

N° d'ordre: 1402

50376  
1994  
373

20102912  
50376  
1994  
373

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE, MOLECULES, SOLIDES, REACTIVITES

par

Mohammed LAKRAA

Ingénieur ENSCL



## ETUDE DU FONCTIONNEMENT D'UN LIT CIRCULANT POUR LA REACTION CATALYTIQUE D'OXYDESHYDROGENATION DE L'ACIDE ISOBUTYRIQUE EN ACIDE METHACRYLIQUE



D 030 062724 5

soutenue le 15 novembre 1994 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury:

E. BORDES  
G. WILD  
G. LECLERCQ  
J. GRIMBLot  
G. HECQUET  
D. VANHOVE  
S. PIETRZYK  
R. BECHARA

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Examineur

## AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur S. PIETRZYK, au Laboratoire de Génie Chimique et d'Automatique (LGCA) dirigé par Monsieur D. VANHOVE, pour le compte de la société ELF ATOCHEM. Le LGCA est une Unité de Recherche commune à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL) et à l'Ecole Centrale de Lille (ECLille), installé successivement au Centre de Recherche Nord de la société ORKEM (devenue pour partie ELF ATOCHEM) à Mazingarbe, puis à l'ECLille depuis 1992.

Je suis reconnaissant à la société ORKEM puis à la société ELF ATOCHEM pour les moyens techniques et financiers mis à notre disposition pour réaliser cette thèse.

Madame E. BORDES, Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne, et Monsieur G. WILD, Directeur de Recherche CNRS à NANCY, ont accepté d'examiner de façon approfondie ce travail et de participer au Jury de cette thèse, je les en remercie sincèrement.

Je voudrais rendre un hommage vibrant à Monsieur G. HECQUET, Délégué à la Recherche dans la société ELF ATOCHEM, pour la confiance qu'il m'a témoignée en me confiant cette étude qui lui tenait à coeur. Je souhaite que les résultats de ce travail répondent à ses attentes.

Je suis très honoré de la présence dans ce Jury de Madame G. LECLERCQ, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, et de Monsieur J. GRIMBLOT, Professeur à l'ENSCL.

Que Monsieur D. VANHOVE, Professeur à l'ECLille et Responsable du LGCA soit remercié pour avoir accepté dès sa prise de fonction d'être plus que sollicité pour sa brillante expérience.

J'exprime une profonde gratitude à Monsieur S. PIETRZYK, Professeur à l'ENSCL, pour les moments de réflexion intense et passionnée que nous avons eus; l'audace de ses raisonnements scientifiques, sa patience et sa diplomatie sont un modèle pour moi. Qu'il trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Monsieur R. BECHARA, Maître de Conférences à l'ENSCL, qui outre nos discussions toujours très constructives, n'a pas hésité

à prendre en charge personnellement certaines réalisations concrètes de l'étude. Je souhaite à beaucoup de thésards de l'avoir pour directeur de thèse; son calme et sa pondération créent un climat rassurant.

Mes remerciements vont également à mes collègues du LGCA qui m'ont aidé à mener à bien certaines manipulations, en particulier Mademoiselle M. BODART et Messieurs G. DUFOUR et L. LEMAIRE.

Je n'oublierai pas l'atmosphère de franche camaraderie et la disponibilité des Ingénieurs et Techniciens du Service Catalyse de la société ELF ATOCHEM qui ont souvent pris sur leur précieux temps pour m'apporter toute l'assistance dont j'avais besoin.

L'URA 402 dirigée par Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE m'a gracieusement apporté son concours; j'ai particulièrement apprécié les conseils avisés de Mademoiselle Y. BARBAUX, Professeur.

Je tiens également à remercier toutes les personnes que j'ai cotoyées et qui m'ont apporté une aide souvent anonyme, elles se reconnaîtront ici. Je voudrais tout particulièrement citer Mademoiselle V. LE COURTOIS, Maître de Conférences à l'ECLille et Monsieur S. DECAILLON, ancien Technicien du Service Catalyse de la société ELF ATOCHEM, qui en plus de leur soutien constant et inconditionnel, ont vécu avec moi les tourments du démantèlement de la société ORKEM.

Je voudrais raviver le souvenir de Monsieur M. ROGER, Professeur à l'ECLille et à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de NANCY, et Président du LGCA, dont la disparition brutale nous a tous affectés. L'accessibilité de l'homme, son ouverture d'esprit à toute discussion et la franchise de ses propos nous le font regretter davantage.

... L'on peut imaginer trois sortes de conception de la Science dans l'Industrie.

L'une est celle d'une entreprise qui décide à tout hasard, de consacrer une partie de son budget à la recherche, estimant qu'on verra bien ce qui en sortira.

L'autre qui devient classique consiste à contrôler de très près les résultats, en particulier les publications. Elle est peut-être inévitable, mais riche aussi en effets pervers.

La troisième reflète la situation d'une équipe qui a su imposer son image. Elle demande des crédits pour une longue période et obtient une assez grande liberté. Cette liberté était celle de Lavoisier, de Pasteur et de la plupart des universitaires de la première moitié du siècle qui avaient très peu de moyens mais une totale liberté...

Jacques SERVIER "La passion d'entreprendre" ed. Du Rocher, Monaco, 1991

## RESUME

L'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique avec l'oxygène a été étudiée dans un réacteur catalytique à lit circulant, à la température de 400°C et à pression atmosphérique.

Les relations entre les différents débits de gaz et le débit de solide, tout comme les temps de séjour et de contact ont été mis en évidence à l'aide du réacteur et de sa maquette froide. Une méthode de calcul permettant de déterminer le débit de solide a été proposée puis confrontée à l'expérience.

L'étude de la réaction catalytique proprement dite a montré que des espèces carbonées étaient entraînées hors du réacteur par adsorption sur les particules de catalyseur. Dans le cas où ces espèces seraient des produits de réaction, les résultats (conversion et sélectivités) sont pratiquement identiques dans les réacteurs à lit circulant et à lit fixe. Par ailleurs, la sélectivité en acide méthacrylique augmente lors de l'introduction étagée de l'oxygène le long du lit entraîné.

L'analyse spectroscopique du catalyseur après test catalytique a montré que les compositions chimiques de surface étaient similaires pour les deux types de réacteurs.

La résistance du catalyseur à l'attrition dépend du support utilisé et de la composition chimique de la phase active.

## ABSTRACT

The oxydehydrogenation of isobutyric acid to methacrylic acid with oxygen was studied in a catalytic reactor with a circulating bed of catalyst, at about 400°C and at atmospheric pressure.

The relations between various gaz flows and the solid flow as well as the residence and contact times were established using the reactor itself and its cold model. A method of computation of solid flow is proposed and checked against experimental results.

The study of the reaction itself has shown that some carbonaceous material leaves the reaction zone, adsorbed on the catalyst particles. If this material is considered as adsorbed reaction products, the results (conversion and selectivities) are similar in circulating and in fixed bed reactors. The selectivity for methacrylic acid may be improved by a distributed introduction of oxygen in the riser reactor.

Spectroscopy analysis of catalyst after catalytical test showed similar surface composition as the fixed bed reactor catalyst surface.

The resistance of the catalyst to attrition depends on the support used and on the chemical composition of the active phase.

# TABLE DES MATIERES

|  |    |
|--|----|
| <b>1 INTRODUCTION GENERALE</b>   | 1  |
| <b>2 HYDRODYNAMIQUE DU REACTEUR A LIT CIRCULANT</b>                          | 5  |
| <b>2.1 DESCRIPTION TECHNIQUE</b>   | 5  |
| <b>2.1.1 Le solide</b>   | 5  |
| <b>2.1.2 Le pilote</b>   | 5  |
| 2.1.2.1 <u>Description du montage</u>  | 5  |
| 2.1.2.1.1 <u>Le lit fluidisé</u>   | 7  |
| 2.1.2.1.2 <u>Le lit entraîné</u>   | 8  |
| 2.1.2.1.3 <u>Le cyclone</u>  | 10 |
| 2.1.2.1.4 <u>La vanne non mécanique en L</u>                                 | 11 |
| 2.1.2.1.5 <u>Autres éléments constituant le pilote</u>                       | 12 |
| 2.1.2.2 <u>Instrumentation de mesure</u>                                     | 13 |
| 2.1.2.3 <u>Description de la mesure du débit de solide</u>                   | 14 |
| <b>2.1.3 La maquette froide</b>  | 15 |
| 2.1.3.1 <u>Description de la maquette</u>                                    | 15 |
| 2.1.3.2 <u>Instrumentation</u>   | 17 |
| 2.1.3.3 <u>Description de la mesure de vitesse</u>                           | 17 |
| <b>2.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX</b>   | 18 |
| <b>2.2.1 Introduction</b>  | 18 |
| <b>2.2.2 <u>Vitesse du solide en fonction de la vitesse de transport</u></b> | 19 |
| <b>2.2.3 <u>Débit de solide dans le lit circulant</u></b>                    | 21 |
| 2.2.3.1 <u>Influence du débit de transport</u>                               | 21 |
| 2.2.3.2 <u>Influence du débit d'aération</u>                                 | 26 |
| 2.2.3.3 <u>Influence du débit de fluidisation</u>                            | 28 |
| <b>2.2.4 <u>Modification des conditions de fonctionnement</u></b>            | 30 |
| 2.2.4.1 <u>Influence d'une réduction du débit d'aération</u>                 | 30 |
| 2.2.4.2 <u>Influence d'une réduction du débit de transport</u>               | 31 |
| <b>2.2.5 <u>Effet de la température</u></b>                                  | 32 |
| 2.2.5.1 <u>Débit de solide en fonction du débit de transport</u>             | 32 |
| 2.2.5.2 <u>Débit de solide en fonction du débit d'aération</u>               | 33 |

|   |     |
|---|-----|
| 2.2.5.3 <u>Débit de solide en fonction du débit de fluidisation</u>       | 34  |
| 2.2.6 <u>Conclusion</u>   | 36  |
| 2.3 <b>ECOULEMENT GAZ-SOLIDE</b>  | 37  |
| 2.3.1 <u>Écoulement vertical</u>  | 37  |
| 2.3.2 <u>Écoulement horizontal</u>  | 40  |
| 2.4 <b>MOUVEMENT DU SOLIDE DANS LE LIT ENTRAINE</b>                       | 42  |
| 2.4.1 <u>Introduction</u>   | 42  |
| 2.4.2 <u>Etude de la vitesse des particules dans le lit entraîné</u>      | 45  |
| 2.4.2.1 <u>Détermination de la vitesse</u>                                | 47  |
| 2.4.2.2 <u>Profil axial de la vitesse des particules</u>                  | 51  |
| 2.4.2.3 <u>Comparaison avec les données bibliographiques</u>              | 53  |
| 2.4.2.4 <u>Comparaison avec d'autres corrélations en régime établi</u>    | 56  |
| 2.4.3 <u>Détermination du facteur de forme</u>                            | 58  |
| 2.4.3.1 <u>Importance du facteur de forme</u>                             | 58  |
| 2.4.3.2 <u>Résultats expérimentaux</u>                                    | 62  |
| 2.4.4 <u>Conclusion</u>   | 63  |
| 2.5 <b>DEBIT DE SOLIDE DANS LE LIT CIRCULANT - ETUDE DE LA VANNE EN L</b> | 65  |
| 2.5.1 <u>Introduction</u>   | 65  |
| 2.5.2 <u>Bibliographie de la vanne en L</u>                               | 66  |
| 2.5.3 <u>Description du modèle</u>  | 71  |
| 2.5.4 <u>Vitesse minimale de déplacement horizontal</u>                   | 87  |
| 2.5.5 <u>Récapitulation du modèle</u>                                     | 90  |
| 2.5.5.1 <u>Variable</u>   | 92  |
| 2.5.5.2 <u>Géométrie</u>  | 92  |
| 2.5.5.3 <u>Vitesses et porosités</u>                                      | 92  |
| 2.5.5.4 <u>Pertes de charge</u>   | 95  |
| 2.5.5.5 <u>Bilans de débits volumiques dans la conduite horizontale</u>   | 97  |
| 2.5.5.6 <u>Relation de contrôle de Os par O2</u>                          | 97  |
| 2.5.5.7 <u>Débit d'aération</u>   | 98  |
| 2.5.6 <u>Application du modèle au pilote</u>                              | 98  |
| 2.5.7 <u>Conclusion</u>   | 103 |



|   |            |
|---|------------|
| <b>2.6 GRANDEURS HYDRODYNAMIQUES RELATIVES AU LIT ENTRAINE, INTER-<br/>VENANT EN CATALYSE</b> | <b>105</b> |
| 2.6.1 <u>Porosité du lit</u>  | 108        |
| 2.6.2 <u>Temps de contact gaz-solide - temps de séjour du solide</u>                          | 112        |
| <b>2.7 PRECISION SUR L'EFFET DE LA TEMPERATURE</b>  | <b>115</b> |
| <b>3 LA REACTION CATALYTIQUE</b>  | <b>117</b> |
| <b>3.1 DESCRIPTIONS TECHNIQUES</b>  | <b>117</b> |
| 3.1.1 <u>Le pilote - lit circulant</u>  | 117        |
| 3.1.1.1 <u>Analyses des gaz</u>   | 117        |
| 3.1.1.2 <u>Prélèvement du solide</u>  | 121        |
| 3.1.2 <u>Montage de tests catalytiques en "lit fixe"</u>                                      | 122        |
| <b>3.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX</b>  | <b>125</b> |
| 3.2.1 <u>Résultats obtenus en lit circulant</u>   | 125        |
| 3.2.1.1 <u>Introduction</u>   | 125        |
| 3.2.1.2 <u>Intérêt de la vanne en L</u>   | 126        |
| 3.2.1.3 <u>Paramètres de contrôle du fonctionnement du réacteur</u>                           | 126        |
| 3.2.1.3.1 <u>Paramètres hydrodynamiques de contrôle du fonctionnement</u>                     | 127        |
| 3.2.1.3.2 <u>Paramètres définissant les conditions des manipulations</u>                      | 129        |
| 3.2.1.4 <u>Paramètres caractérisant l'activité catalytique</u>                                | 133        |
| 3.2.1.5 <u>Influence de la teneur en oxygène</u>  | 137        |
| 3.2.1.5.1 <u>Introduction de l'oxygène uniquement dans le lit fluidisé</u>                    | 137        |
| 3.2.1.5.2 <u>Introduction de l'oxygène dans les lits fluidisé et entraîné</u>                 | 140        |
| 3.2.1.5.3 <u>Discussion</u>   | 142        |
| 3.2.1.6 <u>Influence de la teneur en oxygène en lit entraîné</u>                              | 143        |
| 3.2.1.6.1 <u>Comparaison avec un fonctionnement en lit fixe</u>                               | 147        |
| 3.2.1.6.2 <u>Cinétique</u>  | 148        |
| 3.2.1.7 <u>Distribution de l'alimentation en oxygène le long du lit entraîné</u>              | 151        |
| 3.2.1.8 <u>Influence de la teneur en acide isobutyrique</u>                                   | 158        |
| 3.2.1.9 <u>Influence du "stripping" entre les réacteurs</u>                                   | 161        |
| 3.2.1.10 <u>Influence de la vapeur d'eau dans le lit entraîné</u>                             | 162        |
| 3.2.1.11 <u>Influence du niveau d'alimentation en réactifs</u>                                | 168        |
| 3.2.1.12 <u>Discussion de l'incertitude sur les points expérimentaux</u>                      | 169        |

|   |     |
|---|-----|
| 3.2.1.13 <u>Récapitulation et application cinétique des résultats</u>             | 170 |
| 3.2.1.13.1 <u>Récapitulation et conclusion de l'étude expérimentale</u>           | 170 |
| 3.2.1.13.2 <u>Application cinétique</u>   | 171 |
| 3.2.2 <u>Résultats obtenus en lit fixe</u>  | 175 |
| 3.2.2.1 <u>Introduction</u>   | 175 |
| 3.2.2.2 <u>Utilisation en test catalytique</u>                                    | 175 |
| 3.2.2.3 <u>Interruption de l'alimentation en eau</u>                              | 178 |
| 3.2.2.4 <u>Découplage des phases de réaction et de régénération</u>               | 180 |
| 3.2.2.5 <u>Conclusion</u>   | 189 |
| <b>3.3 PHENOMENE DE DIFFUSION</b>   | 191 |
| 3.3.1 <u>Introduction</u>   | 191 |
| 3.3.2 <u>Application numérique de l'algorithme</u>                                | 194 |
| 3.3.3 <u>Conclusion</u>   | 202 |
| <b>4 ETUDE DU CATALYSEUR</b>  | 203 |
| <b>4.1 PREPARATION ET CHARACTERISATION</b>  | 203 |
| 4.1.1 <u>Diffraction des rayons X</u>   | 204 |
| 4.1.2 <u>Etude XPS</u>  | 206 |
| 4.1.2.1 <u>Le phosphore</u>   | 206 |
| 4.1.2.2 <u>Le césium</u>  | 208 |
| 4.1.2.3 <u>Le fer</u>   | 211 |
| 4.1.2.4 <u>L'oxygène</u>  | 214 |
| 4.1.2.5 <u>Le carbone</u>   | 214 |
| 4.1.3 <u>Le support (germe)</u>   | 215 |
| 4.1.4 <u>Conclusion</u>   | 216 |
| 4.2 <b>ETUDE DE L'ATTRITION</b>   | 217 |
| <b>5 CONCLUSION GENERALE</b>  | 225 |
| <b>6 ANNEXES</b>  | 228 |
| 6.1 <b>DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DU SOLIDE UTILISE DANS LA MAQUETTE FROIDE</b> | 228 |
| 6.2 <b>DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DU SOLIDE UTILISE DANS LE PILOTE</b>          | 229 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>6.3 VITESSE DU SOLIDE</b>  | 230 |
| 6.3.1 <u>Mesures de la vitesse du solide obtenues sur la maquette froide</u>                        | 230 |
| 6.3.2 <u>Formule de KERKER entrant dans le calcul de la vitesse</u>                                 | 231 |
| <b>6.4 MESURES DU DEBIT DE SOLIDE OBTENUES SUR LE PILOTE</b>  | 233 |
| <b>6.5 DETERMINATION DU FACTEUR DE FORME</b>  | 236 |
| 6.5.1 <u>Solide ayant servi à l'étude de vs sur la maquette froide</u>                              | 241 |
| 6.5.2 <u>Solide ayant servi à l'étude de l'hydrodynamique sur le pilote</u>                         | 242 |
| <b>6.6 PARTITION DE L'AERATION</b>  | 243 |
| <b>6.7 EXEMPLE D'APPLICATION DU MODELE DONNANT <math>W_s</math> EN FONCTION DE <math>Q_a</math></b> | 245 |
| <b>6.8 RESULTATS DES TESTS CATALYTIQUES EN LIT CIRCULANT</b>  | 247 |
| 6.8.1 <u>Influence de la teneur en oxygène en lit fluidisé</u>                                      | 247 |
| 6.8.2 <u>Influence de la teneur en oxygène en lit entraîné</u>                                      | 248 |
| 6.8.3 <u>Distribution de l'alimentation en oxygène le long du lit entraîné</u>                      | 249 |
| 6.8.4 <u>Influence de la teneur en acide isobutyrique</u>   | 251 |
| 6.8.5 <u>Influence du "stripping" entre les réacteurs</u>   | 252 |
| 6.8.6 <u>Influence de l'eau dans le lit entraîné</u>  | 253 |
| 6.8.7 <u>Influence du niveau d'alimentation en réactifs (temps de contact)</u>                      | 254 |
| <b>6.9 DECOUPLAGE DES PHASES DE REACTION ET DE REGENERATION EN LIT<br/>FIXE</b>                     | 255 |
| <b>6.10 EVALUATION DE L'INFLUENCE DE LA DIFFUSION</b>   | 256 |
| 6.10.1 <u>Détermination des grandeurs thermodynamiques et de transport</u>                          | 256 |
| 6.10.1.1 <u>Coefficient de diffusion</u>  | 256 |
| 6.10.1.2 <u>Viscosité</u>   | 257 |
| 6.10.1.3 <u>Conductivité thermique</u>  | 259 |
| 6.10.2 <u>Diffusion externe</u>   | 260 |
| 6.10.3 <u>Diffusion interne - gradients externe et interne de température</u>                       | 261 |
| <b>6.11 ANALYSE SPECTROSCOPIQUE (XPS)</b>   | 267 |
| 6.11.1 <u>Principe de la spectroscopie des photoélectrons</u>                                       | 267 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>6.11.2 <u>Détermination de l'énergie de liaison</u></b> | 267 |
| <b>6.11.3 <u>Intensité - analyse semi-quantitative</u></b> | 268 |
| <b>7 NOMENCLATURE</b>                                      | 270 |
| <b>8 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>                       | 281 |

# **INTRODUCTION GENERALE**

# 1 INTRODUCTION GENERALE

Le lit circulant est un montage à l'intérieur duquel des particules de catalyseur sont transportées alternativement d'un réacteur à un autre. Ce concept se prête particulièrement bien aux procédés fonctionnant en deux étapes bien distinctes, par exemple, une réaction et une régénération.

La réaction d'oxydation ménagée en mode redox, c'est-à-dire avec séparation de l'oxygène de la substance chimique à oxyder peut être réalisée en lit fixe, avec alternance des deux débits gazeux de compositions différentes, ou en lit circulant. La technique selon laquelle un catalyseur circule dans un réacteur en étant soumis successivement à plusieurs mélanges gazeux différents est appliqué avec succès dans le craquage catalytique. L'application d'une telle technique par CONTRACTOR et SLEIGHT [réf 1] à la réaction d'oxydation du butane en anhydride maléique sur un catalyseur du type V-P-O au sein d'un lit circulant est par le degré d'aboutissement de l'étude une référence pour d'autres réactions catalytiques d'oxydation, et en particulier la nôtre. Dans le cas de cette dernière, la réaction d'oxydéshydrogénation (ODH) de l'acide isobutyrique (IBA) en acide méthacrylique (MAA) sur catalyseur Fe-P-O, l'intérêt d'une telle organisation du processus ne consiste pas en l'élimination de l'oxygène du mélange réactionnel, mais tout d'abord, en une amélioration de l'énergétique du procédé par l'introduction de la vapeur d'eau nécessaire au bon fonctionnement du catalyseur, dans le lit régénérant, et non pas dans le mélange réactionnel. En effet, les catalyseurs à base de Fe-P-O, élaborés chez ASHLAND dans les années 70-80, nécessitent dans un réacteur à lit fixe classique, d'une proportion  $H_2O/IBA \approx 10-12$ . La séparation de cette quantité d'eau des produits se fait par condensation, ce qui est néfaste pour l'équilibre du procédé.

La réaction à mettre en oeuvre dans le lit circulant, à savoir, l'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique, entre dans la chaîne de fabrication du méthacrylate de méthyle à partir du propène (PRO). Cette voie de synthèse comprend plusieurs étapes:

- carbonylation du propène en présence d'acide fluorhydrique,
- hydrolyse du fluorure d'isobutyle en acide isobutyrique,
- oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique,
- estérification de l'acide méthacrylique en méthacrylate de méthyle par le méthanol.

Cette voie d'obtention du méthacrylate de méthyle à partir du propène est développée dans le but de réduire les coûts de revient. La voie à la base de la production contemporaine des méthacrylates utilise le procédé mettant en jeu l'acétone cyanhydrine, dont voici les étapes:

- l'acide cyanhydrique réagit avec l'acétone pour donner la cyanhydrine,
- la cyanhydrine est convertie en sulfate de méthylacrylamide, en milieu sulfurique,
- le sulfate de méthylacrylamide est hydrolysé et estérifié en méthacrylate de méthyle, en présence de méthanol.

Dans la nouvelle voie de synthèse du méthacrylate de méthyle, en 4 étapes, citée précédemment, le catalyseur utilisé pour l'ODH est du type Cs-Fe-P-O. Un autre catalyseur possible pour cette réaction, exploré par les industriels est le catalyseur de type hétéropolyacide. Signalons enfin l'existence d'une voie biologique de la synthèse de MAA, observée récemment [réf 2].

Les premières utilisations de la technique du lit circulant, le craquage catalytique (FCC) mis à part [réf 3], sont l'oeuvre de la société LURGI dans les années 60 pour la calcination de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  donnant  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cette même société l'utilise également pour la combustion du charbon. La société AHLSTRÖM s'en sert pour la combustion de déchets du bois. Une unité d'oxydation du n-butane en anhydride maléique en lit circulant sera mise en service pour 1995 en Espagne par la société DU PONT.

Le pilote à lit circulant utilisé au LGCA est constitué de deux réacteurs:

- un tube à lit entraîné ascendant (ou lit entraîné, ou riser), où le catalyseur est transporté par le gaz sous la forme d'un écoulement dilué; c'est dans ce compartiment que s'effectue la synthèse du produit désiré,
- un bac à lit fluidisé (ou lit fluidisé), où le catalyseur est régénéré par un mélange de gaz adéquat.

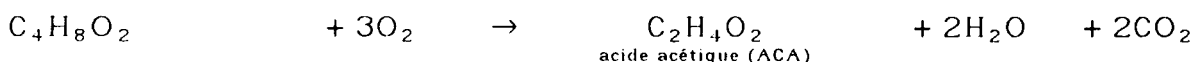
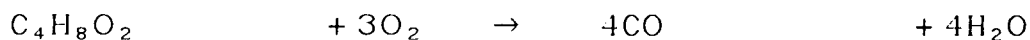
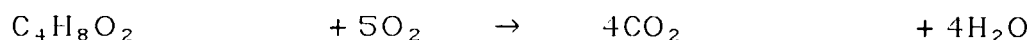
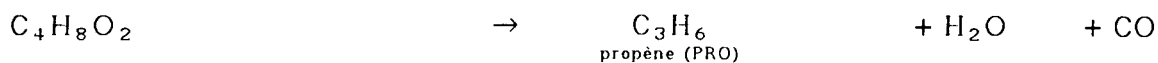
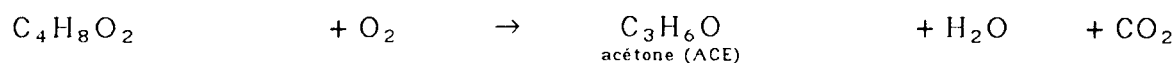
Le passage du solide du lit fluidisé au lit entraîné a fait l'objet d'une transformation par rapport à la solution retenue dans les premiers travaux; en effet, à l'origine [réf 4] ce transfert de solide s'effectuait par l'intermédiaire d'un pot élévateur, qui présente des similitudes de fonctionnement avec une vanne non mécanique en W [cf 2.5.1]. L'inconvénient de ce module est double:

- le débit de solide dépend exagérément des conditions de fluidisation,
- "l'étanchéité" aux gaz des deux réacteurs est insuffisante, en effet, la conduite du lit entraîné plonge dans le lit fluidisé, ce qui augmente bien évidemment le risque d'échange de gaz alimentant les deux lits.

Le module de transfert sélectionné pour ce travail est la vanne non mécanique en L [réf 5-8].

Les réactions stoechiométriques susceptibles de se produire lors de l'oxydation de l'IBA avec de l'oxygène, à 400°C, sont indiquées dans ce qui suit.

Les produits obtenus autres que l'acide méthacrylique sont l'acétone (ACE), le propène (PRO), l'acide acétique (ACA), le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, et l'eau.



**Une réaction avec CO et ACA comme produits a été considérée comme négligeable.**

L'étude de l'ODH en lit circulant s'inscrit dans le cadre de l'investigation du comportement de la réaction dans les conditions autres que le fonctionnement classique "cofeed" en lit fixe. Le fonctionnement "cofeed" consiste à alimenter le réacteur catalytique avec un mélange contenant tous les composants nécessaires à la réaction, à savoir: IBA, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. L'eau n'apparaît pas comme réactif dans les équations stoechiométriques, mais il a été établi [réf 4 et 9] que cette substance jouait un rôle dans la formation des sites actifs, au contact desquels la réaction s'effectue; nous verrons qu'elle a d'autres rôles [cf parties 3 et 4]. L'avantage du lit circulant par rapport au lit fixe est la possibilité de supprimer l'alimentation en eau dans la zone réactionnelle (lit entraîné) de manière à éviter la phase de séparation MAA-H<sub>2</sub>O



au terme de l'acte catalytique; l'eau est par conséquent envoyée dans le lit fluidisé, puis le catalyseur est débarrassé de l'excès d'eau (de la phase gazeuse) lors de son transfert par la vanne en L vers le lit entraîné.

Le but de l'étude est en premier lieu de maîtriser le fonctionnement du lit circulant, puis d'appliquer cette technologie à l'ODH de l'IBA en MAA.

La démarche négligeant les aspects hydrodynamiques a d'abord été envisagée, mais elle s'est avérée rapidement inefficace, d'une part par la méconnaissance des conditions optimales de fonctionnement, et d'autre part par l'incapacité d'expliquer certaines observations relatives aux résultats catalytiques. Donc, dans un premier temps nous avons tenté de comprendre le fonctionnement hydrodynamique du lit circulant, puis nous nous sommes attachés à prévoir son fonctionnement dans différentes conditions, en élaborant ou en appliquant, le cas échéant, des modèles. Les modèles étudiés ont l'avantage d'être évolutifs et utilisables à priori même s'il y a redimensionnement de l'installation.

L'étude catalytique a été menée de façon complémentaire sur deux montages, le lit circulant et le lit fixe.

Nous avons terminé ce travail par des considérations relatives au solide, à savoir les compositions massique et de surface, et l'inconvénient des lits de particules en mouvement sur l'attrition et la perte de solide.

La quasi totalité du travail a été réalisé dans les locaux du LGCA à MAZINGARBE, dans le bâtiment du Centre de Recherche Nord, ORKEM/ELF ATOCHEM.

**HYDRODYNAMIQUE DU REACTEUR**

**A LIT CIRCULANT**

## **2 HYDRODYNAMIQUE DU REACTEUR A LIT CIRCULANT**

### **2.1 DESCRIPTION TECHNIQUE**

L'étude hydrodynamique a été menée sur deux installations, un pilote, et sa maquette froide. Ces deux montages ont été conçus par DEKIOUK [réf 4], et modifiés dans le cadre de ce travail de thèse pour rendre plus aisés les contrôles, du débit de solide d'une part, et de la réaction catalytique d'autre part (remplacement du pot élévateur par une vanne en L).

#### **2.1.1 Le solide**

L'étude hydrodynamique sur le pilote a été réalisée avec du catalyseur [cf 4.1] de masse volumique de  $2800 \text{ kg/m}^3$  et de diamètre moyen de  $295 \mu\text{m}$  [cf annexe 6.2]; ce type de solide appartient au groupe B de la classification de GELDART [réf 35]. Les analyses granulométriques ont été effectuées sur un granulomètre HR 850-B de marque CILAS-ALCATEL. Dans la partie [2.4.3], nous introduirons une caractéristique supplémentaire, le facteur de forme.

Le solide ayant servi à l'étude de la vitesse sur la maquette froide est issu pour 2/3 en masse d'une préparation de catalyseur identique à la précédente, le tiers restant étant du sable. La masse volumique du mélange est de  $2630 \text{ kg/m}^3$  et le diamètre moyen de  $183 \mu\text{m}$  [cf 6.1].

Enfin, l'étude de la réaction catalytique sur pilote a été effectuée avec deux préparations de catalyseur de même nature que celui qui a servi à l'étude hydrodynamique sur pilote.

#### **2.1.2 Le pilote**

##### **2.1.2.1 Description du montage**

Le montage [fig 2.1] est réalisé en acier INOX 316. Il est composé de quatre parties principales:

- le lit fluidisé, pour la régénération du catalyseur;
- le lit entraîné, ou zone réactionnelle;
- le cyclone, servant à la séparation gaz-solide;
- la vanne non mécanique en L, assurant le transfert de solide du lit fluidisé au lit entraîné.

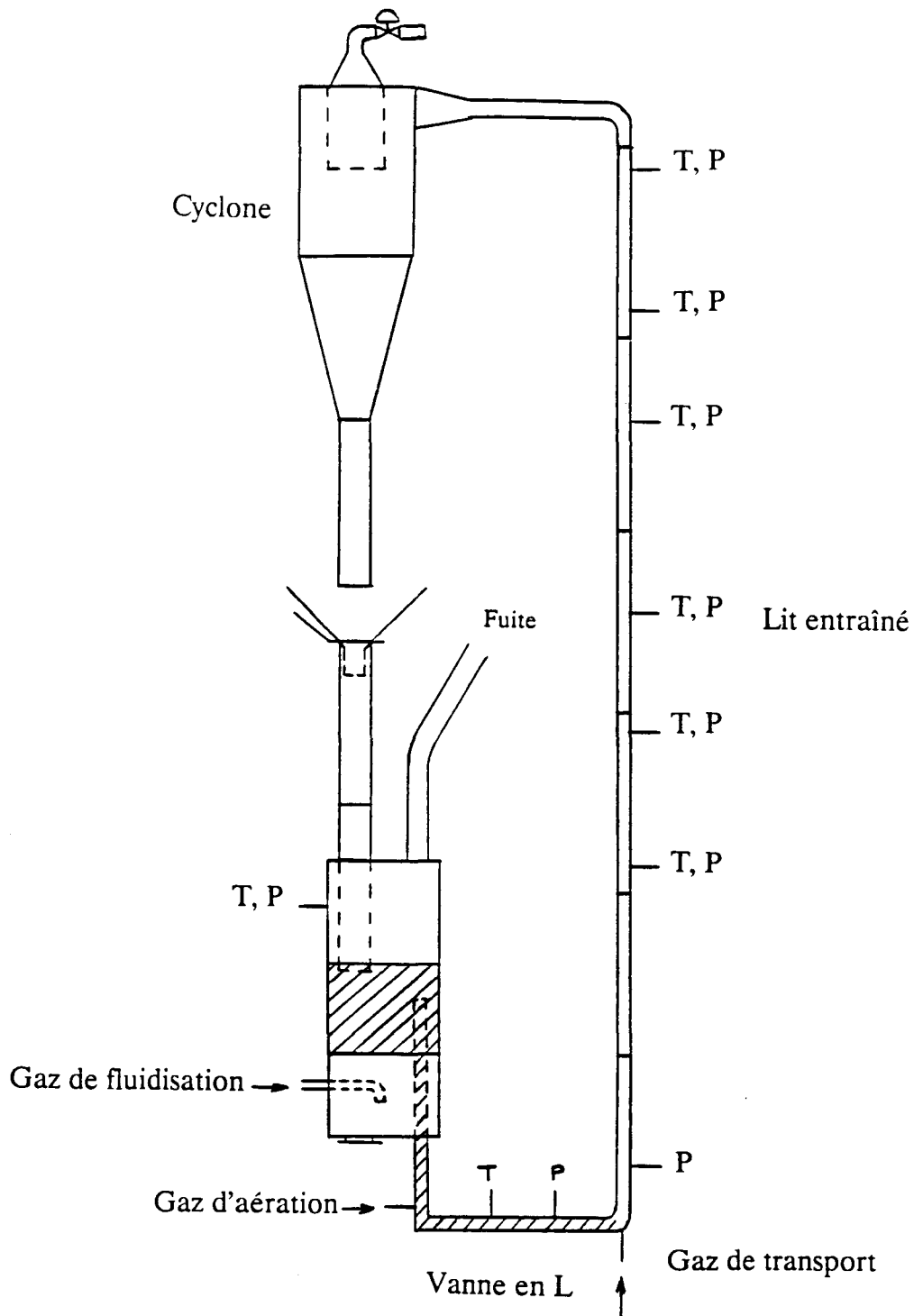


Figure 2.1: Schéma du montage à lit circulant; T et P sont respectivement les prises de température et de pression.

### 2.1.2.1.1 Le lit fluidisé

Le lit fluidisé [fig 2.2] est composé de deux compartiments superposés, d'un diamètre de 200 mm, soudés l'un à l'autre. Le compartiment du bas (A), d'une hauteur de 220 mm sert à répartir uniformément le gaz entrant latéralement, vers le lit fluidisé. Dans sa base, une trappe est prévue pour un éventuel nettoyage.

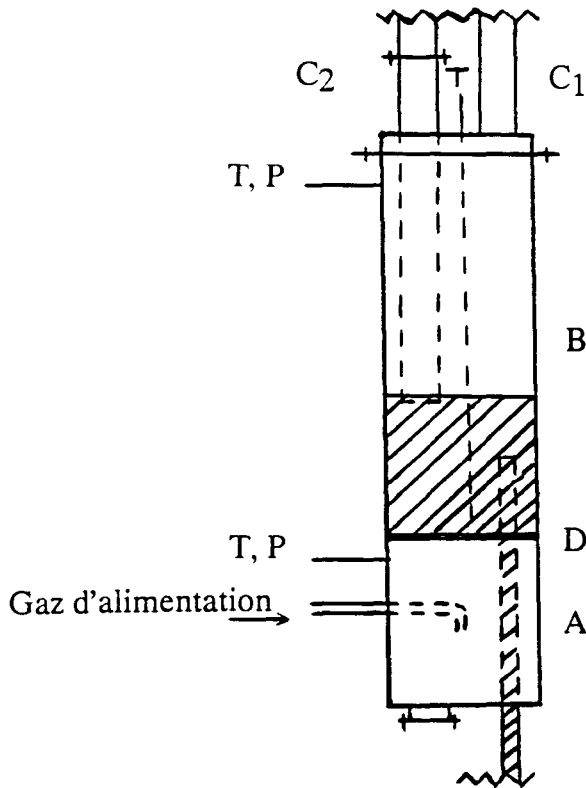


Figure 2.2: Schéma du lit fluidisé; T et P sont respectivement les prises de température et de pression.

Séparé du compartiment du bas par un distributeur (D), le compartiment supérieur (B), d'une hauteur de 530 mm joue véritablement le rôle de lit fluidisé. Il a été dimensionné pour contenir 4 à 5 dm<sup>3</sup> de catalyseur, ce qui correspond à un temps de séjour d'environ 25 minutes pour un débit de solide de 0,005 kg/s. Pour combler le déficit de catalyseur, on incorpore des billes métalliques de diamètres de l'ordre de 10 mm qui s'empilent dans le fond du lit fluidisé, ceci a pour effet de réduire la quantité de catalyseur présent dans le réacteur.

Le couvercle du lit fluidisé possède deux tubes en acier INOX, de 50 mm de diamètre, l'un (C1), servant à l'évacuation du gaz et maintenant la pression atmosphérique au-dessus du lit, l'autre (C2), reliant le lit fluidisé au cyclone, assure le retour du solide.

Le distributeur est une plaque en acier fritté (PORAL), d'une épaisseur de 5 mm. Ce type de distributeur est réputé pour donner une bonne qualité de fluidisation avec une perte de charge raisonnable [réf 3, 4]. Une formule mathématique décrivant la perte de charge est fournie par la société METAFRAM, qui commercialise ce produit [cf 2.4.3 et annexe 6.5]. Connaissant la contribution de la plaque, on peut en déduire celle du lit par la simple mesure de la perte de charge de l'ensemble, lit fluidisé + plaque. Le suivi de cette grandeur nous renseigne sur l'état de fonctionnement du lit fluidisé. On peut par ailleurs, compte tenu des données géométriques du lit et du débit de gaz, prévoir la perte de charge du lit par le calcul. Selon que le lit est soumis à une vitesse de gaz inférieure ou supérieure à la vitesse minimale de fluidisation, on pourra utiliser des corrélations différentes pour rendre compte de son fonctionnement.

La vitesse minimale de fluidisation est la vitesse superficielle du gaz développant une force de traînée permettant de compenser le poids apparent du lit constitué des grains de solide empilés. On la définit aussi comme la vitesse superficielle pour laquelle la perte de charge à travers le lit égale le poids du lit par unité de surface. En atteignant cette vitesse on commence à observer, pour le type de particules utilisées, une expansion du lit. La littérature est assez riche dans ce domaine, et en particulier pour ce qui concerne la prévision de la vitesse minimale de fluidisation [réf 10].

#### 2.1.2.1.2 Le lit entraîné

Le lit entraîné (ou riser) est constitué de six tubes de 20/23 mm de diamètre (diamètres intérieur/extérieur), le premier, étant solidaire de la vanne en L, mesure 457 mm de longueur, puis quatre de 500 mm et enfin un dernier de 410 mm, ce qui donne une longueur totale de 2867 mm [fig 2.3]. Ces tubes sont reliés par des raccords trois pièces.

L'extrémité supérieure du lit entraîné est prolongée par un coude, suivi d'une partie de tube horizontal d'une vingtaine de centimètres, conduisant au cyclone [fig 2.4].

A l'autre bout du tube de transport, un coude fait la jonction avec la vanne en L. L'entrée du gaz de transport est placée au niveau du coude, dans l'axe du tube de transport.

Une des principales caractéristiques de fonctionnement d'un lit entraîné est la vitesse terminale (ou de chute libre) du solide. Le rôle joué par la vitesse terminale sera décrit dans les parties [2.2.3.1 et 2.4]. Cette vitesse est définie comme étant la vitesse de gaz en-dessous

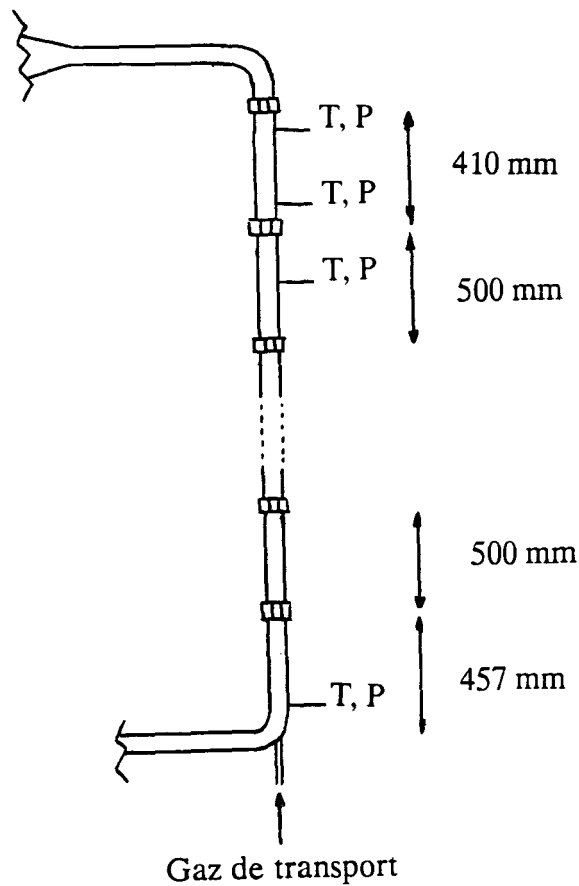


Figure 2.3: Schéma du lit entraîné; T et P sont respectivement les prises de température et de pression.

de laquelle le transport ascendant d'une particule ne peut s'effectuer, la particule est alors en équilibre dans un flux ascendant de gaz; on la définit aussi comme la vitesse limite atteinte par une particule livrée à elle-même dans une conduite de diamètre important.

Lorsqu'on a affaire à un grand nombre de particules, on fait plutôt appel à la vitesse d'engorgement pour caractériser le fonctionnement du lit entraîné. La vitesse d'engorgement se situe à la frontière du transport dilué. Elle dépend de la charge de solide,

$$G = \frac{W_s}{W_g}$$

qui est le rapport des débits massiques de solide et de gaz. Notons que l'on qualifie de "dilué" un écoulement pour lequel  $G$  est inférieure à 15.

### 2.1.2.1.3 Le cyclone

Prévu pour la séparation gaz-solide, le cyclone [fig 2.4] se positionne en aval du lit entraîné. Il doit isoler les grains de catalyseur de diamètre supérieur à  $12\ \mu\text{m}$ , qui s'écoulent par le bas, des fines et du gaz qui sont évacués par le haut du cyclone.

