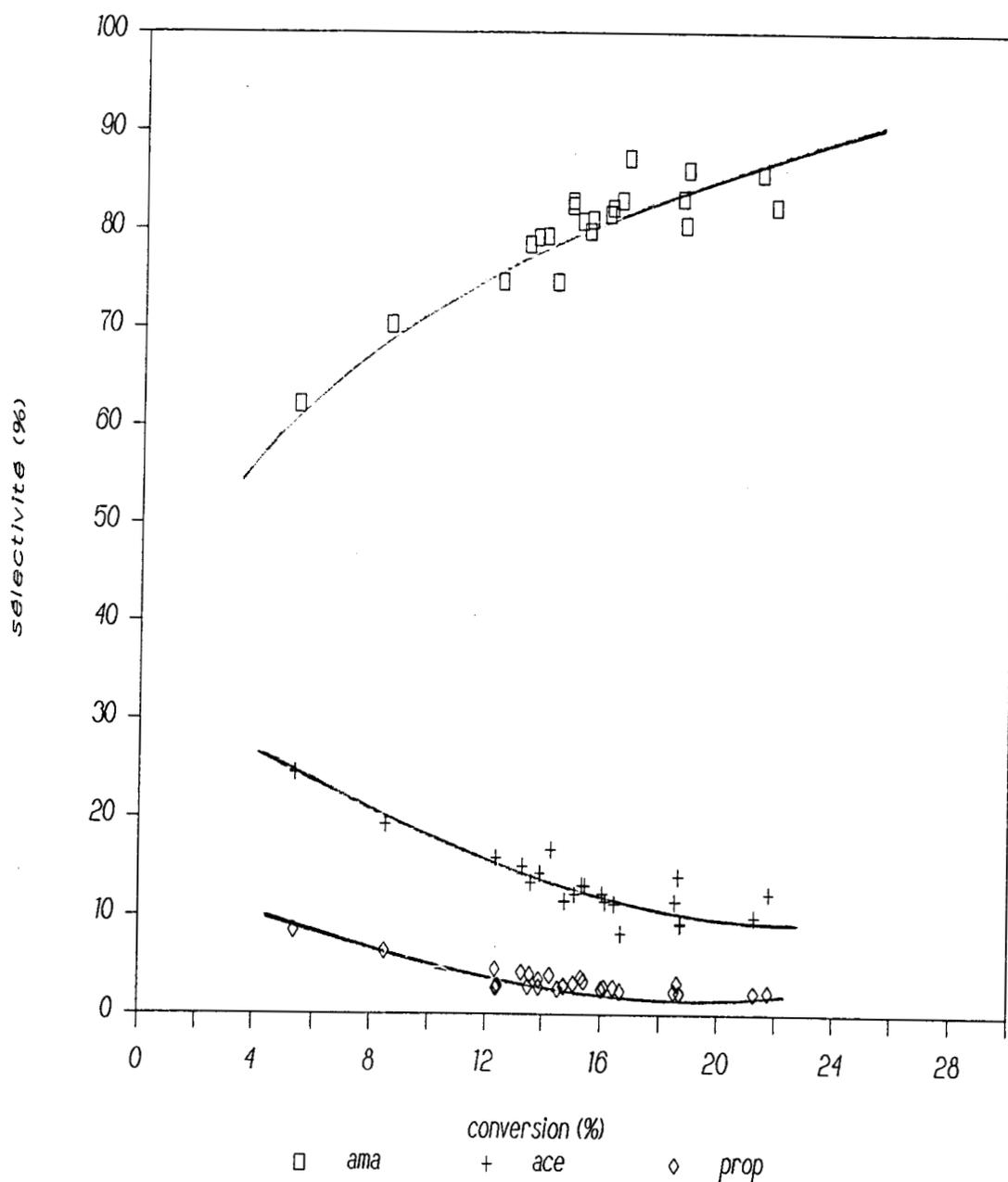
Les données cinétiques concernant la réaction d'ODH sont peu abondantes. Pour optimiser la marche du réacteur à lit transporté, il était intéressant d'obtenir des informations sur la marche du catalyseur Fe-P-O. L'étude cinétique a été réalisée dans le lit fixe décrit dans le paragraphe III (page 89) et sur le catalyseur DEKF8. Les performances catalytiques de ce catalyseur dans les conditions de marche standard ont été présentées dans le paragraphe U4 (page 112).

UIII. Etudes préliminaires

Nous avons procédé dans un premier temps à la détermination de la variation de la sélectivité en fonction de la conversion, à l'influence du mélange réactionnel composé d'oxygène, d'acide isobutyrique, de vapeur d'eau et d'azote. La masse de catalyseur employée dans tous les essais est de 212,9 mg, le temps de contact a été fixé à 0,015 seconde. La teneur en régénérant, le triéthylphosphate, a été fixée à 120 ppm (120 mg par kg d'AIB).

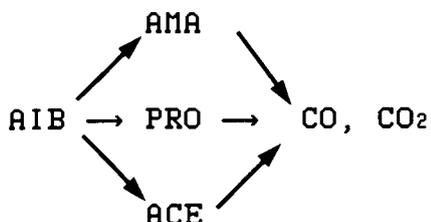
UIII.1 sélectivité en fonction de la conversion

Sur la figure 58, nous avons reporté les sélectivités en acide méthacrylique, en acétone et en propène en fonction de la conversion en acide isobutyrique. Au vu de cette figure, on distingue deux domaines de conversion: le premier compris entre 0 et 10 %, le second supérieur à 10 %. Si on extrapole à conversion nulle, les sélectivités en acide méthacrylique, en acétone et en propène sont respectivement comprises entre 40 et 50 %, 30 à 40 % et 3 à 4 %. Nous pouvons donc conclure que ces produits sont primaires. La valeur des pentes à l'origine des courbes sélectivité/conversion est nettement différentes de zéro, il s'agit donc de produits primaires. Pour des conversions supérieures à 10 %, les sélectivités sont sensiblement constantes pour chacun des produits. Au regard de la figure 58, la sélectivité en acide méthacrylique croît au détriment de l'acétone et du propène.



*figure 58: Sélectivité en fonction de la conversion
Température = 415°C, pression partielle en AIB = 0,05 atm
pression partielle en O₂ = 0,0375 atm
pression partielle en H₂O = 0,4 atm, inerte = N₂*

Il s'agit probablement d'un problème de réactivité. Le propène et l'acétone réagissent plus rapidement que l'acide méthacrylique pour donner les produits de dégradation (CO, CO₂) qui eux sont des produits secondaires. Nous pouvons proposer le schéma suivant:



VIII.2. Influence de la composition du mélange des réactifs

L'influence de la vapeur d'eau sur la formation des produits primaires est reportée sur les figures 59, 60. Les vitesses de formation de l'acide méthacrylique et de l'acétone augmentent très rapidement lorsque la pression de vapeur d'eau passe de 0 à 0,1-0,2 atm. Au delà de 0,2 atm, l'évolution est nettement plus faible. La vitesse de formation de l'acide méthacrylique augmente encore un peu alors que celle du propène est stabilisée. Par contre la vitesse de formation de l'acétone augmente moins nettement: elle passe par un maximum entre 0,1-0,2 atm puis décroît progressivement au delà. Sur les trois évolutions des vitesses de formation en fonction de la pression partielle de la vapeur d'eau, on note une valeur particulière égale à 0,2 atm, ce qui correspond à un rapport H₂O/AIB de 6. A cette valeur, les performances catalytiques, dans les conditions standards de test, sont maximales pour la sélectivité en acide méthacrylique. Notons enfin que pour une pression partielle nulle, les vitesses de formation de ces trois produits sont nulles ce qui implique que, dans ces conditions le catalyseur est inactif. L'eau servirait donc en premier lieu, à activer le catalyseur. Ceci justifiera la première étape du modèle cinétique que nous proposons par la suite.

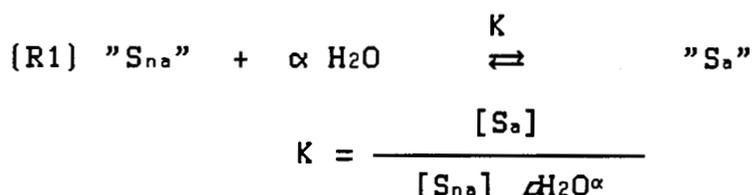
L'influence de la pression partielle en oxygène est reportée sur les figures 61,62. Nous avons maintenu le rapport H₂O/AIB à une valeur moyenne de 8 pour éviter de masquer les effets de pression partielle

d'oxygène. Les vitesses de formation de l'acide méthacrylique et de l'acétone croissent avec la teneur en oxygène, par contre la sélectivité en AMA décroît au profit de l'acétone. La vitesse de formation et la sélectivité en propène ne semblent pas être influencée par la pression partielle en oxygène.

VIII.3. modèle cinétique proposé

Pour l'oxydation déshydrogénante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique sur le catalyseur à base de phosphate de fer, le mécanisme proposé est du type de Mars et Van Krevelen [126,128] pour la formation de l'acide méthacrylique, l'acétone et du propène, selon les équation suivantes:

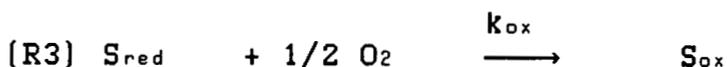
* activation réversible d'un site nonactif S_{na} par de la vapeur d'eau en site actif S_a :



* oxydation de l'acide isobutyrique sur un site oxydé S_{ox} , qui se transforme en site réduit S_{red} , pour donner l'un des produits (AMA, ACE ou Prop):



* réoxydation d'un site réduit:



Les mesures ESCA ont détecté un seul degré d'oxydation du fer (Fe^{3+}) avant catalyse et deux états ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) après catalyse. Il est donc incontestable que le catalyseur agisse par un processus redox.

La vitesse de réduction U_{red} de la réaction R2 est :

(eq 51) $U_{red} = k_{red} [S_{ox}] \mu \text{AIB}$

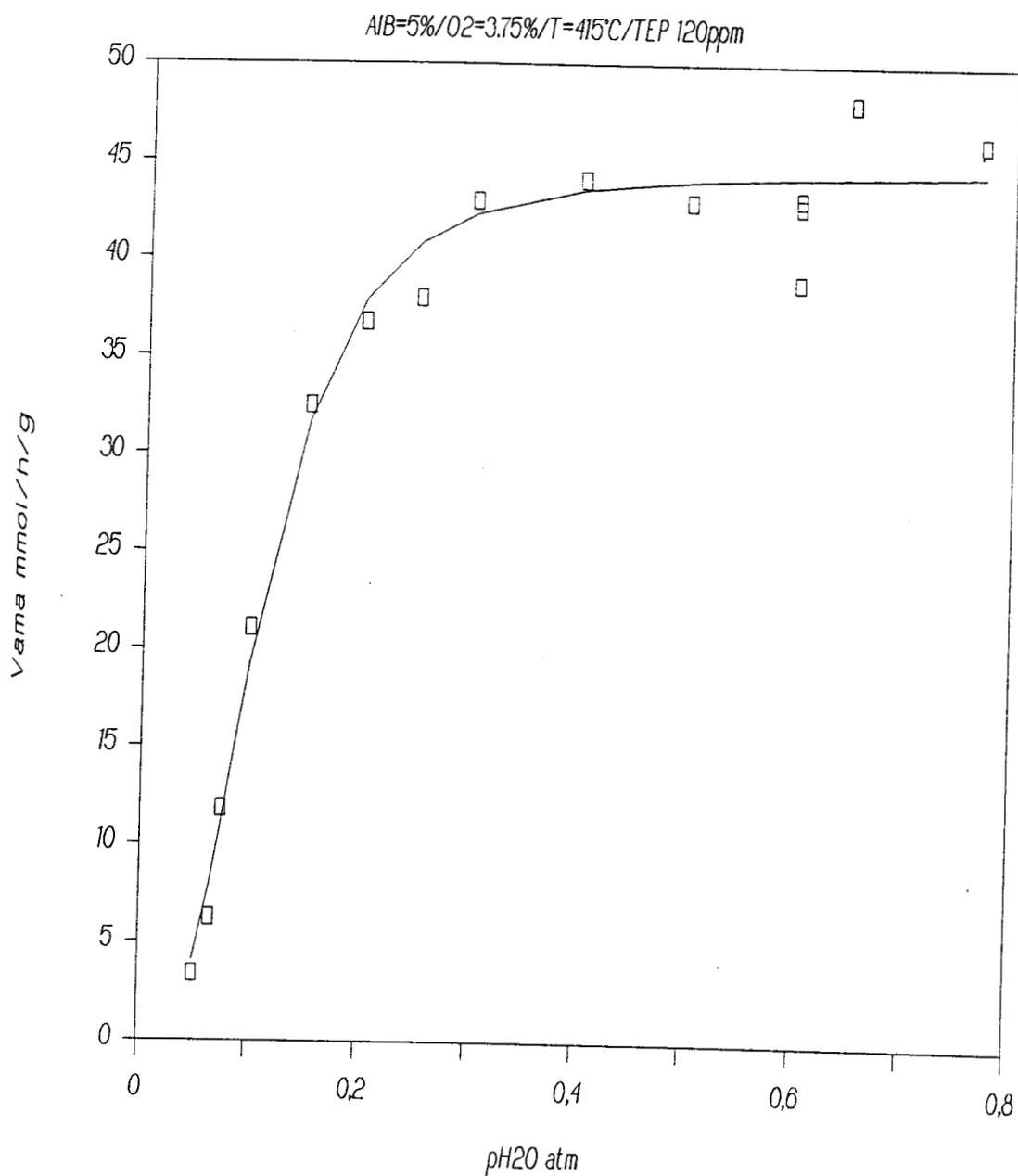


figure 59: influence de la pression partielle en eau sur la vitesse de formation en acide méthacrylique

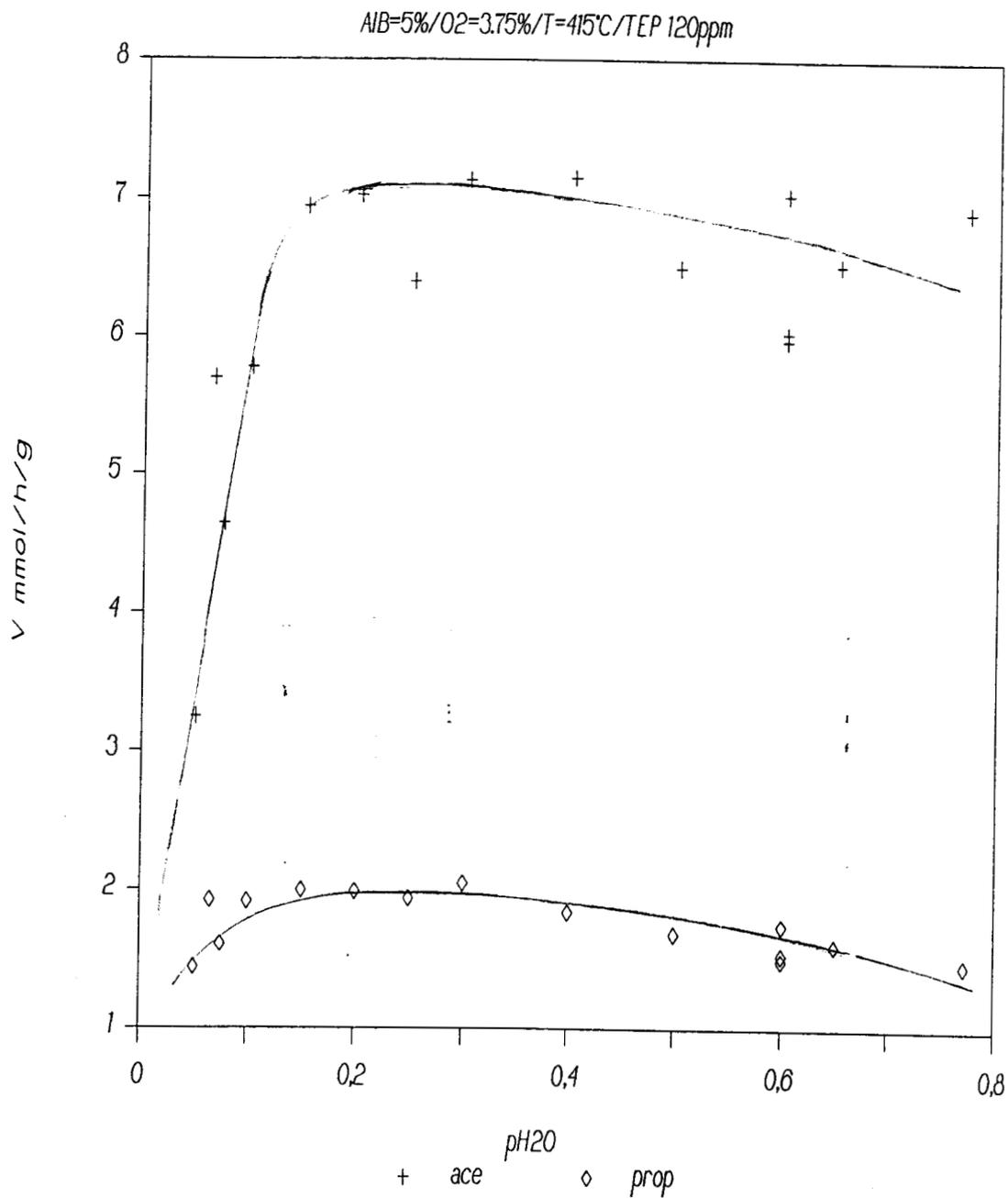


figure 60: influence de la vapeur d'eau sur la vitesse de formation de l'acétone et du propène