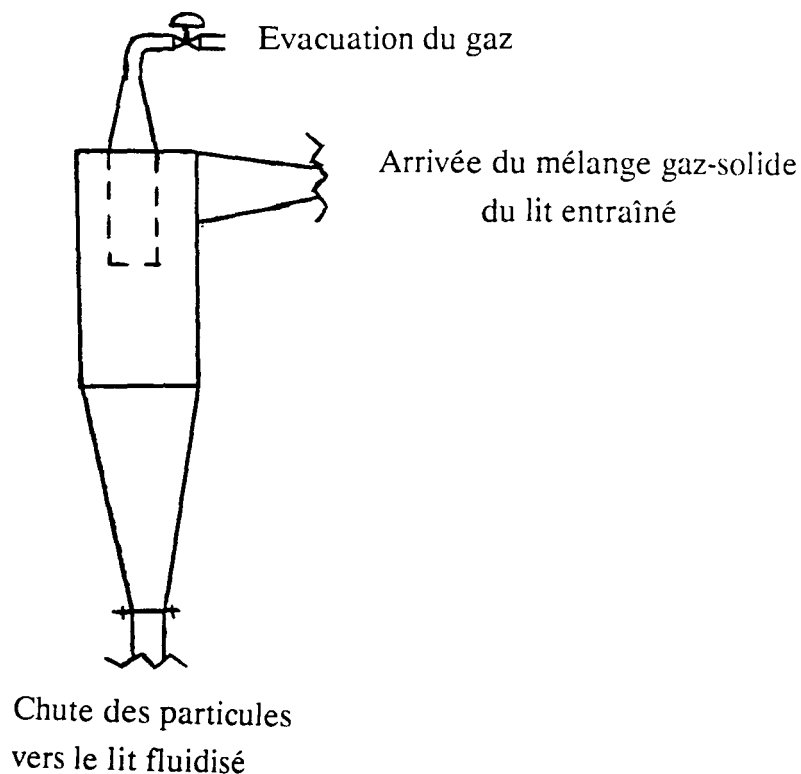


Figure 2.4: Schéma du cyclone.

Il a été dimensionné selon le critère de LAPPLE, avec une hauteur de 1000 mm [réf 11]. D'autres méthodes de dimensionnement ont été également décrites [réf 12, 13].

Le diamètre de la conduite de la sortie du gaz est de 20/23 mm; celui de la conduite du solide menant au lit fluidisé est de 64/70 mm.

Le rendement [réf 14] du cyclone s'est avéré malgré tout insuffisant; ceci se manifeste par un entraînement excessif de solide par le haut du cyclone, ce qui nous a amené à compléter régulièrement la charge de catalyseur.



#### 2.1.2.1.4 La vanne non mécanique en L

Appelée aussi jambe en L, la vanne en L comprend une conduite verticale (jambe verticale) et une conduite horizontale [fig 2.1 et 2.5]; elle a été dimensionnée en respectant dans la mesure du possible un certain nombre de critères fondamentaux établis par KNOWLTON et coll. [réf 5, 6]:

- la longueur minimale de la conduite verticale au-dessus de l'aération doit être telle que sa perte de charge égale la perte de charge du reste du montage;
- la longueur de la conduite horizontale doit être supérieure à  $2 \cdot R_2 \cdot (\tan \gamma)^{-1}$  [fig 2.5];
- pour éviter des blocages dans la conduite horizontale, la longueur de celle-ci doit être inférieure à 12 fois son diamètre.

KNOWLTON préconise de placer l'aération à environ deux fois le diamètre de la conduite horizontale au-dessus de l'axe de celui-ci pour pouvoir atteindre des débits de solide élevés. Cette position est la plus basse possible permettant encore d'éviter le passage préférentiel du gaz (renardage ou court-circuit) dans le coude.

La jambe horizontale de la vanne en L de l'installation du LGCA mesure 480 mm et la jambe verticale, 560 mm. Les diamètres des conduites sont identiques à ceux de la conduite du lit entraîné (20/23 mm). L'aération se trouve à 30 mm au-dessus de l'axe de la conduite horizontale. La jambe verticale dépasse de 110 mm le distributeur du lit fluidisé auquel elle est soudée, mais reste immergée d'environ 40 mm sous le niveau du catalyseur au repos dans le lit fluidisé. La jonction des deux jambes forme un coude anguleux à 90°.

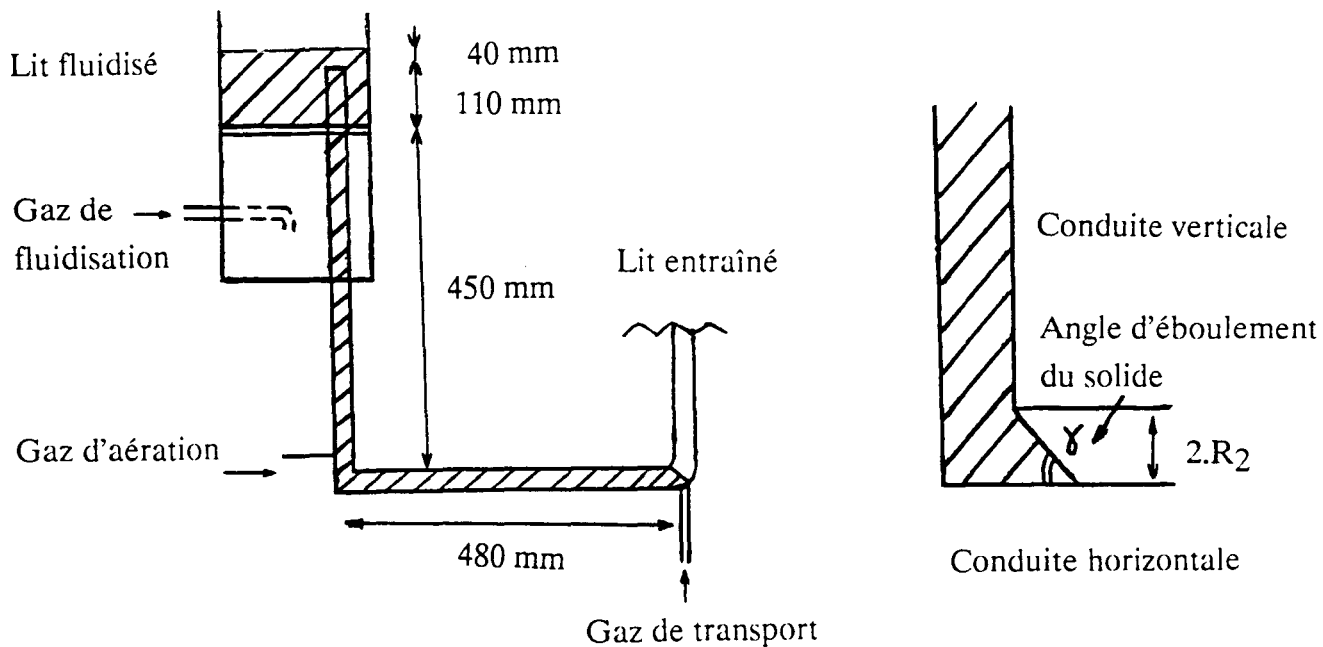


Figure 2.5: Vanne en L.

#### 2.1.2.1.5 Autres éléments constituant le pilote

Afin de pouvoir chauffer le pilote et maintenir la température à environ 400°C, celui-ci est enveloppé de colliers chauffants (pour le lit fluidisé), et de câbles ou de rubans chauffants (pour tous les autres composants du pilote). Les zones de chauffe sont réglées indépendamment les unes des autres, et sont au nombre de dix, si l'on y inclut les préchauffeurs des fluides entrants. Les sondes de régulation sont placées soit au niveau de la paroi, soit à l'intérieur des conduites. Ces sondes sont des thermocouples de type K; les régulateurs, de marque MINICOR, fonctionnent en PID, de manière à stabiliser au mieux les températures. Pour parer à tout risque, et notamment de mauvaise régulation, il existe des circuits de sécurité qui coupent l'alimentation électrique de la zone de chauffe défaillante, ou arrêtent toute l'installation si l'élément défaillant est stratégique.

Pour limiter les pertes de chaleur, le pilote est recouvert de laine de roche de 25 mm d'épaisseur au minimum.

### 2.1.2.2 Instrumentation de mesure

Entre le cyclone et le lit fluidisé, un dispositif sert à la mesure du débit de solide [fig 2.6].

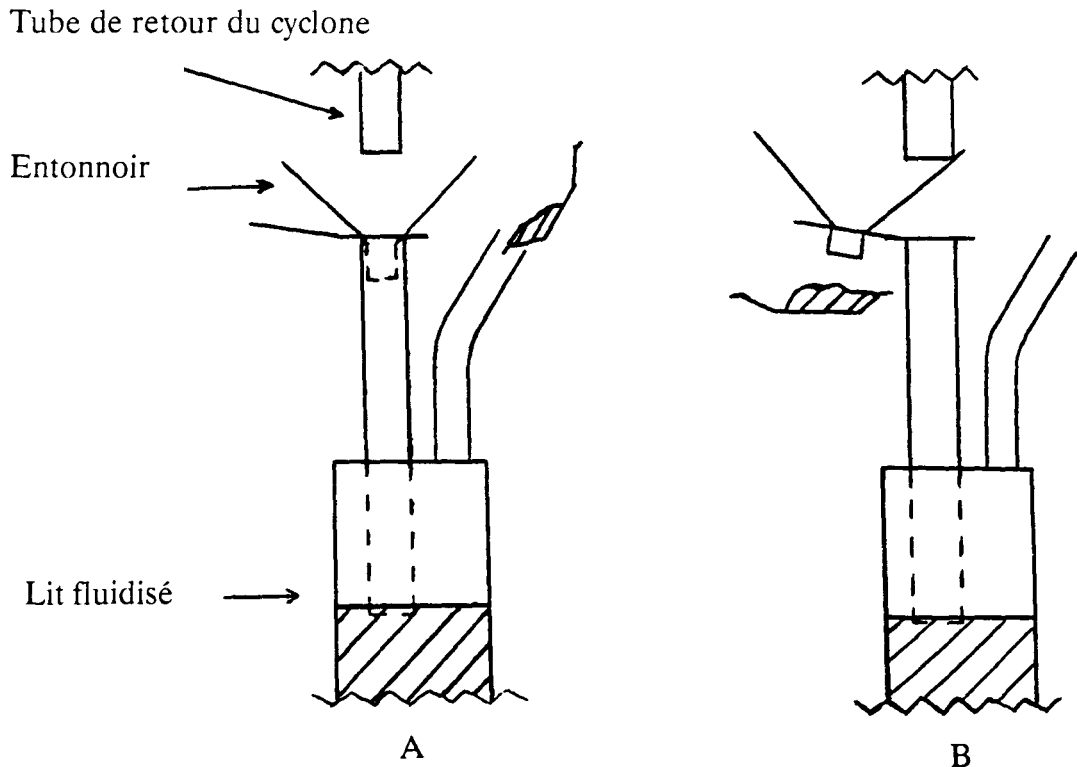


Figure 2.6: Schéma du système de mesure du débit de solide.

Il s'agit d'un entonnoir en acier INOX qui peut basculer vers un plateau métallique (de la position A à la position B) où le solide est recueilli pendant un temps donné, pesé, et réintroduit dans le lit fluidisé par l'ouverture au-dessus du lit. La précision de la mesure est de l'ordre de 0,1 g. La masse de solide prélevé est de l'ordre de 200 g. La durée minimale du prélèvement est de 30 secondes.

Nous disposons de sept prises de température dans le tube à lit entraîné pour suivre ce paramètre au cours du temps [fig 2.1]. Ces prises de température sont mobiles radialement. Le lit fluidisé comporte un thermocouple, mobile dans le sens de l'axe, plongeant dans le lit. De plus, deux autres sondes de température, apposées à la paroi externe servent à réguler la chauffe du lit. La vanne en L, comme les autres éléments du pilote, y compris les deux ensembles préchauffeurs, est munie de thermocouples pour la régulation. Le contrôle de toutes les températures est centralisé dans une armoire électrique. Le suivi est visualisé sur

un enregistreur 32 voies, modèle 2702-S, de la marque MOLYTEK. A chaque niveau de prise de température dans le lit entraîné, il y a un piquage par des tubes de 1/4" de diamètre qui servent au suivi de la pression régnant dans le lit, ou à la mesure de la perte de charge entre deux cotes.

Les débits des gaz sont contrôlés par des débitmètres régulateurs massiques de marque PERITEC et BROOKS, fréquemment étalonnés [fig 2.7].

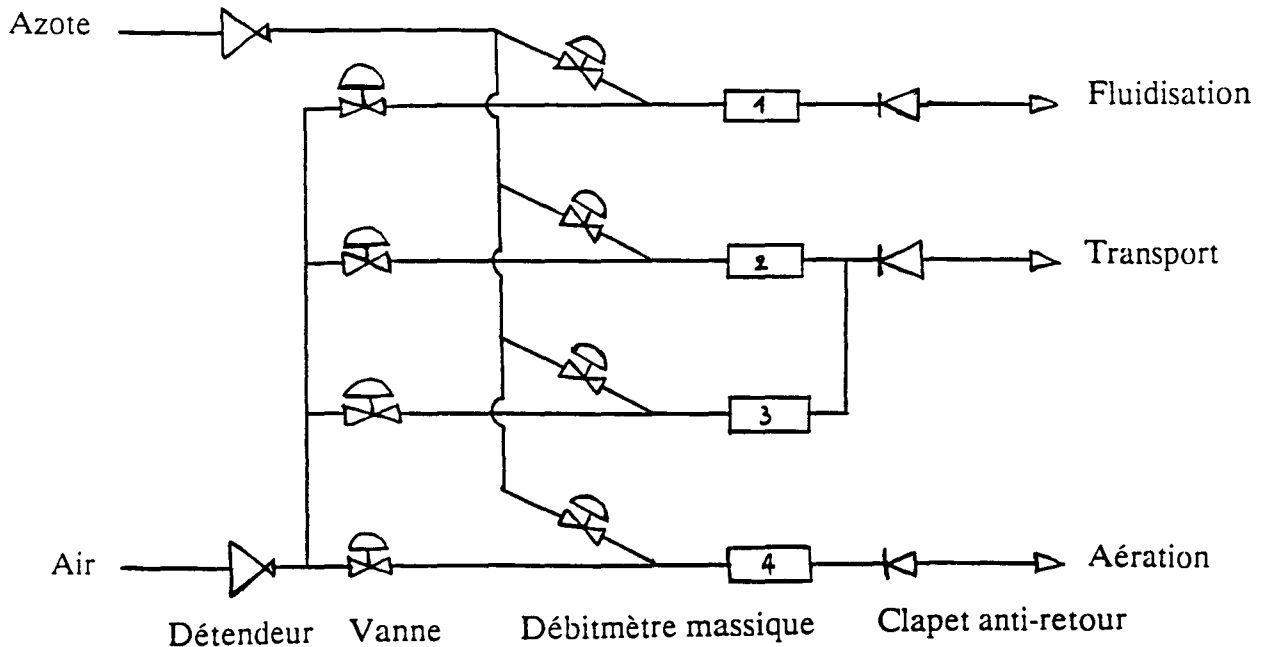


Figure 2.7: Schéma d'aiguillage des gaz alimentant le pilote.

### 2.1.2.3 Description de la mesure du débit de solide

Un suivi du débit de solide montre que ce dernier se stabilise dans un laps de temps largement inférieur à 15 minutes pour les débits de solide élevés ( $W_s \geq 6 \text{ g/s}$  à  $20^\circ\text{C}$ ). Mais cette durée peut s'allonger de façon importante lorsqu'on veut imposer un faible débit de solide ( $W_s \leq 2 \text{ g/s}$  à  $20^\circ\text{C}$ ). Pour différentes conditions, des tests de reproductibilité sur une dizaine d'heures se sont révélés satisfaisants. Après stabilisation du débit de solide, huit essais consécutifs au minimum sont réalisés pour déterminer une moyenne.

## 2.1.3 La maquette froide

### 2.1.3.1 Description de la maquette

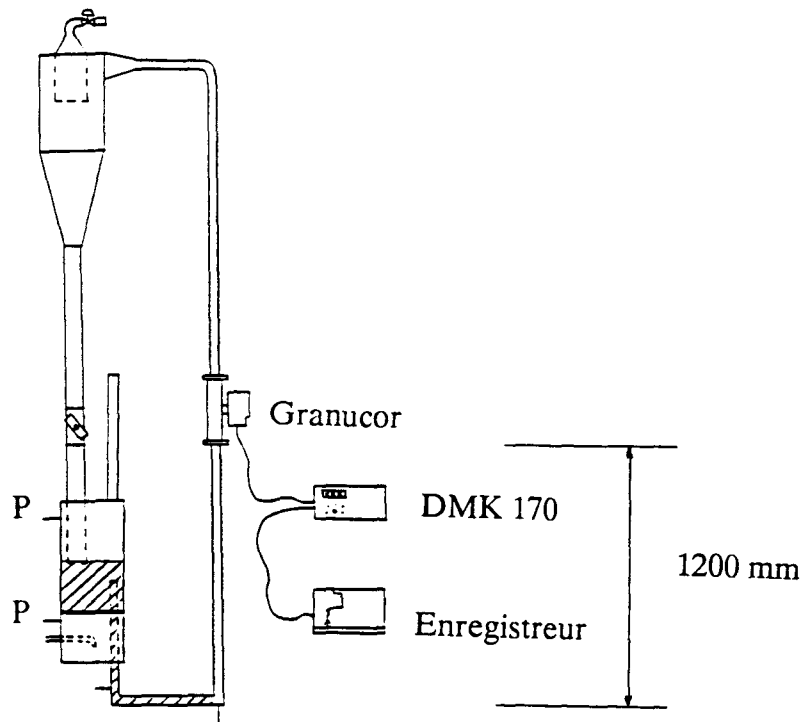


Figure 2.8: La maquette froide.

Conçue pour l'étude à froid et la visualisation des écoulements, la maquette froide [fig 2.8] offre une contribution complémentaire indéniable à l'étude hydrodynamique.

Elle est réalisée en PVC transparent (vanne en L et partie basse du lit entraîné) et en PMMA (pour le reste du montage). Les dimensions sont assez voisines de celles du pilote, toutefois quelques différences sont à remarquer.

La conduite verticale de la vanne en L est plus courte de 100 mm, et la conduite horizontale de 30 mm par rapport à leurs homologues du pilote.

La jonction entre la vanne en L et le lit entraîné est angulaire dans la maquette alors que le rayon de courbure dans le pilote est de 50 mm.

Le système de mesure du débit de solide implanté sur la maquette froide est constitué d'une vanne papillon surmontée d'une portion de tube de retour, graduée.

L'alimentation en air est contrôlée par des débitmètres à flotteur dont le fonctionnement et l'étalonnage sont effectués à pression fixe [réf 15].

Bien que les deux montages soient quelque peu dissemblables, l'apport expérimental dû à chacun d'eux contribuera à la compréhension générale de l'hydrodynamique de telles installations.

Le principal inconvénient entravant le bon fonctionnement de cette maquette est l'effet des charges électrostatiques qui bloquent de façon aléatoire l'écoulement de solide dans la vanne en L, tant dans la conduite horizontale que dans la conduite verticale. Dans la jambe horizontale, le blocage de l'écoulement de solide se traduit par l'arrêt de l'arrivée du solide, en amont de la conduite. Dans la jambe verticale, il est provoqué par la formation d'un bouchon étanche à l'écoulement descendant du solide. Ce bouchon, quand il se forme, n'apparaît pas obligatoirement à une position fixe.

Pour remédier à ce problème, des techniques physiques et chimiques ont été testées. Les techniques chimiques se sont révélées infructueuses, en revanche les techniques physiques ont apporté un léger mieux.

Les techniques chimiques consistent en l'addition au solide de produits liquides antistatiques en petite quantité; ces produits agissent sur le solide en le recouvrant d'une pellicule. S'ils ont un effet positif sur les charges électrostatiques, ils favorisent l'agglomération des grains dans les écoulements en phase dense et diluée, et modifient vraisemblablement les facteurs de forme [cf 2.4.3]. Les produits testés sont l'ARMOSTAT 500, et le LUTOSTAT; ils sont habituellement utilisés pour la manutention des particules de polystyrène. Ces produits ont, en définitive, été abandonnés.

Les techniques physiques consistent à introduire des réseaux en fil de cuivre au sein de la maquette froide, qui sont reliés à la masse. Plus ces réseaux sont denses, plus grande est leur efficacité de drainage des charges, mais en contrepartie, l'écoulement de solide risque de s'en trouver perturbé. Cette technique a néanmoins été adoptée.

Le problème des effets électrostatiques n'apparaît pas dans le pilote; l'étude hydrodynamique, à l'exception de l'étude de la vitesse du solide dans le lit entraîné, a donc été réalisée sur cette installation.

### 2.1.3.2 Instrumentation

Outre le système de mesure du débit de solide décrit au paragraphe précédent, signalons la présence de prises de pression en diverses parties de l'installation, qui ne figurent pas sur le schéma du paragraphe précédent.

Grâce à un ensemble sonde-intercorrélateur GRANUCOR-MICORVIT DMK 170 de la marque ENDRESS+HAUSER, placé à 1200 mm du bas du tube à lit entraîné [fig 2.8], nous avons pu mesurer la vitesse réelle du solide. Le principe de fonctionnement de cet appareillage est détaillé dans la littérature [réf 16], mais indiquons néanmoins qu'il est basé sur le décalage temporel de deux signaux issus de la capacité électrique du mélange polyphasique en mouvement mesurée en deux endroits espacés selon l'axe de la conduite (8 mm dans notre cas).

Notons que l'intercorrélateur ne résiste pas à des températures supérieures à 150°C, d'où l'impossibilité de l'installer sur le pilote.

### 2.1.3.3 Description de la mesure de vitesse

La sonde capacitive (GRANUCOR) envoie ses signaux vers un appareil de traitement (DMK 170) qui permet, entre autres fonctions, d'afficher la vitesse instantanée du solide, la vitesse moyenne, la précision des mesures, etc...

Après une période de stabilisation fixée arbitrairement à 30 minutes pour chacune des conditions de fonctionnement, la vitesse du solide est visualisée sur un enregistreur (KIPP & ZONEN).

L'inconvénient du principe de mesure capacitive dans la perspective de l'utilisation de nos résultats est l'imprécision surtout aux faibles vitesses; en d'autres termes, lorsque l'écoulement diphasique s'écarte de l'écoulement piston et se rapproche de l'écoulement "coeur-anneau" [réf 17-23]. En effet, la mesure du signal capacitif ne prend en compte que le déplacement du plus important flux de solide, c'est-à-dire le flux ascendant, dans nos conditions de fonctionnement. La vitesse du solide mesurée est par conséquent quelque peu surévaluée en comparaison avec la réalité [réf 24, 25].

Les valeurs de vitesse reportées en annexe [6.3] sont des moyennes d'une dizaine d'essais pour chaque condition.

## 2.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

### 2.2.1 Introduction

Avant tout, nous allons définir une terminologie relative au lit circulant [fig 2.1] qui allégera la rédaction.

Vitesse de transport ( $U_g$ ): vitesse superficielle du gaz dans le lit entraîné, en m/s.

Débit de transport ( $Q_t$ ): débit du gaz envoyé dans le lit entraîné par l'orifice situé dans l'axe de celui-ci, en  $m^3/s$ .

Débit d'aération ( $Q_a$ ): débit du gaz alimentant la vanne en L, en  $m^3/s$ .

Débit de fluidisation ( $Q_f$ ): débit du gaz alimentant le lit fluidisé, en  $m^3/s$ .

Vitesse du solide ( $v_s$ ): vitesse réelle des grains, en m/s.

Le gaz utilisé dans l'étude de l'hydrodynamique du lit circulant est l'air.

Le but des manipulations qui vont suivre est de déterminer la vitesse et le débit de solide afin de vérifier la validité des modèles [cf 2.4 et 2.5] qui vont nous permettre de décrire, en tout point d'un domaine d'application donné, chacun des deux paramètres ( $v_s$  et  $W_s$ ). Grâce à la relation

$$1 - \epsilon = \frac{W_s}{\rho_s \cdot A \cdot v_s}$$

on peut calculer la teneur en solide dans le réacteur à lit entraîné, ( $1 - \epsilon$ ). La teneur en solide exerce une influence directe sur l'avancement de la réaction catalytique qui sera discutée dans la partie [3].  $\rho_s$  et  $A$ , sont respectivement la masse volumique du solide et la section de la conduite du lit entraîné.

Comme nous l'avons vu dans la description technique, le pilote et sa maquette froide sont complémentaires. La maquette froide munie d'un intercorrélateur [cf 2.1.3] servant à la mesure de la vitesse du solide au sein du lit entraîné, a donné les résultats concernant les vitesses. Le pilote, équipé quant à lui, d'un système de mesure du débit de solide, a fourni les résultats concernant  $W_s$ , à différentes températures.

Il faut noter que le débit maximum d'air (environ  $11 m^3/h$ ) autorisé par le réseau d'air comprimé du Centre de Recherche n'a pas suffi pour explorer le comportement du lit cir-



culant à des débits volumiques élevés simultanément en lit entraîné, et en lit fluidisé. L'élévation de température, qui accroît le volume molaire du gaz, a permis d'une certaine façon de remédier à cette insuffisance.

Quatre séries de manipulations, ayant pour objet de suivre le débit de solide, ont été effectuées sur pilote: deux à 20°C, une à 200°C, et une à 320°C. Les valeurs expérimentales sont regroupées en annexe [6.4].

Dans la première série, on a dans un premier temps fait varier le débit de transport et observé le débit de solide, les débits d'aération et de fluidisation étant fixés respectivement à  $1,0 \cdot 10^{-4}$  et  $2,7 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/s. Dans un second temps, on a fait varier le débit d'aération, les débits de transport et de fluidisation étant fixés respectivement à  $1,3 \cdot 10^{-3}$  et  $2,7 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/s. Dans un troisième temps, c'est le débit de fluidisation qui a été modifié, les autres débits de gaz (aération et transport) étant fixés respectivement à  $1,0 \cdot 10^{-4}$  et  $1,3 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/s. La température est de 20°C.

Dans la seconde série, on a dans un premier temps fait varier le débit de transport, après avoir réduit le débit d'aération par rapport à la première série, de  $1,0 \cdot 10^{-4}$  à  $0,74 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>/s, les autres paramètres étant inchangés. Dans un second temps, on a fait varier le débit d'aération, le débit de transport imposé ayant été réduit par rapport à la première série de manipulation soit de  $1,3 \cdot 10^{-3}$  à  $1,0 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/s, les autres paramètres restant inchangés.

La troisième série reprend les débits volumiques imposés lors de la première série en modifiant la température, 200°C, contre 20°C dans la première série.

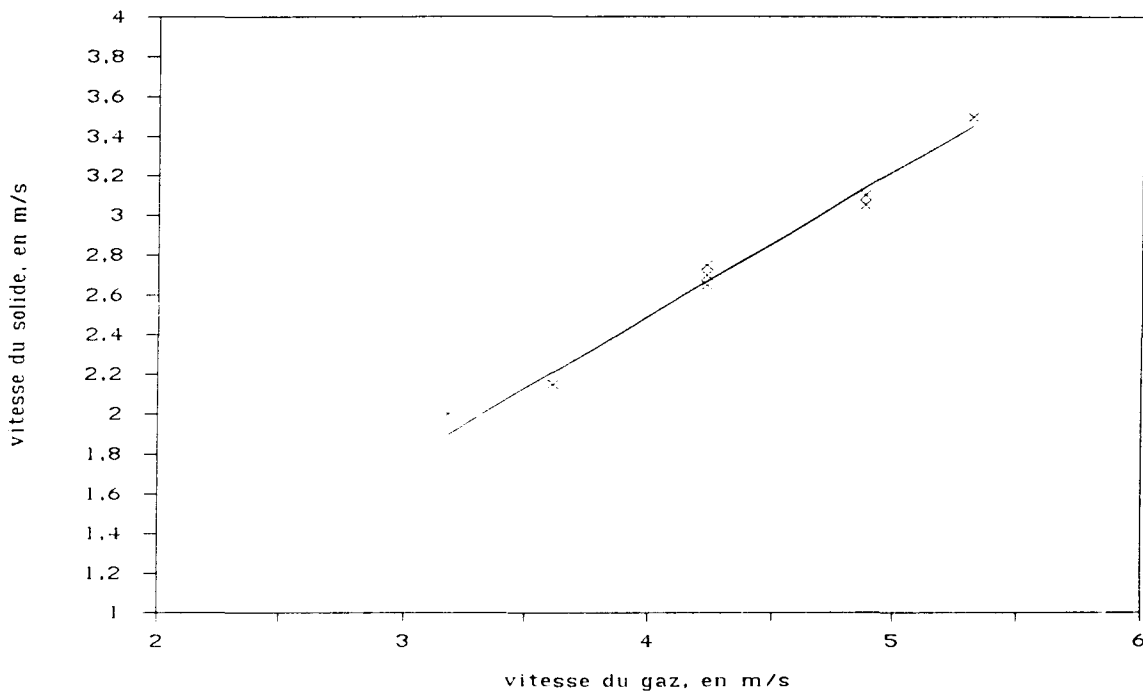
La quatrième série reprend les mêmes paramètres que la série précédente. Seule la température du pilote a été modifiée: 320°C [cf 6.4].

### **2.2.2 Vitesse du solide en fonction de la vitesse de transport**

Les essais [fig 2.9] avec l'intercorrélateur MICORVIT DMK170 ont été effectués sur la maquette froide, à une cote où l'écoulement est quasi établi (1,2 m), c'est-à-dire où la vitesse du solide est constante (hors zone d'accélération des particules). Chacune des valeurs expérimentales [annexe 6.3] est la moyenne de dix essais.

Signalons que le débit d'aération est au moins 40 fois plus petit que le débit de transport, par conséquent, la portion de débit d'aération arrivant par la conduite horizontale de la vanne en L et s'additionnant au débit de transport est négligeable devant celui-ci.

Le tracé des valeurs expérimentales de la vitesse du solide,  $v_s$ , en fonction de la vitesse de transport,  $U_g$ , est quasi linéaire.



**Figure 2.9:** Vitesse du solide,  $v_s$ , en fonction de la vitesse superficielle du gaz,  $U_g$ , dans le lit entraîné, à température ambiante, pour des grains de solide de 183  $\mu\text{m}$  de diamètre moyen,  $\rho_s = 2630 \text{ kg/m}^3$ , et une teneur en solide ( $1-\epsilon$ ) comprise entre  $3 \cdot 10^{-3}$  et  $1,0 \cdot 10^{-2}$ .

La droite de régression des points expérimentaux a pour équation:

$$v_s = 0,724 \cdot U_g - 0,402$$

où  $v_s$  et  $U_g$  sont exprimées en m/s; les écart types des deux coefficients sont respectivement 0,025 et 0,058.

La littérature propose de nombreuses corrélations tirées d'expériences de différents auteurs [cf 2.4.2.3 et 2.4.2.4]. Il ne semble y avoir cependant aucune relation simple qui ne puisse être contestée, et qui s'imposerait par son caractère général à tous les types de situations rencontrées. Nous allons discuter nos résultats plus loin [cf 2.4].

## 2.2.3 Débit de solide dans le lit circulant

### 2.2.3.1 Influence du débit de transport

Les débits d'aération et de fluidisation ont été choisis de telle sorte que l'on atteigne le débit maximum de circulation de solide au sein du pilote.

La courbe représentant le débit de solide,  $W_s$ , en fonction du débit de transport,  $Q_t$ , fait ressortir trois zones très nettes [fig 2.10].

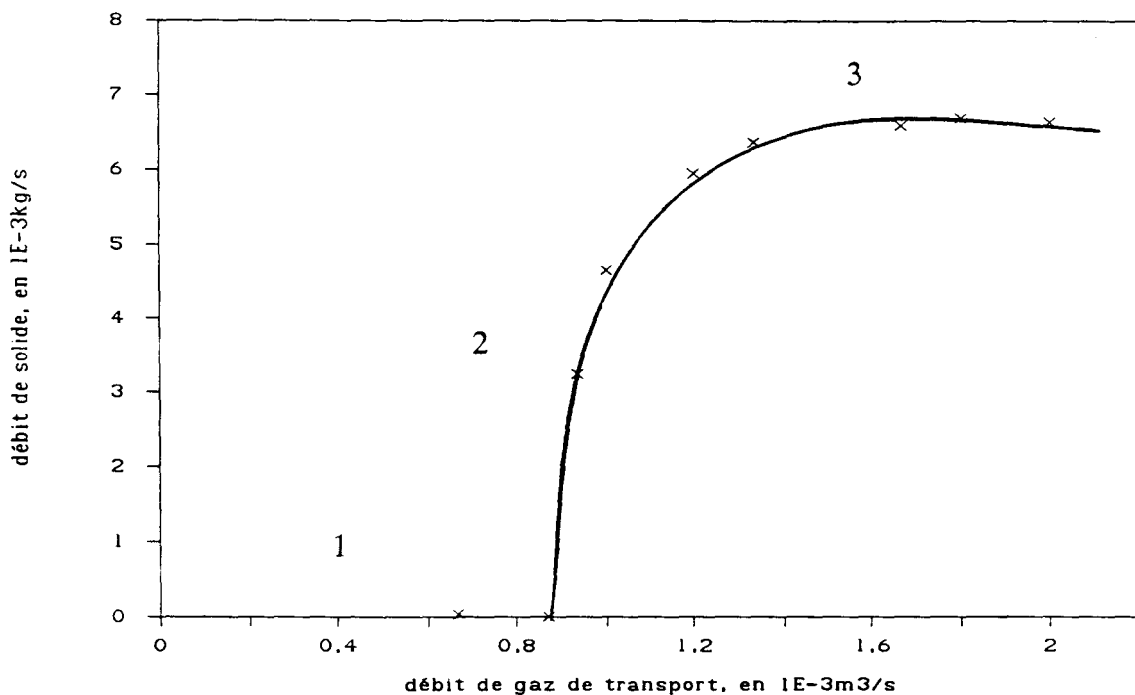


Figure 2.10: Débit de solide en fonction du débit de transport, à débit d'aération de  $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ , à débit de fluidisation de  $2,67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ , et à température ambiante ( $20^\circ\text{C}$ ).

Jusqu'à une valeur  $Q_t = 8,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$  le débit  $W_s$  est nul. Ensuite,  $W_s$  croît fortement avec  $Q_t$ , lorsque celui-ci est inférieur à environ  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ . A partir de cette valeur,  $Q_t$  n'a plus guère de prise sur  $W_s$ , la courbe atteint alors un palier (la tendance est encore plus nette à  $320^\circ\text{C}$  [fig 2.15]).

Le débit minimum de gaz permettant d'assurer le transport du solide, doit être lié à la vitesse terminale des particules. La vitesse terminale, dans notre application, se définit comme la vitesse de gaz nécessaire pour maintenir une particule en suspension. Nous reviendrons sur cette vitesse caractéristique lors de l'étude plus approfondie de la vitesse des particules dans un écoulement ascendant en phase diluée [cf 2.4].

Pour relier le débit minimum de transport observé aux propriétés du solide et du gaz, nous proposons le calcul sommaire qui suit.

Pour maintenir une particule sphérique dans un flux gazeux, son poids apparent doit être compensé par une force qu'on appelle force de traînée, due au contact fluide-particule (la poussée d'Archimède et les forces de frottements sont négligées). L'expression mathématique de cette proposition s'écrit:

$$\|\vec{F}_t\| = \|m \cdot \vec{g}\|$$

avec

$$m = \rho_s \cdot \frac{\pi \cdot d^3}{6}$$

$$F_t = 0,5 \cdot U_t^2 \cdot C_d \cdot \rho_g \cdot S$$

$$S = \frac{\pi \cdot d^2}{4}$$

$$g = 9,81 \text{ m/s}^2, d = 295 \cdot 10^{-6} \text{ m}, \rho_s = 2800 \text{ kg/m}^3, \eta = 0,179 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

Pour un régime d'écoulement transitoire ( $0,2 < \text{Rep} < 1000$ ), que l'on pourra vérifier a posteriori en calculant le nombre de REYNOLDS relatif à la particule,  $\text{Rep}$ , le coefficient de traînée peut s'exprimer selon ALLEN:

$$C_d = 18,6 \cdot \text{Rep}^{-0,6}$$

En combinant les expressions précédentes, on obtient:

$$U_t = 0,152 \cdot d^{1,14} \cdot \rho_g^{-0,286} \cdot \rho_s^{0,714} \cdot g^{0,714} \cdot \eta^{-0,429}$$

sachant que

$$\text{Rep} = \frac{\rho_g \cdot d \cdot U_g}{\eta}$$

Nous avons rassemblé dans les tableaux [2.1] les vitesses terminales pour plusieurs diamètres de particules.

**Tableau 2.1: Vitesses terminales pour plusieurs diamètres de particules.**

| d, en $\mu\text{m}$ | $U_t$ , en m/s<br>( $\rho_s = 2630 \text{ kg/m}^3$ ) | Rep  | d, en $\mu\text{m}$ | $U_t$ , en m/s<br>( $\rho_s = 2800 \text{ kg/m}^3$ ) | Rep  |
|---------------------|--|------|---------------------|--|------|
| 100                 | 0,61   | 6,73 | 100                 | 0,64   | 6,73 |
| 200                 | 1,35   | 13,5 | 200                 | 1,41   | 13,5 |
| 300                 | 2,14   | 20,2 | 300                 | 2,24   | 20,2 |
| 400                 | 2,97   | 26,9 | 400                 | 3,10   | 26,9 |
| 500                 | 3,83   | 33,7 | 500                 | 4,00   | 33,7 |
| 183*                | 1,21   | 12,3 | 295**               | 2,19   | 19,9 |

(\*) solide utilisé dans la maquette froide

(\*\*) solide utilisé dans le pilote

La vitesse minimale de transport, déduite de la courbe [fig 2.10] est de 2,8 m/s. Cette valeur est égale à la vitesse terminale d'une particule de 360  $\mu\text{m}$  de diamètre; or le diamètre moyen des particules est de 295  $\mu\text{m}$ . Le décalage entre les deux diamètres peut provenir de l'agrégation du solide transporté, de l'influence de la géométrie des grains (facteur de forme), mais aussi et surtout de l'effet de la distribution granulométrique [cf annexe 6.2].

Etant donné que les plus grosses particules (de plus 400  $\mu\text{m}$ ) présentes ne peuvent être entraînées que pour une vitesse de gaz au moins égale à leur vitesse terminale, une vitesse de gaz égale à la vitesse terminale correspondant au diamètre moyen des particules ne suffira pas en principe à entraîner tous les grains. Cette propriété est utilisée par ailleurs dans les lits fluidisés circulants pour isoler des "coupes" de distributions granulométriques; c'est le procédé d'élutriation, valable pour les systèmes gaz-solide [réf 3 et 26].

Ce sont, par conséquent, les grosses particules qui imposent la vitesse minimale de transport. Il faut remarquer néanmoins qu'il existe un phénomène qui consiste en un entraînement, dans une certaine mesure, des grosses particules par les plus petites, ce qui a tendance à abaisser la vitesse minimale de transport. Ce phénomène est issu des forces de collision/cohésion inter-particulaires et de traînée inter-particulaire [réf 27-29].

Il faut souligner que le pilote fonctionne en régime stationnaire du point de vue hydrodynamique, c'est-à-dire que les essais n'ont été validés qu'après stabilisation du débit de solide. Par conséquent, les phénomènes de ségrégation des particules dans le lit entraîné pouvant survenir à des vitesses de transport inférieures à la vitesse minimale de transport de l'ensemble du solide, conduisent inévitablement à un débit de solide nul à terme. En effet, les grosses particules s'accumulent alors dans le bas du lit entraîné; la présence d'une phase dense dans cette partie du système impose une perte de charge qui finit par devenir excessive, et empêche l'arrivée de solide par la vanne en L.

Lorsqu'on augmente le débit de gaz de transport et que le seuil en-dessous duquel les particules s'accumulent est franchi, la perte de charge dans la conduite du lit entraîné diminue, et un débit de solide s'établit. La figure [2.10] montre que le débit de solide atteint assez brusquement son palier, ce qui signifie que cette perte de charge baisse fortement alors que le débit de transport n'est que très peu modifié.

Pour expliquer la présence de la partie horizontale de la courbe, nous allons évaluer les pertes de charge dans les différents éléments de l'installation. Lorsque le pilote fonctionne de façon établie, la perte de charge de la conduite verticale de la vanne en L, en amont de l'aération, doit évaluer la somme des pertes de charge en aval de l'aération, à savoir, le coude de la vanne en L, la conduite horizontale de la vanne en L, le lit entraîné, le cyclone, et le coude précédant le cyclone; les autres éléments ont une contribution négligeable.

Lorsque le débit de solide est voisin du maximum [fig 2.10 zone 3], la perte de charge mesurée dans le lit entraîné est de 180 Pa/m, soit un total de 540 Pa.

Pour le coude entre le lit entraîné et le cyclone, on admet habituellement que sa perte de charge équivaut à 5 m de tube rectiligne horizontal en phase diluée, ou 2,5 m de tube vertical avec un flux de suspension diluée ascendant [réf 5, 26, 30-32], soit 450 Pa.

Le cyclone apporte une contribution négligeable [réf 12].

La somme des deux valeurs donne environ 1000 Pa [cf 2.5.6]. A cela il faut ajouter la contribution de la conduite horizontale et du coude de la vanne en L. Cette perte de charge doit égaler celle de la conduite verticale de la vanne en L.

La perte de charge dans la conduite verticale peut être évaluée à partir de l'équation d'ERGUN [réf 33] en supposant que le solide dans cette conduite est au minimum de fluidisation.

$$\left(\frac{\Delta P}{L}\right) = \frac{150 \cdot (1 - \epsilon)^2 \cdot \eta \cdot U_r}{\epsilon^3 \cdot d^2} + \frac{1,75 \cdot (1 - \epsilon) \cdot \rho_g \cdot U_r^2}{\epsilon^3 \cdot d}$$

où

$$\left(\frac{\Delta P}{L}\right) = \rho_s \cdot (1 - \epsilon) \cdot g$$

qui correspond au poids de solide par unité de longueur.

La vitesse relative entre le gaz et le solide à contre-courant est donnée par les relations suivantes:

$$U_r = \epsilon \cdot (u_g + v_s)$$

$$U_r = U_g + \frac{\epsilon \cdot W_s}{A \cdot \rho_s \cdot (1 - \epsilon)}$$

avec

$U_g$ : la vitesse superficielle du gaz;

$u_g$ : la vitesse interstitielle du gaz;

$v_s$ : vitesse réelle du solide;

A: la section de la conduite.

L'application numérique de la relation d'ERGUN donne approximativement une perte de charge de 9000 Pa pour les conditions suivantes: pour une valeur de  $\epsilon$  comprise entre 0,38 et 0,42, et pour  $W_s = 6,5 \cdot 10^{-3}$  kg/s, sachant que pour une telle valeur du débit de solide,  $Q_a = 1,0 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>/s; si l'on admet que le débit d'aération se partage entre les deux conduites de la vanne en L dans les proportions égales [cf annexe 6.6] pour un débit d'aération de  $1,0 \cdot 10^{-4}$  m<sup>3</sup>/s, la vitesse superficielle de gaz est de 0,159 m/s et la vitesse relative moyenne dans la conduite verticale est de  $U_r = 0,164$  m/s soit environ 0,16 m/s.

La perte de charge du lit entraîné (environ 1000 Pa) est donc très faible devant celle dans la conduite verticale, donc également devant celle dans la conduite horizontale; ce sont par conséquent ces deux dernières qui déterminent le débit de solide, ceci explique la faible influence du transport sur le débit de solide (à condition que l'écoulement vertical soit dilué).

### 2.2.3.2 Influence du débit d'aération

Pour une vanne en L telle que la nôtre, aux sollicitations d'un débit d'aération,  $Q_a$ , croissant, le débit de solide,  $W_s$ , répond selon une fonction en forme de cloche [fig 2.11]:  $W_s$  croît avec  $Q_a$  dans un premier temps, atteint un maximum, puis décroît en laissant apparaître un point d'inflexion.

Le démarrage de la courbe est brusque à  $Q_a = 3,3 \cdot 10^{-5}$  m<sup>3</sup>/s. Ce débit d'aération constitue un seuil en-dessous duquel la portion du gaz passant par la conduite horizontale de la vanne en L ne permet pas d'entraîner le solide.

Dans la section montante de la courbe, l'augmentation de  $Q_a$  provoque un accroissement des pertes de charge dans les conduites verticale et horizontale. La perte de charge dans la conduite verticale, où le solide forme alors un lit mobile, suit la relation d'ERGUN, donc son augmentation est liée à l'accroissement de la vitesse relative,  $U_r$ , ce qui correspond soit à une augmentation du débit de gaz, soit à celle de  $W_s$ , ou les deux à la fois [fig 2.18]. Notons que lorsque la perte de charge augmente dans la conduite verticale, elle augmente nécessairement aussi dans la conduite horizontale (équilibre du bilan des pertes de charge, voir aussi la conclusion de la partie [2.2.3.1]).