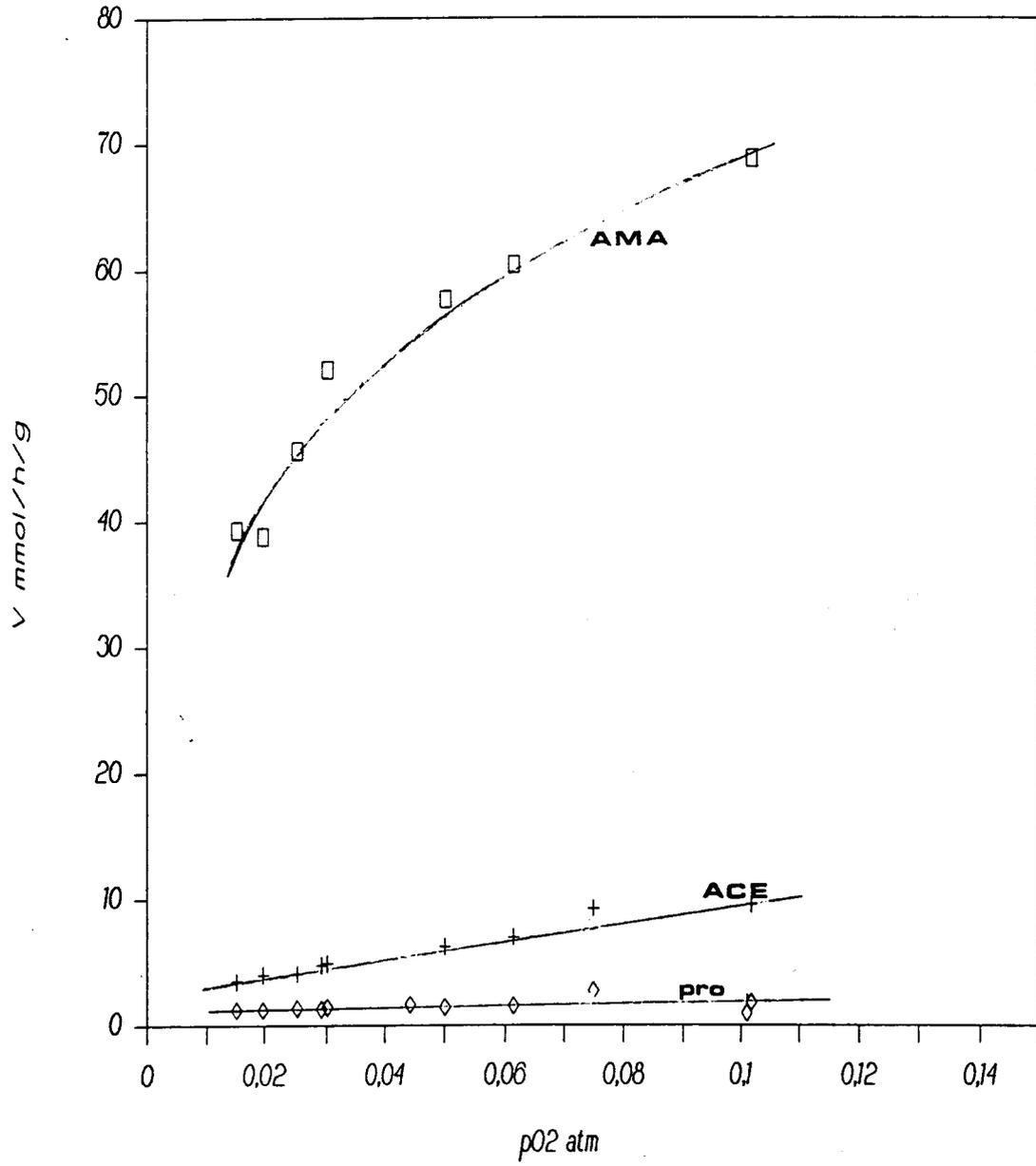


figure 61: influence de la pression partielle en oxygène sur les vitesses de formation des produits

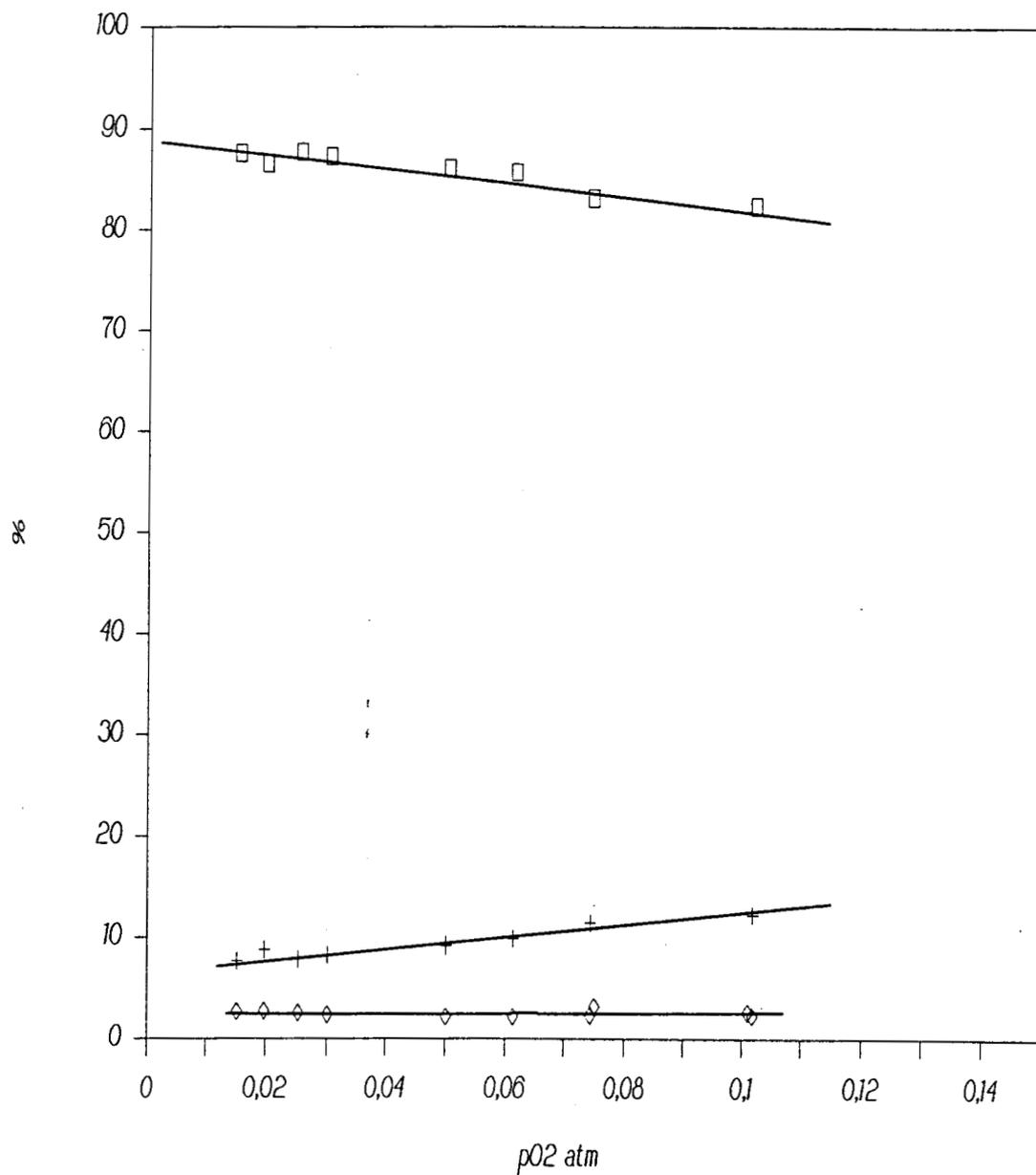


Figure 62: influence de l'oxygène sur les sélectivités des produits

La vitesse d'oxydation V_{ox} de la réaction R3 est :

$$\text{(eq 52)} \quad U_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} [S_{\text{red}}] p_{\text{O}_2}^{1/2}$$

à l'état stationnaire, nous pouvons écrire l'égalité suivante :

$$\text{(eq 53)} \quad U = U_{\text{red}} = U_{\text{ox}}$$

U étant la vitesse de formation de l'un des produits primaires considéré

Le nombre de sites actifs S_a est égale à la somme des sites oxydés et réduits :

$$\text{(eq 54)} \quad [S_a] = [S_{\text{ox}}] + [S_{\text{red}}]$$

Le nombre de sites totaux $[S_T]$ est considéré constant et égal à la somme des sites actifs $[S_a]$ et des sites nonactifs $[S_{na}]$ soit :

$$\text{(eq 55)} \quad [S_T] = [S_a] + [S_{na}]$$

En remplaçant les différents termes $[S_a]$ et $[S_{na}]$ en fonction des paramètres mesurables U, $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{O_2} , p_{AIB} , nous aboutissons à l'expression suivante:

$$\text{(eq 56)} \quad U = \frac{[S_T] * K * p_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha}{(1+K * p_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha)} * \frac{k_{\text{ox}} * p_{\text{O}_2}^{1/2} * k_{\text{red}} * p_{\text{AIB}}}{(k_{\text{ox}} * p_{\text{O}_2}^{1/2} + k_{\text{red}} * p_{\text{AIB}})}$$

en posant $K_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} * S_T$ et $K_{\text{red}} = k_{\text{red}} * [S_T]$, nous pouvons écrire aussi :

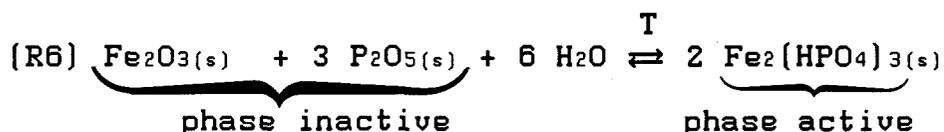
$$\text{(eq 57)} \quad \frac{1}{U} = \left(1 + \frac{1}{K * p_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha}\right) * \left[\frac{1}{K_{\text{ox}} * p_{\text{O}_2}^{1/2}} + \frac{1}{K_{\text{red}} * p_{\text{AIB}}}\right]$$

d'où une relation linéaire entre $1/U$ et $1/p_{\text{H}_2\text{O}}^\alpha$ ou $1/p_{\text{O}_2}^{1/2}$ ou $1/p_{\text{AIB}}$ respectivement toutes choses égales par ailleurs.

VIII.4. résultats et discussions :

En utilisant une méthode de régression non linéaire (méthode de Newton Raphson) et une technique graphique, les différentes constantes K , K_{ox} , K_{red} ont pu être déterminées à partir d'expériences menées à 415°C . Les énergies d'activation apparentes des étapes de réduction et d'oxydation, les énergies d'activation vraies pour ces deux étapes, et la valeur de l'énergie libre de l'équilibre d'hydratation des sites nonactifs ont pu être déterminées en faisant varier la température.

L'exploitation des données à pression partielle en eau variable comprise entre 0,05 et 0,6 atm, tous les autres paramètres étant fixés (temps de contact, pressions partielles en oxygène et en acide méthacrylique) a permis de déterminer le coefficient stoechiométrique α et la constante d'équilibre K de la réaction (R1). La courbe s'ajuste le mieux avec un coefficient α égal à $2,9 \pm 0,1$. Cette valeur est proche de 3 et l'équilibre R1 pourrait correspondre schématiquement à:



Cette écriture très formelle, ne donne pas la véritable nature des phases inactives et actives, ni ne renseigne sur le rôle du Cs. Néanmoins, elle permet de justifier:

* l'excès de P par rapport au Fe trouvé dans les couches les plus externes (résultats ESCA reportés dans le tableau 13 ou figure 44): les valeurs $(\text{P}/\text{Fe})_{\text{surface}}$ sont toujours supérieures à 2.

* la perte en P au cours de l'acte catalytique. La forme de P_2O_5 est en effet facilement vaporisable selon l'équilibre $\text{P}_2\text{O}_5(\text{s}) \rightleftharpoons \text{P}_2\text{O}_5(\text{g})$. Pour compenser cette perte, du triéthylphosphate TEP est continuellement ajouté dans l'acide isobutyrique. La teneur en TEP de 120 ppm a été choisi arbitrairement. Le rôle du TEP sur les performances catalytiques n'a pas encore été élucidé.

* que la phase active a un caractère acide marqué dû à la présence de fonction hydrogénophosphate.

Avec la détermination des valeurs de α et de K , il est possible de déterminer les constantes d'activation K_{ox} et K_{red} après une simplification de l'expression de vitesse de formation des produits sous une forme du type $y=a*x+b$. Si le modèle est vérifié, nous devrions obtenir des droites pour les différents tracés.

Sur la figure 63, on a porté les variations de Y défini par l'équation 58 en fonction du rapport $\mu_{AIB}/\rho_{O_2}^{1/2}$:

$$[eq\ 58] \quad Y = \frac{\mu_{AIB}}{U} * \frac{K * \mu_{H_2O}^\alpha}{1 + K * \mu_{H_2O}^\alpha}$$

Nous vérifions la bonne concordance du modèle avec les points expérimentaux à 415°C pour les trois produits primaires l'acide méthacrylique, l'acétone et le propène, nous avons donc le même mécanisme, la même activation de la phase inactive en phase active et le même processus de type Mars Van-Krevelen. Le problème est donc maintenant de savoir si 3 sites différents sont concernés. A l'analyse des valeurs des constantes des étapes de réduction et d'oxydation des sites, les produits de la réaction sont formés sur trois sites différents. Cette hypothèse est vérifiée si l'on compare les énergies d'activation apparente pour la formation des trois produits. Pour les lois de vitesse, nous avons admis qu'elles obéissaient à la loi d'Arrhénius:

$$[eq\ 59] \quad U = U_0 * \exp(-E/RT)$$

Sur la figure 64, nous avons reporté le logarithme népérien de la vitesse de formation du produit en fonction de l'inverse de la température, pour un rapport O_2/AIB égale à 0,4 et H_2O/AIB égale à 8. Nous pouvons donc déterminer la valeur de l'énergie d'activation apparente. Nous avons vérifié pour d'autres rapports O_2/AIB et de

H₂O/AIB que les valeurs obtenues des énergies étaient identiques. Les énergies d'activation pour l'acide méthacrylique, l'acétone, le propène sont respectivement 22, 14, 32 kcal/mol (soit respectivement 92, 59, 134 kJ/mol).

Nous avons regroupé dans les tableaux 18-21, la détermination des différentes constantes pour l'acide méthacrylique et le propène. Sur les figures 65, 66, nous avons confronté les données expérimentales pour les vitesses de formation de l'acide méthacrylique et le propène avec les vitesses calculées par le modèle proposé. La droite tracée correspond à la première bissectrice. Nous constatons un très bon accord.

A partir de ces résultats partiels de l'étude cinétique de la réaction d'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique, il est possible de tirer des informations telles que le rapport optimal H₂O/AIB, la température et la pression d'oxygène pour atteindre la vitesse de formation de l'acide méthacrylique adéquate pour une sélectivité et une conversion les plus élevées. Les valeurs des constantes d'oxydation et de réduction nous indiquent l'étape limitante lors de la catalyse: il s'agit de l'oxydation du site donc de la régénération par l'oxygène des sites réduits. Mais cette étape peut être influencée par l'activation par la vapeur d'eau des sites nonactifs. Nous n'avons pas déterminé les vitesses régissant l'équilibre de formation des sites actifs. Ces vitesses seraient déterminées par le suivi de l'activité catalytique lors d'un créneau d'acide isobutyrique suivi d'un créneau relativement long d'un mélange acide isobutyrique-eau dans des proportions connues.