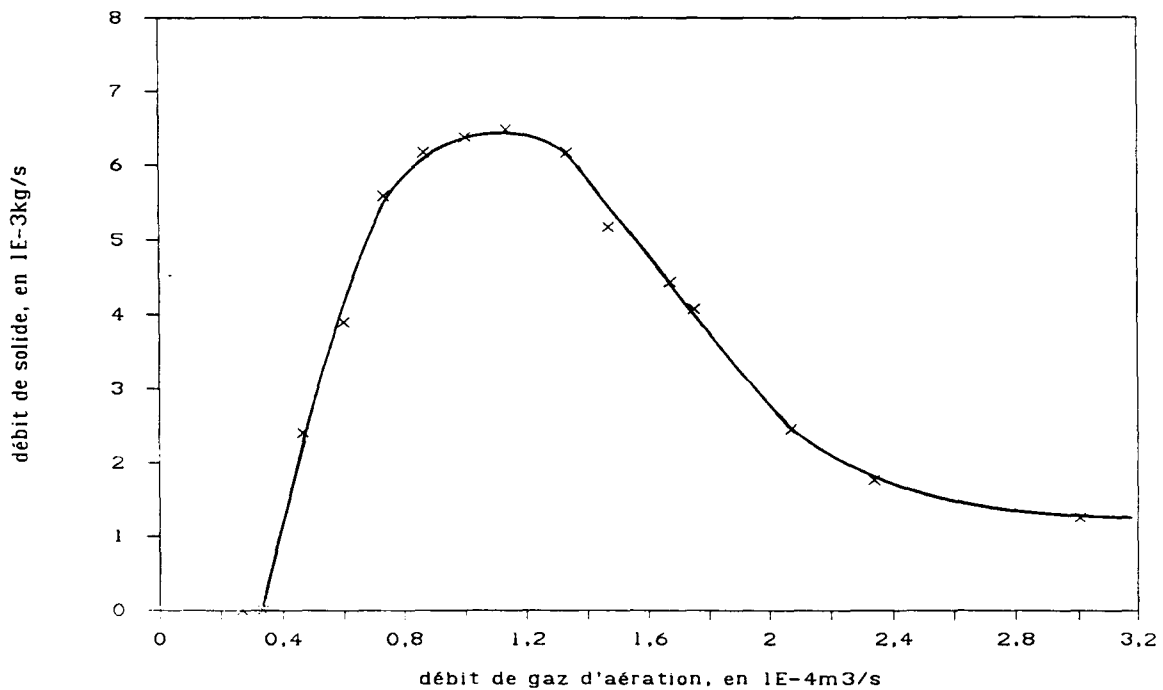


Figure 2.11: Débit de solide en fonction du débit d'aération, à débit de transport de  $1,34 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ , à débit de fluidisation de  $2,67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ , et à température ambiante.

L'écoulement du solide est contrôlé par la conduite horizontale, ce qui, d'après OULD DRIS [réf 7], est associé au mode de transport dit "en dunes" dans cette conduite. Tant que les écoulements ne changent pas de nature, c'est-à-dire un lit dense mobile dans la conduite verticale, et un écoulement en dunes dans la conduite horizontale, la réponse de  $W_s$  à une augmentation de  $Q_a$  reste monotone.

La partie descendante de la courbe [fig 2.11] se caractérise par une fluidisation, voire un bouchonnage dans la conduite verticale. La perte de charge dans cette conduite baisse alors quand la vitesse relative croît, ce qui modifie la distribution des débits entre les conduites verticale et horizontale (respectivement  $Q_1$  et  $Q_2$ ). Plus  $Q_a$  augmente, plus la portion du débit qui transite par la conduite horizontale diminue au profit de la conduite verticale:  $W_s$  baisse. Ces observations ont été confirmées directement sur la maquette froide.

La transition entre les deux types d'écoulement dans la conduite verticale de la vanne en L se manifeste par un maximum de débit de solide pour un débit d'aération optimum.

### 2.2.3.3 Influence du débit de fluidisation

L'objectif de cette série de manipulations est de mettre en évidence l'effet du lit fluidisé sur le débit de solide; la quantité de catalyseur au sein du lit circulant étant fixée. Le paramètre restant à étudier est le débit de fluidisation.

Par définition, le "débit de fluidisation" est le débit de gaz injecté à travers le lit portant le nom de "lit fluidisé".

A température ambiante, les manipulations [tableau 2.2] ne comportent aucune complexité technique, mais la marge de manoeuvre est limitée par le débit maximum d'air disponible, délivré par le réseau du Centre de Recherche. Les essais correspondants [tableau 2.2] sont donc loin d'être significatifs. Les manipulations à température élevée permettent de scruter, en revanche, une gamme de débit volumique plus importante. Nous remettons la discussion des résultats expérimentaux concernant l'effet de la température dans la partie [2.2.5.3].

**Tableau 2.2: Débit de solide en fonction du débit de fluidisation, à  $Q_a=1,00.10^{-4}$  m<sup>3</sup>/s,  $Q_t=1,34.10^{-3}$  m<sup>3</sup>/s, et à température ambiante.**

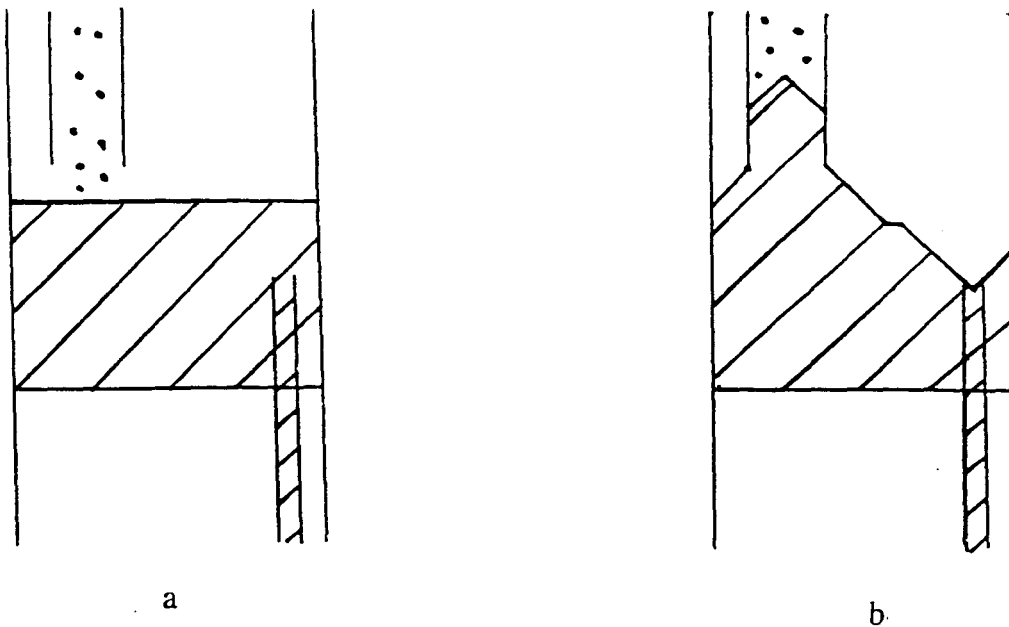
| N° | Qf, en m <sup>3</sup> /s | Ws, en kg/s    |
|----|--------------------------|----------------|
| 2  | $6,68.10^{-4}$           | 0              |
| 4  | $2,00.10^{-3}$           | $4,76.10^{-3}$ |
| 35 | $2,34.10^{-3}$           | $5,86.10^{-3}$ |
| 21 | $2,67.10^{-3}$           | $6,38.10^{-3}$ |
| 5  | $3,01.10^{-3}$           | $5,60.10^{-3}$ |

Le calcul de la vitesse minimum de fluidisation,  $U_{mf}$ , par la relation d'ERGUN donne une valeur qui correspond à un débit de fluidisation,  $Q_{mf}$ , compris entre  $2,5.10^{-3}$  et  $3,6.10^{-3}$  m<sup>3</sup>/s (respectivement pour  $\epsilon$  égale à 0,38 et 0,42). Autrement dit, les manipulations ont été réalisées au voisinage du minimum de fluidisation. Cette gamme de débits conduit à une influence imprévisible du lit fluidisé sur  $W_s$ , qui se traduit par l'irrégularité de la répartition des points correspondants [fig 2.17].

Pour expliquer ce phénomène, considérons la configuration du lit fluidisé [fig 2.1 et 2.2]. Le solide qui transite par le tube de retour se dépose dans le lit fluidisé, à une position proche de la paroi. Le tube immergé assurant l'alimentation en solide de la vanne en L se situe lui

aussi non loin de la paroi, mais diamétralement opposé à l'arrivée du solide. Si le débit de gaz à travers le lit fluidisé est supérieur ou égal au débit minimal de fluidisation, le niveau de solide est horizontal [fig 2.12a]; seules la porosité du lit et l'épaisseur de solide au-dessus du tube immergé sont susceptibles d'influencer le débit de solide.

Au contraire, si  $Q_f$  est inférieur à  $Q_{mf}$ , la surface du lit est vallonnée [fig 2.12b], avec des reliefs coniques issus de l'"éboulement" sous le tube de retour, et de l'"écoulement" au niveau de l'alimentation en solide de la vanne en L. Sous l'impulsion du gaz ascendant dans le lit fluidisé, ces reliefs peuvent subitement s'effacer et faire place à un autre agencement du solide, qui pourrait augmenter le débit de solide passant par la vanne en L. C'est ce qui se produit lorsque l'épaisseur de solide au-dessus du tube immergé est grande; la pression statique générée par cette épaisseur de solide s'ajoute à la perte de charge de la conduite verticale de la vanne en L, favorisant par conséquent le débit de solide.  $W_s$  subit donc des variations aléatoires, à l'instar du vallonnement de la surface du lit.



**Figures 2.12: Différents cas de figure non exhaustifs de la surface du lit fluidisé au voisinage du débit minimum de fluidisation.**

**(a): configuration accroissant le débit de solide**

**(b): configuration réduisant le débit de solide**

## 2.2.4 Modification des conditions de fonctionnement

### 2.2.4.1 Influence d'une réduction du débit d'aération

Le débit d'aération est ramené de  $1,0 \cdot 10^{-4}$  à  $0,74 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$  par rapport aux essais précédents [cf 2.2.3]. L'allure de la courbe,  $W_s$  en fonction de  $Q_t$ , [fig 2.13] reste inchangée, mais elle est décalée vers le bas. En particulier, on observe toujours un palier pour les débits de transport élevés; ce qui signifie que dans cette gamme de  $Q_t$ , le contrôle de  $W_s$  reste entièrement sous l'autorité de  $Q_a$ .

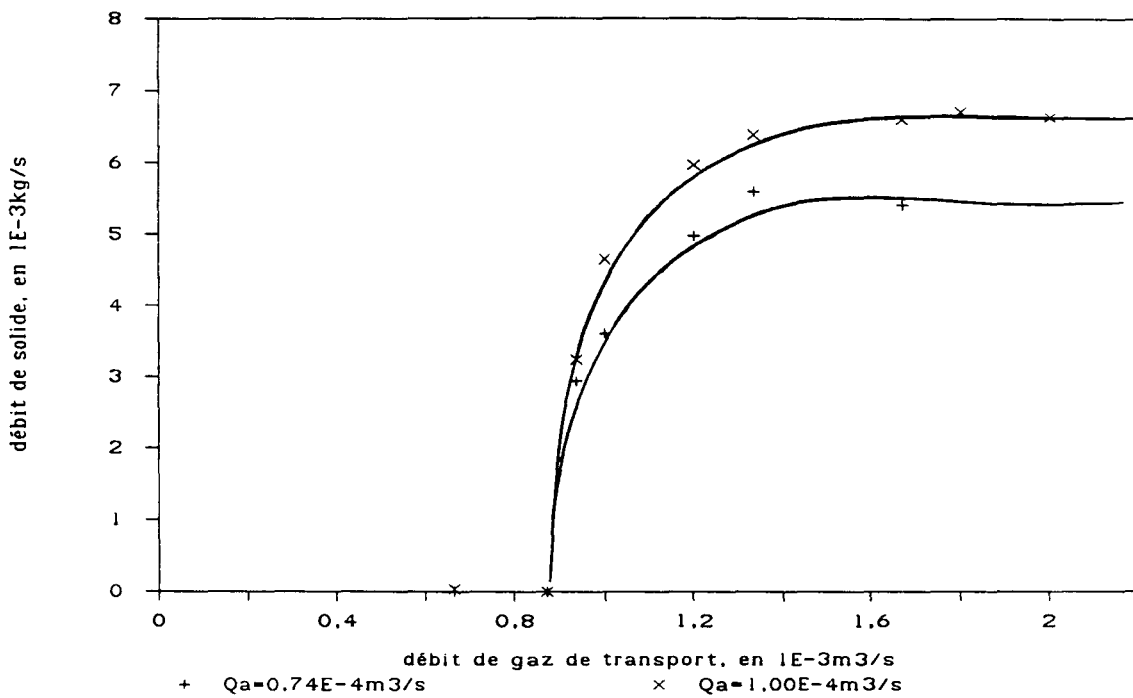


Figure 2.13: Débit de solide en fonction du débit de transport pour 2 débits d'aération fixés,  $Q_f = 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ , et à température ambiante.

La modification du débit d'aération ne semble pas influencer le débit minimum de transport, qui reste invariable ( $8,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ ). Ce point a été déterminé expérimentalement avec précision, en procédant par encadrements successifs. Il semblerait donc que ce point soit une grandeur intrinsèque au lit entraîné et au solide utilisé.

### 2.2.4.2 Influence d'une réduction du débit de transport

Lorsque le débit de transport passe de  $1,3 \cdot 10^{-3}$  à  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ , la courbe du débit du solide en fonction du débit d'aération [fig 2.14] est globalement décalée vers le bas avec un débit minimum d'aération invariable ( $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ ). Le maximum de  $W_s$  intervient pour le même débit d'aération indépendamment de  $Q_t$ .

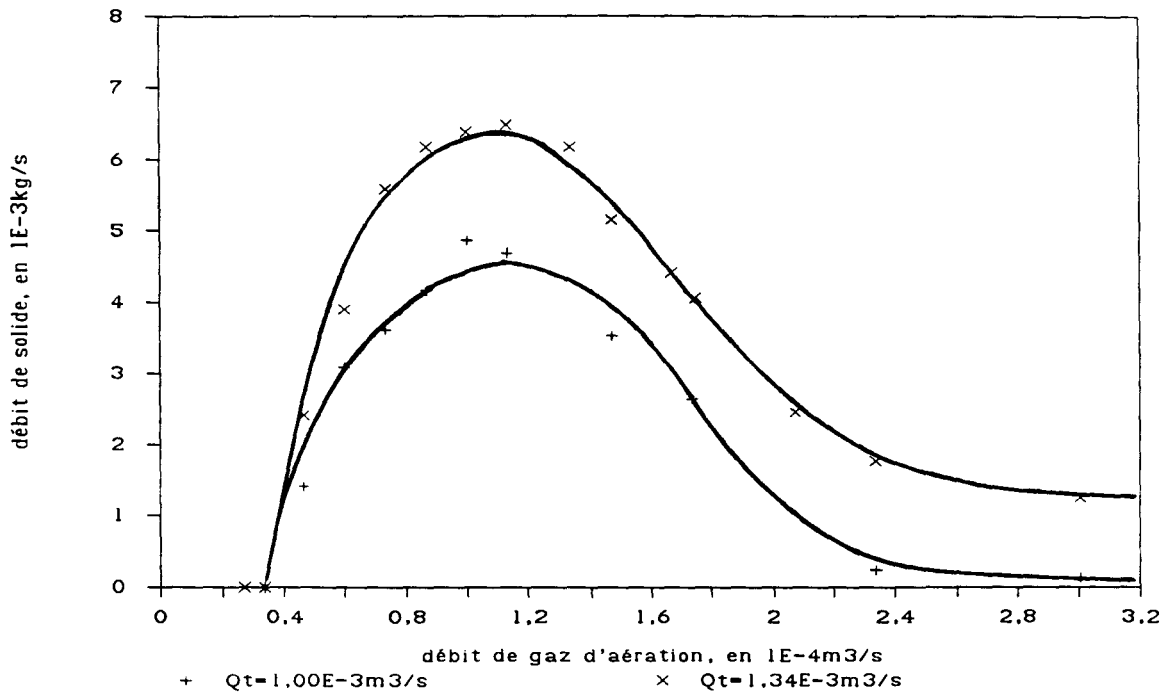


Figure 2.14: Débit de solide en fonction du débit d'aération pour deux débits de transport fixés,  $Q_f = 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ , et à température ambiante.

Le décalage entre les courbes est quasi-uniforme dans la partie décroissante, mais on peut anticiper sa disparition pour des débits d'aération très élevés, où  $W_s$  tendra vers un débit nul, parce qu'un débit d'aération trop élevé empêchera toute arrivée de solide provenant du lit fluidisé.

Dans l'intervalle exploré de  $Q_a$ , l'uniformité du décalage, apparent surtout dans la portion décroissante des courbes, indique que l'influence du débit de transport sur  $W_s$  est constante.

## 2.2.5 Effet de la température

### 2.2.5.1 Débit de solide en fonction du débit de transport

La température a été fixée à 20°C, 200°C, ou 320°C pour les séries 1-3-4. Les résultats obtenus sur la figure [2.15] montrent qu'à partir d'un certain seuil,  $Q_t$  n'intervient plus dans le contrôle de  $W_s$ , ceci est matérialisé par la partie horizontale de la courbe. Nous en avons déjà fait état auparavant [cf 2.2.3.1 et 2.2.4.1]; cela signifie que c'est  $Q_a$  qui contrôle  $W_s$ . Le débit volumique d'aération, de  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ , a été maintenu inchangé d'une série à l'autre. Cette valeur a été choisie à partir de la première série de manipulations, où elle a permis d'atteindre un débit de solide élevé; cette caractéristique n'est à priori pas vérifiée pour les séries 3 et 4.

De plus, on peut remarquer que le palier, où  $W_s$  est élevé et indépendant de  $Q_t$ , a tendance à s'abaisser lorsque la température augmente. Cependant le débit minimum de transport ne se déplace guère avec la température, et reste proche de  $8,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ .

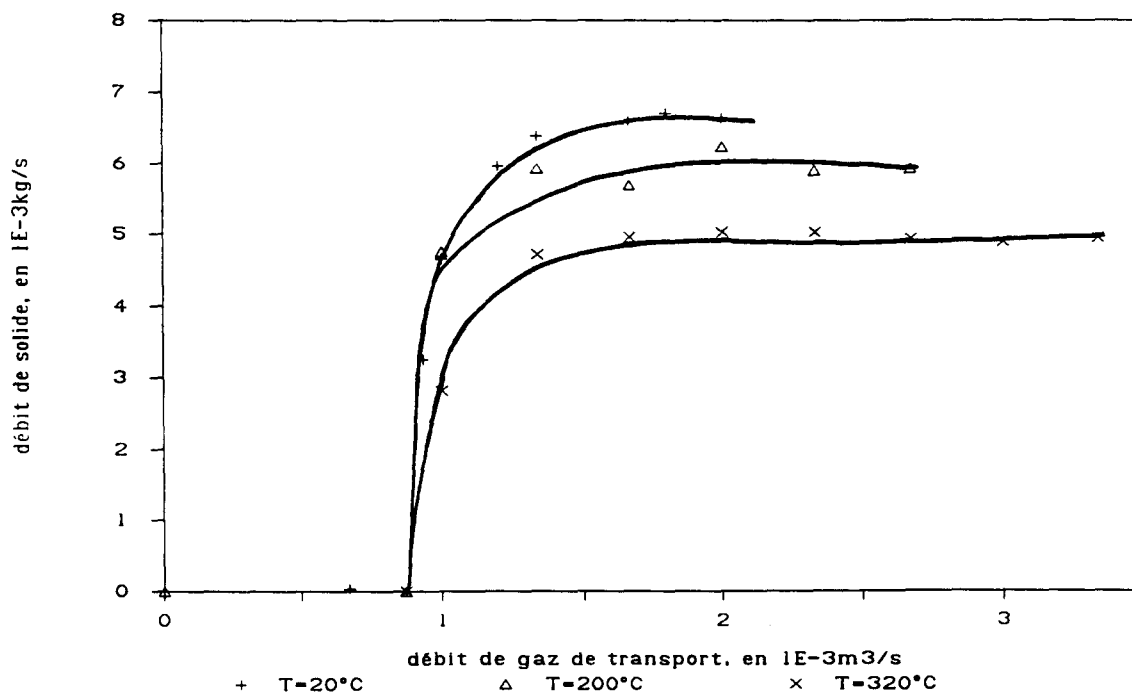


Figure 2.15: Evolution du débit de solide en fonction du débit de transport, pour 3 températures différentes;  $Q_a = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$  et  $Q_f = 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ .

### 2.2.5.2 Débit de solide en fonction du débit d'aération

Les manipulations ont été effectuées avec un débit de transport  $Q_t = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ , situé sur le palier [fig 2.15], et un débit de fluidisation  $Q_f = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ . L'augmentation de la température a pour effet de décaler la position de  $W_s(\text{max})$  vers les débits d'aération plus faibles [fig 2.16]; le dôme représentant  $W_s$  en fonction de  $Q_a$  s'affaisse avec la température. Les portions croissantes et décroissantes des courbes sont très similaires pour les trois températures.

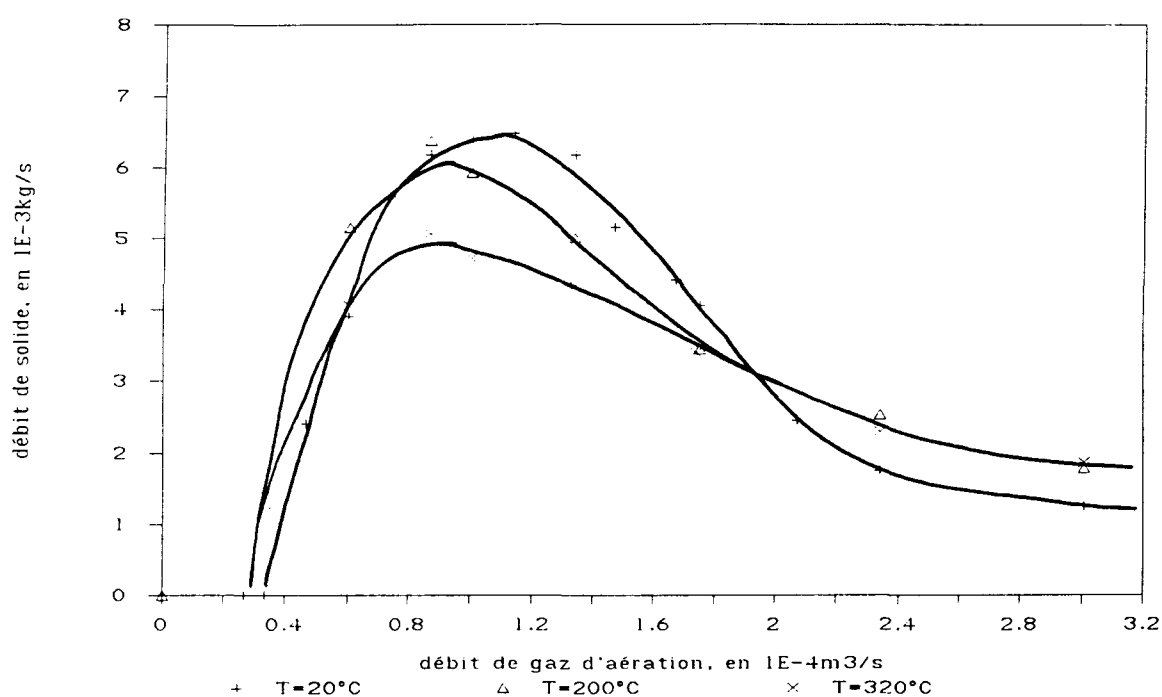


Figure 2.16: Débit de solide en fonction de l'aération, pour 3 températures différentes;  $Q_t = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$  et  $Q_f = 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ .

On peut expliquer le déplacement du maximum de la courbe par une diminution de la vitesse minimale de fluidisation avec l'augmentation de la température [réf 34] [cf 2.7], dans la conduite verticale de la vanne en L, pour le type de solide utilisé. Par conséquent, le maximum de  $W_s$  est atteint pour un débit d'aération plus bas. Rappelons que le maximum du débit de solide correspond au début de fluidisation dans la conduite verticale de la vanne en L.

Précisons que pour d'autres types de solide,  $U_{mf}$  croît avec la température [réf 34]. Notons, puisqu'il est question de discrimination entre solides, que l'on se réfère habituellement à la classification de GELDART [réf 34] qui a été établie à température ambiante; SAXENA et GANZHA [réf 36] proposent une classification qui tient compte de la température.

Le pilote a été conçu dans la perspective d'être utilisé comme réacteur catalytique à haute température. Il est donc intéressant d'analyser les modifications de comportement hydrodynamique et particulièrement du débit maximum de solide [tableau 2.3] autorisé par le pilote entre la température ambiante (20°C) et les hautes températures (> 300°C).

Le débit de transport étant choisi dans une zone où il n'influe pas sur  $W_s$  (c'est-à-dire le palier de la courbe [fig 2.15]), le débit de solide délivré par la vanne en L a tendance à baisser lorsque la température augmente [tableau 2.3].

Tableau 2.3: Débit de solide maximum en fonction de la température,  $Q_t = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ ,  $Q_f = 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ , et  $Q_a$  optimum.

| N° | T, en °C | $W_s(\text{max})$ ,<br>en kg/s |
|----|----------|--------------------------------|
| 24 | 20       | $6,48 \cdot 10^{-3}$           |
| 72 | 200      | $6,38 \cdot 10^{-3}$           |
| 98 | 320      | $5,07 \cdot 10^{-3}$           |

### 2.2.5.3 Débit de solide en fonction du débit de fluidisation

Nous avons discuté des effets d'une alimentation en gaz inférieure au débit minimum de fluidisation [cf 2.2.3.3], en particulier en ce qui concerne le caractère imprévisible de l'influence sur  $W_s$ , et les raisons qui nous ont interdit une étude du débit de fluidisation à température ambiante. Une augmentation de température a permis d'explorer des débits supérieurs à celui correspondant au minimum de fluidisation [cf annexe 6.4]. Nous avons représenté les résultats sur le graphique [fig 2.17] en indiquant aussi les gammes de  $Q_{mf}$  pour chaque température, déterminées par la relation d'ERGUN, pour une porosité du lit,  $\epsilon$ , comprise entre 0,38 et 0,42:



$$2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s} < Q_{mf}(20^\circ\text{C}) < 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$1,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s} < Q_{mf}(200^\circ\text{C}) < 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$1,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s} < Q_{mf}(320^\circ\text{C}) < 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$$

Les autres paramètres de contrôle de  $W_s$ , à savoir  $Q_t$  et  $Q_a$ , ont été fixés, et seul l'effet de la couche de solide du lit fluidisé sous laquelle est immergée la conduite verticale de la vanne en L, va être déterminant.

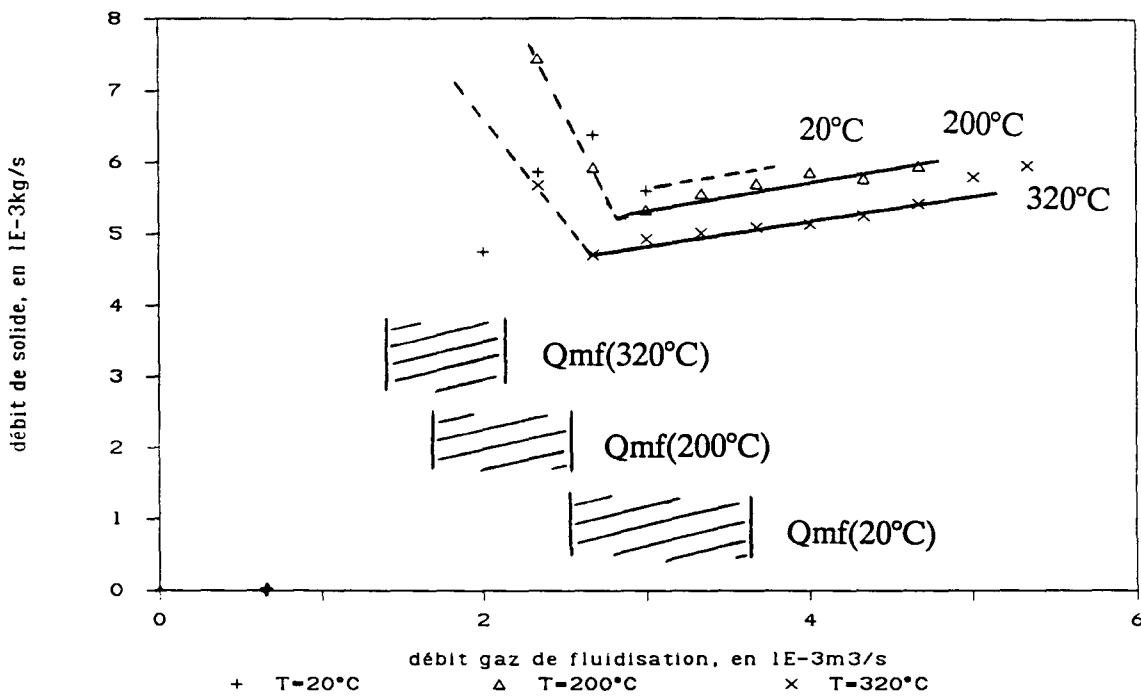


Figure 2.17: Débit de solide en fonction du débit de fluidisation pour 3 températures;  $Q_t = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ , et  $Q_a = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ . Les intervalles de  $Q_{mf}$  ont été établis pour une porosité du lit,  $\epsilon$ , comprise entre 0,38 et 0,42.

Aux deux températures (200 et 320°C), lorsque  $Q_f$  augmente, la hauteur (l'expansion) du lit fluidisé augmente. L'épaisseur de solide au-dessus du tube immergé s'accroît, ce qui crée une contrainte croissante qui s'exerce sur le contenu de la conduite verticale de la vanne en L. On observe la matérialisation de cette contrainte sous la forme de  $W_s$  qui croît en fonction de  $Q_f$ .

### **2.2.6 Conclusion**

Si l'on récapitule les résultats de l'expérimentation, il ressort que:

- la vitesse du solide dans le lit entraîné est une fonction linéaire de la vitesse du gaz de transport dans la zone de l'écoulement dilué;
- il existe un domaine où  $Q_t$  n'interfère pas dans le contrôle de  $W_s$ ; ce domaine coïncide avec les débits de solide élevés;
- pour contrôler efficacement le débit de solide, le paramètre à varier est  $Q_a$ ; le débit de solide (inférieur à  $W_s(\max)$ ) est lié au paramètre  $Q_a$  par deux lois; l'une, correspondant à un écoulement dense dans la conduite verticale de la vanne en L, s'applique aux débits d'aération faibles; l'autre, relative à un écoulement fluidisé dans la conduite verticale, s'applique aux débits d'aération élevés;
- il existe un maximum de débit de solide transporté par la vanne en L; il correspond à la transition des écoulements dense à fluidisé, dans la conduite verticale, tout au moins pour la configuration de notre vanne;
- le lit fluidisé alimentant en solide la vanne en L peut exercer une influence sur  $W_s$ , mais son action n'a été que partiellement caractérisée; il faut signaler en particulier qu'un débit inférieur au minimum de fluidisation fournit un débit de solide quasi imprévisible;
- l'augmentation de la température diminue le débit de solide maximum; de plus, ce dernier apparaît à des débits d'aération d'autant plus faibles que la température augmente.

Tous les renseignements tirés de l'analyse expérimentale devraient permettre l'élaboration d'un modèle empirique d'une très bonne adéquation avec l'expérience. Mais si l'on veut un modèle généralisable, nous sommes contraints à faire appel, dans la mesure du possible, à la théorie. C'est ce qui va être entrepris dans la suite du mémoire.

## 2.3 ECOULEMENT GAZ-SOLIDE

Des écoulements différents apparaissent dans chacune des zones du lit circulant. D'une façon générale, les écoulements gaz-solide, les limites des différents domaines, et les lois valables dans ces domaines sont habituellement représentés sur des diagrammes de types suivants:

- perte de charge ( $\Delta P$ ) en fonction de la vitesse du gaz [fig 2.18-2.19, 2.21-2.22];
- coefficient de traînée,  $C_d$ , en fonction du nombre de REYNOLDS,  $Rep$  (caractérisant les différents régimes d'écoulement), [fig 2.27];
- vitesse relative gaz-solide ( $U_r$ ) en fonction de la teneur en solide ( $1-\epsilon$ ) [fig 2.20].

On peut donc prévoir les phénomènes qui ont lieu au sein des mélanges gaz-solide. MONCEAUX [réf 8] a fait une synthèse des travaux marquants dans ce domaine.

Signalons une approche originale de la modélisation des écoulements gaz-solide [réf 37, 38] qui consiste à faire l'identification des grandeurs utilisées dans la technique des poudres à celles de la thermodynamique classique.

### 2.3.1 Écoulement vertical

Le diagramme de ZENZ [fig 2.18] [réf 39] ou de RIZK [fig 2.19] [réf 40] sont les références pour les écoulements gaz-solide verticaux, ascendants. Le diagramme de RIZK, similaire à celui de ZENZ, est plus schématique et certainement plus didactique que ce dernier.

La région qui concerne le lit entraîné en phase diluée se situe dans la partie droite des diagrammes; la perte de charge décroît fortement pour une vitesse du gaz croissante, puis remonte progressivement avec la vitesse du gaz. La droite (D) représente la perte de charge du gaz seul. Si une particule se trouve dans le tube de transport, elle sera transportée lorsque la vitesse du gaz dépassera la valeur de la vitesse terminale,  $U_t$ , à débit de solide,  $W_s$ , constant. Pour les débits de solide non nuls, la courbe décrivant  $\ln(\Delta P/L)$  en fonction de  $\ln(U_g)$  démarre à un état d'"engorgement" de l'écoulement (A), puis baisse fortement avec l'augmentation de  $U_g$  jusqu'à un minimum de perte de charge (B), et enfin remonte (C) en suivant la droite du gaz seul qui fait office d'asymptote (D). Pour un débit de solide plus important, la courbe précédente est translatée vers le haut et décalée à droite.

L'écoulement dans la conduite verticale de la vanne en L se situe dans la partie gauche des diagrammes, c'est-à-dire la région du lit fixe et du lit fluidisé qui se termine par la vitesse d'engorgement ("slugging" ou "choking" velocity). Comme il existe un écoulement de solide,

celui-ci s'effectue à contre-courant; nous parlerons d'écoulement en lit mobile quand il s'agira d'un écoulement compact; pour désigner l'écoulement qui présente une analogie avec le lit fluidisé, nous parlerons d'écoulement en lit fluidisé.

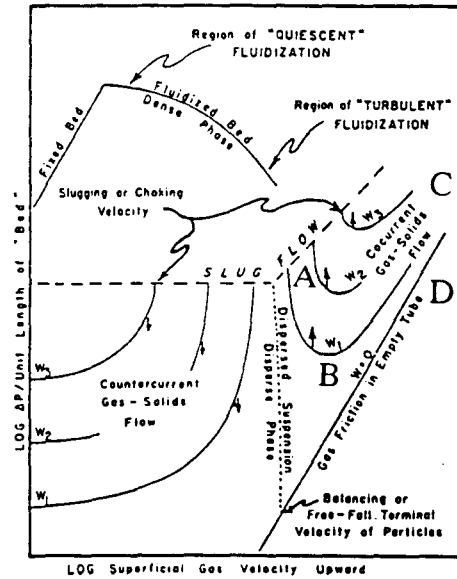


Figure 2.18: Diagramme de ZENZ de l'écoulement vertical.

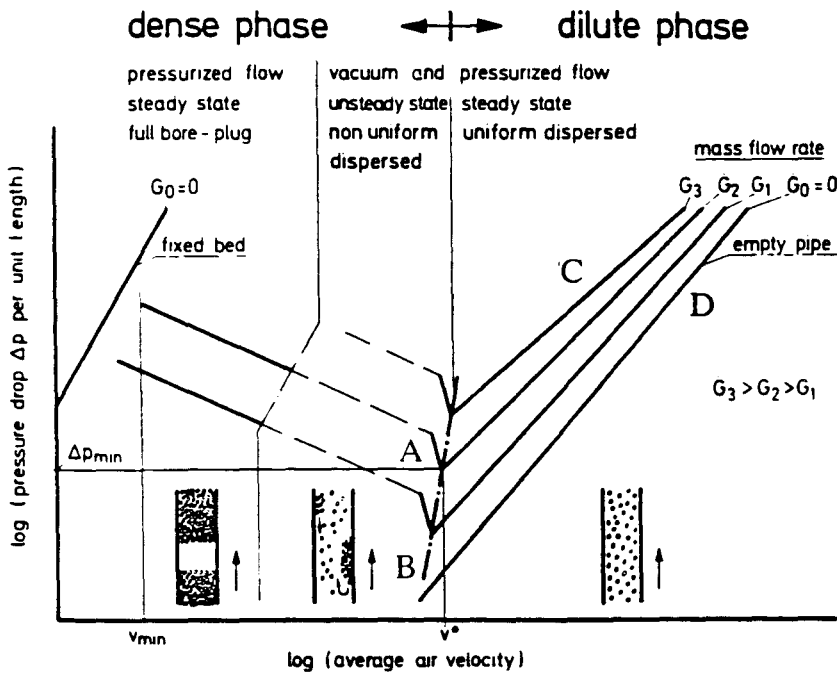


Figure 2.19: Diagramme de RIZK de l'écoulement vertical.

La zone de faible vitesse du gaz est régie essentiellement par le poids du solide. La zone de forte vitesse du gaz est gouvernée à la fois par le poids du solide et par les frottements.

Le diagramme de YERUSHALMI et CANKURT [fig 2.20] [réf 41] représente la vitesse relative gaz-solide (ou vitesse de glissement),  $U_r$ , en fonction de la teneur en solide ( $1-\epsilon$ ), à débit de solide constant. Ce diagramme complète celui de ZENZ en ce sens qu'il fait apparaître explicitement la teneur en solide et non plus seulement le débit de solide.

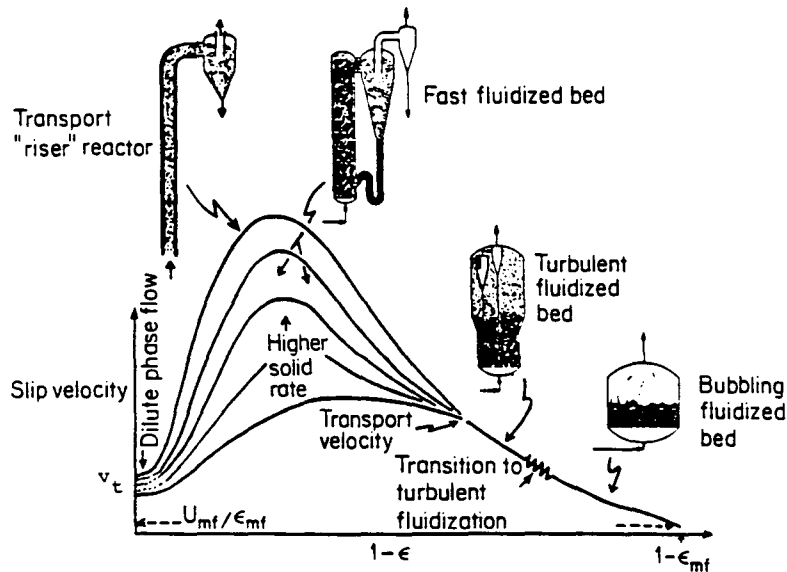


Figure 2.20: Diagramme de YERUSHALMI.

Lorsque la teneur en solide est faible, le transport de solide s'effectue en lit entraîné (riser) dilué; la vitesse relative est voisine de la vitesse terminale ( $v_t$  sur le diagramme), et ceci quelque soit le débit de solide.

Pour des teneurs en solide ( $1-\epsilon$ ) plus élevées, la vitesse relative devient sensible à la variation du débit de solide; l'écoulement correspondant existe dans le lit fluidisé rapide (fast fluidized bed) et dans le réacteur à lit entraîné (pour FCC). La vitesse relative est maximale dans ce cas, c'est-à-dire que  $u_g$  est très éloignée de  $v_s$  lorsque la concentration est intermédiaire entre un lit entraîné en phase diluée et un lit fluidisé "normal" (turbulent ou bouillonnant).

Pour des teneurs en solide supérieures, il n'y a plus de transport de solide, on passe successivement d'un lit fluidisé turbulent (turbulent fluidized bed) à un lit fluidisé bouillonnant (bubbling fluidized bed).

### 2.3.2 Ecoulement horizontal

Les diagrammes de ZENZ [fig 2.21] [réf 39] et de RIZK [fig 2.22] [réf 40] pour l'écoulement horizontal représentent la perte de charge ( $\Delta P$ ) en fonction de la vitesse superficielle du gaz  $\ln(U_g)$ . Ils font apparaître une certaine ressemblance d'allures avec les diagrammes de l'écoulement vertical [fig 2.18 et 2.19].

Dans la partie gauche des diagrammes, pour les faibles vitesses du gaz, l'écoulement est dense et la perte de charge est importante. La zone des vitesses du gaz élevées correspond à l'écoulement dilué. La partie centrale des diagrammes est une zone assez mal définie (trait interrompu dans le diagramme de RIZK). Sa limite supérieure correspond à la vitesse de saltation, c'est-à-dire la vitesse pour laquelle la perte de charge de l'écoulement est minimale [cf 2.5.4] [réf 42].

Nous avons observé sur la maquette froide que l'écoulement dans la conduite horizontale de la vanne en L était un écoulement que nous avons désigné "écoulement en dunes" ("plug-dune" sur le diagramme de RIZK [fig 2.22]). Il se situe entre l'écoulement dense et l'écoulement dilué.

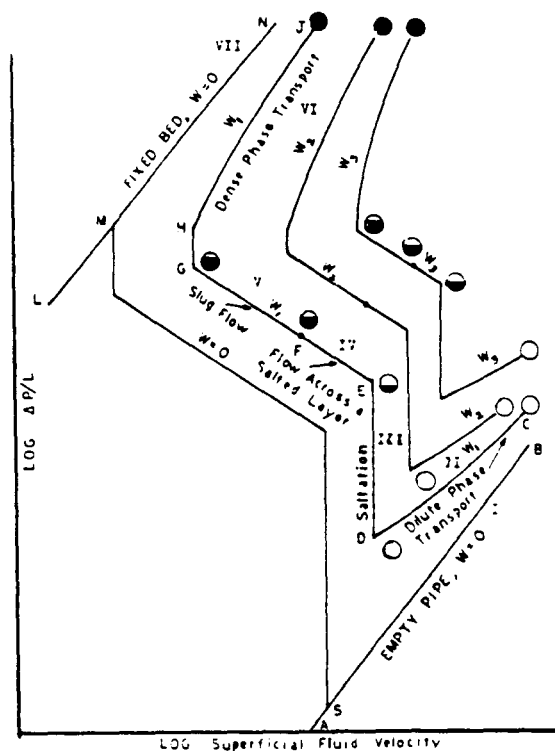


Figure 2.21: Diagramme de ZENZ de l'écoulement horizontal.

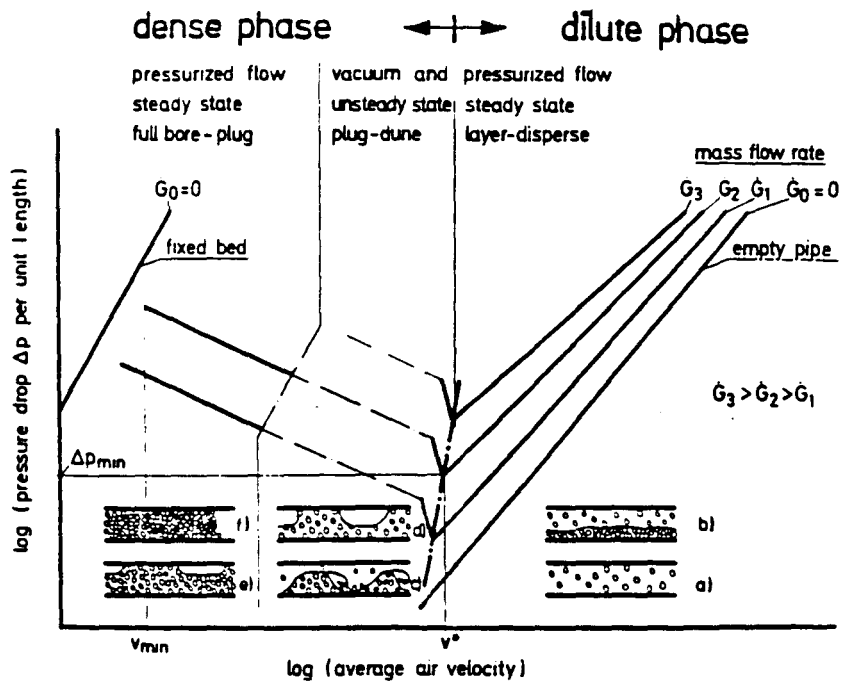


Figure 2.22: Diagramme de RIZK de l'écoulement horizontal.