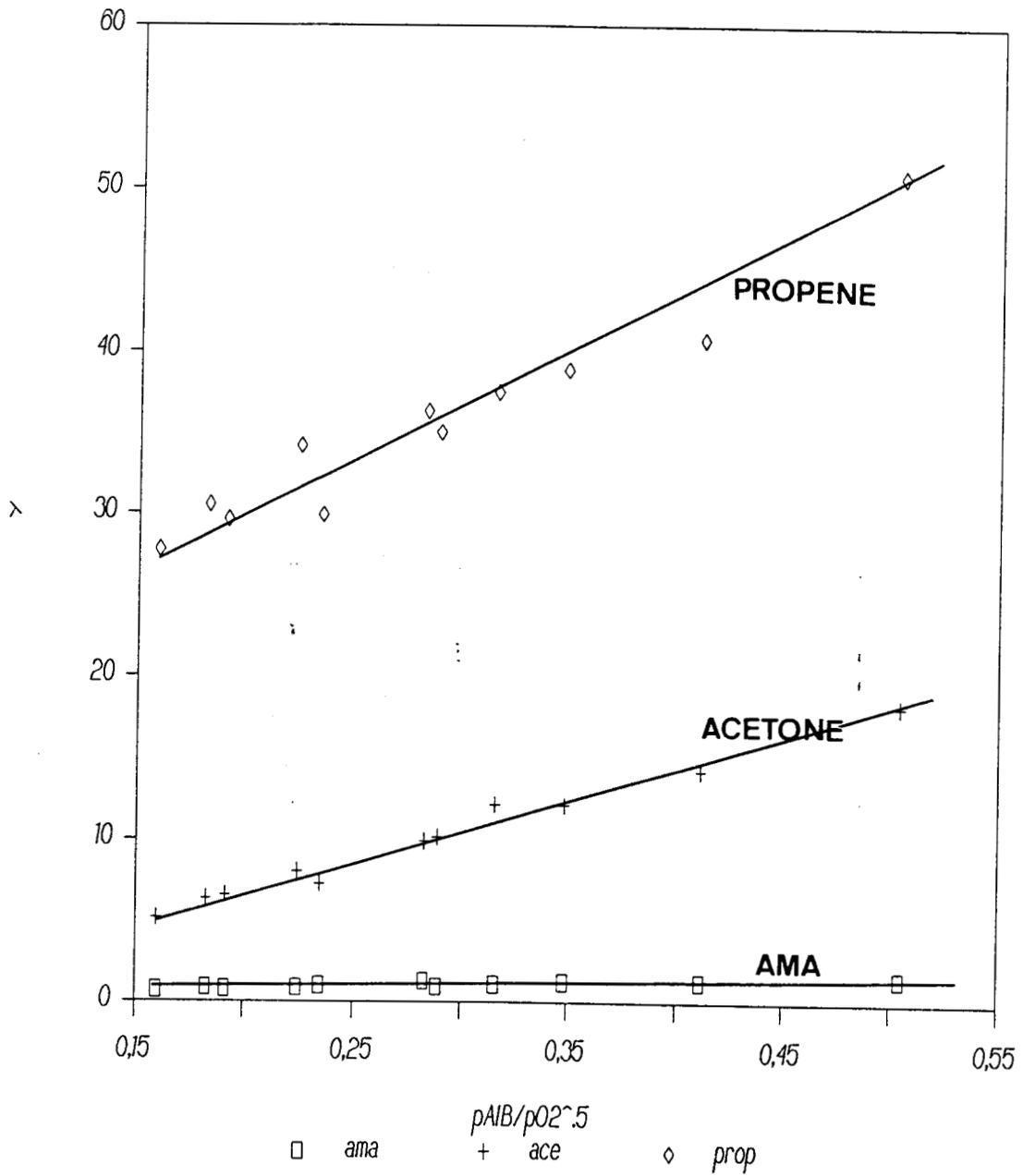


figure 63: tracé du paramètre Y en fonction de $p_{AIB}/\sqrt{p_{O_2}}$

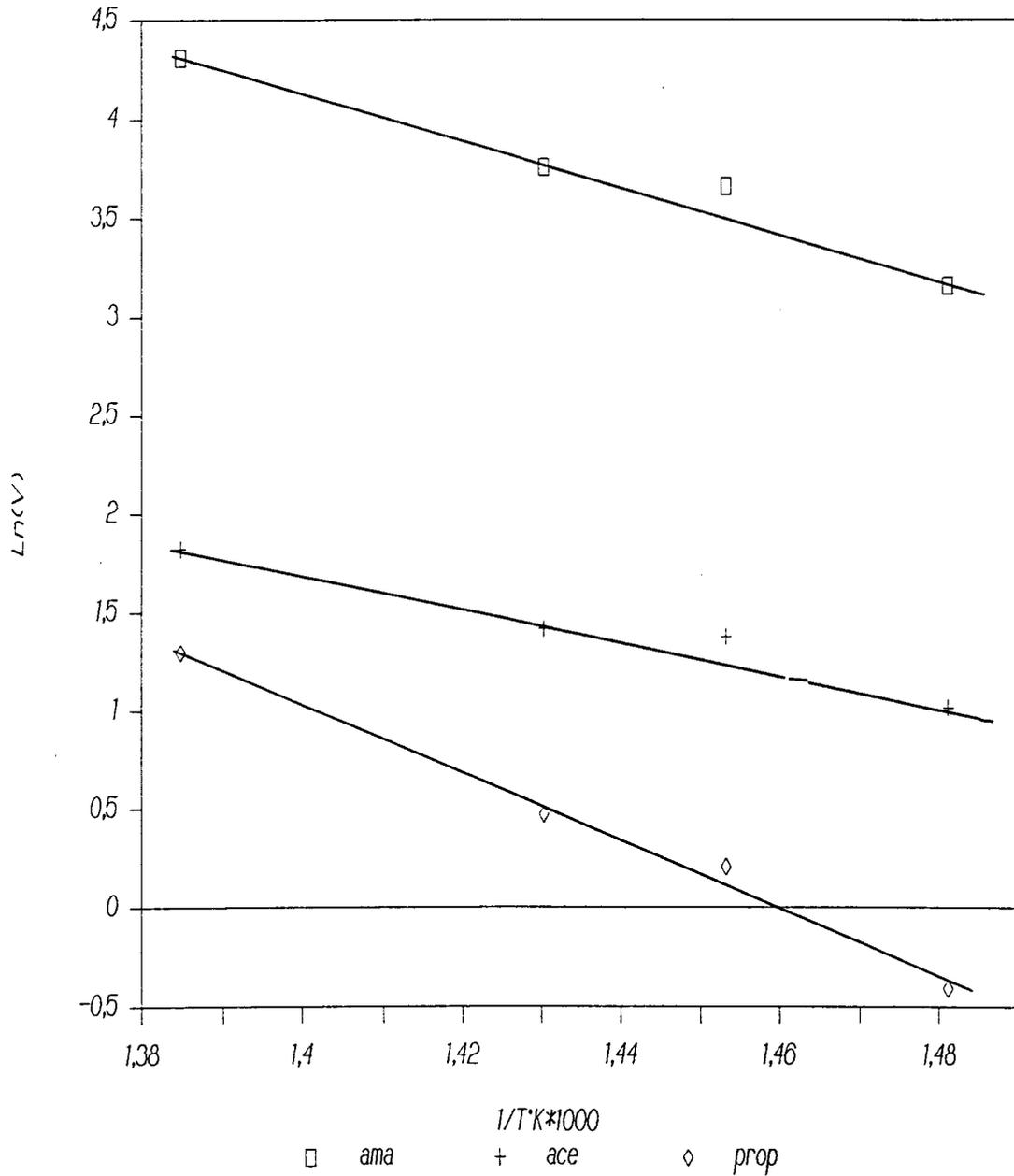


figure 64: représentation d'Arrhénus pour O₂/AIB=0,4 et

H₂O/AIB=8

K	Température K
322,8	673
473,0	688
734,0	698
3064,0	722

$$\Delta G = (57368 - 95 T) \text{ cal/mol}$$

tableau 18 : valeur de la constante d'équilibre K en fonction de la température pour l'acide méthacrylique

K _{ox}	K _{red}	Température K
216	1066	673
486	1770	688
505	2304	698
726	5675	722

E _{ox/R}	E _{red/R}
12000±2500	16530±880

Ln(K _{ox0})	Ln(K _{red0})
23,4±0,2	31,5±0,1

tableau 19 : valeur des constantes K_{ox} et de K_{red} en fonction de la température pour l'acide méthacrylique.

K	Température K
100	673
2570(?)	688
548	698
890	722

$$\Delta G = (22000 - 37 T) \text{ cal/mol}$$

tableau 18 : valeur de la constante d'équilibre K en fonction de la température pour le propène

K _{ox}	K _{red}	Température K
7,4	74,30	673
23,05(?)	40,37 (?)	688
20,3	78,88	698
37,1	259,10	722

E _{ox} /R	E _{red} /R
16000±1800	18000±7000

Ln(K _{ox0})	Ln(K _{red0})
25,9±0,1	30,7±0,5

tableau 19 : valeur des constantes K_{ox} et de K_{red} en fonction de la température pour le propène

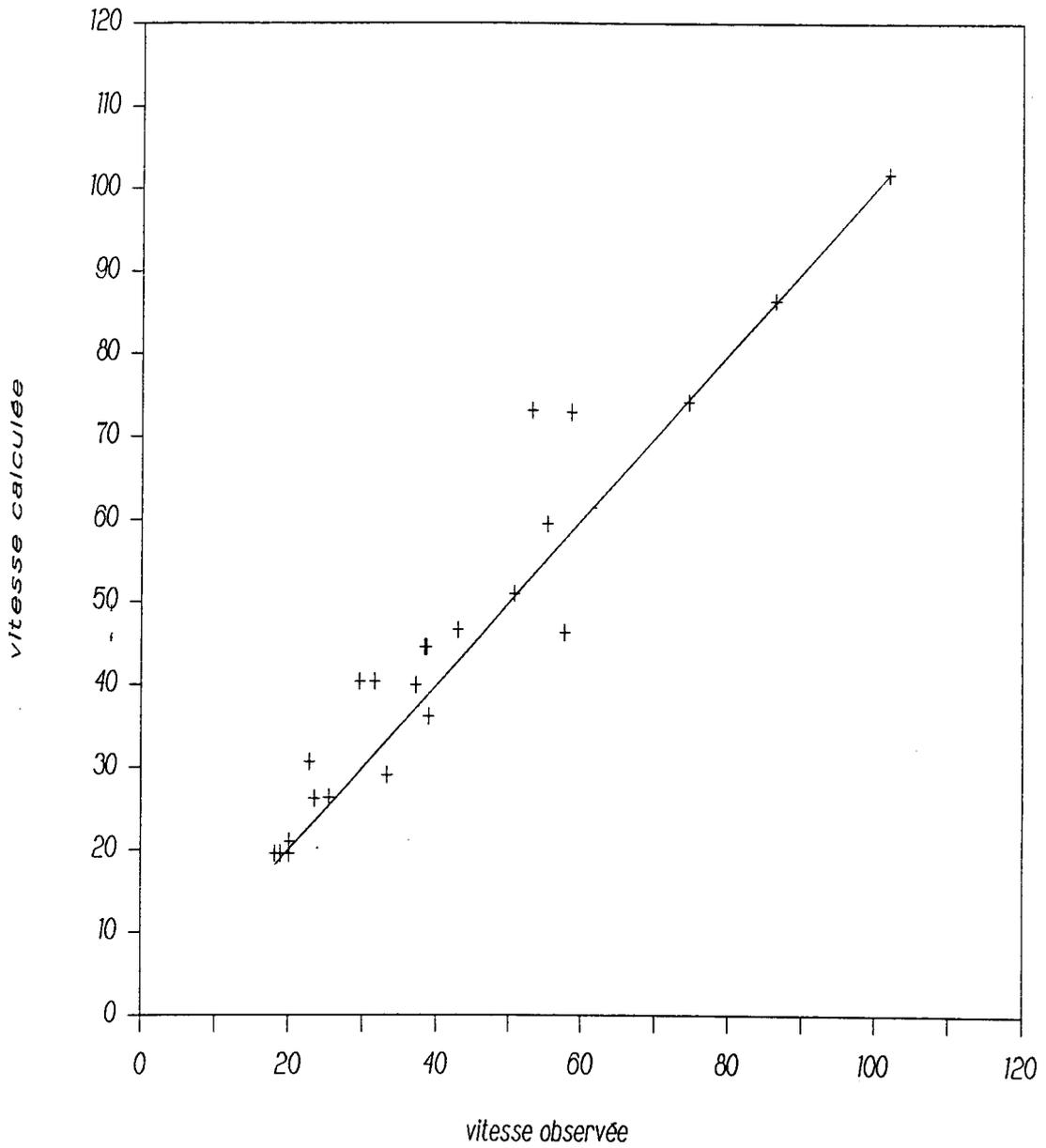


figure 65: comparaison des données expérimentales avec le modèle pour la vitesse de formation de l'acide méthacrylique

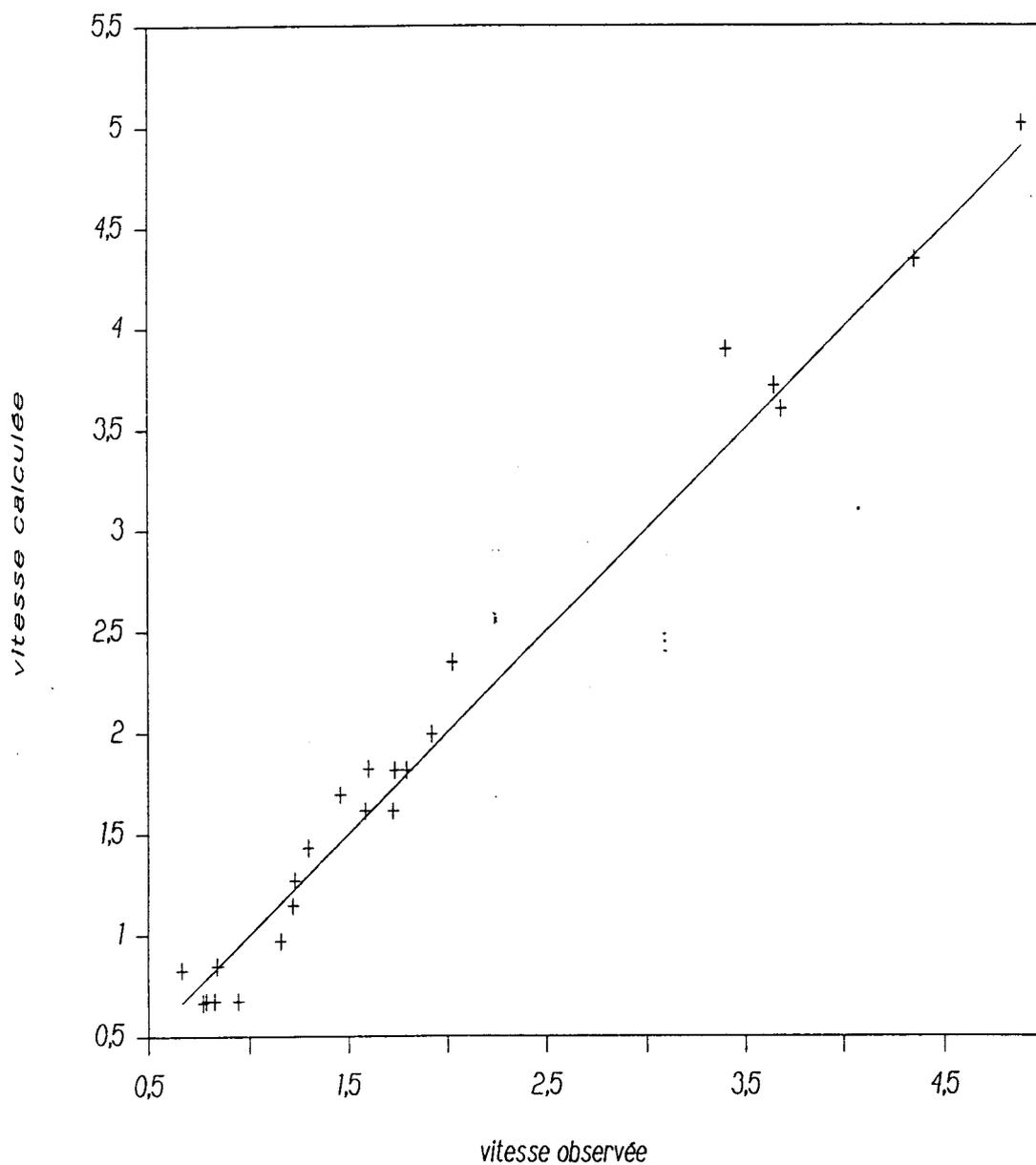


figure 68: comparaison des données expérimentales avec le modèle pour la vitesse de formation du propène

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour objectif l'étude de la réaction de déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique dans un réacteur à lit transporté. Ce nouveau procédé de fabrication du précurseur du polyméthacrylate de méthyle et de ses dérivés nécessitait la compréhension d'une part, des phénomènes du transport pneumatique, à travers l'hydrodynamique de l'écoulement diphasique gaz-solide et d'autre part du système catalytique choisi, à savoir les catalyseurs à base de phosphate de fer dopé au césium. Nous avons donc été amené, pour mener à bien notre étude, à concevoir, à réaliser différents montages, une maquette hydrodynamique froide, un réacteur à lit transporté, un test catalytique en lit fixe.

La maquette hydrodynamique froide, par son instrumentation, nous a permis de vérifier différentes corrélations donnant la vitesse du solide en fonction de la vitesse en fût vide du gaz choisi pour réaliser le transport pneumatique. La vitesse du solide a été déterminée par une méthode originale de mesure du décalage temporel de deux signaux émis par des capteurs capacitifs indépendant du choix du solide étudié. Le décalage temporel est donné par une technique d'intercorrélation. Ces mesures de vitesse moyenne du solide ont permis de proposer une corrélation satisfaisante. Maintenant l'étude devrait se porter sur le choix d'une méthode de détermination de la concentration moyenne du solide. Une technique basée sur l'atténuation d'un faisceau lumineux ou par la mesure d'une caractéristique du milieu biphasique devraient convenir. Il serait aussi intéressant de déterminer le profil de pression le long du tube de transport, ceci devrait donner des informations sur la nature du régime d'écoulement de la suspension gaz-solide et de prévoir les différents incidents de fonctionnement d'un tube industriel qui serait le riser d'un réacteur à lit transporté.

La réaction d'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique est réalisable dans le réacteur étudié au vu des différents résultats catalytiques obtenus. Nous avons dû dans un premier temps mettre au point une préparation d'un catalyseur à base de phosphate de fer ayant une résistance à l'attrition compatible à une utilisation industrielle. Pour déterminer cette résistance, nous avons mis au point un test d'attrition sévère en dynamique permettant d'évaluer la vitesse de formation de fines et leurs teneurs. Il serait intéressant d'améliorer le mode opératoire et de déterminer les lois d'attrition du catalyseur obtenu.

Nous avons montré par différents essais que le catalyseur peut être régénéré par un flux gazeux composé de vapeur d'eau, d'oxygène, d'azote, et de triéthylphosphate. L'optimisation de la teneur des différents constituants et de leurs débits restent à faire bien qu'une première ébauche a été réalisée par l'étude d'un réacteur à lit alterné. Ce dernier simule la séparation des étapes d'oxydation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique et la régénération du catalyseur. Les moyens techniques mis en oeuvre ne permettaient pas d'obtenir une durée de l'étape d'oxydation inférieure ou égale à 2 secondes et de suivre l'évolution de la distribution des produits formés à la surface du catalyseur. Pour réaliser ceci, il faudrait coupler un spectromètre de masse au montage au lit fixe. La réalisation des créneaux peut être effectuée par des pompes pilotés par un microordinateur. L'étude du catalyseur à l'état transitoire permettrait d'une part de cerner le mode de fonctionnement du catalyseur, d'autre part de fixer les paramètres de marche du réacteur à lit transporté.

L'étude cinétique a révélé que la formation de l'acide méthacrylique à partir de l'acide isobutyrique nécessitait l'action de 3 molécules d'eau pour transformer la phase inactive en phase active. Cette réaction obéit à une loi d'équilibre où la pression en eau joue un rôle important. D'après ce résultat, le catalyseur doit travailler en présence de vapeur d'eau, en teneur suffisante pour créer le nombre de site actif nécessaire à la production de l'acide

méthacrylique. Nous ne pouvons pas dire si la vitesse de création de ces sites est compatible avec une marche de catalyseur dans un réacteur à lit transporté.

Notre contribution, pour l'étude de faisabilité de la réaction de déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique, nécessiterait un approfondissement de la connaissance du catalyseur à base de fer au niveau structural et textural, l'optimisation des paramètres de fonctionnement du "riser" et de la régénération par un lit fluidisé.

Références bibliographiques

- [1] DUPONT de NEMOURS, "Improved vapor phase catalytic oxydation of butane to maleic anhydride", brevet E0189261.
- [2] TOTAL Process, "Procédé de préparation d'oxyde d'éthylène", brevet F2281361.
- [3] NAZIM MUSEIB OGLY GUSEIMOU, VAGAB SAFARIVICH, "Dispositif de réaction", brevet F2257330.
- [4] KUNG H.H., "Transition metal oxides: Surface Chemistry and catalysis", Elsevier, 169-226, 1989.
- [5] CHAAR M.A., PATEL D., KUNG M.C., KUNG H.H., "Selective oxidative dehydrogénation of butane over U-Mg-O catalysts", J. Catal., 105, 483-498, 1987.
- [6] GAUCHER P., "Les molybdates en catalyse d'oxydation ménagée des hydrocarbures: rôle des propriétés structurales et électroniques dans les systèmes monophasiques et multiphasiques", Thèse d'état, Compiègne, 1984.
- [7] ERNST U., "Deshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique sur les 12 hétéropolyoxométallates", Thèse, UTC, 1986.
- [8] THOR POPE M., "Heteropoly and isopolyoxometalates", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, NewYork Tokyo, 1983.
- [9] MOFFAT J.B., "Phosphates as catalysts", Catal. Rev. Sci. Eng., 18, 2, 199-258, 1978.
- [10] KASZTELAN S., "Génèse des précurseurs oxydes de catalyseurs d'hydrotraitement", Thèse, Lille, 1984.
- [11] TSIGDINOS G.A., "Preparation and characterization of 12-molybdophosphoric and 12-molybdosilicic acids and then metal salts", I.E.C Prod Res Dev, 13, 4, 267, 1974.

[12] HIGHFIELD J.G., MOFFAT J.B., "Characterization of 12-tungstophosphoric acid and related salts using photoacoustic spectroscopy in the infrared region I. Thermal stability and interactions with ammonia", J. Catal., 88, 177-187, 1984.

[13] HODNETT B.K., MOFFAT J.B., "Application of temperature programmed desorption to the study of heteropoly compounds: Desorption of water and pyridine", J. Catal., 88, 253-263, 1984.

[14] ASHLAND Oil, Inc, "process for making esters of unsaturated acids", brevet US patent 4,331,813.

[15] ILIEVA L., KOTSEV N., SHOPOV D., "Investigation of the effect of water and oxygen on the reaction of propylene with cobalt oxide magnesium oxide solids", Applied Catalysis, 50, 27-35, 1989.

[16] ARNOLD III E.W., SUNDARESAN S., "Effect of water vapor on the activity and selectivity characteristics of a vanadium phosphate catalyst towards butane oxidation", Applied Catalysis, 41, 225-239, 1988.

[17] EDWARDS R.C., STANDARD Oil Compagny, "Reactivation of phosphorus vanadium catalysts and process for the manufacture of maleic anhydride catalysts treated with alkyl esters of orthophosphoric acids in the presence of water", brevet EP 123,467.

[18] STANDARD Oil Compagny, "Catalysts for the production of maleic anhydride by the oxidation of butane", US patent 4,515,904.

[19] STANDARD Oil Compagny, "Reactivation of phosphorus vanadium catalysts and process for the manufacture of maleic anhydride catalysts treated with alkyl esters of orthophosphoric acids in the presence of water", brevet européen 0 123 467.

[20] CLICK et al., DENKA CHEMICAL CORPORATION, "Steam regeneration of phosphorus treated vanadium-phosphorus oxygen catalysts", brevet US patent 4,515,899.

[21] LEVY L., DEGROOT P.B., "Deactivation characteristics of an acroleine catalyst I. Kinetics of activity loss", J. Catal., 76, 385-392, 1982.

[22] BIELANSKI A., HABER J., "Oxygen in catalysis on transition metal oxides", Catal. Rev. Sci. Eng., 19, 1, 1-4, 1979

[23] URIELAND G.E., "Oxideshydrogenation of ethylbenzene to styrene over metal pyrophosphates 1. catalyst composition and reaction variables", J. of Catal., 111, 1-13, 1988.

[24] MARCILLY, "La préparation des catalyseurs", Revue de l'Institut Français du Pétrole, 39, 2, 189, 1984.

[25] NEIMARK A.N., KHEIFEZ L.I., FENELONOU U.B., "Theory of preparation of supported catalysts", Ind Eng Chem Prod Res Dev, 20, 439-450, 1981.

[26] TRAMBOUZE P., REYMOND J.P., VANHOUE D., KOLENDA F., "Génie de la fabrication des catalyseurs hétérogènes", Informations Chimie, 294, 275, 1988.

[27] MONSANTO Compagny, "Procédé de préparation de catalyseurs au phosphore vanadium oxygène avec tranformation en sphéroïdes des précurseurs de ces catalyseurs et nouveaux produits ainsi obtenus", brevet B01J/C07D 884,538.

[28] Dupont de Nemours, brevet US 4668802.

[29] BLUM P.R., Sohio, "Preparation of maleic anhydride using fluidized catalysts", brevet US 4317778.

[30] TRAMBOUZE P., VAN LANDEGHEM H., WAUQUIER J.P., "Les réacteurs chimiques conception/calcul/mise en oeuvre", Technip, 1984.

[31] REBOUX P., "phénomènes de fluidisation documentation générale", Association Française de Fluidisation, 1954.

[32] LURGI EXPRESS INFORMATION, note.

- [33] TRAMBOUZE P., "Technique de l'ingénieur J-4020".
- [34] LAGUERIE C., "Contacteurs à lits fluidisés et dérivés", Techniques de l'Ingénieur A5851.
- [35] TAHA B., "Comportement de particules dans les lits fluidisés gaz-solide avec une grille multijets", Thèse, Lille, 1989.
- [36] LEVA , "Fluidisation", Chemical Engineering Series.
- [37] ERGUN S., "Fluid flow throught paked columns", Chem Eng Progress, 48, 2, 89-94, 1952.
- [38] LEVA M., SHIRAI T., WEN C.Y., "la prévision du début de fluidisation dans les lits solides granulaires", Génie Chimique, 75, 2, 33, 1956.
- [39] GOROSKHO et al, Izv. Uuzov. Neff'I Gaz, 1, 125, 1925, 1958.
- [40] BENA J., Chemicky Prumyst, 10, 285, 1960.
- [41] ROWE P.N., HENWOOD G.A., "Drag forces in a hydrolic model of fluidized bed-part", Trans Instn Chem Eng, 39, 43-54, 1961.
- [42] MILLER C.O., LOGWINUK A.K, "Fluidization studies of solids particules", Ind Eng Chem, 43, 1120, 1961.
- [43] FRANTZ J.F., "Minimum fluidization velocities and pression drop in fluidized beds", Chem Eng Prog Symp Series, 62, 21-31, 1966.
- [44] WEN C.Y., YU Y.H., "Mechanics of fluidization", AIChE J., 12, 612, 1966.
- [46] BOURGEOIS P., GRENIER D., "The ratio of terminal velocity for spherical particules", Can J Chem Eng, 46, 325-328, 1968.
- [46] KUNII D., LEVENSPIEL O., "Fluidization engeneering", John Wiley and Sons, New York, 1969.

[47] PILLAI B.C., RAJA RAO M., "Pressure drop and minimum fluidization velocities in air fluidized beds", Indian J Technol, 9, 77, 1971.

[48] BAYENS J., GELDART D., "Predictive calculation of flow parameters in gas fluidized bed and fluidization behaviour of various powders", dans la fluidisation et ses applications, Cepadues Edition, 263-273, 1974.

[49] BROADHURST T.E., BECKER H.A., "Onset of fluidization and slugging in beds of uniform particules", AIChE J., 21, 2, 238, 1975.

[50] BABU S.P., SHAH B., TALWALKAR A., "Fluidization correlation for coal gasification materials - minimum fluidization velocity and fluidized bed expansion ratio", AIChE Symp Ser, 74, 176-186, 1976.

[51] SAXENA S.C., VOGEL G.L., "The measurement of incipient fluidization velocities in a bed of coarse dolomite at temperature and pressure" Trans Instn Chem Eng, 55, 184-189, 1976.

[52] RIBA J.P., ROUTIER R., COUDERC J.P., "Conditions minimales de mise en fluidisation pour un liquide", Can J Chem Eng, 56, 26-30, 1978.

[53] RICHARDSON J.F., "Velocity-voidage relations for sedimentation and fluidization", Chem Eng Sci, 34, 1419, 1979.

[54] LIMAS R.B., "Fluidisation de particules non sphériques", Thèse, Toulouse, 1980.

[55] MAC KAY G., MAC LAIN N.D., "Fluidization characteristics of cuboid", Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 19, 712, 1980.

[56] THONGLIMP U., "Contribution à l'étude hydrodynamique des couches fluidisées par un gaz -vitesse minimale de fluidisation et expansion", Thèse, Toulouse, 1981.

[57] GELDART D., "Types of gas fluidization", Powder Technology, 7, 285-292, 1973

- [58] SQUIRES A.M., KWAIK M., AUIDAN A.A., "Fluid Beds: at last, challenging two entrenched practices", *Science*, 230, 4732, 1329-1337, 1985.
- [59] CLARK N.N., VAN EGMOND J.W. TINTON R., "A numerical representation of Geldart's Classification", *Powder Technology*, 56, 225-226, 1988.
- [60] MOLERUS O., "Interpretation of Geldart's type A,B,C and D powders by taking into account interparticle cohesion forces", *Powder Technology*, 33,1, 81-7, 1982.
- [61] SAXENA S.C., MATHUR A., "Comments on recent publication on minimum fluidisation velocity at high temperatures", *IEC Res*, 26, 859-860, 1987.
- [62] PATTIPATI, WEN, "Minimum fluidisation velocity at high temperature", *IEC Process Des Dev*, 20, 705-708, 1981.
- [63] WEN C., YU Y.H., "A generalized method for predicting the minimum fluidisation velocity", *AIChE J.*, 12, 3, 610-12, 1966.
- [64] BOTTERIL J.S.M., TEOMAN Y., YUREGII K.R., "The effect of operating temperature on the velocity of minimum fluidisation bed voidage and general behavior", *IEC Process Des Dev*, 21, 704, 1982.
- [65] BOTTERIL J.S.M., TEOMAN Y., YUREGII K.R., "The effect of operating temperature on the velocity of minimum fluidisation bed voidage and general behavior", *Powder Technology*, 31, 101, 1982.
- [66] LUCAS A., "High temperature incipient the fluidization in mono and polydisperse systems", *Chem Eng Commun*, 41, 1-6, 121-32, 1986.
- [67] SAXENA S.C., MATHUR A., ZHANG F., "On the determination of minimum fluidization velocity by the method of YANG et al", *AIChE J.*, 32, 7, 1227-1129, 1986.

- [68] FAN L.T., HUANG .W., YUATANI N., "Determination of the lower bound of minimum fluidization velocity: applications at elevated temperature", Chem Eng Sci, 41, 192-194.
- [69] BIRD R.B., STEWART N.E., LIGHFOOT E.N, "Transport Phenomena", Wiley, NewYork.
- [70] SCHLICHTING H., "Boundary Layer Theory", Mc Graw Hill 7th Edition , 328, 1979.
- [71] BIN A.K., "Minimum fluidization velocity at elevated temperatures and pressures", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 64, 854-857, 1986.
- [72] HIQUILY N., COUDERC J.P., La distribution du gaz dans les couches fluidisées en particulier de faible hauteur", Société de Chimie Industrielle, Technologie des lits fluidisés et dispersés, application industrielle, communications présentés dans le cadre des journées scientifiques de l'Université de Compiègne, Oct 1979.
- [73] KUNII D., LEVENSPIEL O., "Fluidization Engineering", Robert E. Krieger Publishing Company, 1977.
- [74] HIBY J.W., "Critical minimum pressure drop of the gas distribution plate in fluidised bed units", Chem. Ing. Tech., 36, 3, 228, 1964.
- [75] QURESHI A.E., CREASY D.E., "Fluidized bed gas distributors", Powder Technology, 22,1, 113-19, 1979.
- [76] LAPPLE C.E., SHEPHARD C.B., "Flow pattern and pressure drop in cyclone dust collectors, cyclone without inlet vane", I.E.C 32,605,1940.
- [77] BROUARD R., PERDREAU P., antenne de recherche en transport pneumatique, note personnelle.