## 2.4 MOUVEMENT DU SOLIDE DANS LE LIT ENTRAINE

### 2.4.1 Introduction

Le lit entraîné du réacteur à lit circulant (LGCA) est le lieu où la réaction catalytique se déroule; il est donc important que toutes les démarches expérimentales entreprises concourent à la maîtrise de son fonctionnement.

Une des premières études qui s'imposent vise à connaître les vitesses des phases au sein du lit entraîné. Elle contribuera à déterminer la teneur en solide locale du réacteur à lit entraîné:

$$1 - \epsilon = \frac{W_s}{v_s \cdot A \cdot \rho_s}$$

Si l'on néglige la compressibilité du gaz dans le lit entraîné ( $\Delta P$  est modérée entre le bas et le haut du lit entraîné), on peut admettre que sa vitesse superficielle est axialement uniforme.

Les vitesses et trajectoires des particules seront étudiées en utilisant une démarche déjà appliquée par YOUSFI [réf 17], avec des modifications dans la partie finale du traitement.

Ensuite, les résultats des calculs seront comparés avec les données tirées de la littérature et avec nos propres données.

Finalement, le problème important des corrections tenant compte de la forme non sphérique des particules sera abordé, dans le cas des suspensions.

Pour ce qui concerne le mélange diphasique, d'après la littérature, on peut distinguer trois zones d'écoulement dans un lit entraîné [fig 2.23] [réf 8] [cf 2.6]:

- l'écoulement établi, défini par ( $\partial P / \partial z = \text{cte}$ ),
- la zone d'accélération dans le bas du lit entraîné, et
- la zone de désengagement dans le haut du lit (lorsqu'elle existe).

La hauteur de la zone d'accélération du gaz est pour sa part tout à fait négligeable en comparaison avec celle du solide. On peut s'en convaincre en constatant que la zone d'accélération du mélange diphasique s'amenuise quand le débit de solide diminue [fig 2.23].



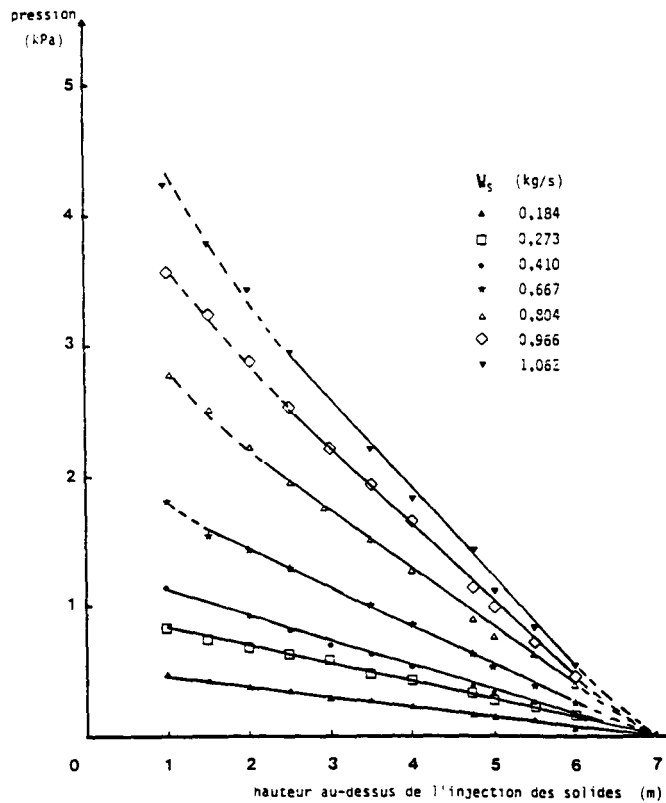


Figure 2.23: Pression en fonction de la hauteur du lit entraîné en écoulement gaz-solide ascendant, à débit de solide variable (MONCEAUX [réf 8]). La conduite (en PMMA) de l'installation [fig 2.39] [réf 8] a un diamètre de 144 mm et mesure 7 m de haut; la vitesse superficielle du gaz est de 2,9 m/s; le diamètre moyen du solide (catalyseur) utilisé est de 59  $\mu\text{m}$ , et sa masse volumique est de 900  $\text{kg/m}^3$ .

Radialement, il existe un profil de vitesse de gaz qui s'atténue avec le nombre de REYNOLDS croissant. En outre, plus le taux de charge,  $G$  ( $G = W_s / W_g$ , où  $W_s$  et  $W_g$  sont les débits massiques du solide et du gaz), dans le lit entraîné est élevé, plus le profil radial de la vitesse de gaz est aplati [fig 2.24] [réf 43]; les profils de vitesse adimensionnelle  $U_g / U_{g\text{max}}$  se superposent [fig 2.25] [réf 44].

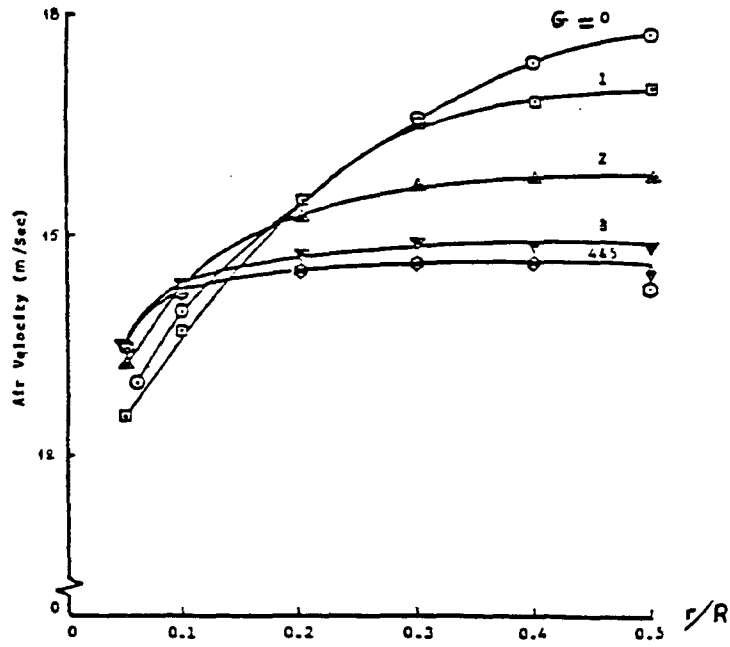


Figure 2.24: Profil radial de la vitesse du gaz à différents taux de charge [réf 43]. Le nombre de REYNOLDS en fût vide est de 24500, le diamètre de particule, de 62  $\mu\text{m}$ , et le diamètre de conduite, de 254 mm.

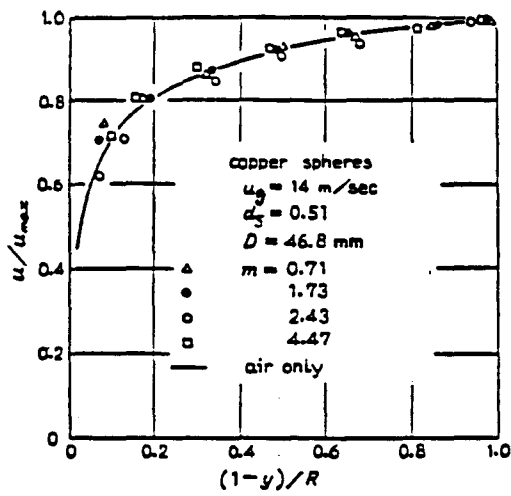


Figure 2.25: Profil radial de la vitesse adimensionnelle à différents taux de charge, notée  $m$  ici [réf 44].

### 2.4.2 Etude de la vitesse des particules dans le lit entraîné

Nous considérons une particule solide (supposée sphérique) se déplaçant dans une conduite verticale cylindrique (de diamètre très supérieur à celui de la particule) avec une vitesse  $v_s$  dans la direction de l'axe de la conduite. L'écoulement du gaz est caractérisé par une vitesse  $u_g$ . L'objectif est d'établir l'expression de  $v_s$  en fonction du temps et d'accéder au profil axial de la vitesse du solide le long du lit entraîné. Nous nous servirons des valeurs expérimentales en régime établi [cf 2.2.2] pour vérifier la validité des expressions obtenues.

Nous partons du principe mécanique selon lequel la somme des forces extérieures s'exerçant sur une particule est proportionnelle à son accélération,  $\vec{\Gamma}$  [fig 2.26]. La force d'Archimède, dans notre système est négligeable. La force de frottement particule-paroi n'est pas prise en compte, car nous allons décrire le mouvement d'une particule dans un tube de grand diamètre qui est une bonne approximation du "coeur" de l'écoulement. Nous négligerons aussi la masse volumique du fluide devant celle du solide qui est au moins 2000 fois plus importante, chaque fois que cela pourra contribuer à alléger l'écriture.

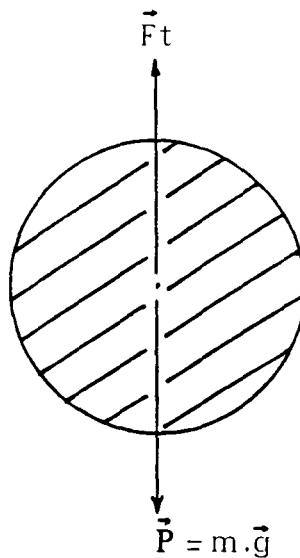


Figure 2.26: Forces appliquées au système "particule".

Si l'on suppose en outre toutes les collisions élastiques, nous pouvons alors écrire que:

$$m \cdot \vec{\Gamma} = \vec{F}_{\text{ext}} \quad (\text{R2.1})$$

où

$$|| \vec{F}_{\text{ext}} || = F_t - m \cdot g$$

$m = \rho_s \cdot \frac{d^3 \cdot \pi}{6}$ , la masse de la particule,

$F_t = \frac{1}{2} \cdot u_r^2 \cdot C_d \cdot \rho_g \cdot S$ , l'intensité de la force de traînée,

$C_d$  est le coefficient de traînée;  $C_d$  est une fonction de  $Re_p$ , le nombre de REYNOLDS relatif à la particule [fig 2.27]:

$$Re_p = \frac{\rho_g \cdot d \cdot U_r}{\eta}$$

Certains auteurs définissent le nombre de REYNOLDS relatif à la particule comme une fonction de la vitesse relative interstitielle [réf 45], mais la plupart lui préfèrent la vitesse superficielle par convention. Dans le cas de l'étude du système mécanique composé d'une seule particule évoluant dans une conduite de grand diamètre, ces deux vitesses se confondent.

$S = \frac{\pi \cdot d^2}{4}$  est la section de la particule,

$U_r = \epsilon \cdot u_r$ , la vitesse relative superficielle,

$u_r = u_g - v_s$ , la vitesse relative (ou de glissement); d'une façon générale la vitesse relative est la somme vectorielle des vitesses  $u_g$ , et  $v_s$ , qui sont les vitesses réelles, respectivement du gaz et de la particule.

Les régimes d'écoulement sont des fonctions du nombre de REYNOLDS;

$Re_p < 0,2$ : régime laminaire

$Re_p > 1000$ : régime turbulent

$0,2 < Re_p < 1000$ : régime transitoire

Pour chacun des régimes, il existe des expressions du coefficient de traînée,  $C_d$ , "drag coefficient" [réf 46]. Nous avons choisi d'utiliser la corrélation de MORSI et ALEXANDER (R2.2) [réf 47], car elle s'applique aux différents régimes d'écoulement gaz-solide, moyennant le choix de trois valeurs numériques dépendant de  $Re_p$  [tableau 2.4]. Cette corrélation a déjà été employée par YOUSFI [réf 17] pour décrire la vitesse du solide dans son installation.

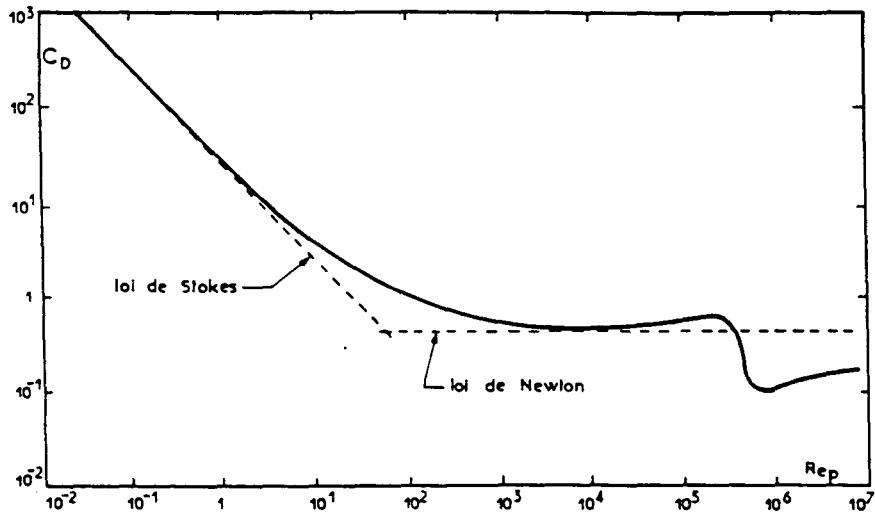


Figure 2.27: Coefficient de traînée en fonction du nombre de REYNOLDS.

### 2.4.2.1 Détermination de la vitesse

Le coefficient de traînée donné par la relation de MORSI et ALEXANDER,

$$C_d = a + \frac{b}{Re_p} + \frac{c}{Re_p^2} \quad (R2.2)$$

substitué dans l'expression (R2.1), conduit à (R2.3).

$$-\frac{du_r}{dt} = A_1 + A_2 \cdot u_r + A_3 \cdot u_r^2 \quad (R2.3)$$

avec

$$A_1 = \frac{3 \cdot c \cdot \eta^2}{4 \cdot \rho_s \cdot d^3 \cdot \rho_g} - g \quad A_2 = \frac{3 \cdot b \cdot \eta}{4 \cdot \rho_s \cdot d^2} \quad A_3 = \frac{3 \cdot a \cdot \rho_g}{4 \cdot \rho_s \cdot d}$$

**Tableau 2.4: Paramètres de la corrélation de MORSI et ALEXANDER.**

| Rep                                     | a       | b        | c        |
|---|---------|----------|----------|
| 0,1                                     | 0       | 25       | 0        |
| 0,1 <Rep< 1                             | 3,69    | 22,73    | 0,0903   |
| 1 <Rep< 10                              | 1,222   | 29,1667  | -3,8889  |
| 10 <Rep< 10 <sup>2</sup>                | 0,61667 | 46,5     | -116,667 |
| 10 <sup>2</sup> <Rep< 10 <sup>3</sup>   | 0,3644  | 98,33    | -2278    |
| 10 <sup>3</sup> <Rep< 5.10 <sup>3</sup> | 0,35713 | 148,62   | -47500   |
| 5.10 <sup>3</sup> <Rep< 10 <sup>4</sup> | 0,4599  | -490,546 | 57,874   |

Après intégration, avec  $v_s \approx 0$  à  $t=0$ , la vitesse relative s'exprime de la façon suivante:

$$u_r = \frac{B_1 - B_2 \cdot \exp(C_1 \cdot t + C_2)}{1 - \exp(C_1 \cdot t + C_2)} \quad (R2.4)$$

avec

$$B_1 = \frac{-A_2 + \sqrt{A_2^2 - 4 \cdot A_1 \cdot A_3}}{2 \cdot A_3}$$

$$B_2 = \frac{-A_2 - \sqrt{A_2^2 - 4 \cdot A_1 \cdot A_3}}{2 \cdot A_3}$$

$$C_1 = -A_3 \cdot (B_1 - B_2)$$

$$C_2 = \ln\left(\frac{u_g - B_1}{u_g - B_2}\right)$$

Notons que l'expression sous le radical, dans  $B_1$  et  $B_2$ , est toujours positive. La relation (R2.4) permet de calculer  $v_s(t) = u_g - u_r(t)$  pour des vitesses de gaz données en fonction du temps [fig 2.28].

Hors zone d'accélération ( $t \rightarrow \infty$ ), la vitesse relative tend vers une constante, la vitesse terminale,  $u_r = B_1$ , soit

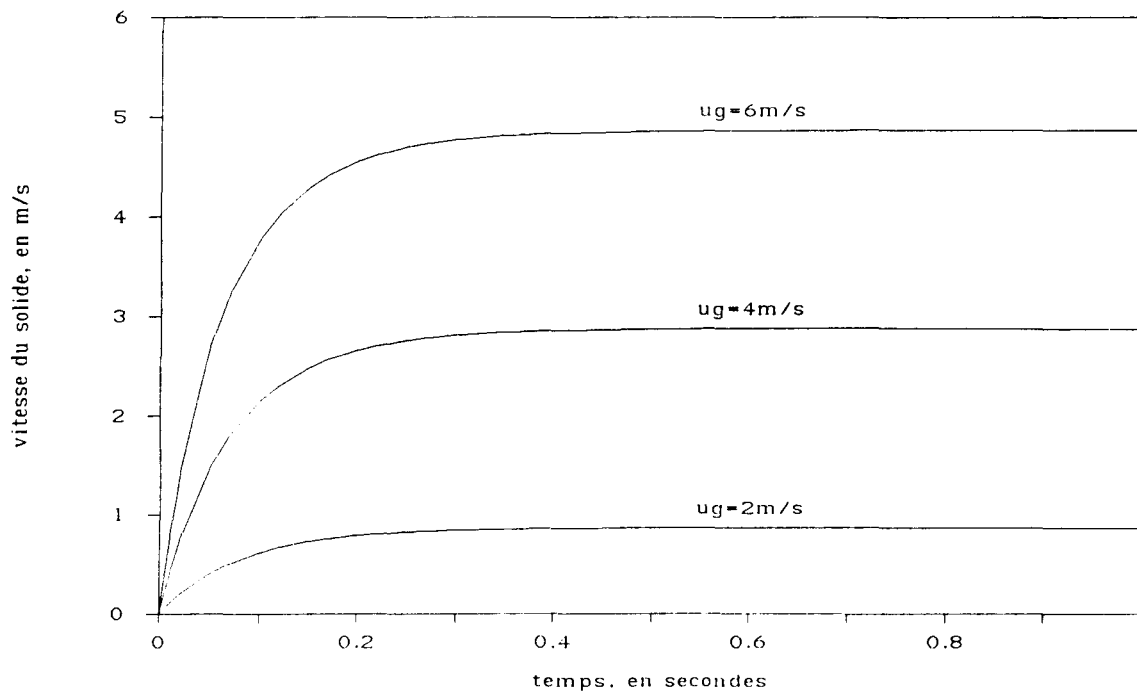


Figure 2.28: Vitesse du solide en fonction du temps, pour 3 valeurs de  $u_g$ .

$$u_r = -\frac{\eta \cdot b}{2 \cdot d \cdot a \cdot \rho_g} + \sqrt{\frac{\eta^2 \cdot (b^2 - 4 \cdot a \cdot c)}{4 \cdot d^2 \cdot \rho_g^2 \cdot a^2} + \frac{4 \cdot d \cdot \rho_s \cdot g}{3 \cdot a \cdot \rho_g}} \quad (\text{R2.5})$$

Nos mesures de la vitesse du solide dans un lit entraîné ont été effectuées dans un tube en PMMA de 20 mm de diamètre intérieur [cf 2.2.2]. L'appareil utilisé est l'intercorrélateur MICORVIT-DMK170 de la marque ENDRESS+HAUSER [cf 2.1.3.2].

Voici les caractéristiques de notre système utiles à l'étude:

$d = 183 \mu\text{m}$ , diamètre moyen de particule (groupe B de GELDART);

$\rho_s = 2630 \text{ kg/m}^3$ , la masse volumique du solide;

$\psi = 0,889$ , le facteur de forme des grains [cf 2.4.3];

$\rho_g = 1,20 \text{ kg/m}^3$ , la masse volumique de l'air à 20°C, et à 1 bar;

$\eta = 0,179 \cdot 10^{-4} \text{ Pa.s}$ , la viscosité de l'air à 20°C, et à 1 bar.

Si nous appliquons cette relation aux caractéristiques du solide utilisé [cf 2.4.2.1], et en choisissant les paramètres a, b, c, correspondant au cas  $10 < \text{Rep} < 100$  pour la relation de

MORSI et ALEXANDER, nous aboutissons à la formule (R2.6).

$$v_s = u_g - 1,136 \text{ en m/s} \quad (\text{R2.6})$$

Le critère  $10 < Re_p < 100$  correspond à  $0,917 < u_T < 9,17$  m/s pour notre solide, une condition qui est respectée puisque  $u_T = 1,136$  m/s, conformément à l'équation (R2.6).

La relation (R2.1) utilisée comme base de départ à nos calculs ne fait intervenir comme seules forces, que le poids et la force de traînée; par ailleurs la formule  $C_d = f(Re_p)$  revient à une expression  $C_d = f(u_T)$ ; par conséquent, la résolution donnera toujours en régime établi, une solution du type:

$$v_s = u_g - cte$$

où la constante est indépendante de  $u_g$ . Si l'on faisait intervenir sur le système "particule" [fig 2.26] d'autres contributions telles les frottements, dépendants de  $u_g$  et non de  $v_s$  (et inversement), l'expression finale de la vitesse du solide en fonction de la vitesse du gaz différerait de la forme précédente.

Nous allons à présent faire la comparaison entre la relation théorique (R2.6) et l'expérience [fig 2.29] en régime établi [cf 2.2.2]. En supposant que la fraction volumique du gaz dans le lit entraîné,  $\epsilon$ , est de l'ordre de 0,995 (écoulement dilué); la relation (R2.6) s'écrira donc:

$$v_s = \frac{U_g}{0,995} - 1,136 \text{ en m/s}$$

Les valeurs expérimentales sont assez proches de la droite théorique [fig 2.29], toutefois on observe un écart croissant pour des valeurs de  $U_g$  élevées. Nous expliquons cela par la fréquence plus importante des collisions (non-élastiques) des particules avec la paroi de la conduite; la conséquence de ces collisions répétées est la composante des frottements qui prend de plus en plus d'ampleur dans le bilan global des forces.



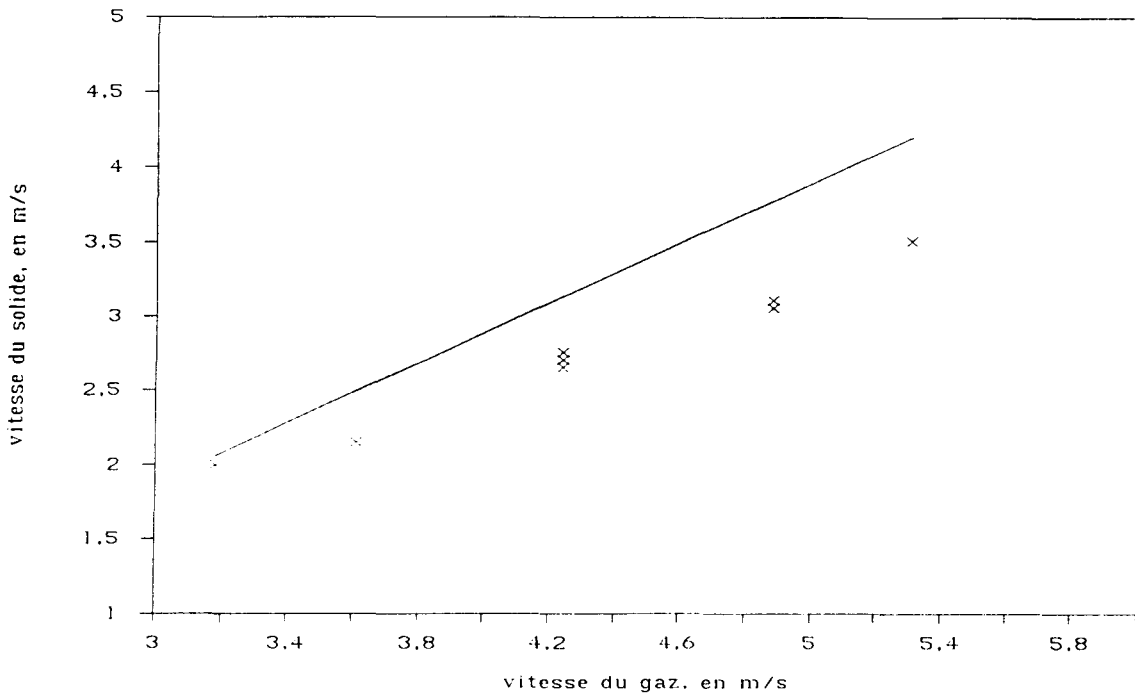


Figure 2.29: Vitesse du solide en fonction de la vitesse superficielle du gaz; confrontation points expérimentaux-calcul par (R2.6).

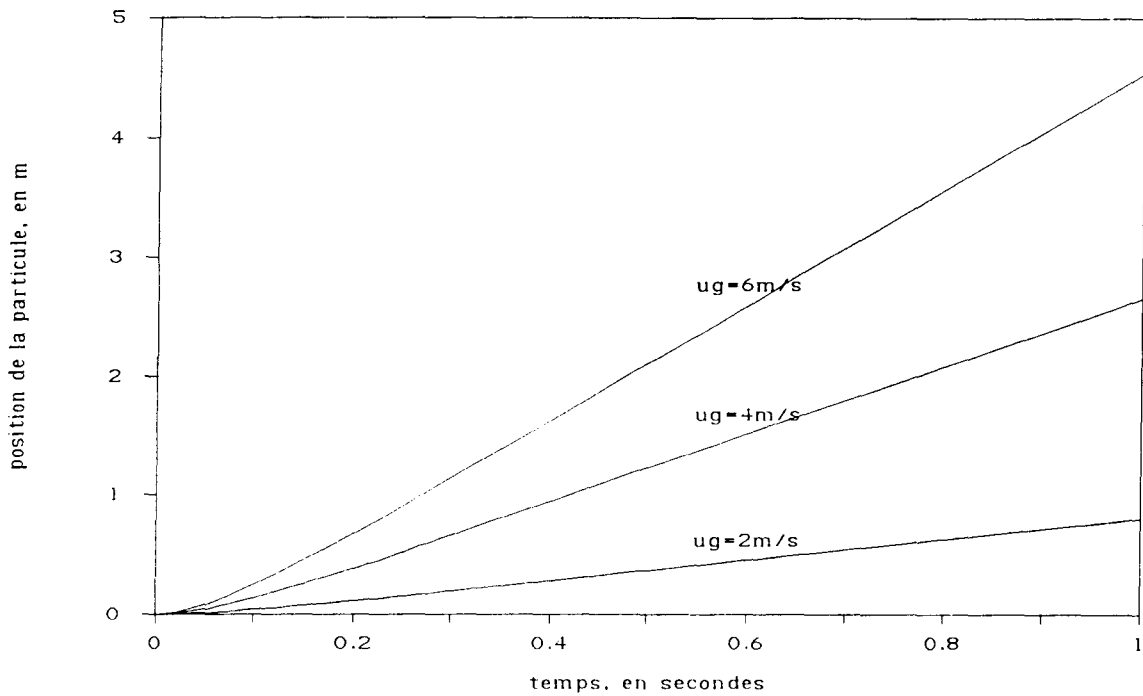
#### 2.4.2.2 Profil axial de la vitesse des particules

Les résultats obtenus permettent d'établir la relation entre la position d'une particule dans le lit entraîné et sa vitesse. L'intégration en  $t$  de (R2.4), avec  $z=0$  à  $t=0$ , fournit la trajectoire axiale d'une particule en écoulement ascendant. L'équation décrivant cette trajectoire (R2.7) s'établit comme suit:

$$z = (u_g - B_1) \cdot t + \frac{B_1 - B_2}{C_1} \cdot \ln \left[ \frac{1 - \exp(C_1 \cdot t + C_2)}{1 - \exp(C_2)} \right] \quad (\text{R2.7})$$

où les constantes  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $C_1$  et  $C_2$  ont la même signification que dans la relation (R2.4).

Afin d'étudier les conséquences de ce résultat, nous l'avons appliqué numériquement avec les caractéristiques physiques de notre système [cf 2.2.2]; le graphe  $z=f(t)$  [fig 2.30] fait apparaître un démarrage lent de la courbe, suivi d'une section linéaire. Les deux parties de la fonction décrivent respectivement la zone d'accélération, et la zone du régime établi.



**Figure 2.30: Trajectoire axiale calculée d'une particule en mouvement ascendant dans un lit entraîné, pour 3 valeurs de  $u_g$ .**

La courbe  $v_s = f(z)$  issue de  $v_s = f(t)$  et  $z = f(t)$  relie explicitement la vitesse d'une particule à sa position dans le tube de transport [fig 2.31].

Comme on le voit sur les figures [2.30 et 2.31], pour une vitesse du gaz de 4 m/s par exemple, on peut considérer que l'écoulement du solide devient établi lorsque  $t$  dépasse 0,3 seconde, ce qui correspond à une hauteur de 0,6 mètre. On constate que lorsque la vitesse du gaz augmente, la hauteur d'accélération devrait augmenter également, ce qui va à l'encontre de l'expérience [cf 2.6]; les raisons de cette incohérence pourraient être attribuées d'une part à l'effet de la géométrie de la conduite sur l'écoulement, et d'autre part à celui de la présence d'un *ensemble* de particules dans les conditions de l'expérience et non pas d'une seule.

Les mesures de vitesse ont été réalisées à la distance de 1,2 m en partant du bas du lit entraîné [cf 2.2.2]. D'après la figure [2.31], cette hauteur se situe dans la zone de régime établi, la relation (R2.6) est donc valable pour la description de l'expérience et la confrontation avec celle-ci.

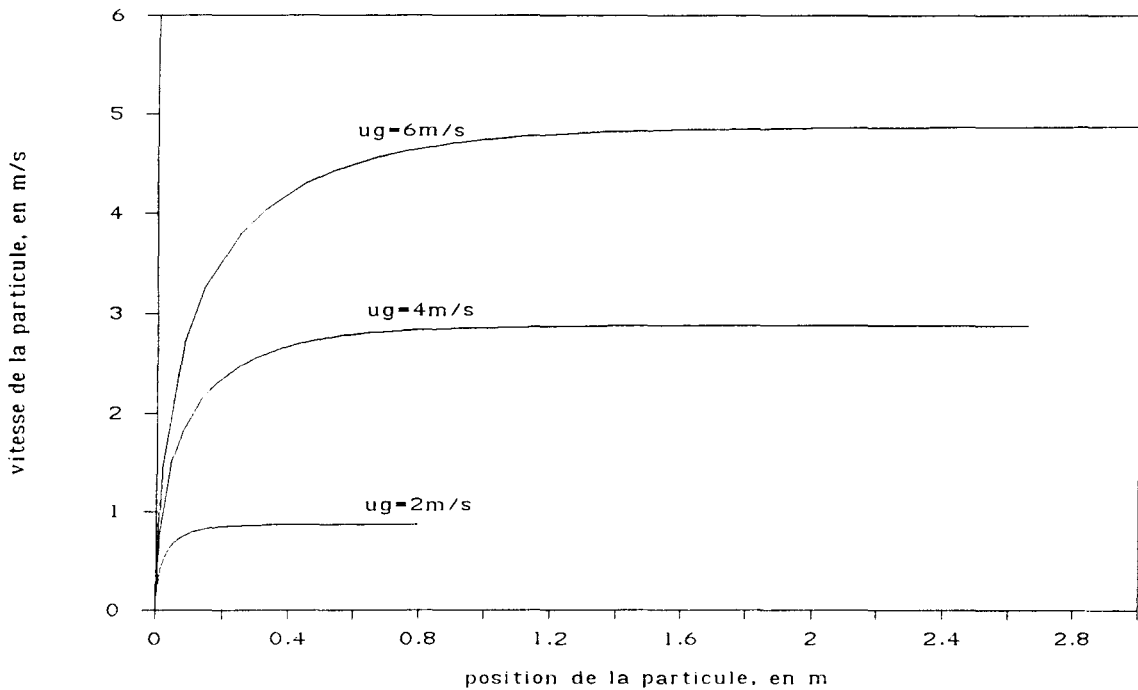


Figure 2.31: Evolution de la vitesse du solide le long du lit entraîné, pour 3 vitesses du gaz.

#### 2.4.2.3 Comparaison avec les données bibliographiques

Les équations (R2.4 à R2.7) ou leur combinaison vont à présent être comparées avec deux séries de valeurs expérimentales; d'une part, celle de KERKER [réf 48], et d'autre part celle de YOUSFI [réf 17].

KMIEC et LESCHONSKI [réf 49] ont repris les résultats de KERKER [réf 48] comme support expérimental dans le but de tester quatre modèles caractérisant l'écoulement dilué ascendant. Les caractéristiques du système de KERKER sont les suivantes:

$T = 20,1^\circ\text{C}$

$L = 7,75$  m, la longueur du tube

$D = 0,083$  m, le diamètre du tube

$d = 637 \cdot 10^{-6}$  m, le diamètre moyen des particules

$u_g = 23,90$  m/s, la vitesse du gaz

$v_s^\circ = 5,40$  m/s, la vitesse initiale du solide

$$\rho_g = 1.201 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_s = 2870 \text{ kg/m}^3$$

$$\eta = 0,179 \cdot 10^{-4} \text{ Pa.s}$$

Le nombre de REYNOLDS,  $Re_p$ , calculé à l'origine, est égal à 792, les coefficients adéquats de la relation de MORSI et ALEXANDER [tableau 2.4] seront donc:

$$a = 0,3644$$

$$b = 98,33$$

$$c = -2278$$

Dans l'expérience de KERKER, la vitesse des particules n'est pas nulle à l'origine:  $v_s^\circ = 5,40$  m/s; pour en tenir compte dans les équations (R2.4) et (R2.7), il suffit de poser  $u_g' = u_g - v_s^\circ$ , puis d'ajouter  $v_s^\circ$  à la vitesse calculée du solide. Pour ce qui concerne la trajectoire axiale en fonction de  $t$ , on pose également  $u_g' = u_g - v_s^\circ$ , puis on ajoute le terme  $(v_s^\circ \cdot t)$  à la relation (R2.7) pour obtenir  $z$ .

Le modèle composé des équations (R2.4 à R2.7) nous donne satisfaction [fig 2.32]. Nous allons le tester une nouvelle fois, sur les données expérimentales de YOUSFI [réf 17].

Les caractéristiques de son système sont les suivantes:

T ambiante (20°C)

$D = 0,0384$  m, le diamètre du tube

$d = 143 \cdot 10^{-6}$  m, le diamètre des particules

$$\rho_s = 2740 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_g = 1,201 \text{ kg/m}^3$$

$$\eta = 0,179 \cdot 10^{-4} \text{ Pa.s}$$

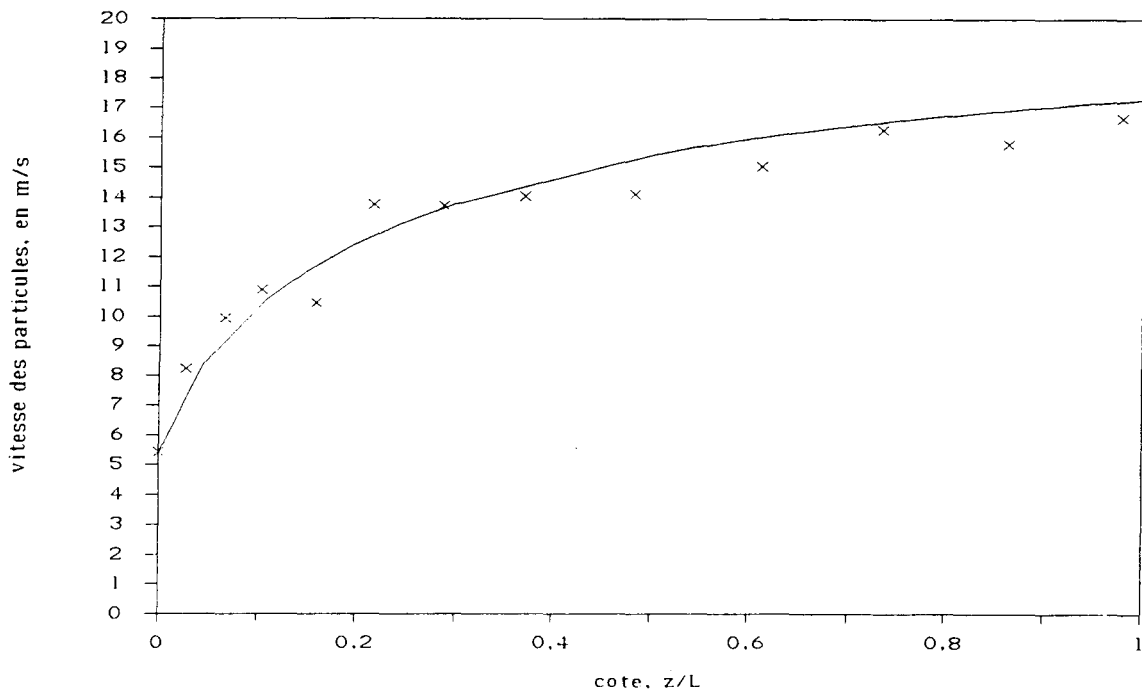
Le solide transporté est du verre.

Le nombre de REYNOLDS est dans la gamme 10 à 100. Les coefficients adéquats de la relation de MORSI et ALEXANDER [tableau 2.4] sont donc:

$$a = 0,61667$$

$$b = 45,5$$

$$c = -116,667$$



**Figure 2.32: Vitesse du solide en fonction de la cote ( $z/L$ ); comparaison entre les résultats expérimentaux de KERKER et le calcul.**

La teneur en solide ( $1-\epsilon$ ) dans la conduite se situe entre 0,2 et 8,3%.  
 Les mesures ont été réalisées hors zone d'accélération.

La courbe théorique [fig 2.33] correspondant aux équations (R2.5) ou (R2.6) c'est-à-dire au régime établi, passe comme pour nos essais, au-dessus du nuage des points expérimentaux, avec un décalage de 1 à 2 m/s.

La courbe théorique, issue des relations (R2.4) et (R2.7), corrèle avec une bonne fidélité les résultats expérimentaux de KERKER [fig 2.32], pourtant nous n'avons même pas fait intervenir les forces de frottements dans les équations. Les frottements des particules avec la paroi du lit entraîné sont, en effet, sans doute le facteur principal du décalage entre le calcul et l'expérience [fig 2.29 et 2.33]. Parmi les nombreuses expressions [réf 8 et 49] du coefficient de friction entrant dans la relation classique de la force de frottement (type FANNING), celle de KERKER [réf 48] est l'une des plus intéressantes, car elle tient compte d'un grand nombre de paramètres [annexe 6.3.2]. Elle a toutefois un inconvénient, sa formulation assez lourde.

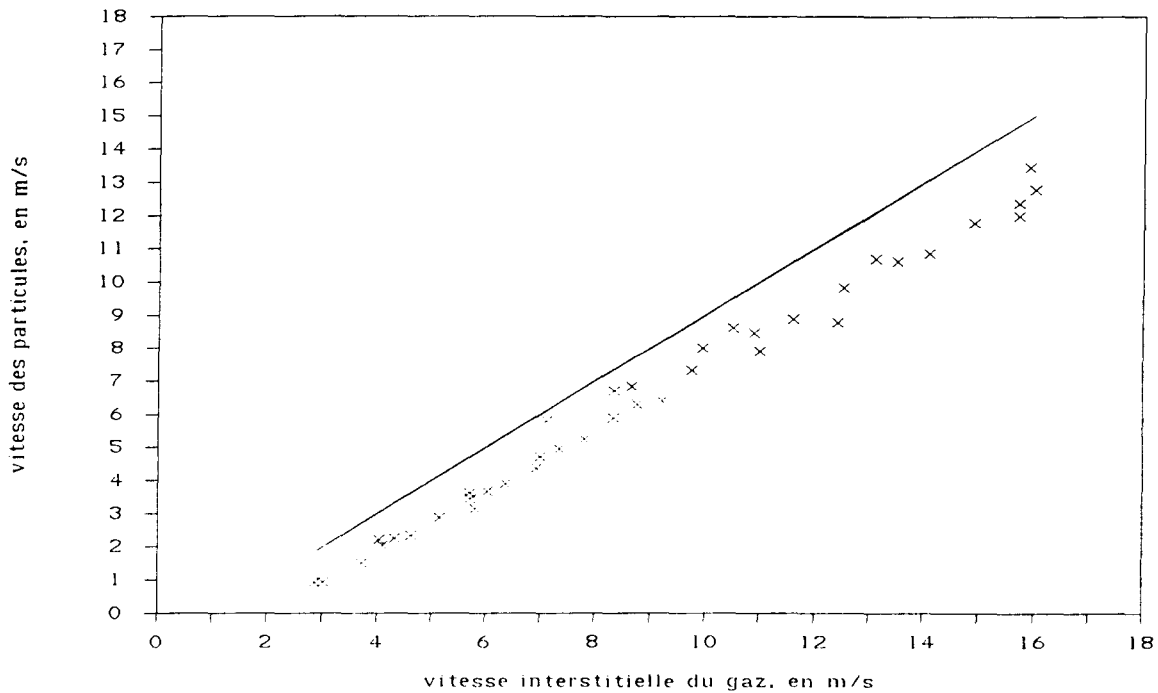


Figure 2.33: Vitesse du solide en fonction de la vitesse du gaz; comparaison entre les résultats expérimentaux de YOUSFI et le calcul.

#### 2.4.2.4 Comparaison avec d'autres corrélations en régime établi

Nous disposons désormais d'une relation entre la vitesse du solide et la vitesse interstitielle ou superficielle du gaz, en écoulement dilué vertical ascendant. Compte tenu de la fragmentation du domaine d'application de la formule de MORSI et ALEXANDER, celle-ci ne doit être appliquée que lorsqu'on aura déterminé le nombre de REYNOLDS,  $Rep$ , puis substitué les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  par leurs valeurs correspondantes.

Il faut de surcroît prendre garde à une éventuelle variation de  $Rep$  entre le bas et le haut du lit entraîné; c'est un problème signalé par YOUSFI [réf 17], qui propose une intégration par tranches de l'intervalle des vitesses. Cette situation particulière est inexistante en écoulement établi, puisque la vitesse  $u_f$  est constante (R2.5).

Si l'on confronte la relation (R2.5) ou (R2.6) à quelques corrélations (empiriques ou semi-empiriques) [tableau 2.5], on constate qu'en écoulement établi, notre formule se comporte honorablement par rapport à ses homologues [fig 2.34].