- [78] FORTIER A., CHEN CHE PEN, "Ecoulement turbulent stationnaire biphase air-solide dans un tube cylindrique, à forte concentration massique", Journal de Mécanique, 15, 1, 155-183, 1976.
- [79] BROUARD R., ARNAUD G., PERDREAU P., "Le transport pneumatique de matières solides", La Technique Moderne, Septembre-Octobre 1986, 47-50.
- [80] ZENZ F.A, "Two-phase fluid-solid flow" , Ind Eng Chem, 41, 12, 2801-2806, 1949.
- [81] ZENZ F.A, OTHMER D.F., "Fluidization and fluid-particles systems", Reinhold Publishing Corp, New York, 1960.
- [82] YANG W.C., Communication présentée au 74^{ème} AIChE Annual meeting, Los Angeles USA, 1982.
- [83] DALLA VALLE J.M, Heating and Ventilating, 39, 11, 28-32, 1942.
- [84] HELLINCKX L.J, VAN ROMPAY P.Ü., 36^e Congrès International de Chimie Industrielle, Industrie Chimiques Belges Ed., Gr II, S.4; 721, 1966.
- [85] YOUSFI Y., "Contribution à l'étude d'un réacteur à transport pneumatique, hydrodynamique et transfert de chaleur", thèse, Université de Nancy, 1973.
- [86] JONES J.H., BRAUN W.G., DANBERT T.E., ALLENDORF H.D., "Slip velocity of particulates solids in vertical tubes", AIChE J., 12, 6, 1070-1076, 1966.
- [87] SCHUCHART P., "Widerstandsgesetze beim pneumatischen transport in rohrkrümmern", Chemie Ing Techn, 40, heft 21/22, 1968.
- [88] LODES A., MIERKA O., "Particle velocities in two-phase solid-gas flow", Powder Technology, 58, 163-168, 1989.

- [89] KLINZING G.E., ROHATGI N.D., ZALTASH A., MYLER C.A., "Pneumatic transport -a review (Generalized phase diagram approach to pneumatic transport)", Powder Technology, 51, 135-149, 1987.
- [90] BARTH W., "Flow phenomena during the transport of solid and liquid particles in gases with particular emphases upon pneumatic conveying", Chem Ing Techn, 30, p171, 1958.
- [91] YANG W., "Estimating the solid particle velocity in vertical pneumatic conveying lines", IEC Fundam, 12, 3, 349-52, 1973.
- [92] YOUSFI Y., GAU G., "Vertical flow aerodynamics of concentrated gas-solids suspensions", Chem Eng Sci, 29, p1947, 1974.
- [93] CHEREMINISOFF N.P., "Review of experimental methods for studying the hydrodynamics of gas-solid fluidized beds", IEC Process Des Dev, 25, 2, 329-351, 1986.
- [94] FINDLEY I.C., WELSH N., J. Photogr. Sci., 16, 70, 1968. citée en [67]
- [95] SIMMONS, GAAG, U.S. Patent 3609043, 1971. citée en [67]
- [96] DIX et al, Proceedings of the 11th Institute Congress High Speed Photography Rolls PJ, Ed Chapman et Hall Publishers London, 1975.
- [97] UZI MAN, CROSBY E.J., "Flow measurement of coarse particules in pneumatic conveyers", IEC Process Des Dev, 16, 1, 9-12, 1977.
- [98] OKI K., AKEHATA T., SHINAI T., "a new method for evaluating the size of moving particles with a fiber optic probe", Powder Technology, 11, 51-57, 1975.
- [99] AZZI M., "Etude des profils de flux de particules dans l'écoulement vertical établi d'une suspension gaz-solide", thèse UTC, 1986.

[100] BELAJAEV S., LEVIN M., "Investigation of aerosol aspiration by photographing particules tracks under flash illumination", Aerosol Science, 3, 127-140, 1972.

[101] YOSHIDA H.K., YAMASHITA K., MASUADA H., HNOYA K., "Effect of probe diamatre on isokinetic sampling errors", J. Chem. Engng of Japan, 11, 1, 48-52, 1978.

[102] SEHMEL G.A., "Particle sampling bias introduced by anisokinetic sampling and deposition within the sampling line", American Industrial Hygiene Association J., 758-771, 1970.

[103] KOBLE R.A., ADEMINO J.N., BARTKUS E.P., CORRIGAN T.E., "Heat tranfer to fluidized solids", Chem. Eng., 58, 174, 1951.

[104] FARBAR L., MORLEY M.J., "Heat tranfer to flowing gas-solids mixtures in a circular tube", I.E.C., 49, 7, 1143-1150, 1957.

[105] DEPEW C.A, FARBAR L., "Heat transfer effects to gas-solids mixtures using solid spherical particles of uniform size", IEC Fundamentals, 2, 2, 130-135, 1963.

[106] TIEN C.L., J. Heat Tranfer, trans ASME, 83, 183, 1961.

[107] SHAFIK E., SADEK, "Heat transfer to air-solids suspensions in turbulent flow", IEC Process Des Dev, 11, 1, 133-135, 1972.

[108] WICKE E., FETTING F., Chem. Ingr. Tech., 26, 301-9, 1954.

[109] BOOTHROYD R.G., "Heat transfer in flowing gaseous suspensions", Chemical and Process Engineering, 108-14, 1969.

[110] ROYSTON D., "Heat transfer in the flow of solids in gas suspensions through a packed bed", IEC Process Des Developp., 10, 2, 145-150, 1971.

[111] DANZIGER W.J., "Heat transfer to fluidized gas-solids mixtures in vertical transport", IEC Process Des Dev, 2, 4, 269-276, 1963.

- [112] WEN C.Y., MILLER E.N., "Heat transfer in solids-gas transport lines", IEC, 53, 1, 51-53, 1961.
- [113] BEMROSE C.R., BRIGDWATER J., "A review of attrition and attrition test methods", Powder Technology, 49, 97-126, 1987.
- [114] BLINICHEV U.N., STRELTSOU U.U., LEBEDEVA E.S., "An investigation of the size reduction of granular materials during their processing in fluidized beds", Intern Chem Eng, 8, 615-618, 1968.
- [115] WEI J., LEE W., KRAMBECK F.J., "Catalyst attrition and deactivation in fluid catalytic cracking system", Chemical Engineering Science, 32, 1211-1218, 1977.
- [116] FORSYTHE W.L., HERTWIG W.R., "Attrition characteristics of fluid cracking catalysts", Ind Eng Chem, 41, 1200-1206, 1949.
- [117] VAUX W.G., KEAIRNS D.L., "Attrition in fluid-bed processes", in GRACE J.R., MATSEN J.M., Fluidization, Proc 1980 int fluidisation Conf Plenum NewYork, 437-444.
- [118] GWYN J.E., "On the particle size distribution function and the attrition of cracking catalysts", AIChE J., 15, 1, 35-39, 1969.
- [119] PARAMANATHAN B.K., BRIDGWATER J., "Attrition of solids I-Cell developpment", Chem. Eng. Sci., 38, 197-206, 1983.
- [120] CONTRACTOR R.M., BERGNA H.E., HOROWITZ H.S., BLACKSTONE C.M., MALONE B., TORARDI C.C., "Butane oxidation to maleic anhydride over vanadium phosphate catalysts", Second International conference on Circulating Fluidized Beds, Compiègne, 1988.
- [121] KLAPTSOU U.F., CHUKIN G.D., NEFEDOV B.K., SERGIENKO S.A., "Influence of nature of matrix on activity and strength of cracking catalysts", Khimiya i Teknologiya Topliv i Masd, 10, 23-24, 1987.
- [122] PONOMAREVA T.P., KONTOROVICH S.I., SCHCHUKIN E.D., "Attrition of spherical cracking catalysts in the presence of powdered lubricants", Kinetika i Kataliz, 21, 2, 505-510, 1980.

[123] BOECK Th., "Mesure de la vitesse et du débit massique de solides en transport pneumatique par application de la technique de mesure par corrélation", Endress et Hauser.

[124] HUGO de LASA, "Etude des phénomènes diffusionnels dans un réacteur à transport pneumatique", Thèse, Nancy, 1973.

[125] BRAUN H., FUG M., SCHNEIDER G., "Theory and application of an alternative correlation flowmeter", Chem Eng Technol, 10, 5, 353-360, 1987.

[126] GERMAIN J.E., "Sur l'interprétation des spectres d'activité en catalyse d'oxydation", J. chim. phys., 70, 7-8, 1048-1052, 1973.

[127] TOUSSET J., "Spectroscopie électronique pour l'analyse chimique", Techniques de l'ingénieur P2625-1.

[128] ERNST U., BARBAUX Y., COURTINE P., "Phosphomolybdic acid ($H_3PMo_{12}O_{40}$) as a catalyst for the vapor-phase oxidative deshydrogenation of isobutyric acid: Kinetic parameters of supported and unsupported catalysts. Role of Water", Catalysis Today, 1, 167-180, 1987.

NOMENCLATURE

- A coefficient de l'équation d'ERGUN égale à 150
classification de GELDART
activité catalytique
- A_r nombre d'Archimède, adimensionnel, $d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g / \mu_g^2$
ou Ga nombre de Galilée
- B coefficient de l'équation d'ERGUN égale à 1,75
classification de GELDART
- C classification de GELDART
- C paramètre de l'équation de SCHUCHART, 0,015-0,05
- C_1, C_2, C_3 coefficient du critère Φ
- C_D coefficient de traînée
- D diamètre de conduite, m
- d distance entre les capteurs, m
- E énergie d'activation, kcal/mol
- E_{ox} énergie d'activation d'oxydation
- E_{red} énergie d'activation de réduction
- d_p diamètre moyen des particules, m
- F force de traînée, N
- F_r nombre de Froude, adimensionnel, $U/\sqrt{g D}$
- g accélération de la pesanteur, 9,81 m/s²
- G coefficient de compressibilité
- H hauteur du lit fluidisé, m
- I_0 intensité du faisceau incident
- K constante d'équilibre, atm⁻³
- k constante de l'équation 36
- k_{ox} constante d'oxydation
- k_{red} constante de réduction
- K_s activité par unité de surface du composé actif
- K_f facteur de forme des particules
- K_1 constante de l'équation 17

K_2 constante de l'équation 17

L hauteur du lit, m

M_u égale à $(\rho_s - \rho_f) / \rho_f$

n' exposant de l'équation 36

p pression partielle, atm

q_{s1} débit de solide, kg/s

Q_p débit de solide, kg/s

R_{xy} fonction d'intercorrélacion

S_t nombre de site total

S_a nombre de site actif

S_{na} nombre de site nonactif

S_{ox} site oxydé

S_{red} site réduit

T Température, °C, K

t temps, s

U vitesse, m/s

U_r vitesse relative gaz-solide, m/s

U_t vitesse limite de chute libre d'une particule, m/s

U_{mf} vitesse minimale de fluidisation, m/s

U_{ch} vitesse de choking, m/s

U_{cs} vitesse de saltation, m/s

U_g vitesse du gaz, m/s

U_s vitesse du solide, m/s

U vitesse de réaction, mmol/h/g

U_{ox} vitesse d'oxydation

U_{red} vitesse de réduction

W_p débit de solide par unité de surface, kg/m²/s

$x(t)$ fonction aléatoire

$y(t)$ fonction aléatoire

Y paramètre de l'équation 58

lettres grecques :

- α paramètre de l'équation 14, égale à -1,5
- β paramètre de l'équation 14
- ΔP perte de charge à travers le lit, mmH₂O
- $\Delta \rho$ différence de masse volumique, g/cm³
égale à $(\rho_s - \rho_g)$
- ε porosité du lit
- ε_{mf} porosité du lit au minimum de fluidisation
- ε_{ch} porosité du lit à l'engorgement
- ρ masse volumique, kg/m³
- ρ_s masse volumique du solide
- ρ_g masse volumique du gaz
- η efficacité du catalyseur
- μ viscosité, Pa s
- μ_0 viscosité du gaz dans les conditions normales
- ψ_s facteur de forme de la particule
- Φ paramètre de l'équation 8,9

indices :

- ch choking
- cs saltation
- f fluide continu
- g gaz
- mf minimum de fluidisation
- p particule
- s solide
- t terminale

Abréviations:

AIB : acide isobutyrique

AMA : acide méthacrylique

ACE : acétone

Pro : propène

CO : monoxyde de carbone

CO₂ : dioxyde de carbone

ln : logarithme népérien

log : logarithme décimal

TEP : triéthylphosphate

TEOS: tétraéthylorthosilicate

FCC : fluid cracking catalyst

ANNEXE 1

Quantités des produits pour la préparation du catalyseur DEKF8

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$ 52,546 kg

$\text{Cs}(\text{NO}_3)$ 3,800 kg

H_3PO_4 85 % massique 18,435 kg

H_2O 24,7 kg

ANNEXE 2

pureté du nitrate de fer nanohydraté

PHARMACIE CENTRALE DE FRANCE

Société Anonyme au Capital de 1.800.120 Francs

QUAI JEAN JAURES

07800 LA VOULTE SUR RHONE

TELEPHONE 75.85.17.89

EXTRAIT DU
REGISTRE DE CONTROLE

Livré à NORSOLOR

Commande n° 1022 Facture 1347

PRODUIT - Normes	Résultats	N° D'ANALYSE	Quantité
<u>FER NITRATE Crist.</u>			
Titre > 99 %	Conforme	66 200	2450 kg
. Chlorures inf. à 100 ppm	conformes		
. Sulfates " 100 "	"		
. Sels insolubles " 100 "	"		
. Zinc " 5 "	"		
. Cuivre " 20 "	"		
. Manganèse " 10 "	"		
. Magnésium " 1 "	"		
. Calcium " 5 "	"		
. Métaux lourds " 5 "	"		
. Sodium " 5 "	"		

La Voulte sur Rhône, le 15.06.1988

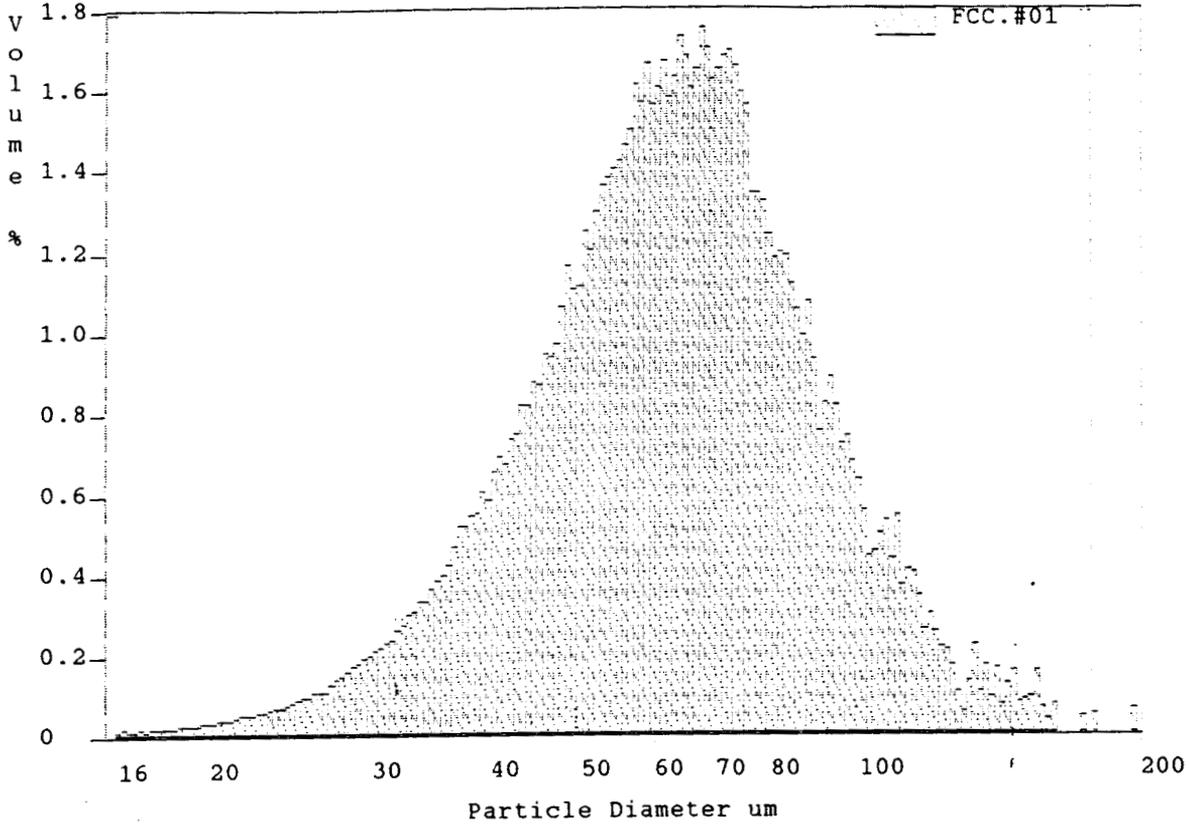


ANNEXE 3

distribution granulométrique du support FCC

2COULTER(R) Multisizer AccuComp(R) Rev. Beta.09
 FCC.#01
 Volume %

Tue Aug 01 15:56:46 1989.