**Tableau 2.5: Liste de quelques corrélations donnant la vitesse du solide, testées dans nos conditions expérimentales.**

| Date               | Auteurs                      | Formules [en unités SI]  | Conditions  |
|--------------------|------------------------------|--|---|
| 1966               | JONES<br>[réf 50]            | $v_s = u_g - 1,080 \cdot \frac{(\rho_s - \rho_g)^{0,673} \cdot d^{1,020} \cdot \psi^{0,7}}{\rho_g^{0,327} \cdot \eta^{0,347}}$   | $d \in [156 - 1247 \mu\text{m}]$<br>$\psi \in [0,40 - 0,97]$<br>$\rho_g \in [1,60 - 4,96 \text{ SI}]$<br>$\epsilon \in [0,995 - 0,999]$<br>$D \in [10 - 25 \text{ mm}]$ |
| 1953<br>et<br>1978 | HINKLE-I.G.T<br>[réf 51, 52] | $v_s = U_g \cdot \left( 1 - 0,68 \cdot \frac{d^{0,92} \cdot \rho_s^{0,5}}{\rho_g^{0,2} \cdot D^{0,54}} \right)$  |   |
| 1968               | SCHUCHART<br>[réf 53]        | $\frac{v_s}{u_g} = \left[ 1 + C \cdot \left( \left( \frac{\rho_s}{\rho_g} - 1 \right) \cdot \frac{d}{D} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left( 1 + \frac{200}{Fr - Fr_0} \right) \right]^{-1}$<br>avec $C \in [0,014 - 0,05]$<br>Le facteur C a été ajusté par nos soins, à 0,024. | $\frac{\rho_s}{\rho_g} \in [850 - 2100]$<br>$\frac{d}{D} \in [0,006 - 0,018]$<br>$d \in [120 - 360 \mu\text{m}]$  |

Les points expérimentaux obtenus dans la maquette froide [cf 2.2.2] [fig 2.9] peuvent être représentés par une droite de régression (R2.8).

$$v_s = 0,724 \cdot U_g - 0,402 \tag{R2.8}$$

La relation proposée précédemment (R2.6) surévalue systématiquement les valeurs de  $v_s$ , ce que nous avons expliqué par l'effet des collisions entre les particules et les parois ( $1 - \epsilon$

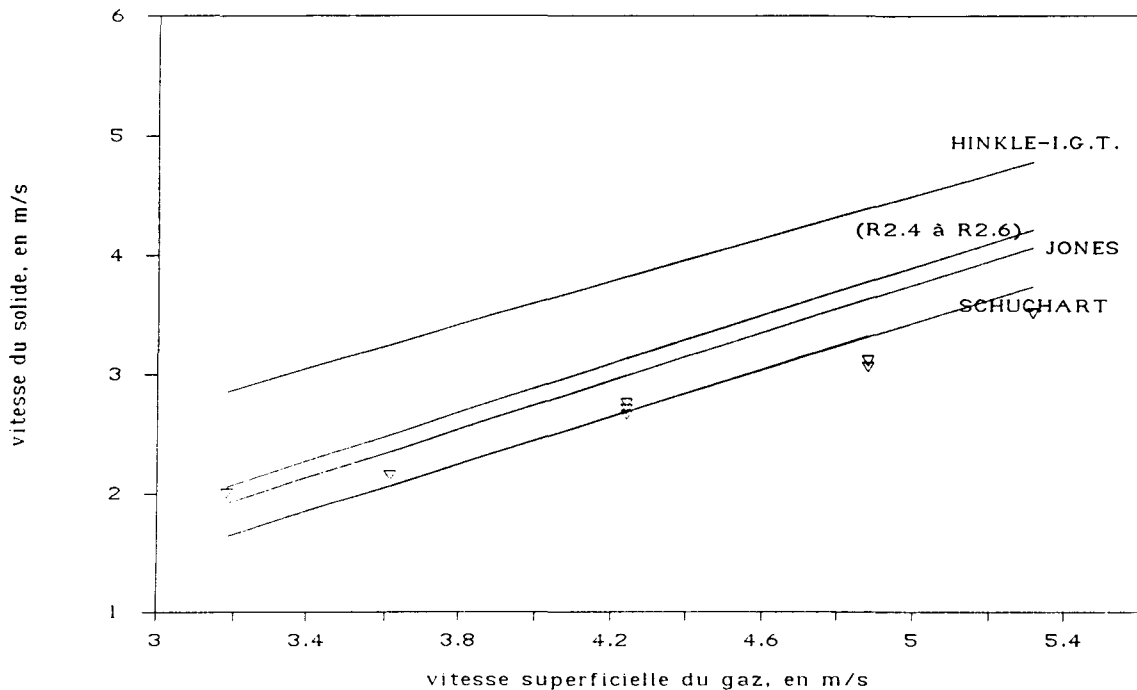


Figure 2.34: Comparaison de quelques corrélations donnant la vitesse du solide en fonction de la vitesse superficielle du gaz, en écoulement établi. Pour référence les points expérimentaux [annexe 6.3] ont été tracés.

semble ne pas avoir d'importance tant que l'écoulement reste dilué). Comme cette relation a été dérivée des lois physiques et des corrélations bien établies, nous la retenons car nous l'estimons plus sûre dans le cas général que les relations purement empiriques qui, tout en décrivant bien des cas particuliers, pourraient produire des erreurs pour d'autres systèmes. La fiabilité de la relation (R2.6) dans le domaine couvert expérimentalement est entachée d'une imprécision de 15%.

### 2.4.3 Détermination du facteur de forme

#### 2.4.3.1 Importance du facteur de forme

Les grains de solide utilisés présentent en pratique une distribution de taille et des formes géométriques différentes à tendance sphéroïde.

Les techniques de mesure par rayonnement, par exemple la diffraction laser, permettent de déterminer le diamètre volumique,  $d_v$ , défini comme le diamètre d'une sphère de même volume que la particule considérée. Les méthodes classiques avec des tamis donnent le



diamètre  $d_p$ , qui est la longueur d'un côté des mailles du tamis, pour les tamis standards. Pour une distribution de taille des grains, on définit des diamètres moyens correspondant à  $d_v$  et  $d_p$ .

Pour tenir compte de la forme des particules, on apporte une correction numérique à la valeur du diamètre volumique  $d_v$ , appelée facteur de forme,  $\psi$ :

$$\psi = \frac{\text{surface de la sphère de volume égal à celui de la particule}}{\text{surface de la particule}} = \frac{S_v}{S_p}$$

Le facteur de forme est théoriquement compris entre 0 et 1; pour les particules sphériques,  $\psi$  est égal à l'unité. Plus la valeur s'éloigne de 1, plus la forme de la particule s'éloigne d'une forme sphérique. Dans le cas de particules de forme sphéroïde, le facteur de forme est aussi appelé sphéricité de WADDELL [réf 54]. C'est une grandeur caractéristique que l'on retrouve souvent dans les formules et corrélations.

Pour tenir compte à la fois de la taille et de la forme géométrique des particules, on définit un diamètre,  $d_{sv}$ , qui est égal au diamètre d'une sphère de même rapport surface sur volume que la particule considérée.

Après transformation, la définition du facteur de forme s'exprime en fonction de  $d_{sv}$  par:

$$d_{sv} = \psi \cdot d_v$$

Dans ce mémoire les caractéristiques géométriques des particules à savoir, le volume,  $V$ , la surface,  $S$ , et le diamètre,  $d$ , sont affectés des indices suivants:

$v$ : la sphère de volume égal à celui de la particule

$sv$ : la sphère de rapport surface sur volume identique à celui de la particule

$p$ : la particule en question.

Le facteur de forme,  $\psi$ , peut être déterminé expérimentalement à l'aide de la relation bien connue d'ERGUN [réf 33].

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150 \cdot \eta \cdot (1 - \epsilon)^2 \cdot U_r}{d_{sv}^2 \cdot \epsilon^3} + \frac{1.75 \cdot \rho_g \cdot (1 - \epsilon) \cdot U_r^2}{d_{sv} \cdot \epsilon^3}$$

Ur est la vitesse relative superficielle définie par:

$$U_r = \epsilon \cdot u_r$$

Le facteur de forme,  $\psi$ , défini ici doit être utilisé dans tous les cas où l'équation d'ERGUN s'applique, c'est-à-dire pour les lits fixes et fluidisés; par extension, il peut être utilisé dans le cas de suspensions [réf 42]; c'est d'ailleurs ce que nous avons fait depuis le début de la partie [2.4].

D'autres termes correctifs ont été proposés pour rendre compte au mieux de l'effet de la forme des particules [réf 55]. Les facteurs correctifs de PETTYJOHN et CHRISTIANSEN [réf 56] par exemple, interviennent dans l'expression de la vitesse terminale des particules, et s'appliquent aux particules de forme régulière et non sphérique ayant un facteur de forme compris entre 0,67 et 0,906; ANDRIEU et coll. [réf 57] soulèvent le problème de l'influence de la géométrie des particules dans l'écart entre la théorie et l'expérience pour le cas d'un écoulement dilué ascendant. PETTYJOHN et CHRISTIANSEN font la distinction entre les différents régimes d'écoulement. Au préalable, il s'agit de déterminer l'expression de la vitesse terminale,  $u_t$ , de la particule sphérique de diamètre  $d_v$ .

Pour le régime laminaire (ou de STOKES),  $Re_p < 0,2$ , le coefficient de traînée est habituellement pris égal à:

$$C_d = \frac{24}{Re_p}$$

En combinant cette relation avec la relation (R2.1) on peut en déduire la formule de la vitesse terminale pour une particule sphérique:

$$u_t = \frac{(\rho_s - \rho_g) \cdot g \cdot d_v^2}{18 \cdot \eta}$$

PETTYJOHN et CHRISTIANSEN multiplient  $u_t$  par  $K_{st}$  lorsque le facteur de forme est compris entre 0,67 et 0,906.

$$K_{st} = 0.8 + 3 \cdot \log\left(\frac{\psi}{0.065}\right)$$

Pour le régime turbulent (ou de NEWTON),  $Rep > 1000$ , le coefficient de traînée est habituellement pris égal à 0,44. En introduisant cette valeur dans la relation (R2.1) on peut en déduire la formule de la vitesse terminale pour une particule sphérique:

$$u_t = \sqrt{\frac{(\rho_s - \rho_g) \cdot g \cdot d_v}{0,33 \cdot \rho_g}}$$

La correction apportée à  $u_t$  par PETTYJOHN et CHRISTIANSEN est égale au facteur  $\sqrt{\frac{0,44}{Kn}}$ , où

$$Kn = 5,31 - 4,88 \cdot \psi$$

Le cas du régime transitoire (celui qui concerne nos résultats expérimentaux relatifs au lit entraîné) a été traité par BECKER [réf 58], WADDELL [réf 54], LEVENSPIEL [réf 59] et GELDART [réf 60]. La correction de  $u_t$  proposée par GELDART est de multiplier cette vitesse par une simple interpolation des facteurs de correction de PETTYJOHN et CHRISTIANSEN.

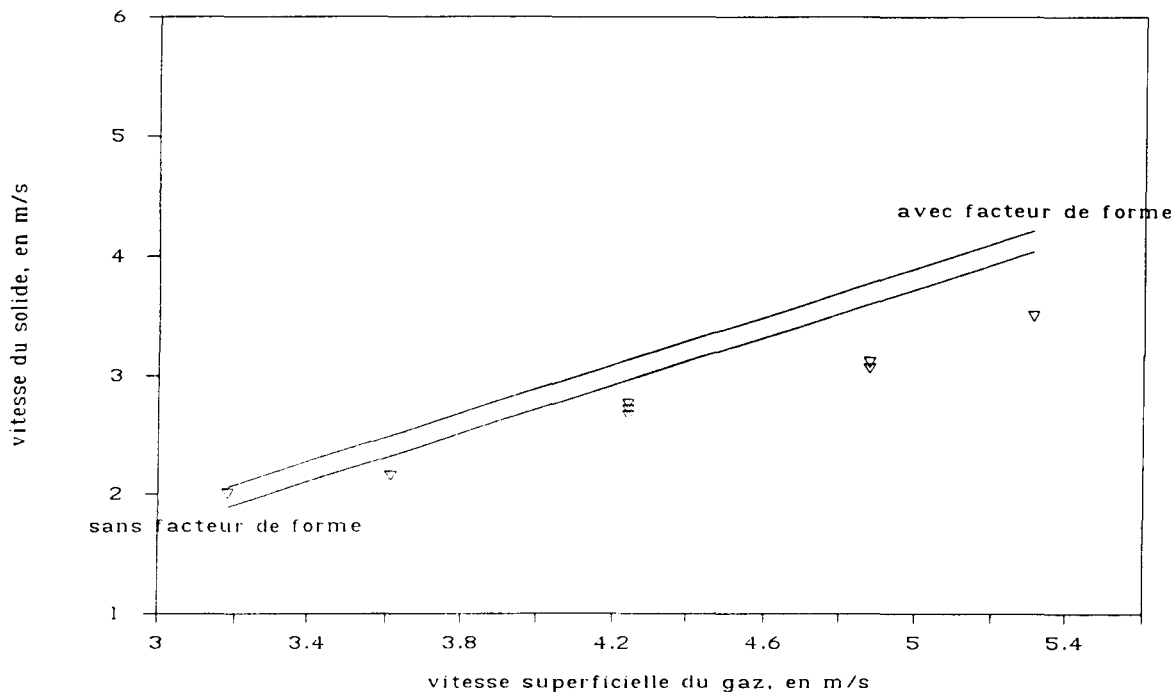
$$K \approx \left( K_{st} - \sqrt{\frac{0,43}{Kn}} \right) \cdot \frac{1000 - Rep}{1000 - 0,2} + \sqrt{\frac{0,43}{Kn}}$$

Pour évaluer l'importance du facteur de forme des particules en écoulement dilué, comparons par exemple la relation (R2.5) donnant la vitesse du solide hors zone d'accélération pour le cas où  $\psi$  intervient, et pour le cas où  $\psi$  n'intervient pas ( $\psi = 1$ ).

Nous avons jusqu'à présent inclus le facteur de forme dans les différentes relations; en effet nous avons supposé  $d = d_{sv}$ , où  $d_{sv} = \psi \cdot d_v$ . Si l'on ne fait pas intervenir  $\psi$  dans la relation (R2.5), celle-ci après application numérique donne:

$$v_s = u_g \cdot 1,308 \text{ m/s}$$

On remarque que l'absence de correction par  $\psi$  atténue un peu le décalage entre les résultats expérimentaux et la relation théorique [fig 2.35]; le décalage est, rappelons-le, imputé aux frottements avec la paroi du lit entraîné.



**Figure 2.35: Vitesse du solide en fonction de la vitesse superficielle du gaz; comparaison des relations théoriques avec ( $\psi = 0.889$ ) et sans ( $\psi = 1$ ) facteur de forme.**

### 2.4.3.2 Résultats expérimentaux

Le facteur de forme a été déterminé pour les deux solides utilisés dans ce travail.

La procédure de détermination du facteur de forme qui a été adoptée fait appel à la relation d'ERGUN [réf 33], donc s'effectue en lit fixe. Une masse de solide est déposée dans le bac de fluidisation de la maquette froide; puis l'on fait un suivi de trois paramètres, la vitesse du gaz de fluidisation, la hauteur du lit,  $L$ , et la perte de charge à travers le lit.

Pour connaître la perte de charge exacte du lit, il faut au préalable déduire la contribution de la plaque d'acier fritté faisant office de distributeur. Nous l'avons fait expérimentalement, le détail de la démarche se trouve dans l'annexe [6.5]. Nous avons profité de l'occasion pour vérifier la formule de perte de charge du distributeur fournie par le fabricant, METAFRAM.

Le suivi de la perte de charge réelle du lit par unité de hauteur de lit en fonction de la vitesse superficielle du gaz [fig 6.5] permet également de déterminer la vitesse minimale de flui-

disation,  $U_{mf}$ , qui se situe à l'intersection des tangentes des deux sections de la courbe  $\frac{\Delta P}{L} = f(U_g)$

La mesure de la hauteur du lit permet de déterminer sa porosité,  $\epsilon$ .

$$\epsilon = 1 - \frac{m}{\rho_s \cdot A \cdot L}$$

A est la section du lit. Connaissant les principaux paramètres entrant dans la formule d'ERGUN, il ne reste plus qu'à l'appliquer pour en tirer d, comme cela est décrit dans l'annexe [6.5]. La valeur moyenne du diamètre  $d_v$  a été déterminée par un granulomètre laser [cf 6.1 et 6.2], d'où la valeur du facteur de forme,  $\psi = d_{sv}/d_v$ .

Pour le solide ayant servi à l'étude des vitesses dans le lit entraîné,

$$\psi = 0.889$$

Le solide contenu dans le pilote a quant à lui un facteur de forme de:

$$\psi = 0.868$$

#### **2.4.4 Conclusion**

Les équations que nous pouvons retenir de la partie [2.4] sont les relations (R2.4) et (R2.7). Elles décrivent la vitesse et la trajectoire du solide en fonction du temps dans un écoulement dilué ascendant. Cette notion du temps est un aspect majeur pour la cinétique de la réaction qui va être mise en oeuvre dans le réacteur à lit entraîné.

L'application des formules (R2.4) et (R2.7) dans les conditions de fonctionnement du lit circulant à température ambiante fait apparaître une zone où la vitesse des particules évolue en fonction de la hauteur du lit entraîné, c'est la zone d'accélération des particules. La zone d'accélération représente 1/5ème de la hauteur du lit entraîné (pour  $u_g = 4$  m/s), alors qu'en terme de temps de séjour, la particule passe 1/3ème du temps dans cette zone [fig 2.30 et 2.31]. Du point de vue catalytique, la zone d'accélération pourrait avoir un rôle majeur dans l'avancement de la réaction.

Pour établir les relations (R2.4) et (R2.7), nous avons négligé l'influence des interactions entre les particules et les parois. Les composantes radiales des vitesses et des trajectoires ont donc été omises.

L'étude globale des trajectoires axiales et radiales pourra être conduite en partant des équations de base que l'on trouvera soit dans l'ouvrage de BOOTHROYD [réf 46], soit dans les travaux de ARASTOPOUR et coll. [réf 27, 58-60], ou encore celles à l'origine de l'établissement des équations des écoulements probabilistes (MOLODTSOF [réf 64]). Toutes ces méthodes bâties sur des équations élémentaires ne sont rigoureusement solubles que numériquement, ce qui pour des implémentations au sein de calculs complexes est un handicap. Certains auteurs tentent de décrire les écoulements diphasiques en adoptant la voie macroscopique, comme par exemple, la ségrégation annulaire dans le déplacement des grains de solide, connue sous l'appellation "cœur-anneau" [réf 17, 18-23].

Une comparaison avec les données bibliographiques montre que la méthode de calcul appliquée surévalue en général la vitesse du solide, ce qui peut être attribué aux facteurs négligés, discutés ci-dessus.

Nous avons retenu le facteur de forme,  $\psi$ , comme le seul facteur correctif pour les particules en suspension (et non seulement en lits fixes et fluidisés).

## **2.5 DEBIT DE SOLIDE DANS LE LIT CIRCULANT - ETUDE DE LA VANNE EN L**

### **2.5.1 Introduction**

Comme cela a déjà été souligné, le pilote LGCA a été construit pour étudier la faisabilité de l'oxydation ménagée de l'IBA en MAA de façon globale; son équipement n'était pas particulièrement destiné à une caractérisation hydrodynamique. Néanmoins, une connaissance de grandeurs telles que le débit de solide ou sa concentration dans la zone de réaction s'est avérée nécessaire; c'est pourquoi, lors de certaines manipulations, les débits de solide ont été déterminés. Les résultats ont été discutés dans la partie [2.2]. Pour généraliser les résultats, et évaluer les débits de solide dans d'autres manipulations, nous avons construit un modèle comprenant les lois de fonctionnement de différents éléments du réacteur et en particulier de la vanne en L, vu que toutes les équations essentielles sont des corrélations bien établies pour le transport gaz-solide, dense ou dilué, ou les lits fluidisés.

La vanne non mécanique en L est le principal acteur du contrôle du débit de solide dans le lit circulant. Elle se situe entre le lit fluidisé et le lit entraîné [fig 2.1 et 2.5].

Les vannes non mécaniques les plus couramment utilisées sont classées dans trois catégories: les vannes en V (et W), en J, et en L [fig 2.36].

De construction simple et peu coûteuses, elles ont l'avantage de réduire considérablement l'abrasion du matériau de construction et l'attrition du solide à transporter par rapport à des vannes mécaniques (appelées écluses).

Les vannes en V ont une tendance au fonctionnement cyclique [réf 65]; en dessous d'une certaine valeur de débit de solide, le transport se fait par impulsions, d'où un débit de solide évoluant de façon périodique; en outre, du fait du fonctionnement cyclique, un arrêt programmé de l'écoulement implique, lors du redémarrage, la continuation du cycle.

Pour un transfert de solide entre deux enceintes de pressions et d'atmosphères différentes, la vanne en L maintient une bonne séparation, elle est donc particulièrement recommandée pour les réactions catalytiques découplées; encore faudrait-il maîtriser les écoulements de gaz qui peuvent être les générateurs potentiels de pulses dans le transport du solide.

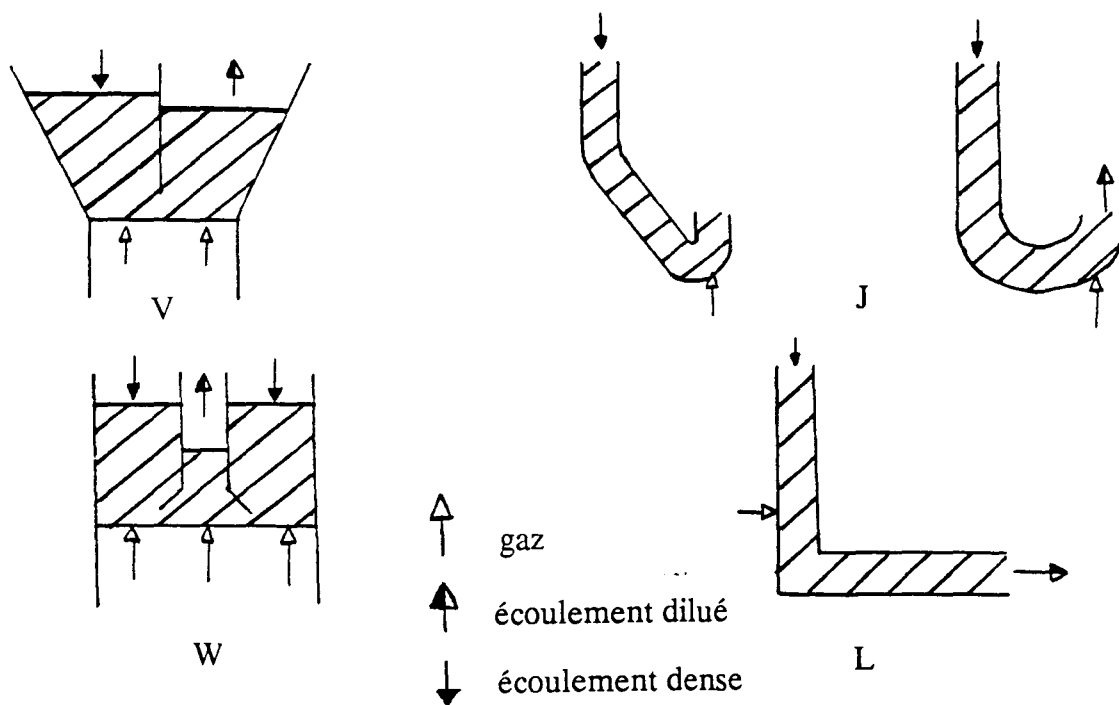


Figure 2.36: Différents types de vannes non mécaniques. La configuration utilisée par DEKIOUK [réf 4] (pot élévateur immergé dans le lit fluidisé) peut être assimilée à la "vanne en W".

### 2.5.2 Bibliographie de la vanne en L

La vanne en L a été utilisée, depuis plusieurs années, au sein de pilotes servant à bon nombre de travaux sur les écoulements diphasiques gaz-solides. KNOWLTON et coll. [réf 6] sont parmi les premiers à en avoir systématisé l'étude du fonctionnement.

La vanne en L utilisée par KNOWLTON et coll. est intégrée à un montage à lit circulant; la différence la plus notable avec notre pilote est la longueur de la conduite verticale (V) de la vanne, très importante par rapport à la conduite horizontale (H) [fig 2.1 et 2.37].

KNOWLTON et coll. traitent la vanne en L de façon globale. Leurs travaux leur ont permis de tirer quelques enseignements pratiques (le débit de gaz de transport a été maintenu constant de manière à pouvoir faire abstraction de son effet sur le fonctionnement de la vanne):

- le débit total de gaz présent dans la vanne en L détermine le débit de solide; il est constitué de la somme du gaz d'aération (A) et du gaz accompagnant le solide descendant par la conduite verticale de la vanne;
- la hauteur de la jambe verticale, au-dessus de l'aération, fixe le maximum du débit de solide;



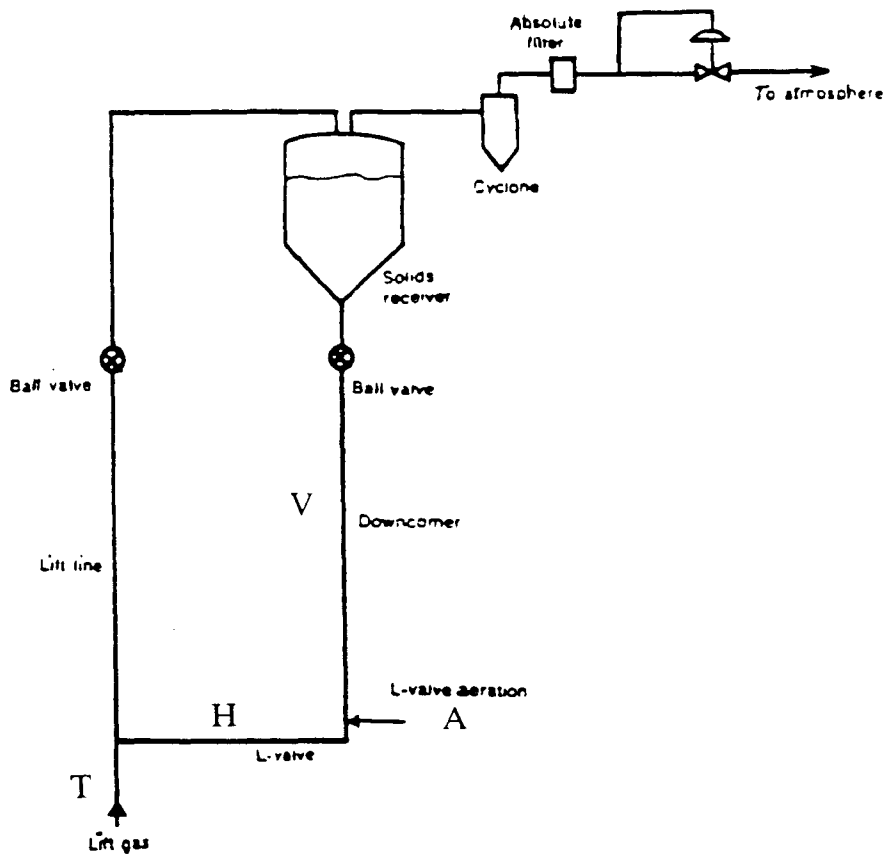


Figure 2.37: Montage à lit circulant muni d'une vanne en L, utilisé par KNOWLTON et coll. [réf 6].

-cette même hauteur détermine, pour chaque débit de solide, la proportion du débit de gaz accompagnant le solide descendant par la conduite verticale de la vanne, par rapport au débit d'aération;

-pour un même débit de solide, le débit d'aération doit être augmenté pour:

- \*un diamètre de particules plus important,
- \*une masse volumique de particules plus importante,
- \*un diamètre de conduite verticale plus important;

-la perte de charge de la conduite horizontale croît pour:

- \*une masse volumique de particules plus importante,
- \*un diamètre de conduite horizontale moins important.

La position de l'aération doit être proche du coude, si la vanne en L est destinée à délivrer un débit de solide élevé; néanmoins la position *sur* le coude est à proscrire, car le débit de solide atteint rapidement une valeur limite avant de décroître en fonction du débit d'aération [fig 2.38].

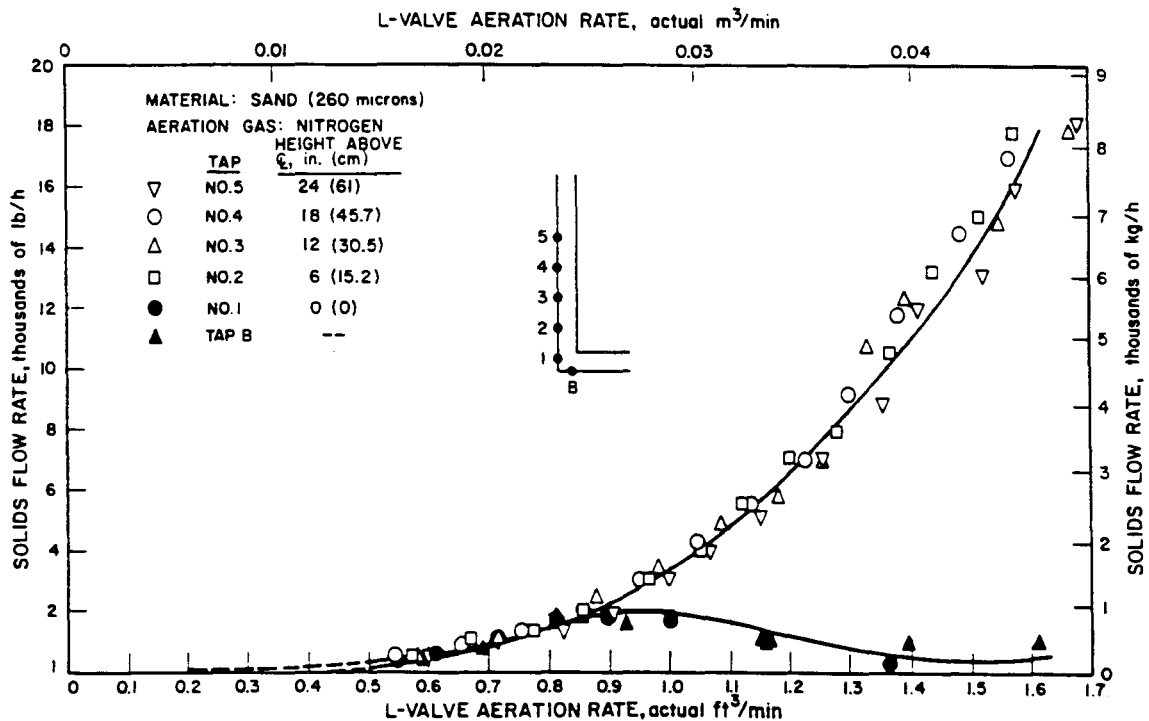


Figure 2.38: Variation du débit de solide en fonction de celui de l'aération pour plusieurs points d'aération, selon KNOWLTON et coll. [réf 6].

La vanne en L a également été étudiée par MONCEAUX [réf 8]. Cette vanne est similaire à celle de KNOWLTON, et fait également partie d'une installation à lit circulant [fig 2.39] [réf 8].

MONCEAUX observe deux régimes d'écoulement du solide dans la jambe verticale de la vanne en L:

- régime (1), "stick and slip flow" ou mouvement descendant saccadé de paquets de particules;
- régime (2), écoulement descendant continu et rapide où le débit de solide fourni par la vanne en L devient (presque) incontrôlable.

Le passage des régimes (1) à (2) s'opère quand le débit de transport est suffisamment élevé. L'écoulement de solide dans le montage de MONCEAUX semble instable vis-à-vis des perturbations de pressions en amont ou en aval de la vanne en L [fig 2.40]. Le fonctionnement de la vanne en L n'a donc pu être étudié indépendamment des conditions de débit de gaz de transport, par exemple.

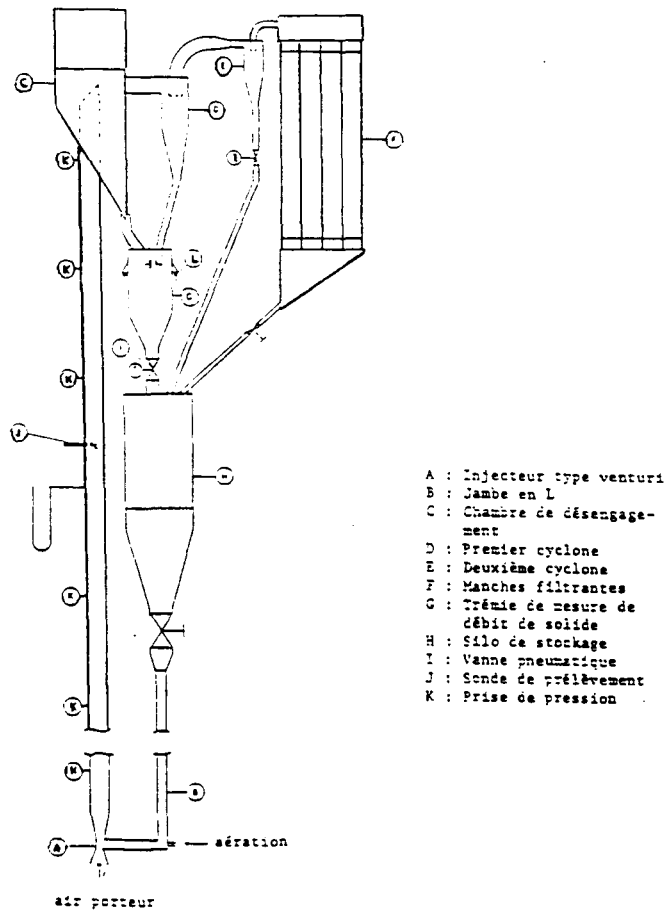


Figure 2.39: Montage à lit circulant muni d'une vanne en L, utilisé par MONCEAUX [réf 8].

Le montage de OULD DRIS [réf 7], contrairement aux installations précédemment citées, n'est constitué que d'une vanne en L, alimentée en particules solides par une trémie surmontant la conduite verticale [fig 2.41]. La conception de ce montage limite les perturbations en amont ou en aval de la vanne en L.

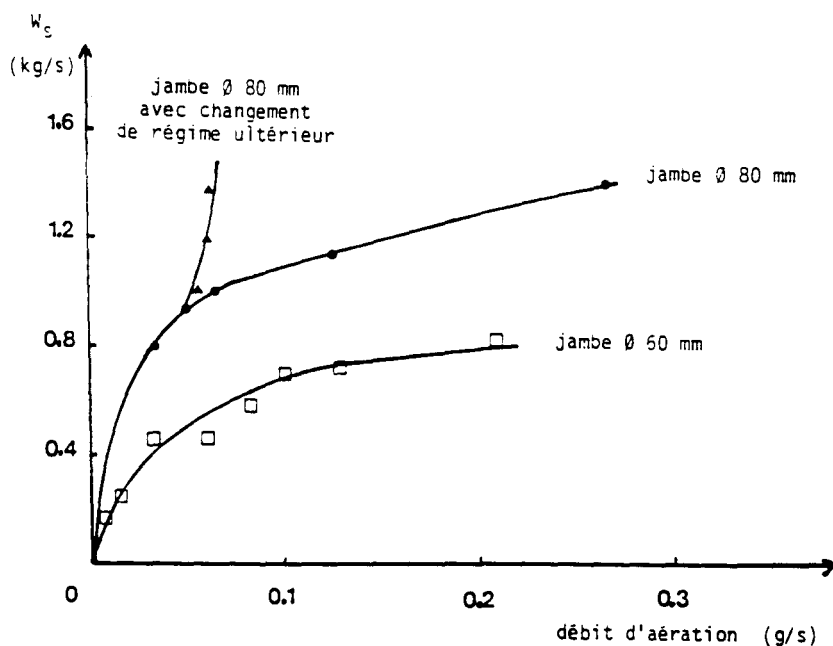


Figure 2.40: Variation du débit de solide en fonction du débit d'aération, à débit de gaz de transport constant, et pour deux diamètres de conduite de la vanne en L, selon MONCEAUX [réf 8].

Les travaux de OULD DRIS [réf 7] ont pour finalité de modéliser la vanne en L. L'auteur utilise une méthode de modélisation qui consiste tout d'abord à analyser les écoulements possibles dans chaque élément (conduite verticale, coude, conduite horizontale) constituant la vanne, puis à sélectionner des lois qui décrivent ces écoulements, et enfin à combiner les lois des différents éléments. Le résultat doit en principe permettre de cerner le fonctionnement global de la vanne en L. Après une approche théorique rigoureuse du problème, l'auteur adopte en définitive des relations purement empiriques qui ne sont valables que dans des conditions de fonctionnement très restreintes.

Notre montage à lit circulant est assez proche dans sa géométrie aux autres montages [fig 2.1, 2.37 et 2.39] évoqués précédemment. La conduite verticale de la vanne en L est cependant relativement courte par rapport à la conduite horizontale (imposé par la taille et d'autres contraintes du réacteur LGCA). La position de l'aération dans la conduite verticale (à 1,5D au-dessus de l'axe de la conduite horizontale) [cf 2.1.2.1.4] est proche de celle préconisée par KNOWLTON et coll.

La courbe de réponse de  $W_s$  en fonction de  $Q_a$  a une forme "gaussienne" [fig 2.11 et 2.14] comme certaines courbes de KNOWLTON et coll. [fig 2.38], cependant la raison en est différente. Dans notre installation, le rapport des longueurs de la conduite verticale sur la

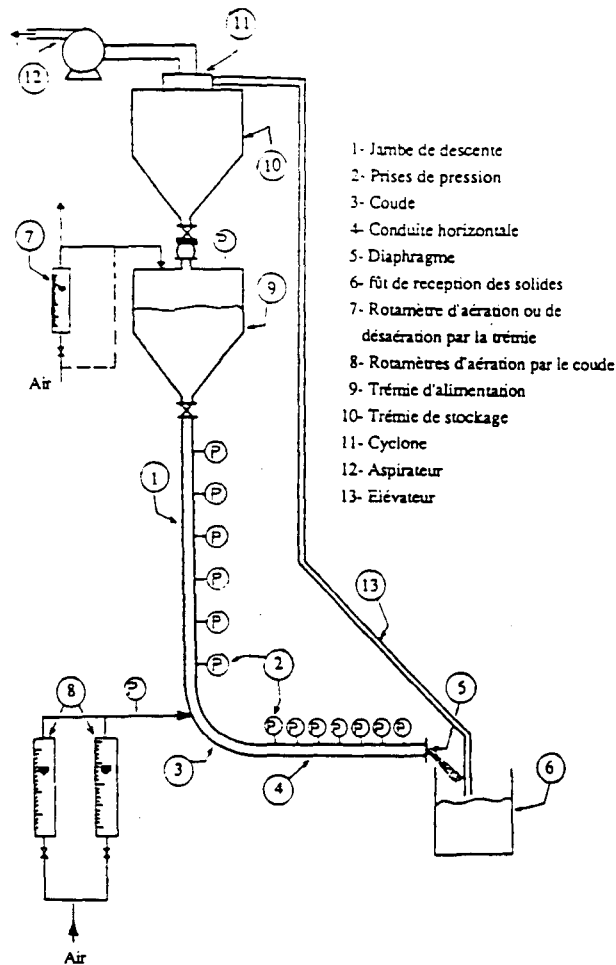


Figure 2.41: Montage de la vanne en L utilisée par OULD DRIS [réf 7].

conduite horizontale est plus petit que celui du montage de KNOWLTON et coll. Au-delà d'un certain débit d'aération, l'écoulement gaz-solide dans la conduite verticale devient pistonnant, le poids de solide (et donc la perte de charge dans cette conduite) faiblit et par suite, le débit de solide décroît [fig 2.11 et 2.14]. Dans l'installation de KNOWLTON et coll., du fait de la longueur de la conduite verticale, il ne peut s'agir d'une modification de l'écoulement dans cette conduite comme c'est le cas dans notre montage, mais plutôt de l'influence du coude qui n'apparaît qu'au-delà d'un certain débit d'aération.

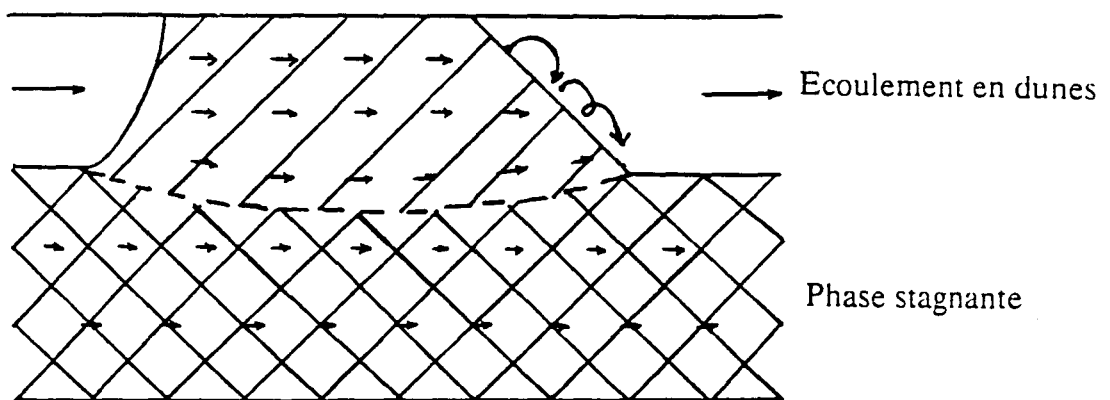
### 2.5.3 Description du modèle

Le modèle qui va être décrit à présent a été conçu selon une méthode modulaire à la manière de celle de OULD DRIS [réf 7]; c'est-à-dire que l'on tiendra compte de la contribution de chaque élément constituant la vanne en L ou l'influençant (conduite verticale, coude, conduite horizontale, lit entraîné).

Ce modèle s'applique aux solides du groupe B de GELDART [réf 35]. Ce type de solides a la particularité d'avoir un écoulement horizontal en dunes dans certaines conditions, selon OULD DRIS [réf 7]; nous avons observé sur la maquette froide que ces dunes sont en contact avec la paroi supérieure de la conduite. Dans la modélisation qui va suivre, nous excluons le cas de l'écoulement dense dans la jambe horizontale, car ce dernier ne peut apparaître qu'en présence d'une striction à son extrémité [réf 7].

Les effets de compressibilité du gaz et d'expansion des lits mobiles seront négligés. Nous admettrons que les dunes, comme la phase stagnante possèdent une porosité correspondant au minimum de fluidisation. La hauteur limite de la phase stagnante sera déterminée en supposant qu'une particule du solide reposant à la surface de cette phase ne peut plus être déplacée (roulée) par le débit de gaz entre les dunes (dans les bulles).

L'écoulement en dunes est caractérisé par la présence d'une phase solide stagnante tout le long de la conduite horizontale, au-dessus de laquelle se déplacent des paquets de solide emplissant le reste de la section droite de la conduite. Entre les paquets, on trouve des espaces exempts de solide ou contenant des mélanges gaz-solide très dilués, que l'on assimile à des bulles. Le terme de "bulle" est emprunté à la fluidisation. Nous verrons que la similitude ne se limite pas qu'à la terminologie [fig 2.42].



**Figure 2.42: Déplacement de dune au-dessus de la phase stagnante de solide dans une conduite horizontale.**

Le principe du modèle est d'appliquer les conditions de l'état d'équilibre entre les pertes de charge en trois endroits du système, à savoir, primo, l'égalité des pertes de charge en amont

et en aval de l'aération, secundo, dans la bulle et dans la phase solide stagnante de la même tranche de conduite horizontale, et tertio, à travers la dune ("slug") et à travers la phase stagnante située juste en dessous [fig 2.43].

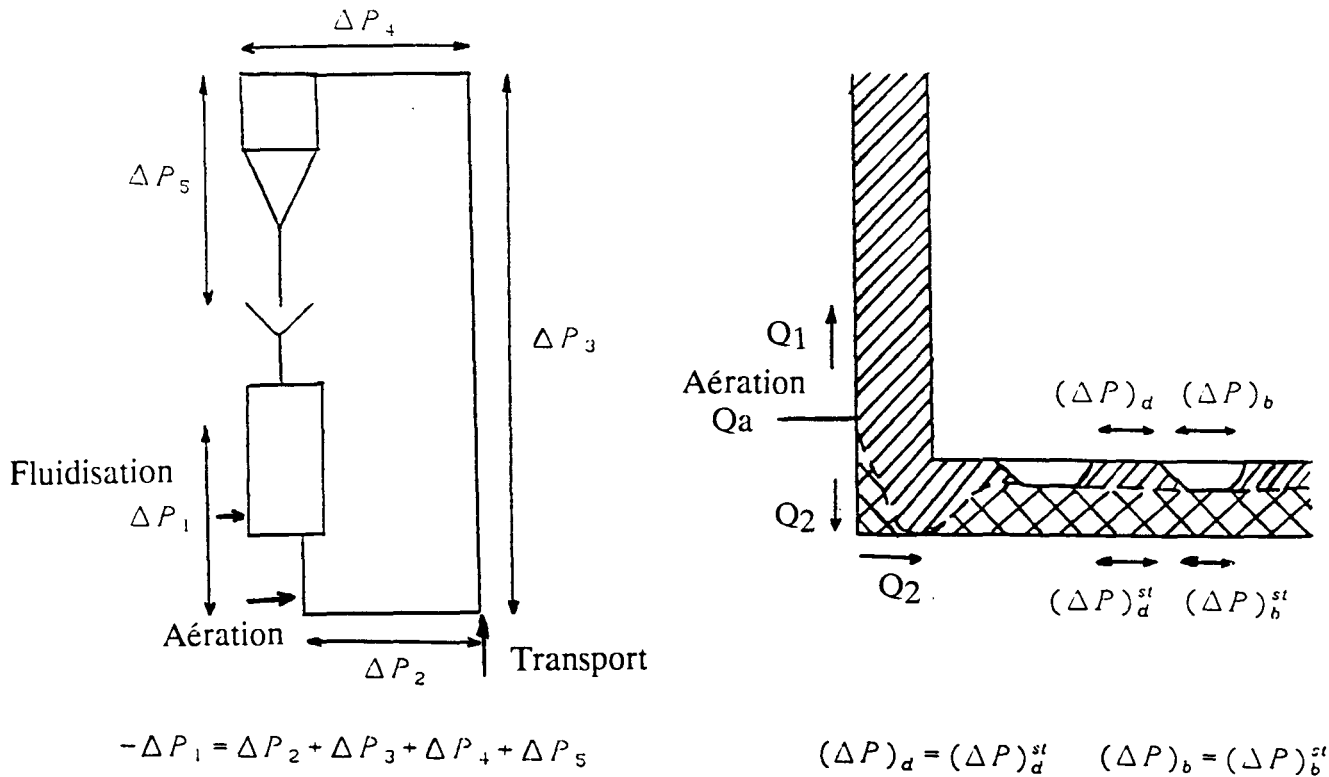
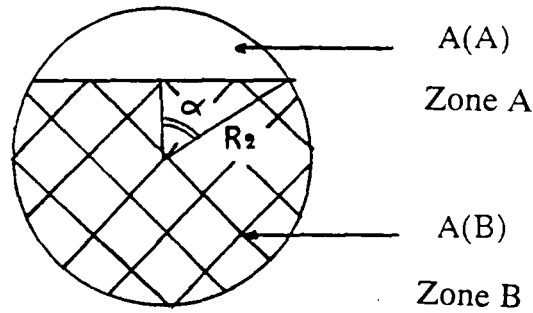


Figure 2.43: Schéma représentant les différentes pertes de charge intervenant dans le modèle.

Le taux de remplissage de la conduite horizontale par la phase stagnante est caractérisé par l'angle  $\alpha$  [fig 2.44].  $\alpha$  est le paramètre que nous allons faire varier pour calculer les débits d'aération et les débits de solide correspondants.

Visuellement, on observe sur la maquette froide que ce taux de remplissage dépend du débit d'aération et du débit de solide. Il n'est bien sûr pas nécessaire de mesurer l'angle  $\alpha$  pour les besoins du modèle; toutefois la cohérence qualitative entre l'expérience et les résultats du modèle a pu être vérifiée. Dans nos conditions expérimentales, l'angle  $\alpha$  est inférieur à  $\pi/2$



**Figure 2.44: Section droite de la conduite horizontale; représentation des aires, du rayon, et de l'angle de  $\alpha$ , caractérisant le taux de remplissage de la conduite par la phase stagnante.**

Connaissant l'angle  $\alpha$ , on peut déterminer quelques éléments de géométrie concernant la conduite horizontale [fig 2.44], à savoir l'aire de la portion de la conduite occupée par la phase stagnante,  $A(B)$ , l'aire de la portion située juste au-dessus,  $A(A)$ , alternativement traversée par des dunes et des bulles, et le rayon équivalent de cette même portion  $R(Ae)$  [fig 2.45].

$$A(A) = R_2^2 \cdot (\alpha - \sin \alpha \cdot \cos \alpha)$$

$$A(B) = A - A(A)$$

$$R(Ae) = \frac{R_2 \cdot (\alpha - \sin \alpha \cdot \cos \alpha)}{\alpha + \sin \alpha}$$

$$A = \pi \cdot R_2^2$$

$R_2$  est le rayon de la conduite horizontale de la vanne en L (le rayon de la conduite verticale est, lui, symbolisé par  $R_1$ ). Dans ce qui suit, les indices 1 et 2 feront respectivement référence à la conduite verticale, et à la conduite horizontale.

Dans notre système, le régime d'écoulement au sein des bulles (quasi monophasiques) est laminaire, le nombre de REYNOLDS,  $Re$  (qui pourra être calculé après que la vitesse du gaz dans les bulles aura été évaluée), s'avère être même inférieur à 800 à température ambiante (et plus faible encore à haute température [tableau 2.6]); précisons que le régime est laminaire pour  $Re < 2000$ . La perte de charge régnant dans cette portion de gaz seul peut



être déterminée par la loi de POISEUILLE, moyennant la connaissance de la vitesse minimale de déplacement d'une particule soumise à un champ de force horizontal; cette vitesse,  $U_{md}$ , sera déterminée pour un modèle d'empilement de particules [cf 2.5.4]. L'étude va se poursuivre pour un régime d'écoulement laminaire, car c'est celui qui concerne notre système. Dans le cas de régimes non laminaires, le profil de vitesse du gaz est pratiquement plat; cette vitesse pourra être considérée égale à la vitesse moyenne.

La loi de POISEUILLE, sous sa forme différentielle, exprime la variation de vitesse "du" sur un élément infinitésimal du rayon "dr".

$$\frac{du}{dr} = \left( \frac{\Delta P}{L} \right) \cdot \frac{r}{2 \cdot \eta}$$

Cette relation, intégrée sur l'anneau de rayons  $R(Ae)-d$  et  $R(Ae)$  [fig 2.45], permet de relier la perte de charge à la vitesse minimale de déplacement. On admet que la section efficace du grain soumis au champ de force de traînée est celle d'une sphère de diamètre  $d = \psi \cdot d_v$ . On admet de plus que la vitesse du gaz au voisinage de la particule est constante et égale à la vitesse minimale de déplacement,  $U_{md}$ .

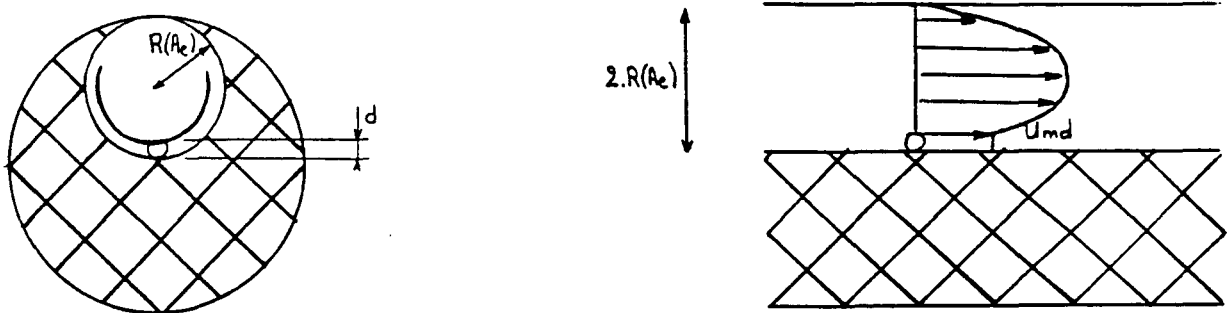


Figure 2.45: Représentation du rayon équivalent; profil de vitesse du gaz en régime laminaire le long d'un canal de rayon  $R(Ae)$ .

Le gradient de pression étant constant en tout point de la section équivalente, l'intégration sur l'anneau donne en définitive la relation

$$\left(\frac{\Delta P}{L}\right) = \frac{8 \cdot U_m d \cdot \eta}{d \cdot (2 \cdot R(Ae) - d)}$$

Si l'intégration de la forme différentielle de la loi de POISEUILLE se fait sur toute la section équivalente, on peut déduire la valeur du débit de gaz au sein de la bulle,  $Q(A_b)$ :

$$Q(A_b) = \left(\frac{\Delta P}{L}\right)_b \cdot \frac{\pi \cdot R(Ae)^4}{8 \cdot \eta}$$

En admettant l'égalité des pertes de charge dans la zone occupée par la bulle et la zone stagnante située juste en-dessous (principe du modèle), on peut calculer le débit de gaz traversant cette phase stagnante,  $Q(B_b)$ , en appliquant la loi d'ERGUN [réf 33] au dépôt de solide [fig 2.43, 2.46] puis en la combinant à la relation donnant  $Q(A_b)$ .

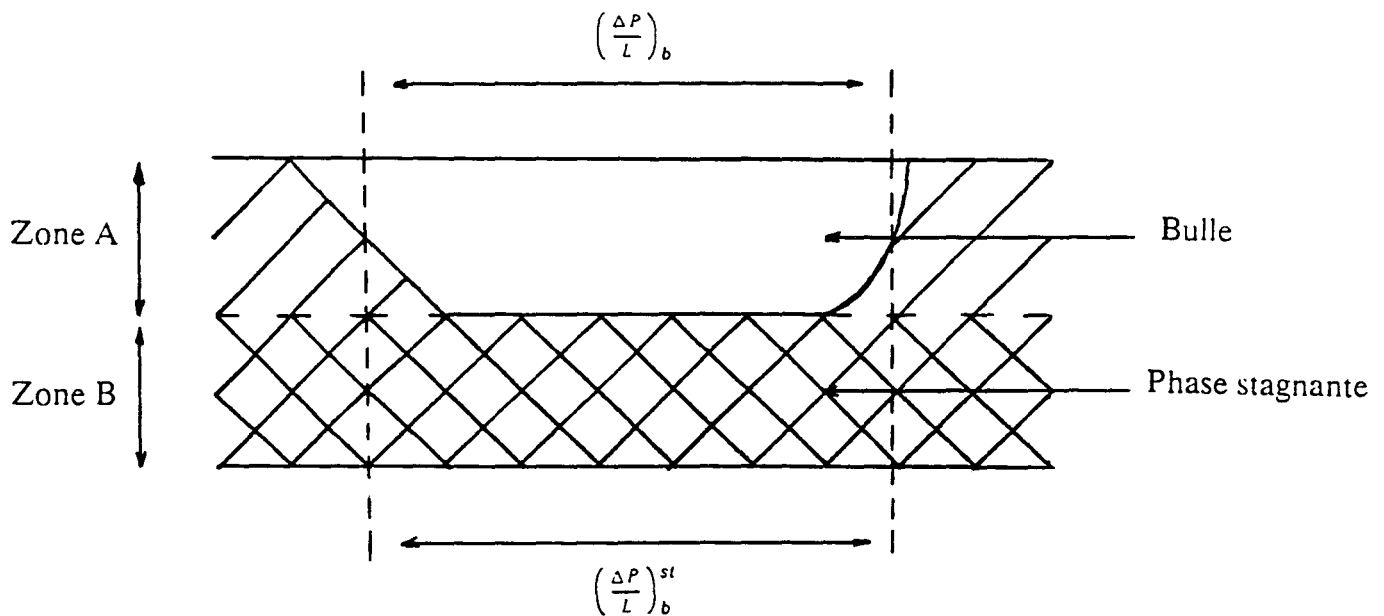


Figure 2.46: Schéma de la conduite horizontale au niveau d'une bulle.

Pour simplifier le calcul, la relation d'ERGUN [réf 33] sera réduite au seul terme visqueux, le second terme ou terme inertiel est négligeable compte tenu de la gamme des vitesses rencontrées.

$$\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_b^{st} = \frac{150 \cdot \eta \cdot (1 - \epsilon_2)^2}{(\psi \cdot d_v)^2 \cdot \epsilon_2^3} \cdot \left(\frac{Q(Bb)}{A(B)}\right)$$

$\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_b^{st}$  représente la perte de charge par unité de longueur de la phase stagnante (exposant "st") au niveau d'une bulle (indice "b").  $\epsilon_2$  est la porosité des zones denses au sein de la conduite horizontale de la vanne en L.

Connaissant les débits volumiques du gaz,  $Q(Ab)$  et  $Q(Bb)$ , au travers de la section de la conduite au niveau d'une bulle, respectivement dans la bulle et dans la phase stagnante, on peut écrire le bilan volumique global pour une tranche traversant la bulle (en négligeant la compressibilité du gaz):

$$Q_2 + Q_s = Q(Bb) + Q(Ab)$$

Rappelons que  $Q_2$  et  $Q_s$  sont les débits volumiques du gaz et du solide dans la conduite horizontale de la vanne en L [fig 2.43], que le débit du gaz passant par la conduite verticale est symbolisé par  $Q_1$ , et que  $Q_1 + Q_2 = Q_a$ .

Le bilan sur une tranche comprenant une dune, est composé du débit de solide, du débit de gaz interstitiel au travers de la dune et enfin, du débit de gaz au travers de la phase stagnante [fig 2.47].

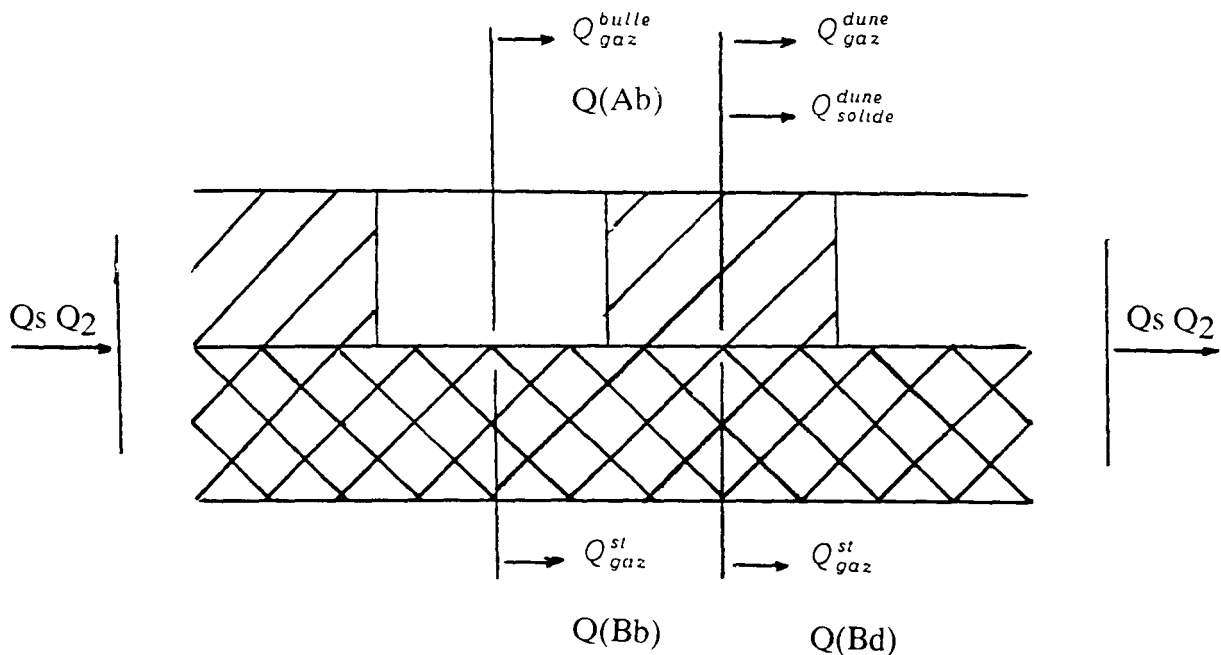


Figure 2.47: Représentation schématique de la conduite, servant de base à la modélisation.

$$Q_2 + Q_s = \underbrace{U(A) \cdot A(A) \cdot (1 - \epsilon_2)}_{\text{solide}} + \underbrace{[U(A) \cdot \epsilon_2 + U_{mf}] \cdot A(A)}_{\text{gaz dans la dune}} + \underbrace{U(Bd) \cdot A(B)}_{\text{gaz de la phase stagnante}}$$

Le premier terme est le débit de solide; il est égal à la vitesse de la dune (ou vitesse du solide) multipliée par l'aire de la dune effectivement occupée par la phase solide.

Le second terme est le débit de gaz passant par la zone A de la conduite (c'est-à-dire au niveau de la dune): il est composé de deux contributions, l'une correspondante au débit volumique complémentaire au débit de solide, et l'autre, calculée à partir de la vitesse relative supposée égale à la vitesse minimale de fluidisation qui est à l'origine du déplacement de la dune.

Le troisième terme est le débit de gaz circulant à travers la zone stagnante située sous la dune,  $Q(Bd) = U(Bd) \cdot A(B)$ . La grandeur  $Q(Bd)$  est déduite du bilan sur les débits volumiques. Par l'intermédiaire de la relation d'ERGUN, cette grandeur permet d'accéder à la perte de charge au niveau de la section coupant la dune.

$$\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_d^{st} = \frac{150 \cdot \eta \cdot (1 - \epsilon_2)^2}{(\psi \cdot d v)^2 \cdot \epsilon_2^3} \cdot \left(\frac{Q(Bd)}{A(B)}\right)$$

Mais au préalable, il faut déterminer U(A). U(A) est la vitesse des dunes, c'est aussi la vitesse des bulles, car la longueur des dunes et des bulles est supposée constante durant le trajet. Les travaux de BENJAMIN [réf 66] suggèrent la relation suivante:

$$U(A) = 0,542 \cdot \frac{A}{A(B)} \cdot \sqrt{2 \cdot g \cdot R_2}$$

où

A: est l'aire de la section de la conduite horizontale,

A(B): l'aire de la portion de section occupée par la phase stagnante, et

R<sub>2</sub>: le rayon de la conduite horizontale.

Remarquons la similitude qui existe entre cette formule et celle de CLIFT [réf 67] exprimant la vitesse des bulles dans les conduites verticales.

$$U(b) = 0,35 \cdot \sqrt{2 \cdot g \cdot R_1}$$

où R<sub>1</sub> est le rayon de la conduite verticale. Certains auteurs ont proposé des variantes de cette relation [réf 66, 69], la modifiant par addition de termes correctifs, mais pour la plupart, en ajustant le coefficient précédant le radical. Dans cette même logique, et pour le cas des conduites horizontales, nous adopterons en définitive la relation de BENJAMIN avec son coefficient modifié pour obtenir un meilleur accord avec l'expérience.

$$U(A) = 0,70 \cdot \frac{A}{A(B)} \cdot \sqrt{2 \cdot g \cdot R_2}$$

Le bilan global des débits volumiques donnera d'autres informations dès lors qu'une relation liant Q<sub>2</sub> à Q<sub>s</sub> sera disponible. Selon les conclusions de OULD DRIS [réf 7], le fonctionnement d'une vanne en L démunie d'une striction en aval, est gouvernée par l'écoulement dans la conduite horizontale; OULD DRIS en déduit une relation empirique liant la vitesse du gaz dans la conduite horizontale, u<sub>2</sub>, et la vitesse du solide, v<sub>s</sub>:

$$v_s = 2,28 \cdot (u_2 - u_2^0)^{1,5}$$

où  $u_2$  et  $v_s$  sont les vitesses réelles, respectivement du gaz et du solide. En traduisant cette relation en termes de débits, elle devient:

$$Q_s = 2,28 \cdot A^{-0,5} \cdot (Q_2 - Q_2^0)^{1,5}$$

$Q_2^0$  correspond au débit minimum de transport dans la conduite horizontale.

WEN et SIMONS [réf 70] ont proposé la loi suivante, applicable à un écoulement dense (non dilué) dans une conduite horizontale:

$$u_2 = 2 \cdot v_s$$

ce qui correspond à la relation suivante entre les débits:

$$Q_s = \frac{Q_2 \cdot (1 - \epsilon)}{2 \cdot \epsilon}$$

Le fait de l'existence d'une relation entre  $Q_s$  et  $Q_2$  implique le contrôle du débit de solide par la partie du dispositif parcourue par le débit  $Q_2$ ; ceci laisse toujours l'incertitude sur l'endroit exact où ce contrôle s'exerce, à savoir:

- (1) l'orifice (s'il y a striction) de sortie de la conduite;
- (2) la partie horizontale proprement dite;
- (3) la couche de solide située entre le point d'injection de l'aération et le début de l'écoulement organisé en dunes;
- (4) le coude.

Cette question peut être discutée sur la base des données bibliographiques, en particulier celles de OULD DRIS. Si l'on suppose que la relation  $Q_s = f(Q_2)$  est générée par une couche de solide dotée d'une porosité  $\epsilon_{mf}$  (hypothèse 3), poussée par un gaz dont la vitesse relative superficielle est égale à  $U_{mf}$ , elle s'écrira:

$$\frac{U_r}{\epsilon_2} = \frac{Q_2}{A \cdot \epsilon_2} - \frac{Q_s}{A \cdot (1 - \epsilon_2)}$$

où  $U_r = U_{mf}$  et  $\epsilon_2 = \epsilon_{mf}$

elle peut également s'écrire:

$$Q_s = Q_2 \cdot \frac{1 - \epsilon_2}{\epsilon_2} - U_{mf} \cdot A \cdot \frac{1 - \epsilon_2}{\epsilon_2} \quad (R2.9)$$

avec

$Q_2$ , le débit volumique de gaz dans la conduite horizontale de la vanne en L;

$Q_s$ , le débit volumique de solide;

$A$ , la section droite de la conduite.

L'application numérique aux données de OULD DRIS conduit à la relation (en unités SI):

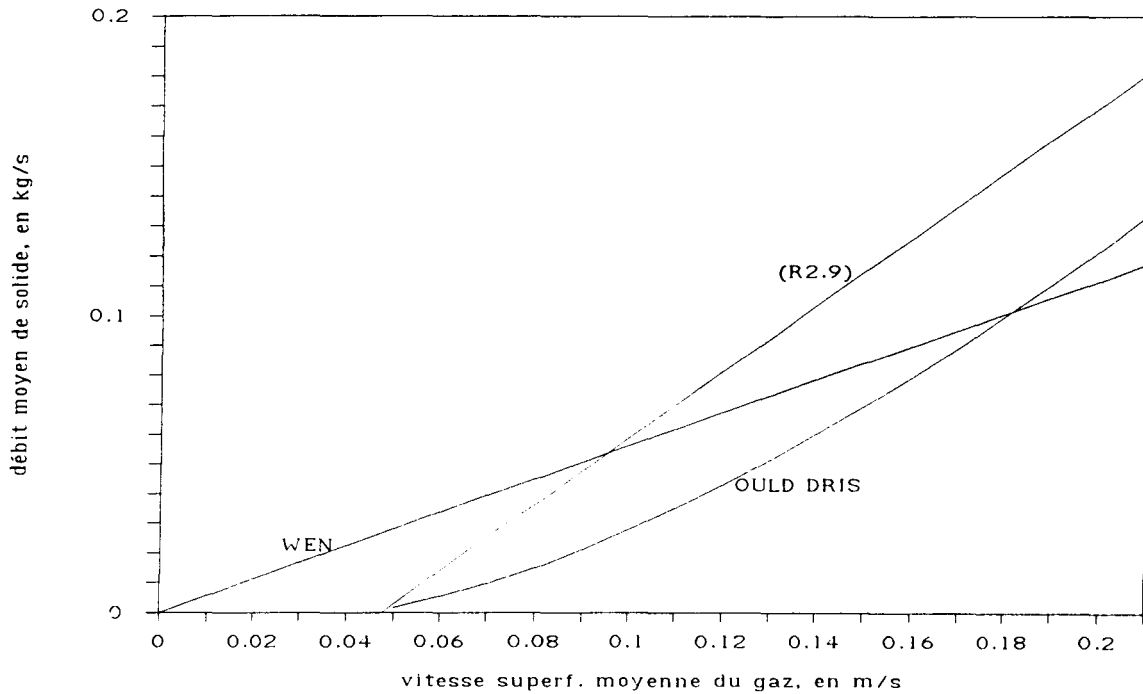
$$Q_s = 1,3 \cdot Q_2 - 2,0 \cdot 10^{-5}$$

sachant que

$$U_{mf} = 0,05 \text{ m/s}, A = 3,14 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ et } \epsilon_2 = 0,43$$

Cette relation est comparée à celle de WEN et à l'équation empirique utilisée par OULD DRIS sur la figure [2.48]. Nous avons traduit toutes ces relations en terme de débit massique de solide en fonction de la vitesse superficielle du gaz.

La figure fait apparaître que la relation (R2.9) surévalue  $W_s$  par rapport à l'expérience de OULD DRIS, mais semble néanmoins plus réaliste que la relation de WEN et SIMONS pour décrire le phénomène, notamment pour les très faibles vitesses de gaz; en effet, pour cette gamme de vitesse, la relation de WEN et SIMONS prévoit un débit de solide, ce qui est contraire à l'expérience. Rappelons que la relation (R2.9) a pour base l'hypothèse (3), autrement dit l'écoulement dans la vanne en L étudiée par OULD DRIS est plutôt contrôlé par la couche de solide située entre le point d'injection de l'aération et le début de l'écoulement organisé en dunes. Une tentative d'application de (R2.9) à notre système a échoué, les débits de solide étant beaucoup plus faibles que ceux prévus par la relation. Ce qui peut être le résultat d'une différente construction et/ou des propriétés du solide (catalyseur) non explicites dans la classification de GELDART. A l'avenir, il est nécessaire de mener une



**Figure 2.48: Comparaison de relations donnant le débit de solide,  $W_s$ , en fonction de  $U_2$ , la vitesse superficielle moyenne dans la conduite horizontale de la vanne en L; application aux données de OULD DRIS [réf 7]:  $A=3,14 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ ,  $\epsilon_2=0,43$  et  $U_{mf}=0,05 \text{ m/s}$ .**

étude sur l'hydrodynamique du réacteur à lit circulant, englobant tous ces aspects (d'autant plus que la réaction catalytique a lieu à température élevée, qu'il existe une alimentation en eau dans le lit fluidisé,...). Dans l'immédiat, pour appliquer le modèle à notre pilote, nous avons introduit une relation purement empirique liant  $Q_s$  à  $Q_2$ . Nous avons gardé la forme générale de la relation (R2.9), c'est-à-dire une fonction affine pour décrire l'évolution du débit de solide en fonction du débit  $Q_2$ :

$$Q_s = a \cdot Q_2 - b$$

puis déterminé les valeurs des coefficients  $a$  et  $b$  afin d'obtenir le meilleur accord avec l'expérience. La procédure de calcul de ces coefficients fait appel aux tests réalisés dans l'annexe [6.6] et aux données de l'annexe [6.4]. Les résultats résumés en annexe [6.6] indiquent qu'avant le maximum de débit de solide, le débit  $Q_2$  constitue environ 75% de  $Q_a$ . Les coefficients ainsi calculés sont les suivants:



$$a = 5,75 \cdot 10^{-2}$$

$$b = 1,18 \cdot 10^{-6}$$

Ces valeurs ne sont à priori que provisoires, car leur détermination a supposé un partage invariable de  $Q_a$  entre les deux conduites de la vanne en L [annexe 6.6], elles ne seront définitivement retenues qu'après vérification au sein du modèle [cf 2.5.6]. La relation précédente peut également s'écrire (en unités SI):

$$W_s = 161 \cdot Q_2 - 3,3 \cdot 10^{-3}$$

Nous allons à présent continuer le développement du modèle avec cette dernière relation. En combinant l'équation bilan sur la tranche comprenant une dune [fig 2.47] à la relation empirique établie ci-dessus, on peut en déduire  $Q_2$  et  $W_s$  (ou  $Q_s$ ). Ensuite, on applique le bilan relatif au débit de solide entre l'entrée et la sortie de la conduite horizontale.

$$Q_s = v \cdot U(A) \cdot A(A) \cdot (1 - \epsilon_2)$$

On en tire  $v$ , la longueur relative des dunes. Rappelons que nous avons admis  $\epsilon_2 \approx \epsilon_{mf}$ .

$$v = \frac{\text{longueur totale des dunes}}{\text{longueur de la conduite horizontale}}$$

La perte de charge en aval de l'aération ( $\Delta P_2$  à  $\Delta P_5$  sur la figure [2.43]) est la somme des composantes relatives aux dunes et aux bulles, affectées du coefficient de longueur des dunes et des bulles dans la conduite horizontale, additionnées des pertes de charge des coudes et du lit entraîné; les autres contributions sont négligeables. Cette perte de charge sera notée  $(\Delta P)_2$

$$(\Delta P)_2 = L_2 \cdot \left[ v \cdot \left( \frac{\Delta P}{L} \right)_d + (1 - v) \cdot \left( \frac{\Delta P}{L} \right)_b \right] + \Delta P_3 + \Delta P_4$$

Il est possible de prévoir théoriquement la perte de charge du lit entraîné vertical  $\Delta P_3$ ; en effet, la plupart des notions se rapportant à l'ascension des particules a été établi [cf 2.4]; les retombées de solide ou pistonages, et la ségrégation radiale des particules, au sein de la conduite n'ont toutefois pas été étudiées. Nous disposons d'une formule de la perte de

charge sous la forme différentielle (R2.10), celle-là même qui servira à prévoir la perte de charge dans la conduite verticale de la vanne en L; la porosité dans le lit entraîné est déterminée à partir de  $v_s$  et  $W_s$ :

$$\epsilon = 1 - \frac{W_s}{\rho_s \cdot A \cdot v_s}$$

où  $A$  est la section droite de la conduite.  $\Delta P_4$  est la perte de charge du lit entraîné dans le coude et dans la conduite horizontale qui précède l'entrée dans le cyclone [fig 2.43]; l'évaluation de cette perte de charge peut être effectuée en suivant la démarche décrite dans la partie [2.2.3.1] [réf 5, 26, 30-32].

La valeur de  $(\Delta P)_2$  ainsi obtenue égale, en valeur absolue, la perte de charge en amont de l'aération, à savoir la conduite verticale et la couche de lit fluidisé sous laquelle est immergée la conduite; on considérera que  $L_2$  englobe la longueur de la conduite verticale au-dessus de l'aération et l'épaisseur de cette couche.

A partir de ce stade, deux solutions sont à envisager:

**La première** correspond à un transport de solide non fluidisé dans la conduite verticale de la vanne en L ( $U_r \leq U_{mf}$ ); l'écoulement s'effectue en lit mobile, et la loi d'ERGUN est applicable. La relation d'ERGUN sera réduite au seul terme visqueux, le second terme ou terme inertiel est négligeable compte tenu de la gamme des vitesses rencontrées.

$$\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_1 = \frac{150 \cdot \eta \cdot (1 - \epsilon_1)^2}{(\psi \cdot d_v)^2 \cdot \epsilon_1^2} \cdot \left[ \frac{Q_1}{A \cdot \epsilon_1} + \frac{W_s}{\rho_s \cdot A \cdot (1 - \epsilon_1)} \right]$$

$\epsilon_1$  est la porosité du lit mobile dans la conduite verticale,  $\epsilon_1 = \epsilon_{mf}$ ;

$Q_1$  est le débit volumique du gaz ascendant, passant par la conduite verticale de la vanne en L; sachant que  $Q_a = Q_1 + Q_2$ .

On déduit de la relation d'ERGUN le débit de gaz vertical ascendant  $Q_1$ , et par suite le débit d'aération,  $Q_a$ .

**La deuxième** solution est caractérisée par la présence d'un lit fluidisé dans la conduite verticale de la vanne en L ( $U_r > U_{mf}$ ). La relation (R2.10) est une des plus rigoureuses donnant la perte de charge sous forme différentielle ( $dP/dz$ ) [réf 44, 69, 71].

$$\begin{aligned}
 -\left(\frac{dP}{dz}\right) = & \frac{1}{R_1} \cdot \rho_s \cdot (1 - \epsilon_1) \cdot f_s \cdot v_s^2 + \frac{1}{R_1} \cdot \rho_g \cdot \epsilon_1 \cdot f_g \cdot u_1^2 & (R2.10) \\
 & \text{composantes de friction avec la paroi} \\
 & + \rho_s \cdot (1 - \epsilon_1) \cdot g + \rho_g \cdot \epsilon_1 \cdot g \\
 & \text{composantes de gravité} \\
 & + \rho_s \cdot (1 - \epsilon_1) \cdot v_s \cdot \frac{dv_s}{dz} + \rho_g \cdot \epsilon_1 \cdot u_1 \cdot \frac{du_1}{dz} \\
 & \text{composantes d'accélération}
 \end{aligned}$$

avec

- $\rho_g$ , la masse volumique du gaz, en  $\text{kg/m}^3$ ;
- $\rho_s$ , la masse volumique du solide, en  $\text{kg/m}^3$ ;
- $R_1$ , le diamètre de la conduite verticale, en m;
- $v_s$ , la vitesse réelle du solide, en m/s;
- $u_1$ , la vitesse interstitielle du gaz, en m/s;
- $\epsilon_1$ , la porosité moyenne dans la conduite verticale;
- $f_g$  et  $f_s$ , les coefficients de friction du gaz et du solide.

Les coefficients de friction  $f_g$  et  $f_s$  de la relation (R2.10) peuvent être ceux habituellement utilisés dans les relations de perte de charge de type FANNING. Il existe de nombreuses corrélations permettant de calculer ces coefficients [réf 8, 48, 49]. Voici celles qui ont été retenues:

$$f_g = 0.046 \cdot \text{Re}^{-0.20}$$

$$f_s = 0.0285 \cdot \frac{\sqrt{2 \cdot R_1 \cdot g}}{v_s}$$

respectivement, d'après BLASIUS et d'après KONNO et SAITO [réf 44], avec

$$Re = \frac{2 \cdot R_1 \cdot \rho_g \cdot U_1}{\eta}$$

La porosité moyenne du lit peut être calculée en résolvant, par exemple, une équation du type de celle de LEUNG [réf 72]:

$$u_r = a \cdot \epsilon^2 + b \cdot \epsilon + c$$

Cette relation a un domaine d'application trop restreint; en effet, les coefficients a, b et c n'ont été donnés par les auteurs que pour des cas particuliers. KNOWLTON et coll. [réf 6] ont également établi une relation permettant de calculer la porosité dans la conduite verticale; elle ne s'applique cependant pas au bullage apparaissant dans cette conduite. MATSEN et coll. [réf 73] proposent une relation plus générale:

$$u_1 = \frac{U(b) \cdot (\epsilon_1 - \epsilon_{mf}) + U_{mf} \cdot (1 - \epsilon_1)}{\epsilon_1 \cdot (1 - \epsilon_1)} - v_s$$

Rappelons que pour un écoulement gaz-solide à co-courant,

$$u_r = u_1 + v_s$$

La vitesse minimale de fluidisation,  $U_{mf}$ , peut être déterminée soit expérimentalement, soit par une des nombreuses formules existantes [réf 34, 74-76]; nous utiliserons la relation de DAVIDSON et HARRISON [réf 77, 78], revue par GELDART [réf 35].

$$Re_{mf} = 8 \cdot 10^{-4} \cdot Ar$$

$Re_{mf}$  est le nombre de REYNOLDS relatif aux particules, au minimum de fluidisation, et  $Ar$ , le nombre d'Archimède

$$Ar = \frac{d v^3 \cdot \rho_g \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g}{\eta^2}$$

La porosité,  $\epsilon_{mf}$ , est accessible par la relation d'ERGUN au minimum de fluidisation, mais pour le type de particules utilisé, on peut en première approximation admettre que:

$$\epsilon_{mf} = \epsilon_{lit\ fixe}$$

La vitesse des bulles,  $U(b)$ , est habituellement donnée par l'expression suivante [réf 68]:

$$U(b) = 0,35 \cdot \sqrt{2 \cdot g \cdot R_1}$$

En résumé, pour chaque valeur de  $\alpha$ , la démarche développée ici fournit d'une part, une valeur de  $W_s$ , et d'autre part, deux valeurs possibles de  $Q_a$ .

#### **2.5.4 Vitesse minimale de déplacement horizontal**

Grâce à un modèle d'empilement des particules, on peut déterminer ce que l'on appellera la "vitesse minimale de déplacement". Précisons que cette grandeur est apparentée à la vitesse de saltation et encore plus à la vitesse de saltation d'une particule unique (évaluée par ZENZ) [cf 2.3.2] dans son concept de base, mais qu'elle diffère de celle-ci au moins par sa définition.

Vitesse de saltation: c'est la vitesse minimale de gaz nécessaire pour transférer les particules d'un bout à l'autre d'une conduite horizontale. Il existe de nombreuses corrélations relatives aux définitions propres pratiquement à chacun des auteurs [réf 5, 42, 79]. La définition de la vitesse de saltation comme étant la vitesse correspondant au minimum de la perte de charge par unité de longueur est assez répandue [réf 80] [fig 2.21, 2.22].

Vitesse minimale de déplacement: c'est la vitesse de gaz nécessaire à un grain de surface d'un dépôt (ou empilement) pour franchir l'obstacle formé par les grains voisins; nous la symboliserons par  $U_{md}$ .

La conséquence de ces définitions, est qu'une vitesse de gaz inférieure à la vitesse minimale de déplacement est inefficace, alors que le déplacement de solide est possible pour des vitesses inférieures à la vitesse de saltation [réf 80].

Ajoutons que la définition de  $U_{md}$  est relative à un roulement de la particule plutôt qu'à un glissement. La démarche utilisant un empilement de sphères pour la détermination d'une vitesse minimale du gaz de transport a été inspirée de l'ouvrage de BOOTHROYD [réf 46].

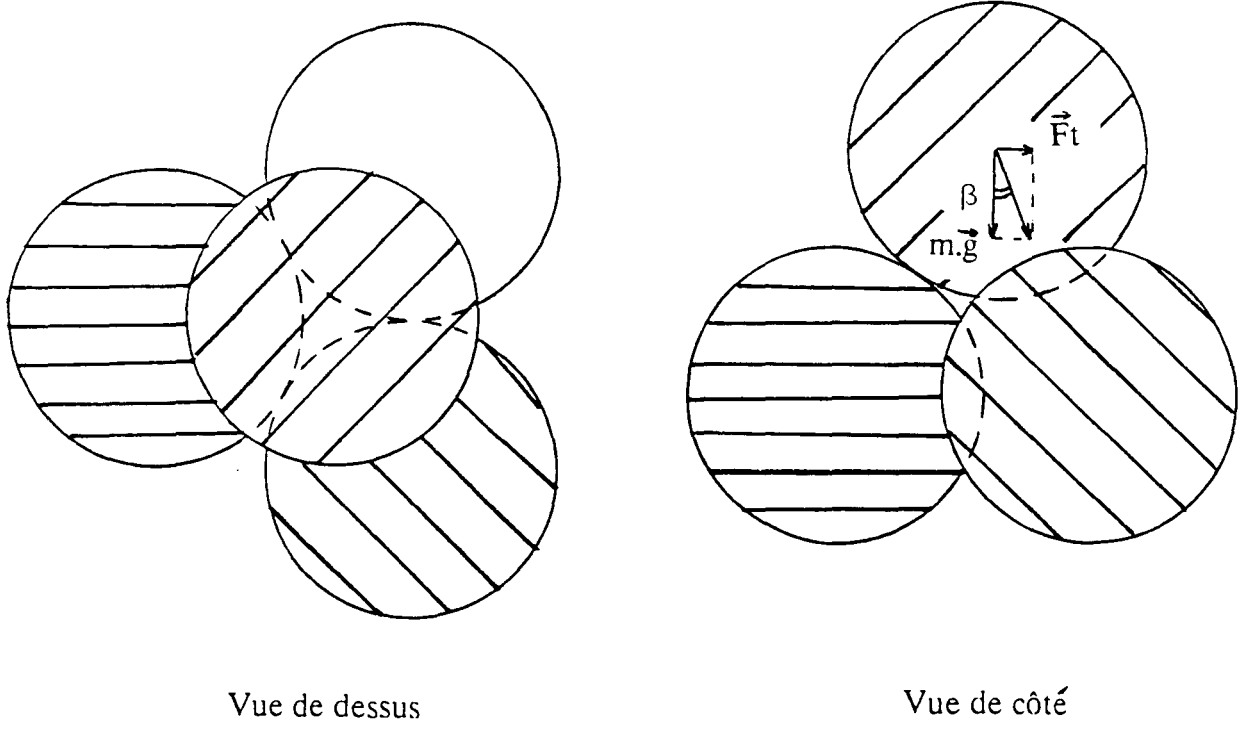
La vitesse minimale de déplacement, contrairement à la vitesse de saltation, ne dépend pas explicitement de la géométrie de la conduite, mais seulement du régime hydrodynamique d'écoulement, donc du nombre de REYNOLDS. Il est habituellement admis [réf 79] que la vitesse de saltation croît avec le diamètre de la conduite à la puissance 0,25 à 0,40, or la vitesse minimale de déplacement est indépendante de la taille de la conduite. Cela vient du fait que  $U_{md}$  décrit la vitesse du gaz à l'interface gaz-solide. En revanche, la vitesse moyenne traversant la conduite, et qui produit  $U_{md}$  à l'interface, dépend de la géométrie de cette conduite, entre autres par l'intermédiaire du régime d'écoulement ( $Re$ ); elle dépend aussi de la géométrie de la conduite par la contribution du faible flux de gaz à travers la phase stagnante de solide dans le fond de la conduite.

On peut aisément imaginer que plus la vitesse du gaz est élevée et supérieure à  $U_{md}$ , plus la phase stagnante dans la conduite horizontale diminue d'épaisseur. Lorsque la vitesse du gaz est inférieure à  $U_{md}$ , la surface de la phase stagnante n'est plus érodée;  $U_{md}$  est par conséquent liée à  $\alpha$ , l'angle de partage entre la zone stagnante et la zone de déplacement du solide au sein de la conduite horizontale, d'où l'importance de sa détermination.

L'exemple de calcul qui va être développé concerne le solide utilisé pour notre expérimentation. Par conséquent, il ne sera tenu aucun compte des forces de cohésion, fréquentes pour les fines particules appartenant au groupe C de la classification de GELDART [réf 35]. On suppose des grains sphériques, de mêmes diamètres,  $d$ , dans un arrangement hexagonal compact. La portion d'empilement à étudier constitue un tétraèdre, composé de quatre sphères de diamètre  $d$  [fig 2.49].

Le grain de surface devra franchir l'obstacle formé de deux des trois grains avoisinants, sur lesquels il repose. Il faut pour ce faire appliquer une force latérale suffisante pour que la résultante des forces (force de traînée + poids) soit dirigée en dehors de la surface de contact. Pour être considéré comme mobile, le grain sphérique supérieur passe d'un plan incliné formé de son centre et de deux des trois centres des sphères du même plan horizontal, au plan vertical. Comme nous supposons que les trois grains sont de même diamètre  $d$ , l'angle  $\beta$  entre les deux plans est déduit de la géométrie de sorte que:

$$\tan \beta = \frac{1}{2\sqrt{2}}$$



**Figure 2.49: Représentation de l'empilement au voisinage de l'interface couche stagnante-bulle: vues de dessus et latérale.**

Pour que le grain soit mobile, la condition suivante doit être respectée:

$$|| \vec{F}_t || \geq || m \cdot \vec{g} || \cdot \tan \beta$$

où  $m$  est la masse d'une particule sphérique de diamètre  $d$ ,  $m = \rho_s \cdot \pi \cdot d^3 / 6$ .  
 $\vec{F}_t$  est assimilée à la force de traînée. Nous admettrons que la surface de contact efficace entre le grain et le gaz est équivalente à celle du grain en suspension. Dans le cas d'une suspension, nous avons expliqué pourquoi il était souhaitable de faire intervenir le facteur de forme,  $\psi$  [cf 2.4.3], pour corriger le diamètre des grains.

$$F_t = \frac{1}{2} \cdot U_g^2 \cdot C_d \cdot \rho_g \cdot S$$

avec  $U_g$ , la vitesse du gaz,  
 $\rho_g$ , la masse volumique du gaz,

S, la section d'une particule sphérique de diamètre d,  $S = \pi \cdot d^2 / 4$  et Cd, le coefficient de traînée,  $Cd = 18,5 \cdot Rep^{-0,60}$  pour le régime d'écoulement transitoire. On pourra vérifier à posteriori que l'on est bien dans ce régime d'écoulement.

La formule finale de la vitesse minimale de déplacement d'une particule est la suivante:

$$U_{md} = \left( \frac{g \cdot \rho_s \cdot d^{1,6}}{39,46 \cdot \rho_g^{0,4} \cdot \eta^{0,6}} \right)^{\left(\frac{1}{1,4}\right)}$$

L'application numérique à notre catalyseur donne:

$U_{md} = 0,867$  m/s, à température ambiante, ce qui correspond à un nombre de REYNOLDS,  $Rep = 15$ ;  $U_{md} = 0,834$  m/s, pour une température de 400°C, et un nombre de REYNOLDS  $Rep = 5$  (régime d'écoulement transitoire dans les deux cas).

Si le nombre de REYNOLDS appartenait au régime d'écoulement laminaire ou turbulent, cela n'aurait en rien compliqué la démarche, tout au moins à ce niveau. La vitesse de déplacement pour des régimes d'écoulement quelconques pourra aussi être calculée en utilisant l'expression de Cd définie par MORSI et ALEXANDER [cf 2.4].

### **2.5.5 Récapitulation de la modélisation**

Le modèle est bâti autour d'un nombre important d'équations; dans le souci d'en donner un aspect synthétique, nous avons regroupé les formules dans cette partie, et présenté la démarche de résolution dans l'algorithme [fig 2.50].