LC= 0.000 % à 15.41 um UC= 0.000 % à 176.7 um 99.89%

Volume Statistics (Geometric) FCC.#01

Calculations from 15.41 % to 176.74 %

Volume	99.89	%	Coinc. Corrected:	1	
Mean:	62.26	um	95% Conf. Limits:	58.04-66.79	um
Median:	63.29	um	Std. Dev.:	0.155	
Mean/Median Ratio:	0.984		Variance:	0.024	
Mode:	67.44	um	Coef. Var.:	8.664	%
			Skewness:	-2.643e-001	Left skewed
			Kurtosis:	3.302e-001	Leptokurtic

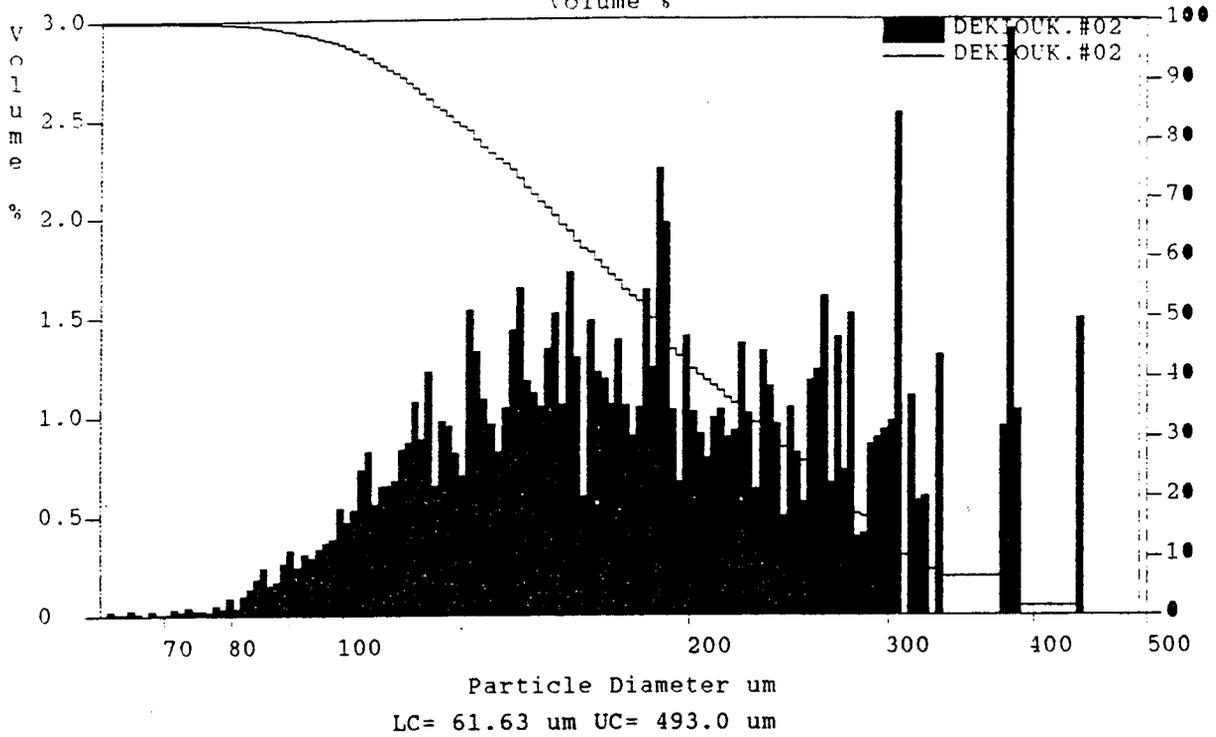
% >	10.00	25.00	50.00	75.00	90.00
Size um	96.80	78.57	63.29	50.03	39.23

ANNEXE 4

distribution granulométrique du catalyseur DEKF8

COULTER(R) Multisizer AccuComp(R) Rev. Beta.09
DEKIOUK.#02
Volume %

Wed Jun 28 12:17:55 1989.



Volume Statistics (Geometric)

DEKIOUK.#02

Calculations from 61.63 % to 493.03 %

Volume	99.84	%	Coinc. Corrected:	8381	
Mean:	186.3	um	95% Conf. Limits:	172.6-201.1	um
Median:	183.9	um	Std. Dev.:	0.170	
Mean/Median Ratio:	1.013		Variance:	0.029	
Mode:	381.5	um	Coef. Var.:	7.469	%
			Skewness:	1.111e-001	Right skewed
			Kurtosis:	-7.077e-001	Platykurtic

% >	10.00	25.00	50.00	75.00	90.00
Size um	307.7	254.3	183.9	139.0	112.6

ANNEXE 6

Calcul de la conversion et de la sélectivité des produits

$$\text{Conversion} = \frac{\text{Nombre de moles AIB transformées}}{\text{Nombre de moles introduites}} * 100$$

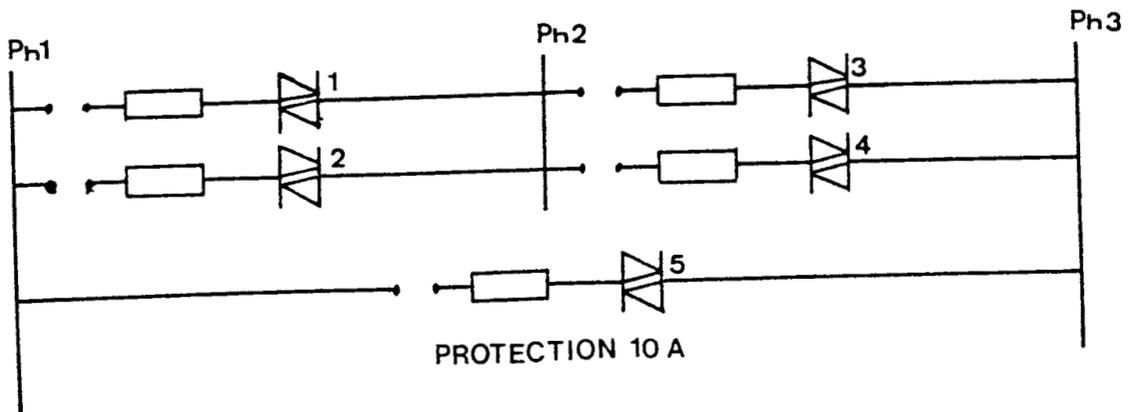
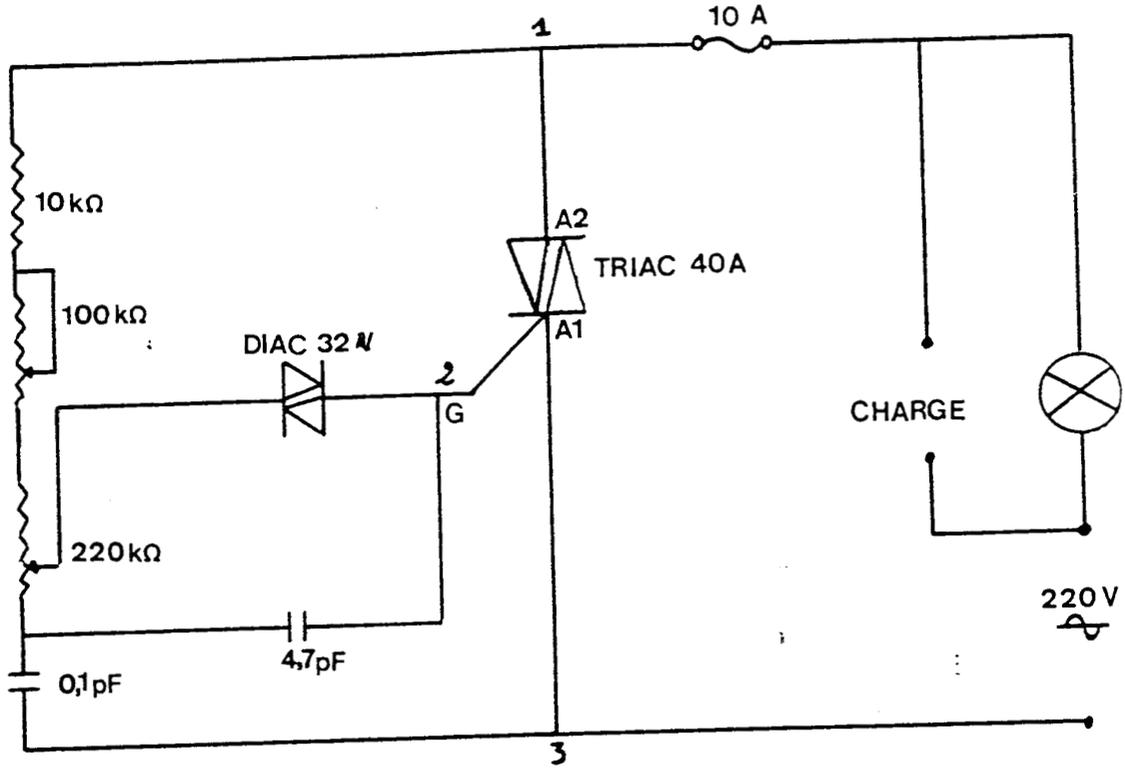
$$\text{Sélectivité} = \frac{\text{Nombre de moles de X formées}}{\text{Nombre de moles d'AIB transformées}} * 100$$

$$\text{Sélectivité en CO}_x = \frac{(\text{CO}_x\text{-ACE-Pro})}{4 * \text{Nombre de moles d'AIB transformées}} * 100$$

ANNEXE 5

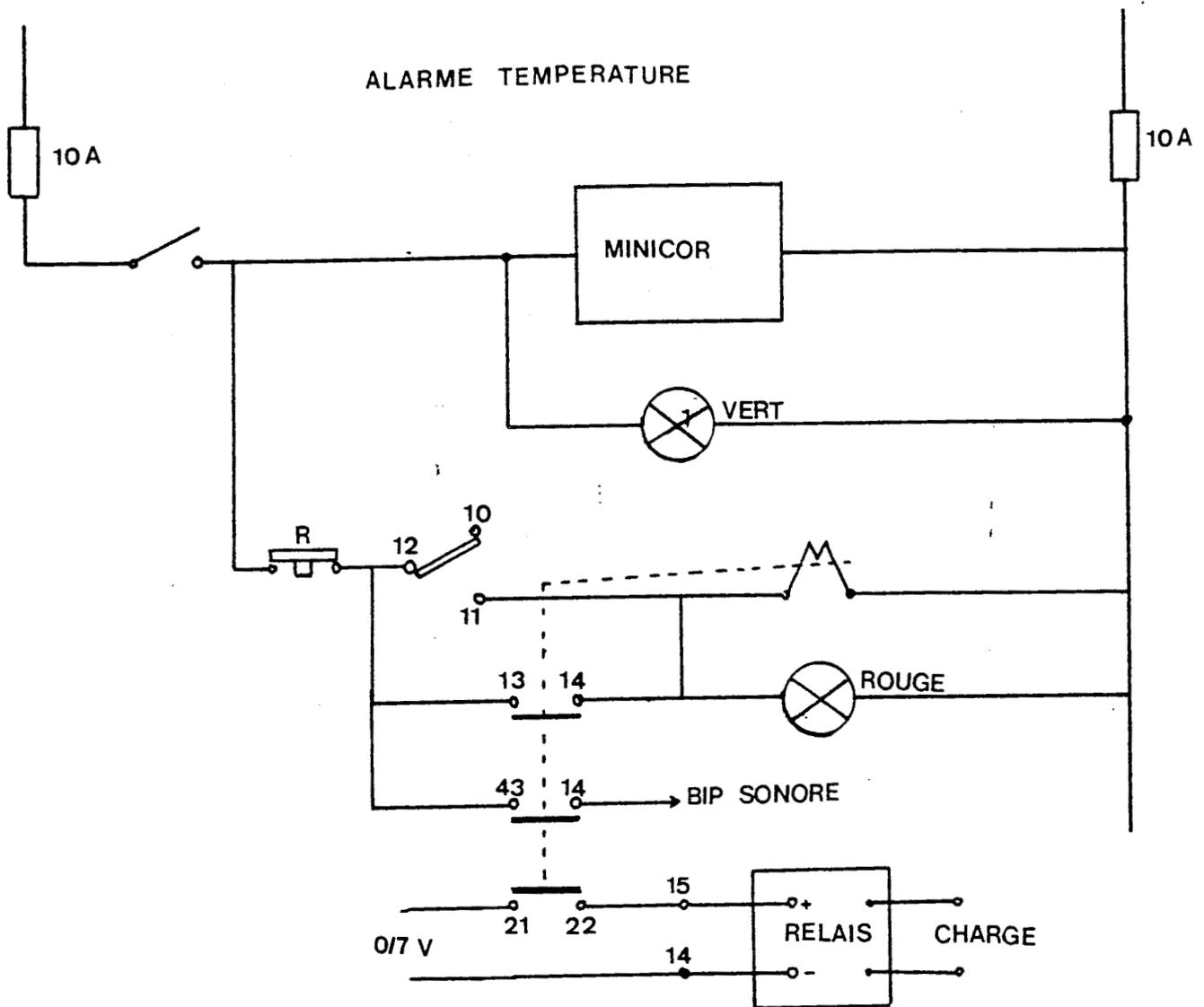
Schémas électriques

GRADATEUR DE PUISSANCE 10A



ANNEXE 5

Schémas électriques



catalyseur DEKF8
 masse de catalyseur 212,9 mg

temp °C	pH2O	pO2	pAIB	Uama	Uace	Upro	Sama	Sace	Sprop	Scox	Conv	vcox
400	0,417	0,029	0,048	25,357	4,152	0,840	80,930	13,250	2,685	3,135	8,720	0,245
400	0,418	0,048	0,048	33,298	6,438	1,157	78,989	15,440	2,770	2,801	10,315	0,292
400	0,400	0,016	0,040	20,070	3,240	0,770	80,365	12,960	3,078	3,599	8,860	0,225
402	0,394	0,020	0,050	23,390	2,757	0,668	85,250	10,160	2,420	2,170	7,829	0,149
415	0,408	0,020	0,049	38,800	3,946	1,228	86,570	8,800	2,740	1,890	12,470	0,212
415	0,644	0,050	0,050	57,828	6,217	1,459	86,010	9,280	2,178	2,532	18,720	0,424
415	0,410	0,029	0,048	37,108	4,780	1,297	83,460	10,945	2,979	2,616	14,190	0,285
425	0,410	0,029	0,048	50,650	5,848	1,919	84,850	9,798	3,216	2,136	16,744	0,319
425	0,402	0,049	0,050	55,230	7,457	2,025	83,430	11,265	3,060	2,245	18,315	0,371
426	0,406	0,020	0,049	42,765	4,115	1,599	86,470	8,490	3,335	1,705	13,804	0,204
430	0,400	0,016	0,040	38,560	4,360	1,730	84,200	9,530	3,780	2,490	16,250	0,285
430	0,400	0,016	0,040	38,320	4,747	1,790	82,670	10,240	3,880	3,210	16,450	0,370
449	0,402	0,049	0,050	101,820	11,414	4,904	84,296	9,450	4,060	2,194	33,418	0,663
449	0,402	0,020	0,050	74,450	6,199	3,650	86,510	7,413	4,344	1,733	23,060	0,364
450	0,410	0,029	0,048	86,236	8,593	4,363	84,696	8,440	4,285	2,579	28,560	0,656
455	0,400	0,016	0,040	58,460	5,870	3,405	83,780	8,420	4,880	2,920	24,760	0,509
400	0,173	0,029	0,030	18,205	3,713	0,786	75,940	15,490	3,280	5,290	10,990	0,317
400	0,159	0,030	0,030	20,120	4,390	0,827	75,120	16,390	3,090	5,400	12,570	0,361
415	0,160	0,030	0,030	22,748	5,104	1,219	74,580	16,730	3,990	4,700	14,250	0,359
400	0,160	0,030	0,030	18,940	5,480	0,943	69,740	20,160	3,470	6,630	12,700	0,450
450	0,160	0,030	0,030	53,110	7,780	3,686	79,110	11,580	5,490	3,820	31,380	0,641
425	0,160	0,030	0,030	31,589	6,361	1,722	75,900	15,280	4,137	4,683	19,450	0,487
425	0,160	0,030	0,030	29,482	6,068	1,582	75,600	15,560	4,056	4,784	18,220	0,466