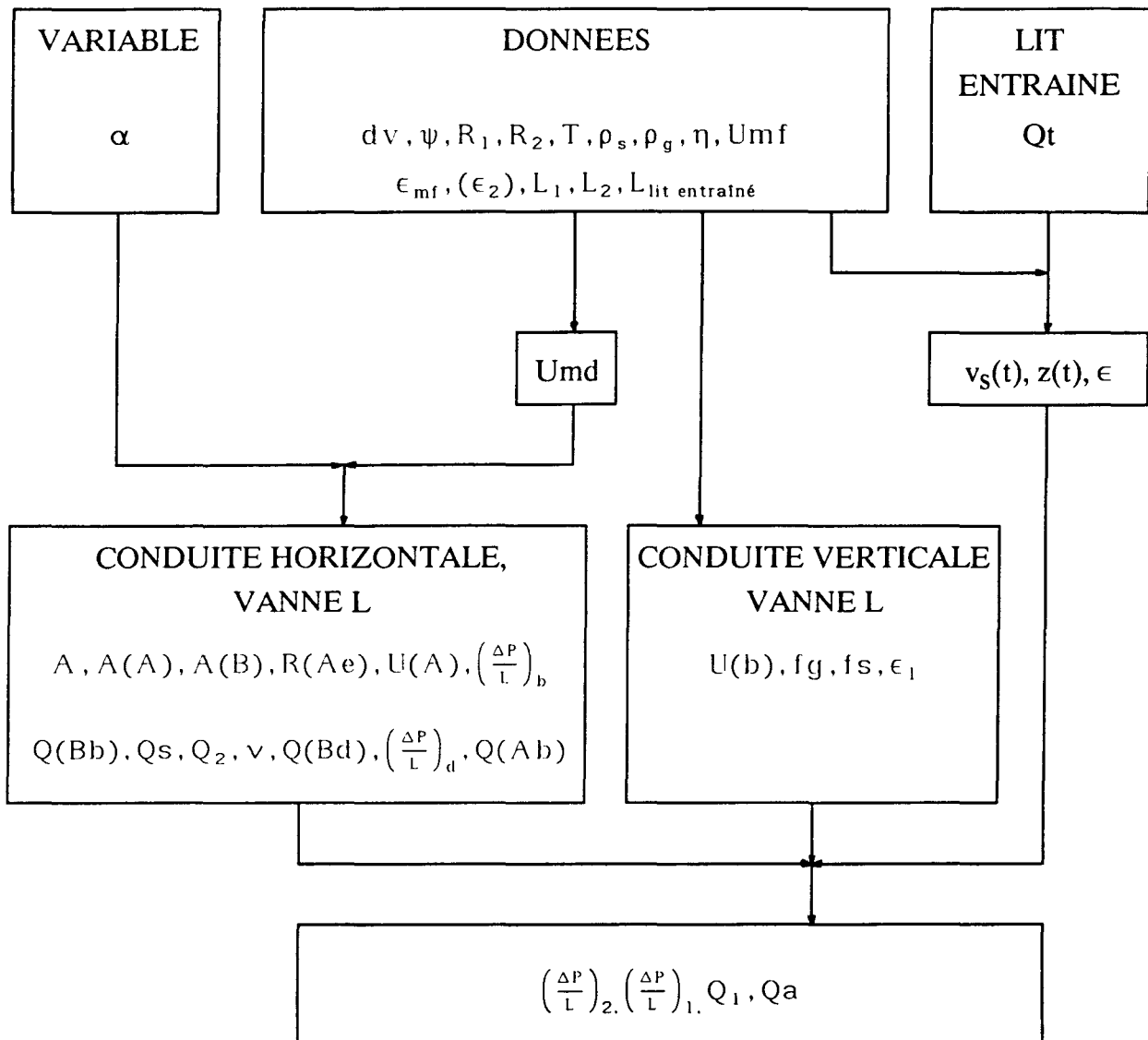


Figure 2.50: Algorithme de la modélisation.

### 2.5.5.1 Variable

Le taux de remplissage de la conduite horizontale de la vanne en L par la phase stagnante est caractérisé par l'angle  $\alpha$  [fig 2.44]. Théoriquement,  $0 \leq \alpha \leq \pi$ ; dans nos conditions  $40^\circ \leq \alpha \leq 50^\circ$

### 2.5.5.2 Géométrie

Les sections relatives à la conduite horizontale sont:

$$A = \pi \cdot R_2^2$$

$$A(A) = R_2^2 \cdot (\alpha - \sin \alpha \cdot \cos \alpha)$$

$$A(B) = A - A(A)$$

Le rayon équivalent de la section A(A) est:

$$R(Ae) = \frac{R_2 \cdot (\alpha - \sin \alpha \cdot \cos \alpha)}{\alpha + \sin \alpha}$$

### 2.5.5.3 Vitesses et porosités

La vitesse minimale de déplacement horizontal pour un régime d'écoulement transitoire est:

$$U_{md} = \left( \frac{g \cdot \rho_s \cdot d^{1.6}}{39,46 \cdot \rho_g^{0.4} \cdot \eta^{0.6}} \right)^{\left(\frac{1}{1.4}\right)}$$

Les vitesses des dunes ou des bulles en mouvement horizontal sont déterminées d'après la relation de BENJAMIN modifiée [réf 66]:

$$U(A) = 0,70 \cdot \frac{A}{A(B)} \cdot \sqrt{2 \cdot g \cdot R_2}$$

Les porosités de la phase stagnante et des dunes (supposées identiques et égales à la porosité d'un lit au minimum de fluidisation) sont:

$$\epsilon_2 = \epsilon_{mf}$$

La porosité d'un lit au minimum de fluidisation  $\epsilon_{mf}$ , calculée par la relation d'ERGUN [réf 33] limitée au terme visqueux est:

$$\rho_s \cdot g \cdot (1 - \epsilon_{mf}) = \frac{150 \cdot \eta \cdot (1 - \epsilon_{mf})^2 \cdot U_{mf}}{(\psi \cdot d_v)^2 \cdot \epsilon_{mf}^3}$$

La vitesse minimale de fluidisation, obtenue par la relation de DAVIDSON & HARRISON [réf 77, 78], et GELDART [réf 35], est:

$$Re_{mf} = 8 \cdot 10^{-4} \cdot Ar$$

La porosité dans la conduite verticale de la vanne en L si l'écoulement s'effectue en lit mobile est:

$$\epsilon_1 = \epsilon_{mf}$$

La vitesse du gaz,  $u_1$  (et donc le débit de gaz,  $Q_1$ ), dans la conduite verticale de la vanne en L est obtenue d'après la relation d'ERGUN:

$$\left( \frac{\Delta P}{L} \right)_1 = \frac{150 \cdot \eta \cdot (1 - \epsilon_1)^2}{(\psi \cdot d_v)^2 \cdot \epsilon_1^2} \cdot \left[ \frac{Q_1}{A \cdot \epsilon_1} + \frac{W_s}{\rho_s \cdot A \cdot (1 - \epsilon_1)} \right]$$

Si l'écoulement est bouchonnant dans la conduite verticale de la vanne en L, la porosité moyenne peut être calculée par la formule (R2.10) [réf 44]. Avant d'intégrer cette relation, on peut en première approximation ne conserver que la composante de perte de charge de gravité du solide, les autres composantes pourront être négligées.

$$\begin{aligned}
-\left(\frac{dP}{dz}\right) = & \frac{1}{R_1} \cdot \rho_s \cdot (1 - \epsilon_1) \cdot f_s \cdot v_s^2 + \frac{1}{R_1} \cdot \rho_g \cdot \epsilon_1 \cdot f_g \cdot u_1^2 & \text{(R2.10)} \\
& \text{composantes de friction avec la paroi} \\
& + \rho_s \cdot (1 - \epsilon_1) \cdot g + \rho_g \cdot \epsilon_1 \cdot g \\
& \text{composantes de gravité} \\
& + \rho_s \cdot (1 - \epsilon_1) \cdot v_s \cdot \frac{dv_s}{dz} + \rho_g \cdot \epsilon_1 \cdot u_1 \cdot \frac{du_1}{dz} \\
& \text{composantes d'accélération}
\end{aligned}$$

Si l'on veut effectuer un calcul plus rigoureux, il faut d'une part, évaluer les coefficients de friction  $f_g$  et  $f_s$  [cf 2.5.5.4], et d'autre part, combiner la relation (R2.10) à celle de la vitesse moyenne du gaz dans la conduite verticale de la vanne en L pour l'écoulement bouchonnant (MATSEN et coll. [réf 73]):

$$u_1 = \frac{U(b) \cdot (\epsilon_1 - \epsilon_{mf}) + U_m f \cdot (1 - \epsilon_1)}{\epsilon_1 \cdot (1 - \epsilon_1)} - v_s$$

La vitesse des bulles en mouvement vertical ascendant est déduite de l'expression [réf 68]

$$U(b) = 0,35 \cdot \sqrt{2 \cdot g \cdot R_1}$$

La porosité dans le lit entraîné est:

$$\epsilon = 1 - \frac{W_s}{\rho_s \cdot A \cdot v_s}$$

La vitesse des particules dans le lit entraîné est obtenue par la relation (R2.4) [cf 2.4.2.1]:

$$v_s = u_g - \frac{B_1 - B_2 \cdot \exp(C_1 \cdot t + C_2)}{1 - \exp(C_1 \cdot t + C_2)} \quad \text{(R2.4)}$$

#### 2.5.5.4 Pertes de charge

La perte de charge dans la conduite horizontale de la vanne en L, au niveau d'une bulle en régime laminaire est déduite de la relation de POISEUILLE intégrée sur un anneau de la section équivalente d'une bulle:

$$\left(\frac{\Delta P}{L}\right) = \frac{8 \cdot U_{md} \cdot \eta}{d \cdot (2 \cdot R(Ae) - d)}$$

La perte de charge dans la conduite horizontale de la vanne en L, au niveau d'une bulle est déterminée par la relation de POISEUILLE intégrée sur toute la section équivalente occupée par une bulle; cette relation permet de calculer le débit de gaz dans la bulle, Q(Ab):

$$Q(Ab) = \left(\frac{\Delta P}{L}\right)_b \cdot \frac{\pi \cdot R(Ae)^4}{8 \cdot \eta}$$

La relation d'ERGUN appliquée à la phase stagnante au niveau d'une bulle permet de calculer le débit de gaz, Q(Bb), à travers la phase stagnante:

$$\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_b^{st} = \frac{150 \cdot \eta \cdot (1 - \epsilon_2)^2}{(\psi \cdot d v)^2 \cdot \epsilon_2^3} \cdot \left(\frac{Q(Bb)}{A(B)}\right)$$

La même relation d'ERGUN appliquée cette fois-ci à la phase stagnante au niveau d'une dune permet de calculer le débit de gaz, Q(Bd), à travers la phase stagnante:

$$\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_d^{st} = \frac{150 \cdot \eta \cdot (1 - \epsilon_2)^2}{(\psi \cdot d v)^2 \cdot \epsilon_2^3} \cdot \left(\frac{Q(Bd)}{A(B)}\right)$$

La perte de charge globale en aval de l'aération est:

$$(\Delta P)_2 = L_2 \cdot \left[ v \cdot \left(\frac{\Delta P}{L}\right)_d + (1 - v) \cdot \left(\frac{\Delta P}{L}\right)_b \right] + \Delta P_3 + \Delta P_4$$

La perte de charge,  $\Delta P_4$ , du coude et du lit entraîné horizontal qui précède le cyclone est déterminée en suivant les indications données dans la partie [2.2.3.1] [réf 5, 26, 30-32].

La perte de charge du lit entraîné vertical,  $\Delta P_3$ , est obtenue en appliquant la relation (R2.10):

$$\begin{aligned}
 -\left(\frac{dP}{dz}\right) = & \frac{1}{R} \cdot \rho_s \cdot (1 - \epsilon) \cdot f_s \cdot v_s^2 + \frac{1}{R} \cdot \rho_g \cdot \epsilon \cdot f_g \cdot u_g^2 & (R2.10) \\
 & \text{composantes de friction avec la paroi} \\
 & + \rho_s \cdot (1 - \epsilon) \cdot g + \rho_g \cdot \epsilon \cdot g \\
 & \text{composantes de gravité} \\
 & + \rho_s \cdot (1 - \epsilon) \cdot v_s \cdot \frac{dv_s}{dz} + \rho_g \cdot \epsilon \cdot u_g \cdot \frac{du_g}{dz} \\
 & \text{composantes d'accélération}
 \end{aligned}$$

Avant d'intégrer cette relation, on peut en première approximation ne conserver que la composante de perte de charge de gravité du solide, les autres composantes pourront être négligées.

Si l'on veut effectuer un calcul plus rigoureux, il faut d'une part, évaluer les coefficients de friction  $f_g$  et  $f_s$ , et d'autre part connaître des grandeurs telles que  $v_s(t)$  et  $z(t)$ .

Coefficient de friction gaz-paroi d'après BLASIUS:

$$f_g = 0.046 \cdot Re^{-0.20}$$

Coefficient de friction solide-paroi d'après KONNO et SAITO [réf 44]:

$$f_s = 0,0285 \cdot \frac{\sqrt{2 \cdot g \cdot R_1}}{v_s}$$

Vitesse des particules dans le lit entraîné (R2.4) [cf 2.4.2.1]:

$$v_s = u_g - \frac{B_1 - B_2 \cdot \exp(C_1 \cdot t + C_2)}{1 - \exp(C_1 \cdot t + C_2)} \quad (R2.4)$$

Trajectoire des particules dans le lit entraîné (R2.7) [cf 2.4.2.2]:

$$z = (u_g - B_1) \cdot t + \frac{B_1 - B_2}{C_1} \cdot \ln \left[ \frac{1 - \exp(C_1 \cdot t + C_2)}{1 - \exp(C_2)} \right]$$

### 2.5.5.5 Bilans de débits volumiques dans la conduite horizontale

Bilan volumique global sur une tranche comportant une bulle:

$$Q_2 + Q_s = Q(Bb) + Q(Ab)$$

Bilan volumique global sur une tranche comportant une dune:

$$Q_2 + Q_s = \underbrace{U(A) \cdot A(A)}_{\text{solide}} \cdot (1 - \epsilon_2) + \underbrace{[U(A) \cdot \epsilon_2 + U_{mf}] \cdot A(A)}_{\text{gaz dans la dune}} + \underbrace{U(Bd) \cdot A(B)}_{\text{gaz de la phase stagnante}}$$

Bilan volumique de solide:

$$Q_s = v \cdot U(A) \cdot A(A) \cdot (1 - \epsilon_2)$$

### 2.5.5.6 Relation de contrôle de Qs par Q2

Pour une vanne en L convenablement dimensionnée [cf 2.5.3], le débit de solide devrait être lié au débit de gaz passant par la conduite horizontale de la vanne en L, par la relation (R2.9):

$$\frac{U_{mf}}{\epsilon_2} = \frac{Q_2}{A \cdot \epsilon_2} - \frac{Q_s}{A \cdot (1 - \epsilon_2)} \quad (R2.9)$$

Du fait de la construction de la vanne en L dans notre montage, cette formule ne peut s'appliquer, on utilise alors une relation empirique:

$$W_s = 161 \cdot Q_2 - 3.3 \cdot 10^{-3} \quad \text{où} \quad W_s = Q_s \cdot \rho_s$$

### 2.5.5.7 Débit d'aération

Il existe deux débits d'aération pour chaque valeur de  $\alpha$

$$Q_a = Q_1 + Q_2$$

### 2.5.6 Application du modèle au pilote

Nous allons, dans cette partie, décrire la procédure d'application du modèle et expliquer les phénomènes physiques qui interviennent au sein de la vanne en L. Des applications à basse (20°C) et hautes températures (320 et 400°C) seront effectuées. On trouvera les notions utiles à la compréhension des résultats de l'application à haute température dans la partie [2.7]. Nous essayerons ensuite d'évaluer la perte de charge additionnelle due à la zone d'accélération lorsque le débit de transport passe de  $1,34 \cdot 10^{-3}$  à  $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$  [cf 2.2.4.2]. Puis finalement, nous étudierons le partage du débit d'aération en une portion  $Q_1$  et une portion  $Q_2$ .

La figure [2.51] montre l'adéquation entre le modèle et l'expérience. Les détails numériques sont en partie regroupés dans l'annexe [6.7]. Le modèle a été appliqué aux conditions figurant dans le tableau [6.2]; la température est de 20°C. Nous avons corrélé la courbe issue du calcul à celle provenant des résultats expérimentaux [tableau 6.2] en ajustant le coefficient de la relation de BENJAMIN; les valeurs des coefficients a et b de la relation donnant  $Q_s$  en fonction de  $Q_2$  [cf 2.5.3] n'ont pas été modifiées. En conservant les valeurs établies des différents coefficients, nous avons appliqué le modèle à d'autres conditions, en l'occurrence où la température de manipulation est de 200 et 320°C. Nous constatons que la température a peu d'influence sur la partie montante des courbes [fig 2.5.1], par conséquent on peut admettre que la relation  $Q_s = f(Q_2)$  est invariable pour la gamme de température explorée. On remarque que le modèle reproduit qualitativement les observations expérimentales, à savoir d'une part, la baisse du maximum du débit de solide en fonction de la température, et d'autre part, le décalage de la branche droite des courbes vers les débits  $Q_a$  plus faibles lorsque la température augmente.

Le tracé final des courbes de modélisation [fig 2.51] nécessite de connaître la contribution de la perte de charge du lit entraîné, celle-ci a pu être calculée par la relation (R2.10) [tableau 2.6]. La valeur trouvée est proche de 800 Pa à 20°C (600 Pa à 320°C). L'application de la relation (R2.10) est délicate lorsque l'écoulement n'est pas parfaitement dilué. L'illustration pourrait en être faite grâce à une série de manipulations effectuée dans la partie [2.2.4.2]



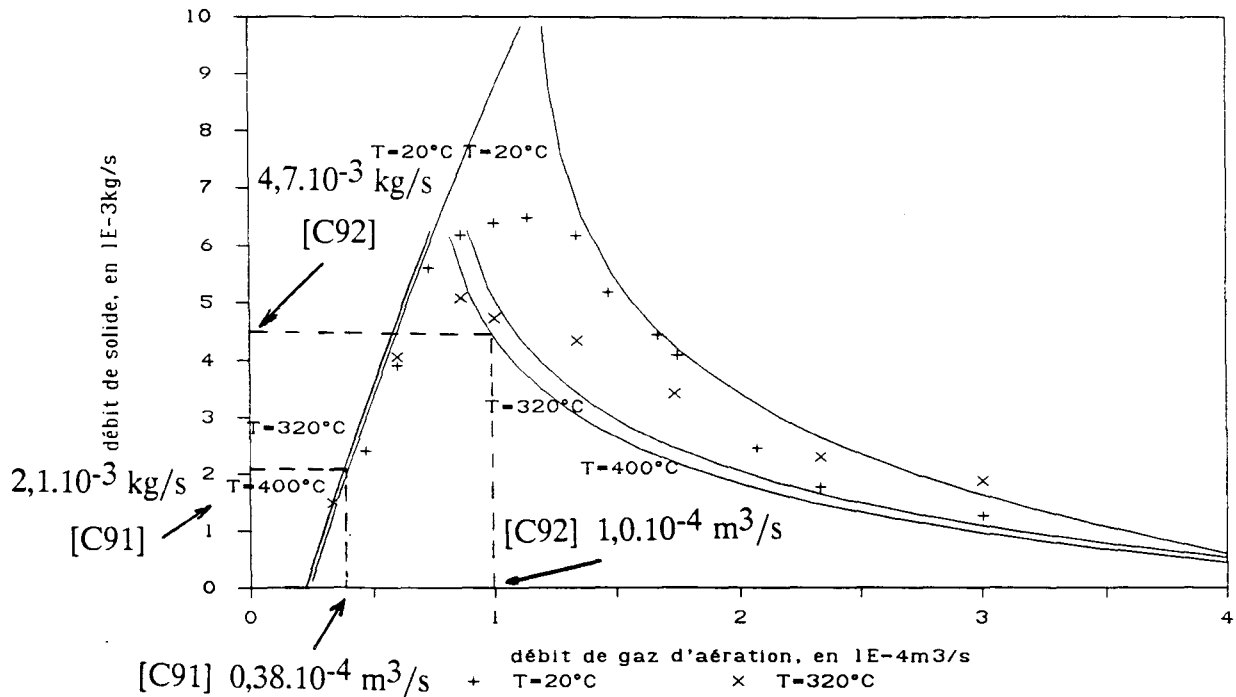


Figure 2.51: Débit de solide en fonction du débit d'aération pour 3 températures; comparaison des résultats fournis par le modèle de la vanne en L, pour les températures  $20^\circ\text{C}$ ,  $320^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$ , avec les points expérimentaux, à  $20^\circ\text{C}$  et  $320^\circ\text{C}$ .  $Q_t = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ , et  $Q_f = 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ .

qui avait pour but de mettre en évidence l'effet d'une réduction du débit de transport (de  $1,34 \cdot 10^{-3}$  à  $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ ) [fig 2.14]; dans ce cas, il existe une incertitude sur le type d'écoulement dans la partie basse du réacteur (écoulement moins dilué, reflux de solide,...). Nous pouvons cependant estimer l'ordre de grandeur de cette perte de charge simplement en appliquant le modèle aux données expérimentales puis en ajustant la valeur de la perte de charge du lit entraîné [fig 2.52]. La perte de charge ainsi obtenue par ce procédé est d'environ 1600 Pa (à  $20^\circ\text{C}$ ), soit deux fois la valeur correspondant à un débit de transport de  $1,34 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ . La perte de charge attribuée au bas du lit entraîné est donc de 800 bar environ, qui est une valeur réaliste.

Tableau 2.6: Effet de la température sur la perte de charge du lit entraîné.

| TEMPERATURE<br>en °C | ( $\Delta P$ ), en Pa, pour<br>$W_s = 5 \cdot 10^{-3}$ kg/s<br>$Q_t = 1,34 \cdot 10^{-3}$ m <sup>3</sup> /s |
|----------------------|---|
| 20                   | ~ 800   |
| 320                  | ~ 600   |
| 400                  | ~ 600   |

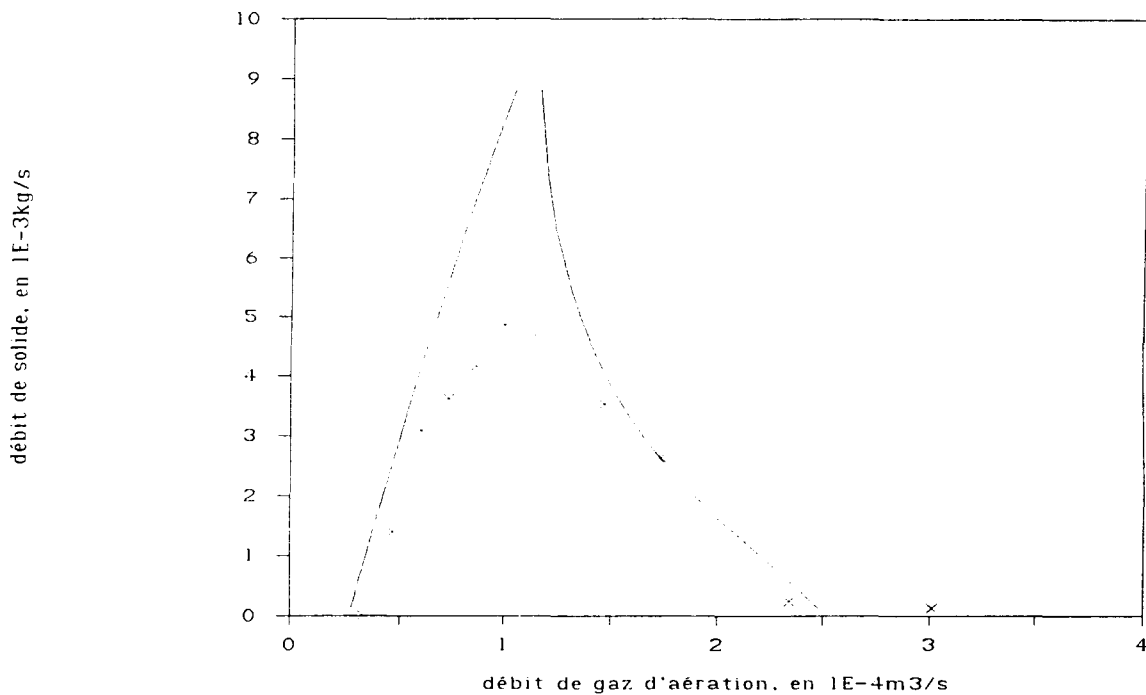


Figure 2.52: Débit de solide en fonction du débit d'aération, après réduction du débit de transport, qui passe de  $1,31 \cdot 10^{-3}$  à  $1,00 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/s; comparaison des résultats fournis par le modèle de la vanne en L avec les points expérimentaux afin d'en déduire la perte de charge attribuée au bas du lit entraîné; la température est de 20°C et  $Q_f = 2,67 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/s.

La procédure d'application du modèle est de faire varier le paramètre  $\alpha$  ; en partant d'une valeur de  $\alpha$  caractérisant le taux de remplissage de la conduite horizontale de la vanne en L par la phase stagnante, on aboutit à une seule valeur du débit de solide,  $W_s$ , en revanche il

existe deux valeurs du débit d'aération,  $Q_a$ ; ces deux valeurs sont la conséquence de deux types d'écoulements gaz-solide possibles dans la conduite verticale de la vanne en L:

-le premier est l'écoulement dense en lit mobile (il correspond à la branche croissante sur la figure [2.51]),

-le second est l'écoulement pistonnant (il correspond à la branche décroissante sur la figure [2.51]).

Si l'on augmente la valeur du paramètre  $\alpha$  tout en restant dans le premier type d'écoulement, la perte de charge dans chacune des conduites, horizontale et verticale, croît également jusqu'à ce qu'elle atteigne son maximum dans la conduite verticale, correspondant au début de la fluidisation et au débit maximum de solide délivré par la vanne en L; l'augmentation de la perte de charge est produite ici par un débit d'aération croissant; au-delà du minimum de fluidisation, on entre dans le second type d'écoulement dans la conduite verticale, ceci se traduit par une baisse de la perte de charge en fonction de  $Q_a$ , car la quantité de solide diminue dans cette conduite, du fait de l'expansion du lit de solide, le passage du gaz devient prédominant par cette conduite au détriment de la conduite horizontale; la conséquence est une baisse de la perte de charge dans les deux conduites, ce qui produit une baisse du débit de solide parallèlement à l'augmentation du débit d'aération.

On constate que le modèle prévoit un maximum de débit de solide supérieur à l'expérience; cette différence s'explique en faisant la correspondance de la courbe  $W_s = fct(Q_a)$  avec les courbes de fluidisation des poudres de type B de la classification de GELDART [fig 6.5]. En effet, lorsque le débit dans la conduite verticale s'approche du débit minimum de fluidisation (au voisinage du débit maximum de solide), la perte de charge, à travers le lit mobile s'écoulant dans la conduite verticale de la vanne en L, est moins importante que ce qui est prévu par les équations, du fait de l'expansion du lit. La perte de charge dans la conduite verticale plafonne donc de façon précoce, et si le débit de gaz augmente davantage, la perte de charge aura plutôt tendance à baisser. Au-delà du maximum de débit de solide, l'écoulement dans la ligne verticale de la vanne en L est bouchonnant. L'équation de perte de charge (R2.10) se réduit alors à un seul terme dominant, qui, après intégration s'écrit:

$$(\Delta P)_1 = \rho_s \cdot g \cdot (1 - \epsilon_1) \cdot L_1$$

Le partage du débit d'aération en une portion passant par la conduite verticale et une autre par la conduite horizontale, semble être un des points fondamentaux caractérisant le fonc-

tionnement de la vanne en L; l'autre point fondamental est la loi qui donne le débit de solide en fonction du débit de gaz,  $Q_2$ . Ce dernier point a été discuté dans la partie [2.5.3] [fig 2.48], nous n'y reviendrons pas.

Le tracé, issu du modèle, représentant l'évolution de la proportion du débit d'aération passant par la conduite verticale en fonction du débit d'aération fait apparaître les deux zones distinctes correspondantes aux deux types d'écoulement dans la conduite verticale de la vanne en L [fig 2.53]. La première zone est quasi linéaire (pour les faibles débits d'aération), le débit vertical  $Q_1$  représente alors 15% au démarrage et croît jusqu'à 25% du débit d'aération; c'est d'ailleurs ce qui a été observé expérimentalement [annexe 6.6]. La température modifie le partage  $Q_1$ - $Q_2$  surtout pour les faibles débits d'aération; à haute température la proportion de  $Q_1$  diminue. Cette zone correspond à un écoulement en lit mobile dans la conduite verticale de la vanne en L. Dans la seconde zone, qui succède à la précédente, la proportion du débit vertical est proche de 40% du débit d'aération initial, puis elle croît très rapidement dans un premier temps, jusqu'à tendre, de façon asymptotique, vers 100% du débit d'aération. L'augmentation de la température a pour effet de décaler la courbe vers les débits d'aération plus faibles. Autrement dit, à un débit d'aération fixé, la proportion de  $Q_1$  est plus importante pour les températures élevées (contrairement à la première zone).

Dans la première branche de la courbe, la portion du débit d'aération passant par la conduite verticale est modérée. Dans la seconde branche de la courbe, le débit vertical est important, il a pour effet d'agiter vigoureusement le solide qui s'écoule. La réaction catalytique mise en oeuvre dans le réacteur à lit circulant nécessite comme on le verra plus tard [cf 3] l'existence d'un débit vertical ascendant dans la vanne en L, de manière à maintenir une séparation des atmosphères régnant en amont et en aval de la vanne en L. Le fait que la vanne en L puisse admettre deux débits verticaux pour un même débit de solide donné [fig 2.51, 2.53] peut s'avérer être un avantage, le cas échéant.

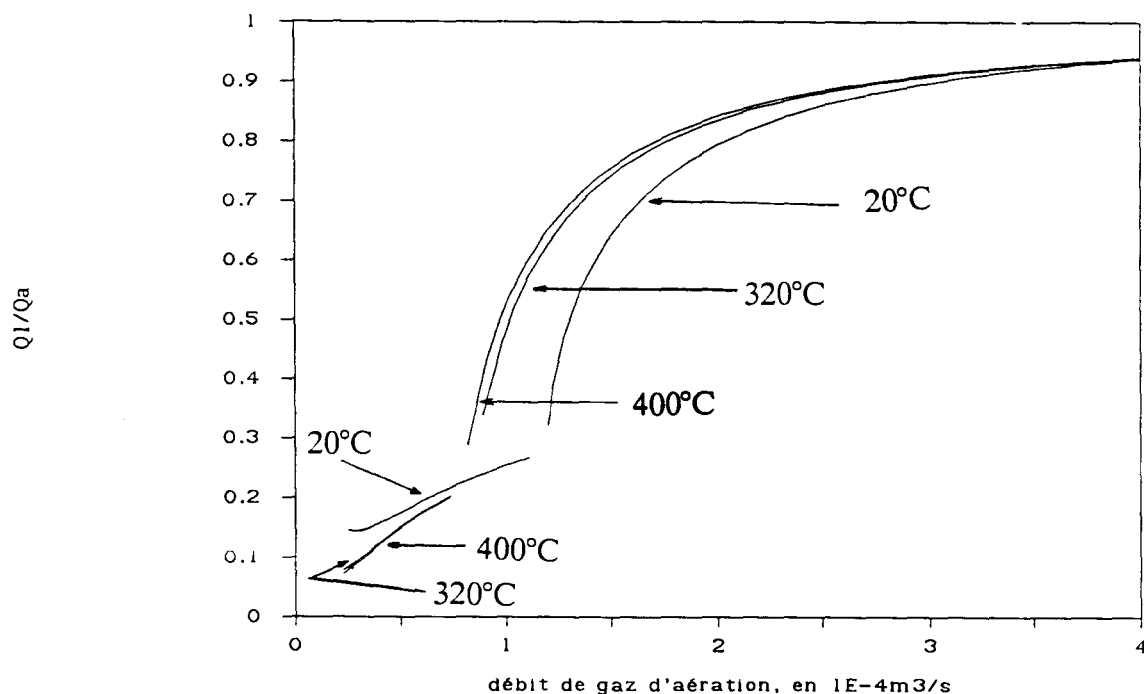


Figure 2.53: Evolution de la proportion du débit d'aération passant par la conduite verticale,  $Q_1$ , en fonction du débit d'aération,  $Q_a$ . Les conditions sont les mêmes que sur la figure [2.51].

### 2.5.7 Conclusion

Le modèle présenté ici est construit de façon modulaire, c'est-à-dire que les différents éléments constituant la vanne en L, et plus généralement, le lit circulant, ont été modélisés par une ou plusieurs équations. Cette manière de procéder permet de substituer certaines formules par de plus performantes lorsque le phénomène décrit devient mieux maîtrisé. Une formulation compacte en un nombre d'équations plus restreint pourrait nuire à son éventuel développement.

L'application du modèle donne des résultats satisfaisants, cependant elle reste fastidieuse au niveau du calcul, principalement par le fait que dans le bas du lit entraîné l'écoulement est non établi; cette particularité a pour conséquence la nécessité de faire intervenir les équations de vitesse et de trajectoire des particules le long du lit entraîné.

Nous avons introduit la notion de vitesse minimale de déplacement des particules dans le modèle; cette grandeur est une caractéristique qui définit théoriquement la vitesse pour laquelle les particules entrent en mouvement; cette grandeur dépend du régime d'écoule-

ment du gaz, mais non explicitement de la géométrie de la conduite.

Le modèle ne tient pas compte de la compressibilité du gaz, il faut cependant préciser que la variation de débit volumique peut atteindre 17% du fait des pertes de charge à travers les lits denses de particules. Lorsque la compressibilité devient trop importante, il faut apporter quelques corrections aux formules [réf 7].

La vanne en L telle qu'elle est dimensionnée dans notre montage présente une conduite verticale plus courte vis à vis de la conduite horizontale que dans les montages de KNOWLTON et coll. [réf 6] et de MONCEAUX [réf 8]; ceci a pour effet d'augmenter le rapport  $Q_1/Q_2$ ; or plus la proportion du débit de gaz d'aération passant par la conduite verticale,  $Q_1$ , est importante, meilleure est la séparation des atmosphères en amont et en aval de la vanne en L. Cette propriété peut s'avérer essentielle dans certaines réactions catalytiques [cf 3].

## 2.6 GRANDEURS HYDRODYNAMIQUES RELATIVES AU LIT ENTRAINE, INTERVENANT EN CATALYSE

La réaction catalytique mise en oeuvre dans un réacteur à lit circulant a lieu dans son lit entraîné, le lieu de mise en contact du catalyseur régénéré (oxydé, hydraté,...) avec un mélange réactif contenant en particulier la substance à oxyder. La réaction progresse tant que le mélange gaz/solide se déplace vers le haut du lit entraîné. Les variations des taux de conversion vont dépendre de plusieurs facteurs hydrodynamiques, thermiques, et chimiques. Les facteurs hydrodynamiques tels que teneur en solide, vitesse du solide et du gaz, déterminent en particulier le temps de contact entre le catalyseur et le mélange réactionnel.

L'étude du mouvement des particules le long du lit entraîné [cf 2.4] a permis d'établir l'existence d'une zone d'accélération dans le bas du lit entraîné. Lorsque la vitesse du solide évolue le long du lit entraîné, la perte de charge par unité de longueur varie également (R2.10). YERUSHALMI et coll. [fig 2.54] [réf 81] relèvent que la valeur de  $\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)$  le long du lit entraîné (ou plus précisément lit fluidisé rapide) baisse dans un premier temps, se stabilise, puis baisse de nouveau. Les trois zones observées sont définies comme étant la zone d'accélération, la zone d'écoulement établi, et la zone de désengagement [cf 2.4.1].

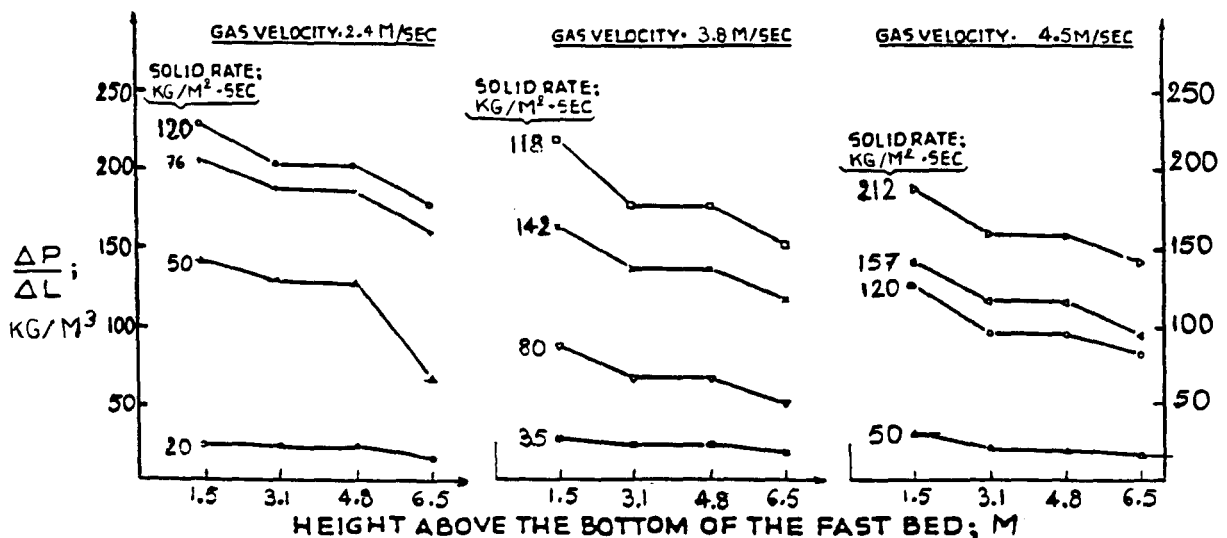


Figure 2.54: Profils de pression d'un lit fluidisé rapide d'après YERUSHALMI et coll.

WEINSTEIN et coll. [réf 82] [fig 2.55] constatent que l'évolution de la porosité du lit,  $\epsilon$ , en fonction de la hauteur (relative) de la conduite du lit entraîné fait également apparaître une région particulière dans le bas du lit. La teneur en solide y est élevée.

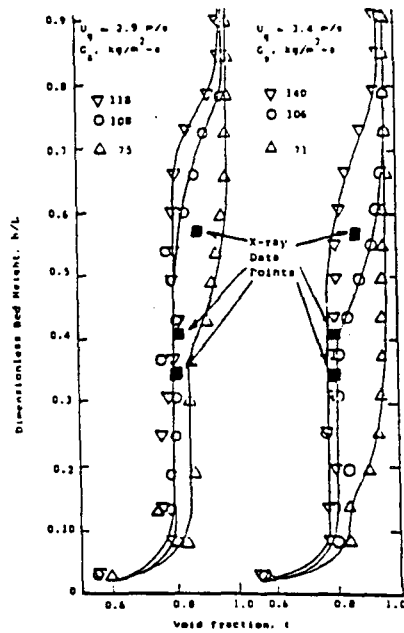


Figure 2.55: Profils de porosité du lit d'après WEINSTEIN et coll.

MONCEAUX [réf 8], disposant dans son installation d'un nombre de prises de pression dans le tube de transport plus important que YERUSHALMI et coll. [réf 81] [fig 2.39], a pu, avec plus de précision dessiner les profils de pression [fig 2.56, 2.57]. Toutefois, la zone d'accélération (partie gauche des courbes) est insuffisamment desservie. MONCEAUX observe que les hauteurs d'accélération et de désengagement augmentent lorsque le débit de solide croît. De plus, la vitesse superficielle du gaz de transport agit favorablement en augmentant la zone de régime établi, au détriment des deux zones avoisinantes.



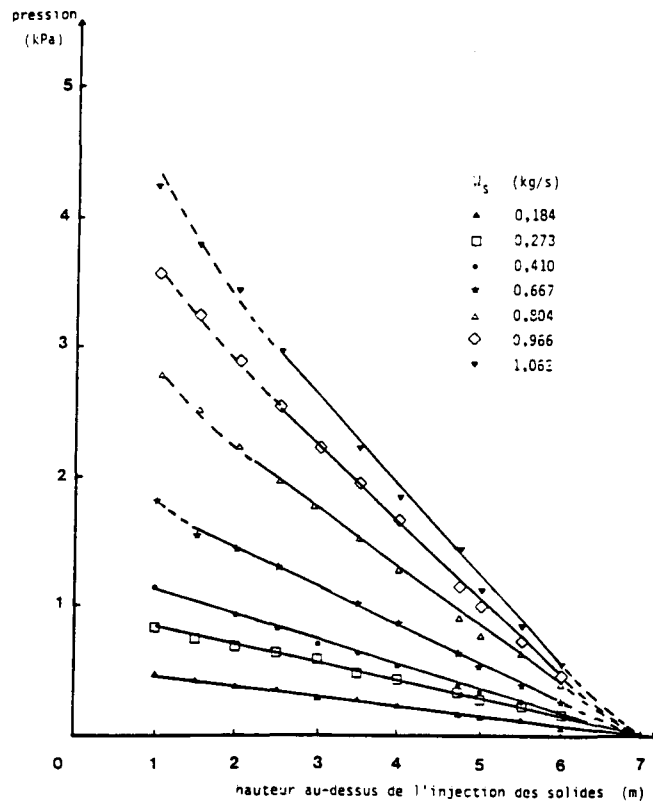


Figure 2.56: Profils de pression pour  $U_g = 2,9$  m/s, d'après MONCEAUX.

La zone d'accélération bien que toujours insuffisamment maîtrisée, a été le sujet de plusieurs travaux (YOUSFI [réf 17], YANG [réf 83] et MONCEAUX [réf 8]); nous avons vu [cf 2.4.2] la théorie proposée par YOUSFI. MONCEAUX a tenté de comprendre le phénomène d'accélération en s'aidant des équations générales des écoulements probabilistes; suite aux hypothèses de base émises par MOLODTSOF la perte de charge, pour une conduite cylindrique [réf 64], se compose de trois termes, qui correspondent respectivement à la gravité, aux frottements gaz-paroi et à l'interaction particule-paroi:

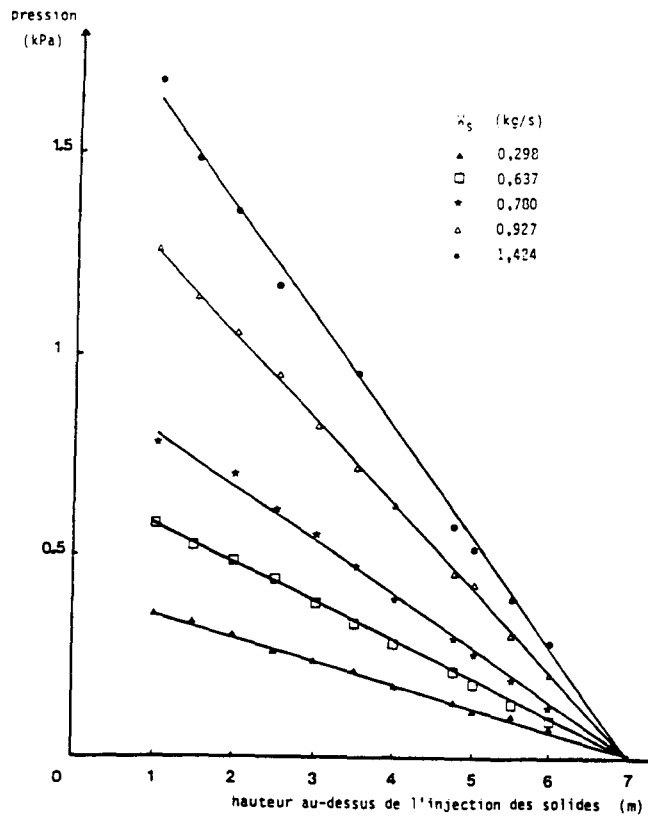


Figure 2.57: Profils de pression pour  $U_g=6$  m/s, d'après MONCEAUX.

$$-\frac{\partial P}{\partial Z} = g \cdot [\rho_s \cdot (1 - \epsilon) + \rho_g \cdot \epsilon] - \frac{2}{R} \cdot (\sigma_{rz})_{r=R} - \frac{2}{R} \cdot (Sr_z)_{r=R}$$

avec

$\sigma_{rz}$ : le tenseur de contrainte visqueuse dans la phase gaz

$Sr_z$ : le tenseur d'interaction particule-paroi

### 2.6.1 Porosité du lit

Dans la littérature [réf 17, 18-23], il est reconnu qu'un écoulement vertical ascendant à co-courant en phase diluée a tendance à adopter un profil radial de vitesse du solide; ce profil de vitesse s'accompagne notamment d'une ségrégation radiale de la porosité du lit. On qualifie ce type d'écoulement de "coeur-anneau".

Dans notre étude, nous avons négligé ce phénomène, mais en revanche, il est tenu compte du profil axial. A tout moment, la porosité du lit est donnée par la relation:

$$\epsilon = 1 - \frac{W_s}{\rho_s \cdot A \cdot v_s}$$

Le lit entraîné du pilote n'étant pas équipé de l'appareillage de mesure de la vitesse, l'effet de la température n'a pu être suivi expérimentalement. Nous avons en revanche à notre disposition un jeu de formules, (R2.4 et R2.7) décrivant le mouvement des particules, et (R2.10), permettant de calculer la perte de charge le long du lit entraîné. Les équations développées ou reprises de la littérature permettent de tenir compte de la température.

Nous avons représenté l'évolution de la vitesse du solide dans le lit entraîné, pour 3 températures, 20°C, 320°C et 400°C [fig 2.58], à  $Q_t = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$  et  $W_s = 5 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}$ . La vitesse des particules du lit entraîné semble être peu influencée par la température.