U mmol/h/g

ANNEXE 7

tableau de résultats

pH2O	pO2	pAIB	Uama	Uace	Upro	Sama	Sace	Spro	CONU
0,6000	0,0375	0,0500	39,900	7,030	1,750	79,260	14,330	3,560	13,880
0,4000	0,0375	0,0500	44,100	7,150	1,840	80,970	13,110	3,370	15,430
0,2000	0,0375	0,0500	38,800	7,020	1,990	78,450	14,980	4,250	13,270
0,5000	0,0375	0,0500	43,000	6,500	1,690	80,760	12,200	3,170	15,080
0,3000	0,0375	0,0500	43,000	7,130	2,050	79,750	13,160	3,780	15,330
0,7715	0,0375	0,0500	46,100	6,910	1,470	81,540	12,220	2,590	16,020
0,6000	0,0375	0,0500	42,800	6,030	1,500	82,350	11,590	2,890	14,730
0,6500	0,0375	0,0500	48,100	6,520	1,610	82,930	11,230	2,770	16,430
0,1500	0,0375	0,0500	32,500	6,940	2,000	74,600	15,920	2,770	12,340
0,2500	0,0375	0,0500	38,000	6,400	1,940	79,180	13,360	4,590	12,340
0,1000	0,0375	0,0500	21,100	5,780	1,920	70,210	19,260	4,040	13,570
0,0500	0,0375	0,0500	3,390	3,250	1,440	36,660	35,080	6,410	8,490
0,0650	0,0375	0,0500	6,280	5,700	1,930	48,880	33,050	15,580	2,620
0,6000	0,0375	0,0500	43,200	5,980	1,540	82,650	11,470	8,420	3,640
0,0750	0,0375	0,0500	11,800	4,650	1,610	62,140	24,490	2,950	14,750
0,4000	0,0750	0,0500	52,900	9,240	2,700	80,370	14,050	6,470	5,380
0,3863	0,1010	0,0507	32,470	2,694	0,866	88,720	7,360	3,200	18,620
0,4016	0,0443	0,0483	47,470	6,627	1,606	82,162	11,470	2,640	10,190
0,3980	0,0743	0,0497	55,260	7,628	1,583	83,110	11,469	2,780	16,124
0,3807	0,1018	0,0509	68,790	9,587	1,776	82,330	12,310	2,380	18,520
0,3825	0,0614	0,0474	60,340	6,978	1,549	85,597	9,900	2,280	21,760
0,6434	0,0501	0,0502	57,628	6,217	1,459	86,010	9,280	2,198	21,270
0,6434	0,0302	0,0502	52,060	4,910	1,425	87,264	8,234	2,178	18,720
0,3891	0,0253	0,0502	45,630	4,100	1,330	87,686	7,890	2,388	16,668
0,4080	0,0153	0,0509	39,300	3,485	1,209	87,570	7,720	2,591	14,540
0,6437	0,0198	0,0490	38,800	3,946	1,228	86,570	8,800	2,696	12,360
0,4100	0,0501	0,0502	57,628	6,217	1,459	86,010	9,180	2,740	12,400
0,6000	0,0292	0,0483	37,108	4,760	1,297	83,645	10,730	2,178	18,700
0,4146	0,0160	0,0388	23,860	3,167	0,958	82,170	10,100	2,925	12,440
0,4006	0,0164	0,0400	33,983	3,167	1,083	86,900	8,100	3,300	10,304
0,4014	0,0183	0,0400	32,950	3,198	1,073	85,690	8,320	2,770	13,876
0,3864	0,0268	0,0657	42,044	3,977	1,180	85,738	8,110	2,790	13,508
0,1604	0,0297	0,0300	22,748	5,104	1,219	74,580	16,730	2,406	9,960
								3,990	14,250

ANNEXE 7

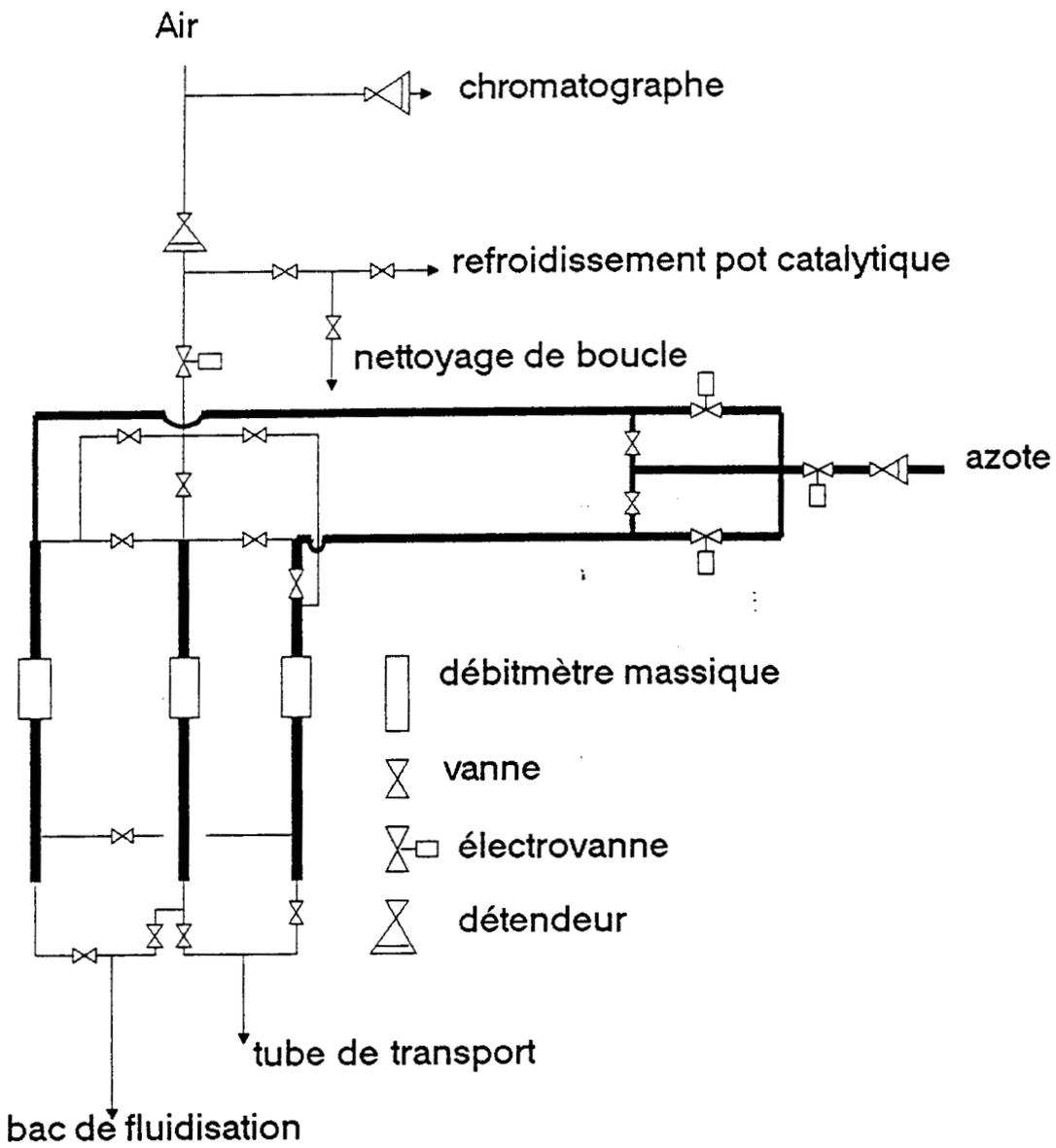
tableau de résultats

% aib	O2/aib	H2O/aib	qtrsp	qfluid	h2oflui	h2oret	conv	selama	selace	selpro	rdt ama
4,930	0,300	0,000	103,600	118,900	33,260	0,000	29,600	59,090	13,670	11,790	17,491
4,930	0,300	0,000	103,600	168,300	82,800	0,000	29,960	58,890	13,430	12,240	17,843
4,930	0,300	0,000	103,600	85,630	0,000	0,000	33,500	58,280	16,250	12,810	18,847
4,930	0,300	0,000	103,600	168,300	82,800	0,000	33,630	64,270	11,500	9,940	21,614
4,930	0,300	0,000	103,600	168,300	82,800	0,000	33,680	68,420	14,390	8,450	23,044
4,850	0,305	0,320	105,280	85,630	0,000	0,000	43,730	55,640	12,510	16,830	24,331
4,930	0,300	0,000	89,650	94,160	8,528	0,000	46,020	64,700	0,260	10,720	29,775
4,980	0,750	0,000	103,600	85,630	0,000	0,000	47,810	55,620	16,550	13,900	26,592
4,980	0,750	0,000	89,650	102,480	0,000	16,850	51,320	53,900	12,560	13,540	27,681
5,800	0,892	0,000	89,650	84,050	8,420	0,000	52,180	50,630	13,430	13,390	26,419
6,020	0,750	0,000	77,160	102,000	16,450	0,000	53,340	49,870	14,890	12,080	26,601
4,930	0,305	0,000	74,030	85,630	0,000	16,320	53,500	48,460	15,300	13,520	25,926
4,930	0,305	0,000	103,640	118,120	32,490	0,000	56,010	50,980	13,780	18,660	28,554
5,000	0,850	3,500	103,640	118,120	32,490	0,000	56,370	56,660	15,150	16,080	31,939
4,930	0,750	0,000	93,780	282,900	8,200	0,000	58,390	58,170	11,010	8,220	33,965
5,780	0,897	0,000	89,650	170,000	84,370	0,000	58,430	49,440	12,240	10,900	28,888
4,800	0,892	3,610	77,140	102,000	16,320	0,000	59,960	46,850	14,790	13,290	27,971
5,780	0,897	0,000	93,340	102,000	16,450	0,000	61,250	40,210	17,930	9,400	24,629
6,020	0,750	0,000	77,140	85,630	0,000	16,320	62,720	50,090	14,280	12,880	31,416
6,040	0,750	0,000	74,030	85,630	0,000	16,320	62,780	48,600	13,320	13,000	30,511
4,930	0,750	0,000	73,980	102,480	0,000	16,850	63,280	50,140	13,530	14,540	31,729
4,980	0,750	0,000	89,650	128,000	42,350	0,000	64,110	48,620	12,470	13,150	31,811
7,310	0,850	3,500	89,650	102,480	16,850	0,000	66,690	47,710	13,390	15,530	31,818
5,830	0,888	0,000	64,430	282,900	8,200	0,000	69,230	45,950	12,200	9,860	31,811
4,930	0,750	0,000	77,100	118,600	33,440	0,000	69,300	45,600	10,000	10,860	31,601
5,760	0,750	0,000	89,650	128,000	42,350	0,000	69,410	49,710	12,830	12,640	34,504
4,930	0,750	0,000	76,870	86,440	0,000	0,000	71,600	49,660	14,360	11,280	35,557
7,290	0,650	3,500	89,650	128,000	42,350	0,000	73,690	50,990	12,370	12,860	37,575
4,930	0,750	0,000	64,430	119,700	33,330	0,000	74,600	41,360	14,920	11,930	30,855
5,810	0,897	3,660	89,650	84,160	8,528	0,000	75,950	46,600	13,150	12,650	35,393
5,810	0,897	3,660	76,720	119,700	33,330	0,000	76,600	45,280	13,740	10,590	34,684
4,980	0,750	0,000	76,720	119,700	33,330	0,000	77,090	49,580	11,620	10,400	38,221
4,980	0,750	0,000	89,650	84,050	8,420	0,000	81,080	48,640	13,340	14,700	39,437

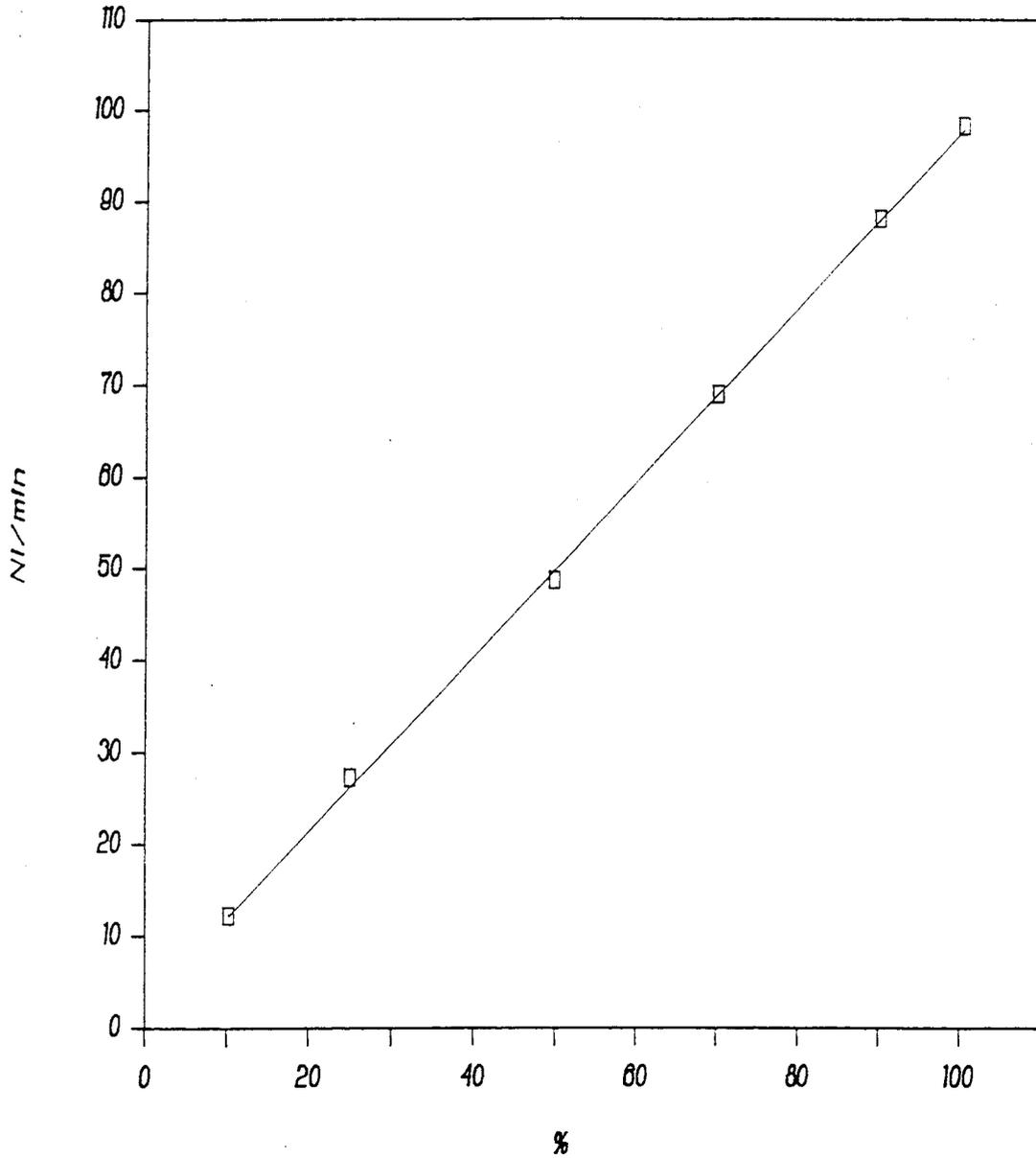
qriser	O2/aib	aib %	conv	selama	sace	spro	scox	rdtama	qflui	qH2Oflu	qN2 flu	cote %
84,98	0,82	1,91	19,58	59,02	22,66	6,04	12,29	11,56	109,30	0,00	0,00	37,70
84,98	0,82	1,91	26,18	76,43	18,51	3,63	3,43	20,01	117,10	8,10	0,00	37,70
84,98	0,82	1,91	27,50	63,85	19,69	6,63	9,83	17,56	70,88	0,00	0,00	37,70
83,24	1,39	3,80	38,08	52,22	18,96	10,19	18,96	19,89	78,64	31,65	0,00	37,70
83,29	1,07	3,87	32,32	58,18	18,13	10,36	15,32	18,16	79,18	16,43	0,00	37,70
83,48	1,30	4,00	34,97	34,89	22,15	12,06	30,86	12,20	79,05	16,30	0,00	37,70
82,97	1,26	5,37	55,68	45,69	24,18	11,25	18,89	25,44	124,30	20,60	0,00	37,70
68,86	0,75	5,44	35,49	67,94	22,00	6,70	3,20	24,11	70,93	20,36	45,20	37,70
68,87	0,75	5,45	41,99	58,27	15,32	9,38	17,03	24,47	71,41	13,50	0,00	37,70
71,81	0,74	6,20	46,66	52,00	18,23	10,02	19,74	24,26	124,30	20,60	0,00	37,70
60,64	0,21	7,34	41,47	61,82	22,92	9,58	5,67	25,64	124,30	20,60	0,00	37,70
56,18	0,00	7,93	32,61	74,36	18,54	5,08	2,02	24,25	124,30	20,60	0,00	37,70
84,98	0,82	1,91	19,58	59,02	22,66	6,04	12,29	11,56	109,30	0,00	0,00	37,70
84,98	0,82	1,91	27,50	63,80	19,69	6,63	9,83	17,56	70,88	0,00	0,00	37,70
85,00	0,82	1,91	74,01	58,59	15,15	12,66	15,60	41,88	109,30	0,00	0,00	51,20
84,98	0,82	1,91	79,94	55,15	16,17	15,13	13,55	44,09	70,88	0,00	0,00	51,20
85,00	0,82	1,91	76,52	56,12	16,94	11,52	15,42	42,94	109,30	0,00	0,00	74,20
84,98	0,82	1,91	26,18	76,43	18,51	3,63	3,43	20,01	117,10	8,10	0,00	37,70
84,98	0,82	1,91	70,77	54,96	15,35	15,49	14,20	38,90	78,98	8,10	0,00	51,20
84,98	0,82	1,91	68,14	58,85	18,57	10,50	14,07	40,10	117,10	8,10	0,00	51,20
84,98	0,82	1,91	68,18	53,73	17,93	11,51	16,78	36,63	78,98	8,10	0,00	51,20
84,92	0,92	1,91	79,96	52,17	17,96	14,25	15,62	41,72	78,98	8,10	0,00	91,10
84,98	0,82	1,91	78,12	57,16	19,42	13,05	10,38	44,65	78,98	8,10	0,00	91,10
84,98	0,82	1,91	81,54	47,99	22,92	14,77	14,31	39,13	78,98	8,10	0,00	100,00
84,98	0,82	1,91	84,29	44,42	21,04	16,61	17,92	37,44	78,98	8,10	0,00	100,00
84,98	0,82	1,91	84,93	41,18	19,18	12,98	26,66	34,97	78,98	8,10	0,00	100,00
84,98	0,82	1,91	85,93	42,73	19,76	15,69	21,82	36,72	78,98	8,10	0,00	100,00

qriser = débit de transport mol/h
 qfluid = débit total de fluidisation mol/h
 qH2Oflu = débit d'eau injecté au niveau du bac de fluidisation mol/h
 qN2flu = débit d'azote injecté dans le bac de fluidisation mol/h
 conv = conversion en acide isobutyrique %
 selama = sélectivité en acide méthacrylique %
 sace = sélectivité en acétone %
 spro = sélectivité en propène %
 rdtama = rendement en acide methacrylique %
 cote = z/L %

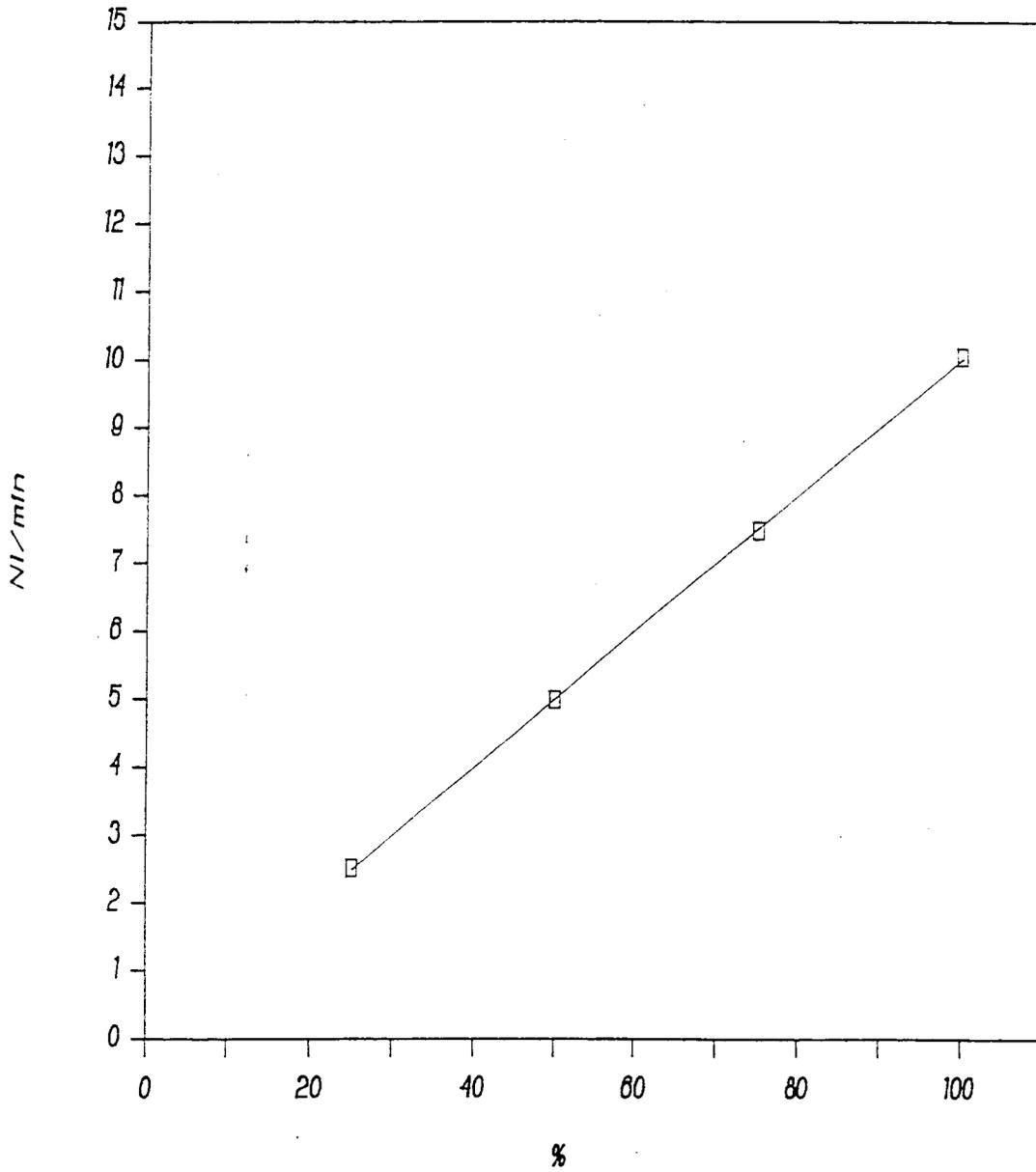
ANNEXE 8



étalonnage voie 1

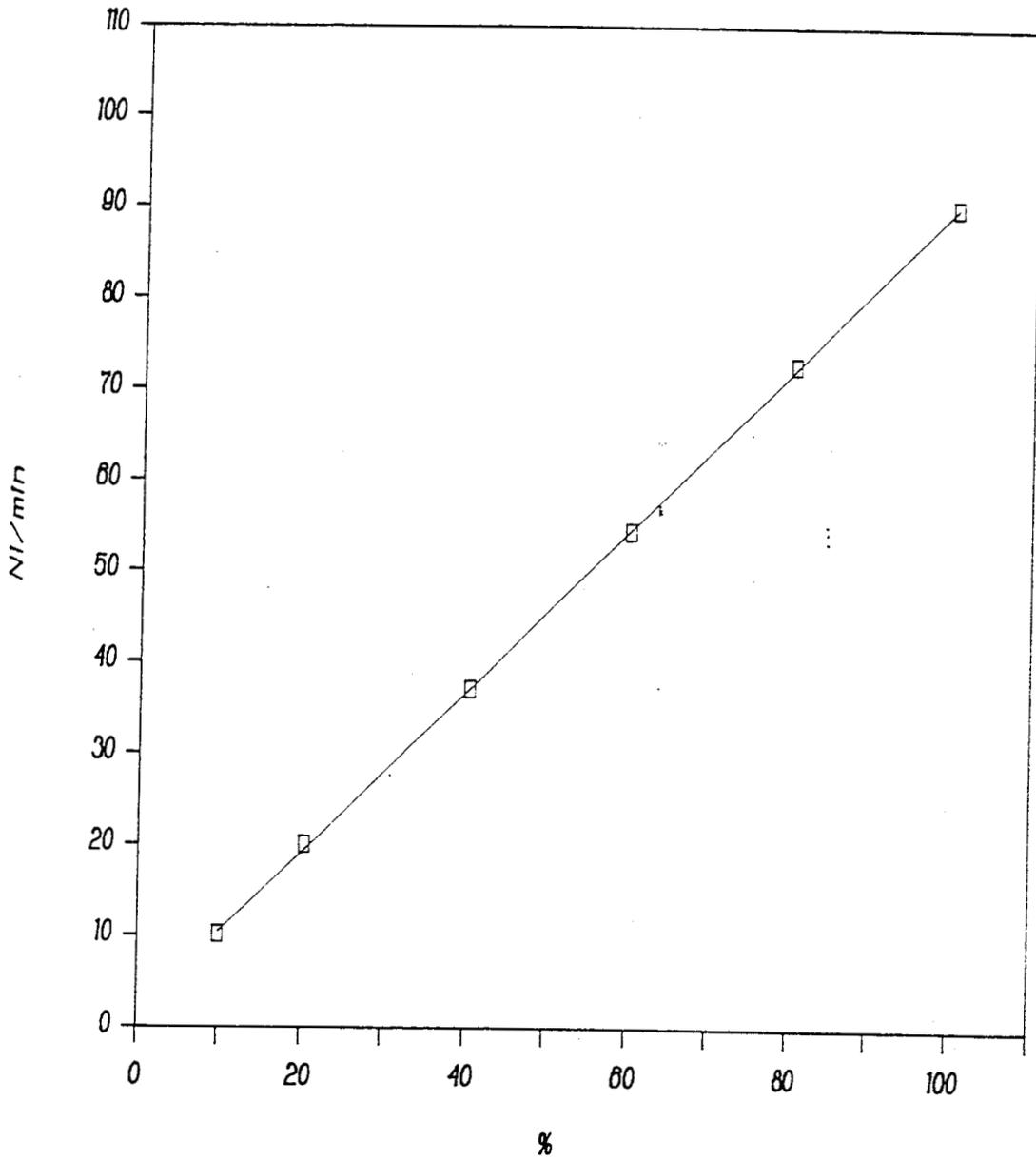


étalonnage voie 2

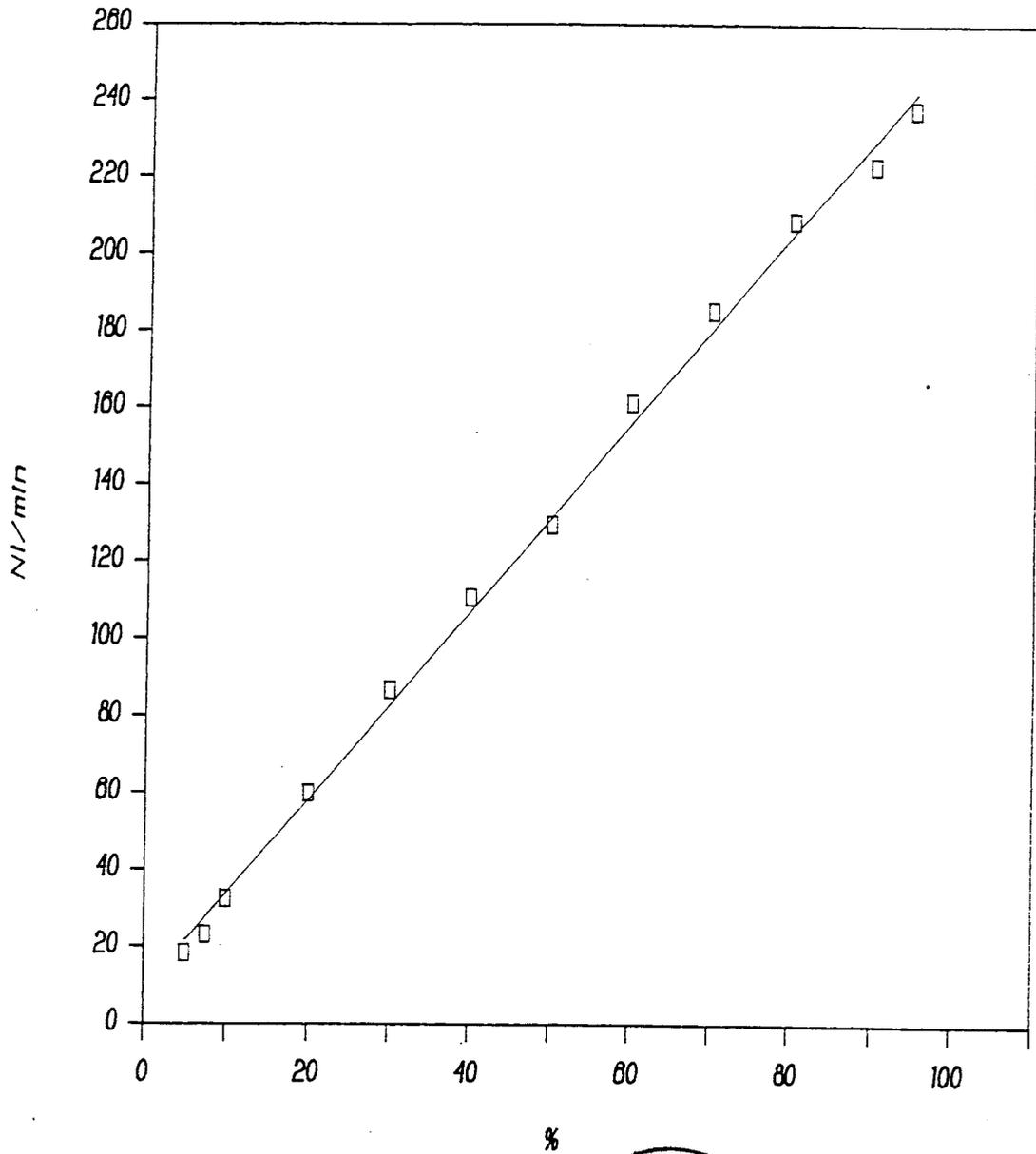


ANNEXE 9

étalonnage voie 3



étalonnage voie 4



RESUME :

La réaction d'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique a été étudiée en vue de l'amélioration du procédé de fabrication de l'acide méthacrylique. Le système catalytique habituellement utilisé est un catalyseur à base de fer, phosphore, césium et d'oxygène. Les conditions opératoires dans un lit fixe sont respectivement une température de 415°C, un temps de séjour de 0,1 à 1 seconde et un rapport molaire eau sur acide isobutyrique supérieur à 10. Pour limiter la consommation en vapeur d'eau, l'étude a été centrée sur deux points :

- conception, réalisation d'un nouveau type de réacteur catalytique: réacteur à lit transporté
- étude de la réaction d'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique et de l'acide méthacrylique dans le réacteur à lit transporté et dans un réacteur à lit fixe.

Le réacteur à lit transporté permet d'utiliser au mieux les étapes d'oxydo-réduction du catalyseur vérifiant un modèle de type Mars et Van Krevelen. La production d'acide méthacrylique sans vapeur d'eau dans la phase de réduction du catalyseur est possible en utilisant un cycle cyclique de ce même catalyseur (étape de réduction suivie d'une étape d'oxydation en présence de vapeur d'eau). Dans un même temps, pour connaître le comportement de l'écoulement biphasique gaz-solide cocourant vers le haut, il a été déterminée, dans une maquette hydrodynamique, une relation empirique entre la vitesse de gaz et la vitesse du solide. A partir de l'étude de la réaction en lit fixe, un modèle cinétique faisant intervenir la notion de site non actif activé par la vapeur d'eau est proposé.