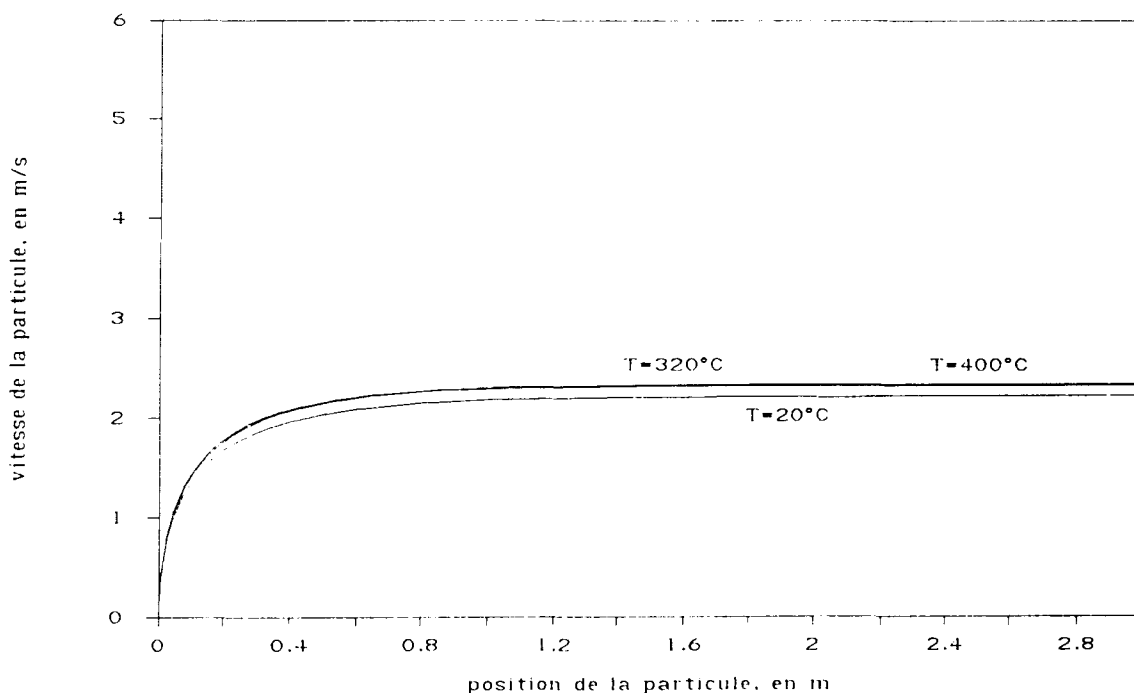


Figure 2.58: Vitesse du solide en fonction de la position axiale le long du lit entraîné, pour 3 températures;  $Q_t = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ ,  $W_s = 5 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}$ .

Dans le tableau [2.7], nous avons appliqué l'équation de vitesse (R2.4 ou R2.5) à une particule ( $dv = 295 \mu\text{m}$  [cf 6.2], et  $\rho_s = 2800 \text{ kg/m}^3$ ) en écoulement établi, pour 3 températures données.

Tableau 2.7: Effet de la température sur la vitesse du solide dans le lit entraîné.

| TEMPERATURE<br>en °C | COEFFICIENT a<br>( $v_s = u_g - a$ ) |
|----------------------|--------------------------------------|
| 20                   | 2,065                                |
| 320                  | 1,944                                |
| 400                  | 1,956                                |

Il faut toutefois apporter une précision concernant l'application de cette formule; l'expression (R2.4) décrit la vitesse d'une particule isolée; or en réalité, on a affaire à un ensemble de particules; par conséquent, on ne peut plus faire l'assimilation de  $u_g$  à  $U_g$ . Lorsque la porosité est éloignée de l'unité, dans la zone d'accélération du lit entraîné par exemple, la relation précédente, donnant  $\epsilon$ , doit faire l'objet d'un calcul itératif. Les interactions avec la paroi et entre particules sont omises; la principale source d'incertitude sur les calculs provient de cette omission. D'autres phénomènes ont été occultés, comme par exemple, les effets électrostatiques, la compressibilité du gaz, ou la distribution granulométrique.

La figure [2.59] représente les résultats des calculs de l'évolution de la porosité du lit en fonction de la hauteur du tube de transport, effectués pour le catalyseur [annexe 6.4] à deux débits de transport ( $0,8 \cdot 10^{-3}$  et  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ ) et deux débits de solide ( $3 \cdot 10^{-3}$  et  $5 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}$ ), proches de ceux utilisés dans les expériences catalytiques. La méthode de calcul est essentiellement la même que celle décrite dans la partie [2.4.2.4]. Pour chaque vitesse du gaz on évalue d'abord la vitesse du solide en fonction du temps et de sa position dans le lit entraîné. La combinaison des deux fonctions  $v_s(t)$  et  $z(t)$ , avec l'expression donnant  $\epsilon$  aboutit aux courbes représentées sur la figure [2.59]. On obtient pour la zone d'accélération une longueur entre 20 et 30 cm; cette zone correspond à une teneur en solide ( $1 - \epsilon$ ) élevée; elle augmente quand la porosité en régime établi baisse, c'est-à-dire quand le débit de solide croît (à  $Q_t = \text{cte}$ ) ou lorsque le débit de transport  $Q_t$  baisse (à  $W_s = \text{cte}$ ).

La figure [2.60] montre l'effet de la température sur le profil de la porosité du lit; on voit que cette influence est très peu significative.

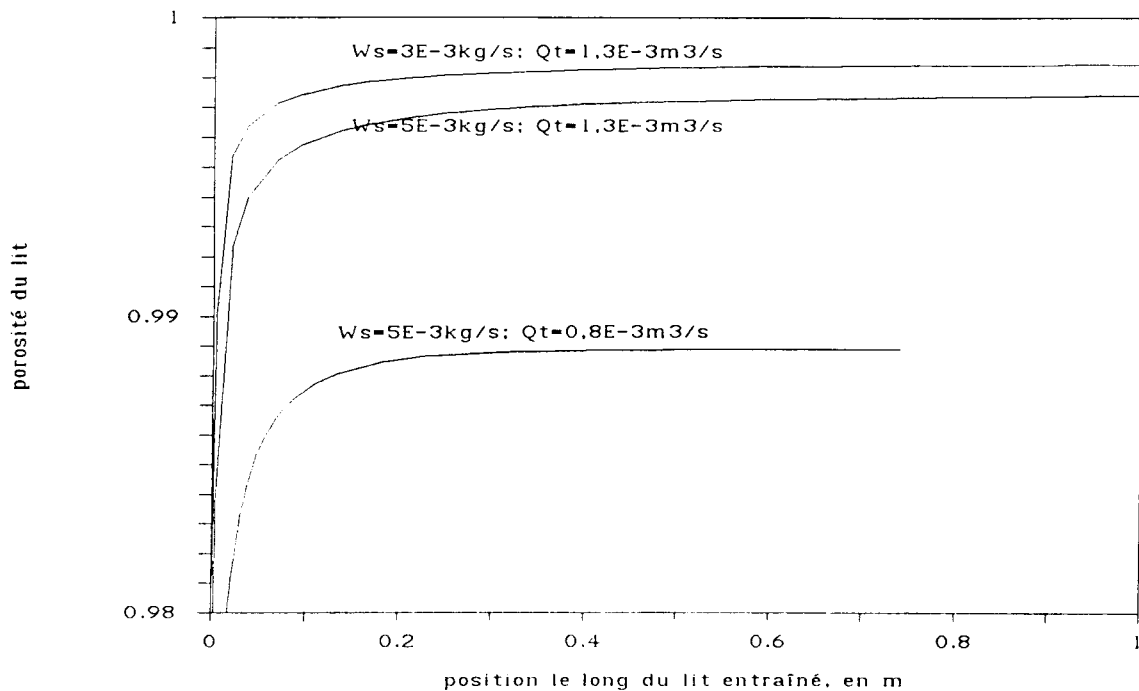


Figure 2.59: Porosité du lit entraîné en fonction de la hauteur, pour  $W_s$  et  $Q_t$  variants, à 20°C.

Ce type de graphique [fig 2.59, 2.60] est utile à l'interprétation des données obtenues en catalyse [3.2.1]; il donne la porosité du lit à une cote donnée; il est également possible d'évaluer la porosité moyenne du lit sur une certaine hauteur de conduite, pour cela il suffit de procéder à une intégration numérique sur une tranche donnée. Dans les conditions de manipulations [C92] ( $Q_a=1,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ ,  $Q_t=1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ ,  $Q_f=2,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ ,  $W_s=4,7 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}$ ,  $T_f=345^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{vanne}}=T_t=400^\circ\text{C}$ ) [cf 3.2.1.3.1], le calcul portant sur le lit entraîné en régime établi donne  $\epsilon=0,999$  ( $1-\epsilon=0,001$ ); dans les mêmes conditions mais sur une hauteur de lit de 0,1 m (cote 0) située dans le bas du lit, le calcul donne une porosité moyenne de  $\epsilon=0,99$  ( $1-\epsilon=0,01$ ) [cf 3.2.1.13].

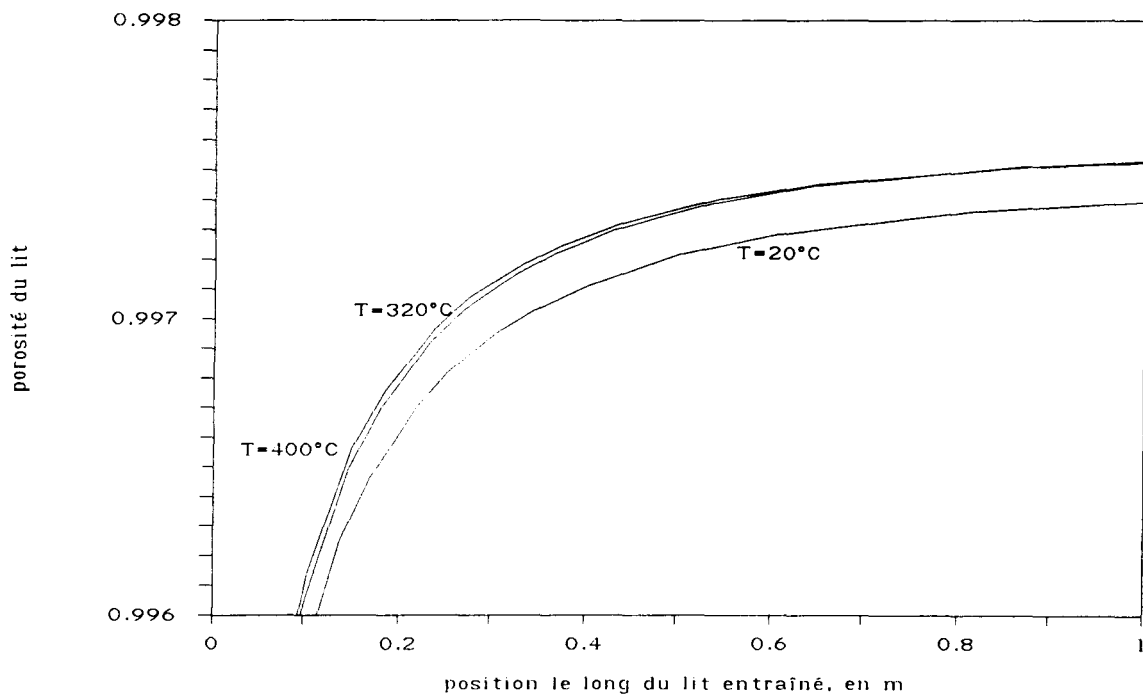


Figure 2.60: Porosité en fonction de la position le long du lit entraîné, pour 3 températures;  $Qt = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ ,  $Ws = 5 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}$ .

### 2.6.2 Temps de contact gaz-solide - temps de séjour du solide

Parmi les grandeurs d'hydrodynamique susceptibles d'apparaître dans les équations cinétiques d'une réaction catalytique hétérogène, il y a en plus de la porosité du lit, le rapport du volume apparent du lit catalytique sur le débit volumique du fluide,  $V/Q$ , que l'on nomme abusivement temps de contact,  $\tau_c$ . On a coutume de rapporter  $\tau_c$  au débit volumique ( $Q$ ) entrant dans le réacteur.

Les comparaisons entre lits fixes peuvent être explicites directement avec l'expression:

$$\tau_c = \frac{V}{Q}$$

compte tenu du fait que la porosité des lits est quasiment invariable pour des mêmes géométries de particules ( $\epsilon \approx 0,42$ ).

Cependant, dans le cas d'un lit fluidisé, et à fortiori d'un lit entraîné, cette formule n'est plus suffisante, car  $\epsilon$  est différente selon les conditions de fonctionnement du réacteur, et évolue même le long du réacteur comme on vient de le voir dans la partie précédente. Pour pouvoir comparer les temps de contact entre différents réacteurs, la porosité doit intervenir dans la définition de  $\tau_c$  (R2.11).

$$\tau_c = \frac{A}{Qt} \cdot \int (1 - \epsilon) \cdot dz$$

soit

$$\tau_c = \frac{Ws}{\rho_s \cdot Qt} \cdot \int \frac{dz}{v_s} = \frac{Ws}{\rho_s \cdot Qt} \cdot \tau_s \quad (\text{R2.11})$$

où  $Qt$  est le débit volumique du gaz entrant dans le réacteur (lit entraîné);  $\tau_s$  est le temps de séjour du catalyseur dans le lit entraîné. Le temps de séjour représente lui aussi un paramètre intéressant pour la mise au point des réactions d'oxydation ménagées dans un réacteur à lit circulant travaillant en mode découplé ("redox").

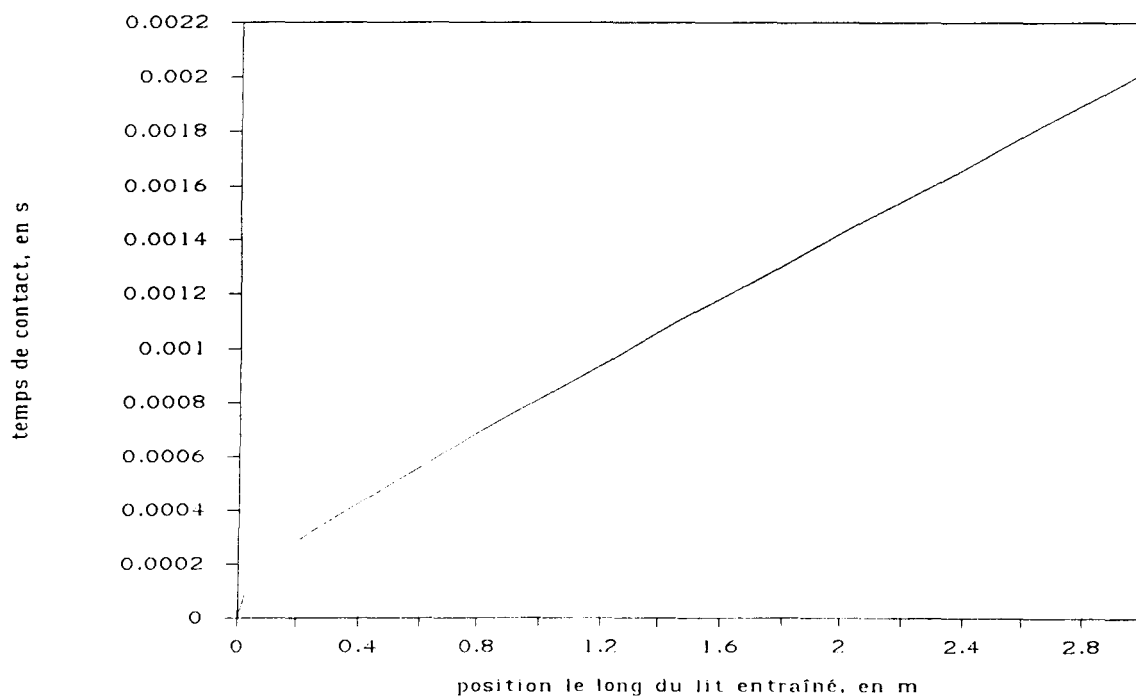
La figure [2.61] montre un exemple d'évolution du temps de contact le long du lit entraîné.

D'après la formule  $z=f(t)$  (R2.7), on peut connaître le temps de séjour des particules en tout point du lit entraîné (vertical), pour un débit de solide  $Ws$  et un débit de gaz de transport  $Qt$ , donnés. Ensuite, on applique la formule (R2.11) pour calculer le temps de contact  $\tau_c$ , entre le bas du lit entraîné et une position donnée le long de celui-ci. Dans les conditions de manipulation en catalyse (séries [C91] et [C92]) [cf 3.2.1.3], les temps de séjour et de contact, pour une hauteur de réacteur à lit entraîné de 2,7 m (cote 4), sont respectivement de ( $Qt$  a été exprimé à 0°C pour le calcul de  $\tau_c$ ):

$$\tau_s = 1,5 \text{ s et } \tau_c = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ s, pour } Ws = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s [C91], et}$$

$$\tau_s = 1,6 \text{ s et } \tau_c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ s, pour } Ws = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s [C92];}$$

les débits de solide ayant été déterminés par le modèle de la vanne en L développé dans la partie [2.5.3].



**Figure 2.61: Temps de contact en fonction de la cote du lit entraîné à 20°C;  $W_s = 5.10^{-3}$  kg/s,  $Q_t = 1,34.10^{-3}$  m<sup>3</sup>/s.**

A titre de comparaison, nous allons évaluer les temps de séjour du catalyseur dans le lit fluidisé et dans la vanne en L. Dans le lit fluidisé, on détermine  $\tau_s$  en faisant le rapport de la masse de catalyseur présente dans ce compartiment, sur le débit de solide  $W_s$ ; pour  $W_s = 4,7.10^{-3}$  kg/s déterminé dans les conditions [C92] par le modèle [cf 2.5.3], le temps de séjour est  $\tau_s \approx 25$  minutes au plus [cf 2.1.2.1.1] (55 minutes dans les conditions [C91], c'est-à-dire pour  $W_s = 2,1.10^{-3}$  kg/s). L'écoulement de solide dans la vanne en L n'est pas régulier, en ce sens qu'il s'effectue par dunes dans la conduite horizontale et par bouchons sous certaines conditions dans la conduite verticale. Si l'on tient compte de  $W_s$ , de la longueur et de la section des dunes, et de leur vitesse de déplacement dans la conduite horizontale, il est possible d'évaluer le temps de séjour du catalyseur passant par la conduite horizontale, et de façon plus générale dans la vanne en L, moyennant la connaissance de la longueur de la conduite verticale. Le détail de la description phénoménologique de l'écoulement en dunes est développé dans la partie [2.5.3] consacrée à la modélisation de la vanne en L. Pour les conditions de manipulations [C92],  $W_s = 4,7.10^{-3}$  kg/s, le temps de séjour de la vanne en L est d'environ 2 minutes (4 minutes dans les conditions [C91], c'est-à-dire pour  $W_s = 2,1.10^{-3}$  kg/s). Les valeurs déterminées ici sont d'un intérêt fondamental pour l'interprétation des données obtenues en catalyse [3.2.1].



## 2.7 PRECISION SUR L'EFFET DE LA TEMPERATURE

L'étude des lits circulants dans la littérature ne porte pas en général sur le paramètre température; en ce qui nous concerne, l'étude du lit circulant avait pour but d'utiliser ce type de montage pour une réaction catalytique à haute température (400°C). La température intervient non seulement sur la masse volumique et la viscosité, mais aussi semble-t-il en modifiant la porosité au minimum de fluidisation.

Pour illustrer la controverse sur le thème de la porosité au minimum de fluidisation,  $\epsilon_{mf}$ , liée ou non à la température, nous allons en donner un aperçu. En 1981 PATTIPATI et coll. [réf 84] nous apprennent que  $\epsilon_{mf}$  est indépendante de la température. Affirmation réfutée par BOTTERIL et coll. en 1982 [réf 85]; ces derniers étant à leur tour mis en doute par PATTIPATI et coll. la même année [réf 86] arguant de l'invalidité de l'expérience. En 1987, SAXENA et coll. [réf 87] annoncent que  $\epsilon_{mf}$  dépend de la température dans certain cas, idée alors largement répandue. Ils interprètent ce phénomène par des considérations hydrodynamiques:

- la nature de la variation de  $\epsilon_{mf}$  diffère selon le diamètre des grains et la gamme de température;  $\epsilon_{mf}$  dépend des forces inter-particulaires, donc de l'écoulement du fluide au voisinage des grains, et par conséquent, du nombre de REYNOLDS;
- pour le régime laminaire, les forces inter-particulaires sont négligeables et par conséquent  $\epsilon_{mf}$  est invariable quelque soit la température.

FATAH [réf 34] constate que quelque soit la technique de mesure de  $\epsilon_{mf}$ , cette dernière varie peu avec la température; en revanche les disparités de valeurs entre les techniques sont importantes; par conséquent, il est impossible d'en tirer des conclusions irréfutables, c'est également la conclusion de BIN [réf 88]. Pour les besoins de son étude, FATAH [réf 34] a établi une loi empirique du type:

$$Ar = a \cdot Re_{mf}^b$$

où a et b sont des fonctions de la température, Ar, le nombre d'Archimède [cf 2.5.3], et  $Re_{mf}$ , le nombre de REYNOLDS relatif aux particules au minimum de fluidisation.

La vitesse minimale de fluidisation change avec la température; pour s'en convaincre il suffit de considérer la relation d'ERGUN au minimum de fluidisation:

$$A_r = \frac{150 \cdot (1 - \epsilon_{mf}) \cdot \text{Re}_{mf}}{\epsilon_{mf}^3 \cdot \psi^2} + \frac{1,75 \cdot \text{Re}_{mf}^2}{\epsilon_{mf}^3 \cdot \psi}$$

terme visqueux                      terme inertiel

soit

$$\rho_s \cdot g \cdot (1 - \epsilon_{mf}) = \frac{150 \cdot (1 - \epsilon_{mf})^2 \cdot \eta \cdot \text{Umf}}{\epsilon_{mf}^3 \cdot (\psi \cdot dv)^2} + \frac{1,75 \cdot \rho_g \cdot (1 - \epsilon_{mf}) \cdot \text{Umf}^2}{\epsilon_{mf}^3 \cdot \psi \cdot dv}$$

où  $dv$  est le diamètre, et  $\psi$ , le facteur de forme des particules [cf 2.4.3].

Lorsque le nombre de REYNOLDS au minimum de fluidisation est grand (c'est le cas des grosses particules - groupe D de GELDART), le terme inertiel (second terme de la relation d'ERGUN) est dominant, or dans ce dernier, l'effet de l'augmentation de la température provoque la diminution de la masse volumique du gaz, ce qui s'accompagne d'une augmentation de  $\text{Umf}$ , la vitesse superficielle du gaz au minimum de fluidisation.

Lorsque le nombre de REYNOLDS au minimum de fluidisation est faible (pour les petites particules ou fines particules - groupes A, C, et B de GELDART), c'est le terme visqueux (premier terme de la relation d'ERGUN) qui prédomine. La viscosité augmentant avec la température, la relation d'ERGUN fait apparaître une diminution de  $\text{Umf}$ .

# **LA REACTION CATALYTIQUE**

## 3 LA REACTION CATALYTIQUE

### 3.1 DESCRIPTIONS TECHNIQUES

#### 3.1.1 Le pilote - lit circulant

Le réacteur-pilote à lit circulant a été décrit au paragraphe [2.1.2.1]. Lors du fonctionnement en réacteur catalytique, l'alimentation du lit fluidisé est constituée d'eau, d'oxygène et d'azote; celle du lit entraîné est composée d'acide isobutyrique, d'oxygène et d'azote (de l'eau est parfois ajoutée); l'aération n'est constituée que d'azote, en fonctionnement ordinaire du pilote [tableau 3.1]. Les différentes alimentations sont vaporisées avant leur introduction dans le lit circulant. Les produits de réaction peuvent s'échapper du montage par l'ouverture située au-dessus du cyclone [fig 2.1]. Nous allons dans ce qui suit compléter la description de l'installation par celle de la partie analytique.

Au niveau de chaque prise de température dans le lit entraîné [cf 2.1.2.2], un piquage sert au prélèvement du catalyseur et du gaz pour leur analyse ultérieure [fig 3.1].

La température de réaction est de 390 ou 400°C. La durée de mise en régime, ou de stabilisation pour des conditions données est fixée au minimum à 24h.

##### 3.1.1.1 Analyses des gaz

L'avancement des réactions est suivi par l'analyse des produits (IBA: acide isobutyrique, MAA: acide méthacrylique, ACE: acétone, ACA: acide acétique, PRO: propène, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) le long du lit entraîné qui compte huit piquages, dont cinq ont été utilisés [fig 3.1]; ils ont été nommés cotes 0 à 4, et sont localisés respectivement aux hauteurs 0,10-0,74-1,47-2,09-2,70 m par rapport à la base du lit entraîné.

Le piquage est composé d'un tube de 1/4" de diamètre et d'environ 50 mm de longueur, soudé perpendiculairement au lit entraîné [fig 3.1 et 3.2]. A l'autre bout de ce tube, un T raccorde d'une part un tube vertical de 100 mm permettant la récupération de l'échantillon de mélange gaz-solide, et d'autre part un tube de 100 mm de longueur, dans le prolongement du piquage et muni en amont de tamis métalliques séparés par des grains de quartz, servant à bloquer le passage du catalyseur. L'ensemble du piquage, en acier INOX, est chauffé à une température d'environ 250°C.

A l'extrémité externe du système de piquage, les composants IBA-MAA-ACE-ACA sont piégés dans un barboteur rempli d'eau déminéralisée, puis analysés sur un chromatographe en phase gazeuse (GPC), à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Les non condensables  $N_2$ - $O_2$ - $CO$ - $CO_2$ - $PRO$  sont prélevés avec une seringue en aval du barboteur, puis analysés dans un chromatographe, muni à la fois d'un FID et d'un catharomètre (TCD). Les chromatographes utilisés sont de marques SHIMADZU GC9A, DELSI DI700, et DELSI IGC 121.

Pour soutirer un échantillon, il faut vaincre la perte de charge du tamis, du barboteur et de la conduite véhiculant le prélèvement. En aval du barboteur, on a disposé, soit une pompe à gaz à débit réglable, contrôlé en sortie de pompe, soit un fût rempli d'eau, qui en se vidant, aspire du fluide à un débit connu et inférieur au débit s'écoulant par la sortie verticale sous le raccord en T. Le prélèvement dure de 15 à 30 mn, et le volume de gaz extrait se situe en général entre 3 et 4 litres.

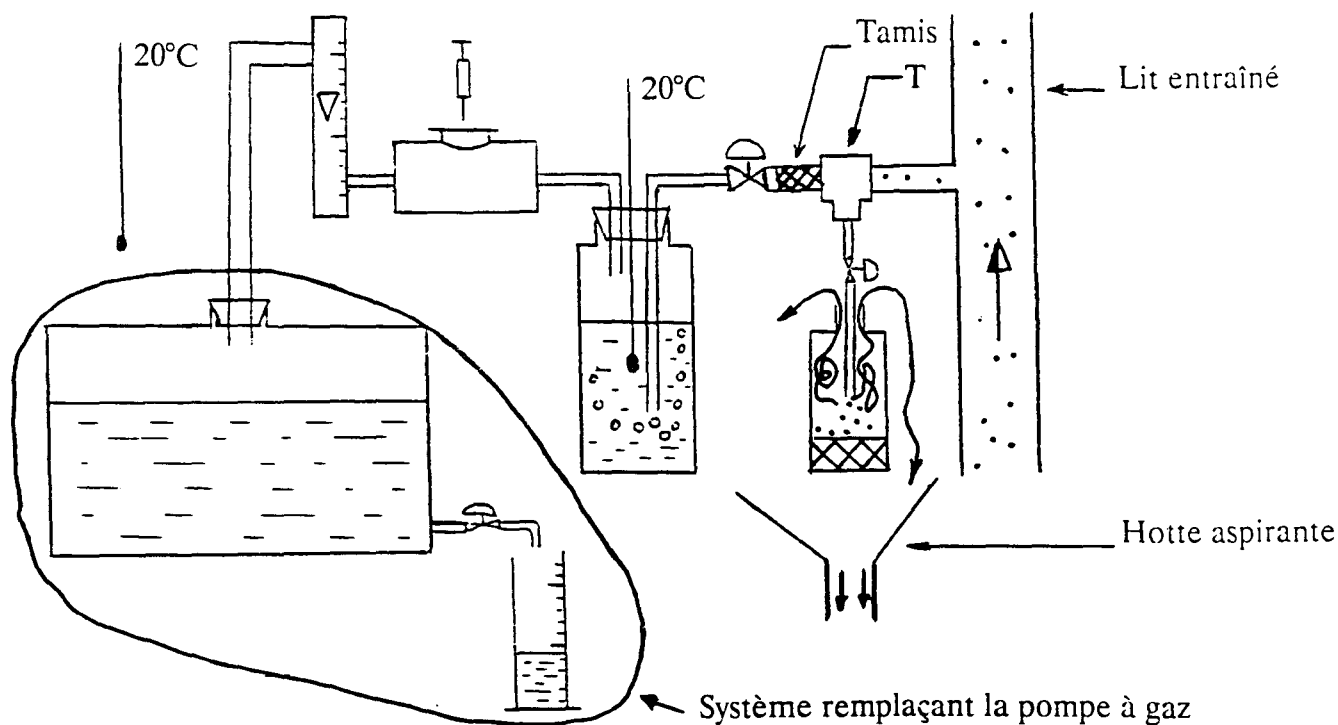


Figure 3.1: Prélèvement des échantillons de gaz du lit entraîné.

## Analyse des gaz

Colonnes (en série):

- Porapak Q 100/200 mesh, 1,5 m de long, 1/8" de diamètre extérieur
- colonne retard (vide), 2,5 m de long, 1/8" de diamètre extérieur
- Tamis moléculaire de 5 Å, 2,5 m de long, 1/8" de diamètre extérieur

Détecteur: TCD

Température du four: 85°C

Température de l'injecteur: 110°C

Température du détecteur: 150°C

Volume injecté: 0,5 ml (seringue)

Débit d'hélium (gaz vecteur): 18 ml/min

| Ordre d'élution:                         | Temps de rétention: |
|--|---------------------|
| -Composite (premier passage des espèces) | 1,2 min             |
| -CO <sub>2</sub>                         | 1,9 min             |
| -O <sub>2</sub>                          | 2,9 min             |
| -N <sub>2</sub>                          | 3,3 min             |
| -CO                                      | 5,9 min             |
| -PRO                                     | 6,9 min             |

Connaissant le débit d'azote (inerte) traversant le réacteur F(N<sub>2</sub>), le chromatogramme obtenu permet de déduire les débits des autres espèces gazeuses F(CO<sub>2</sub>), F(CO), F(O<sub>2</sub>), F(PRO).

## Analyse des liquides

Colonne: OV 351, 30 m de long, 0,53 mm de diamètre intérieur

Détecteur: FID

|                                     |          |          |         |
|-------------------------------------|----------|----------|---------|
| Température du four                 | 45°C     | 115°C    | 180°C   |
| Durée de maintien de la température | 0,5 min  | 3,5 min  | 0,1 min |
| Montée de température               | 10°C/min | 40°C/min | -       |

Température de l'injecteur: 210°C

Température du détecteur: 210°C

Volume injecté: 0,2 µl (seringue)

Débit d'hydrogène (gaz vecteur): 20 ml/min

| Ordre d'élution:                             | Temps de rétention: |
|--|---------------------|
| -ACE   | 0,8 min             |
| -ACA   | 6,8 min             |
| -IBA   | 8,1 min             |
| -MAA   | 10,3 min            |
| -AV (acide valérique, sert d'étalon interne) | 11,2 min            |

La durée du prélèvement (entre 15 et 30 minutes) de l'échantillon piégé dans le barboteur est mesurée. La solution est complétée avec de l'eau jusqu'à 0,250 kg. Le volume de gaz ayant traversé le barboteur pendant le prélèvement est mesuré à la température ambiante que l'on prend soin de relever. A l'aide de l'analyse des gaz on accède au volume d'azote (inerte) ayant traversé le barboteur. Cette même analyse des gaz fournit également le débit des non condensables traversant le réacteur; on en déduit les débits des espèces IBA-MAA-ACE-ACA, à savoir F(IBA), F(MAA), F(ACE), F(ACA).

Avant d'adopter en définitive ce système d'analyse, deux autres méthodes ont été testées [fig 3.2]. Toutes deux ont un point commun, celui d'être en ligne, c'est-à-dire que le fluide débarrassé du catalyseur est directement envoyé en continu dans une boucle d'injection (de 300 µl maintenue à 250°C). Une vanne d'injection envoie périodiquement le contenu de la boucle vers le chromatographe pour analyse. Une nouvelle injection est possible après la fin de l'analyse. Toute la ligne de transport du fluide est maintenue à une température de 250°C. Dans le premier système, le tamis était placé entre le lit entraîné et le T, mais des grains de catalyseur obstruaient le tamis et se déposaient entre le lit entraîné et le tamis ce qui aurait pu prolonger le temps de contact entre le fluide et le catalyseur à une température proche de celle du réacteur (lit entraîné) et fausser les résultats. Une purge en "back-flush" n'était pas suffisante pour éliminer toutes les particules. Dans le second système, le tamis est positionné en aval du T, le mélange diphasique s'écoule rapidement vers un bocal ouvert,

disposé sous le T. Lorsqu'on désire analyser le gaz, la vanne en aval du tamis est ouverte et la pompe mise en route. Le débit de la pompe est réglé de manière à être inférieur au débit de fluide s'écoulant vers le bocal à l'extrémité du T. L'inconvénient de ces deux techniques est la longueur (plusieurs mètres) et le diamètre (10 mm) trop importants de la ligne d'échantillonnage, ce qui peut conduire à une polymérisation de MAA.

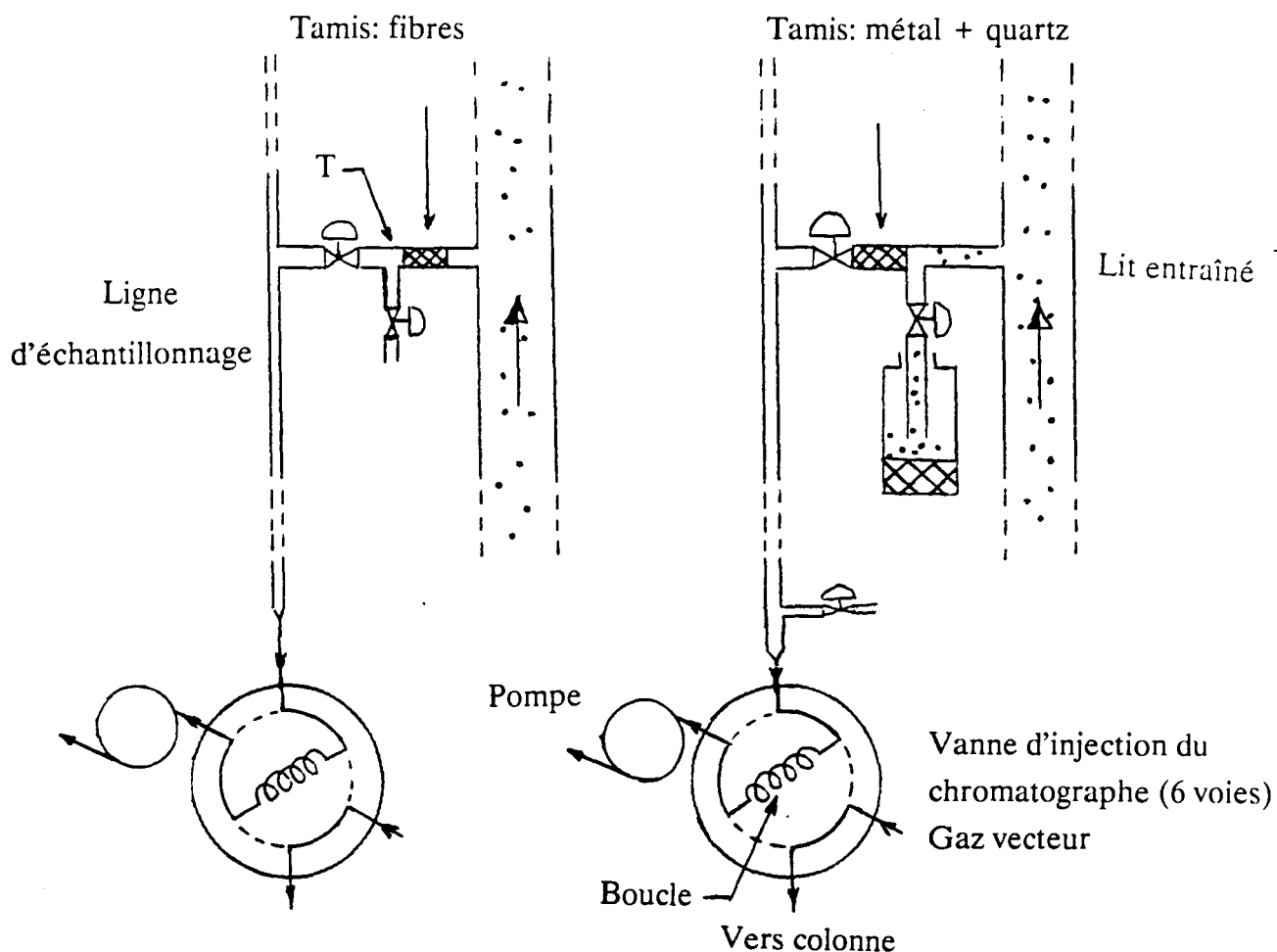


Figure 3.2: Systèmes d'analyse en ligne.

### 3.1.1.2 Prélèvement du solide

L'intérêt essentiel du lit circulant est de séparer les phases de réaction et de régénération, chacune de ces deux phases s'accompagnant d'une modification du catalyseur, tout au moins en surface.



Deux positions ont été retenues pour l'extraction des échantillons de catalyseur, d'une part en cote 4 par la voie située sous le raccord en T [fig 3.1], décrite au paragraphe précédent, pour analyser l'effet de la réaction, et d'autre part au niveau de la partie horizontale de la vanne en L pour analyser l'effet de la régénération [fig 3.3].

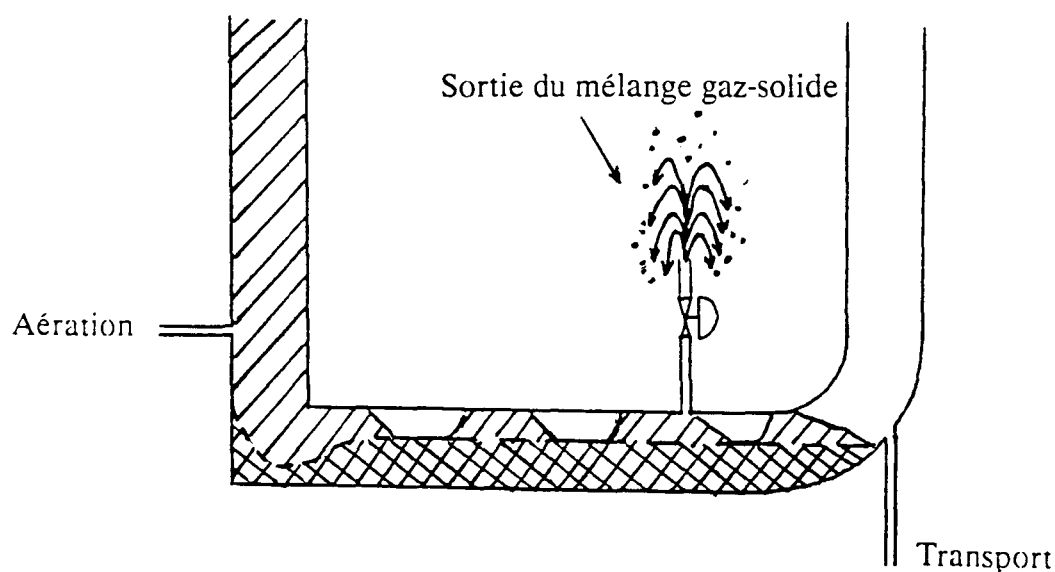


Figure 3.3: Prélèvement du catalyseur à hauteur de la vanne en L.

### 3.1.2 Montage de tests catalytiques en "lit fixe"

Conçu par DEKIOUK [réf 4], il sert surtout à tester les performances du catalyseur en régime stationnaire, mais aussi à simuler le fonctionnement du lit circulant lorsqu'on alimente le réacteur alternativement avec des mélanges de réaction et des mélanges de régénération.

Le réacteur à lit fixe est un tube en acier INOX de 12 mm de diamètre interne et de 360 mm de longueur [fig 3.4]. Il est entouré d'une chemise en acier INOX de 60 mm de diamètre qui forme une cuvette comportant un mélange de sels ( $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_2\text{-NaNO}_3$ ) liquide à la température de fonctionnement, 415°C. Une arrivée d'azote assure un brassage du mélange de sels afin d'homogénéiser la température dans la cuvette. La chemise est entourée par un câble chauffant (régulé automatiquement), et enveloppée avec de la laine de roche (calorifuge). Une gaine de 4 mm de diamètre externe est fixée dans l'axe du réacteur. Elle autorise le coulisement d'un thermocouple en son sein ce qui permet de mesurer la température à différentes hauteurs. A mi-hauteur de la gaine un support en acier, finement perforé, a été soudé à celle-ci; il épouse la paroi interne du réacteur. Sur ce plateau, sont déposés successivement de la laine de silice, des grains de quartz (de 125 à 500  $\mu\text{m}$  de diamètre), du

catalyseur, à nouveau du quartz, et enfin de la laine de silice. Le catalyseur est dilué dans du quartz dont la granulométrie est voisine de celle du catalyseur, c'est-à-dire 80 à 125  $\mu\text{m}$  [tableau 3.22].

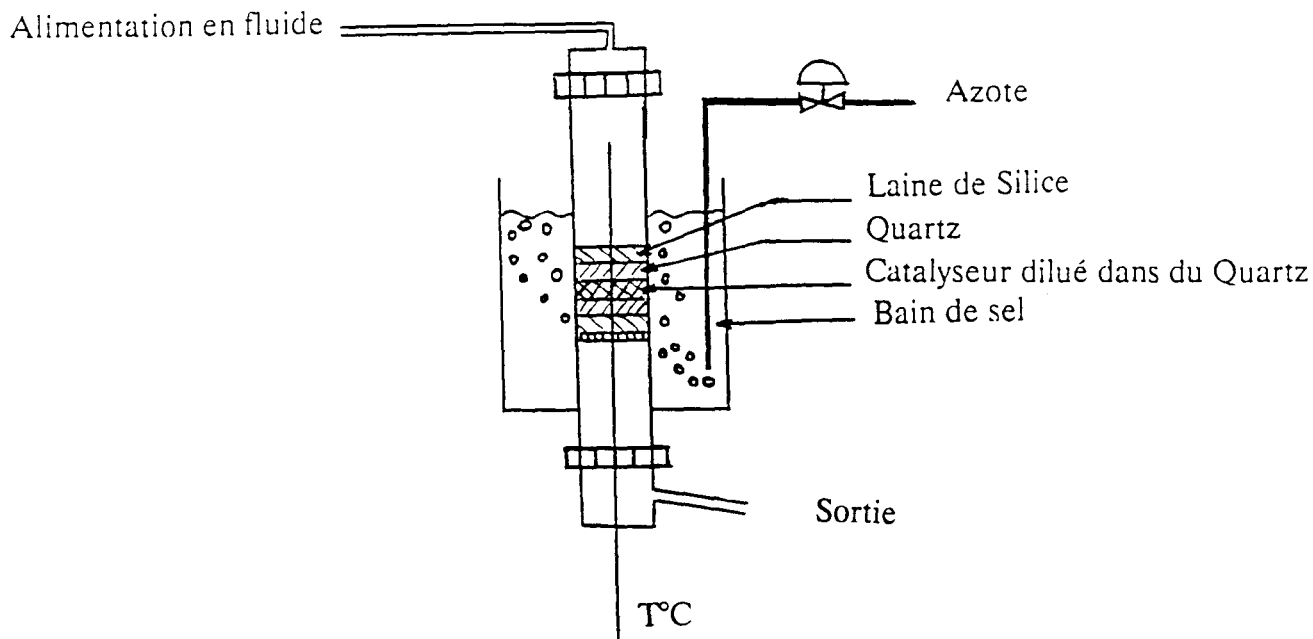


Figure 3.4: Réacteur à lit fixe - lit alterné.

Le réacteur est alimenté par le haut avec un mélange de réactifs et/ou de régénérants et d'inerte (azote). Ces mélanges sont préparés à l'aide de régulateurs débitmètres massiques (PERITEC) et de pompes à piston (GILSON 320) [fig 3.5].

En sortie de réacteur, le fluide chaud passe par deux barboteurs en série contenant de l'eau déminéralisée pour piéger les espèces condensables. Le prélèvement et l'analyse chromatographique de l'échantillon s'effectuent selon une démarche similaire à celle décrite au paragraphe [3.1.1.1].

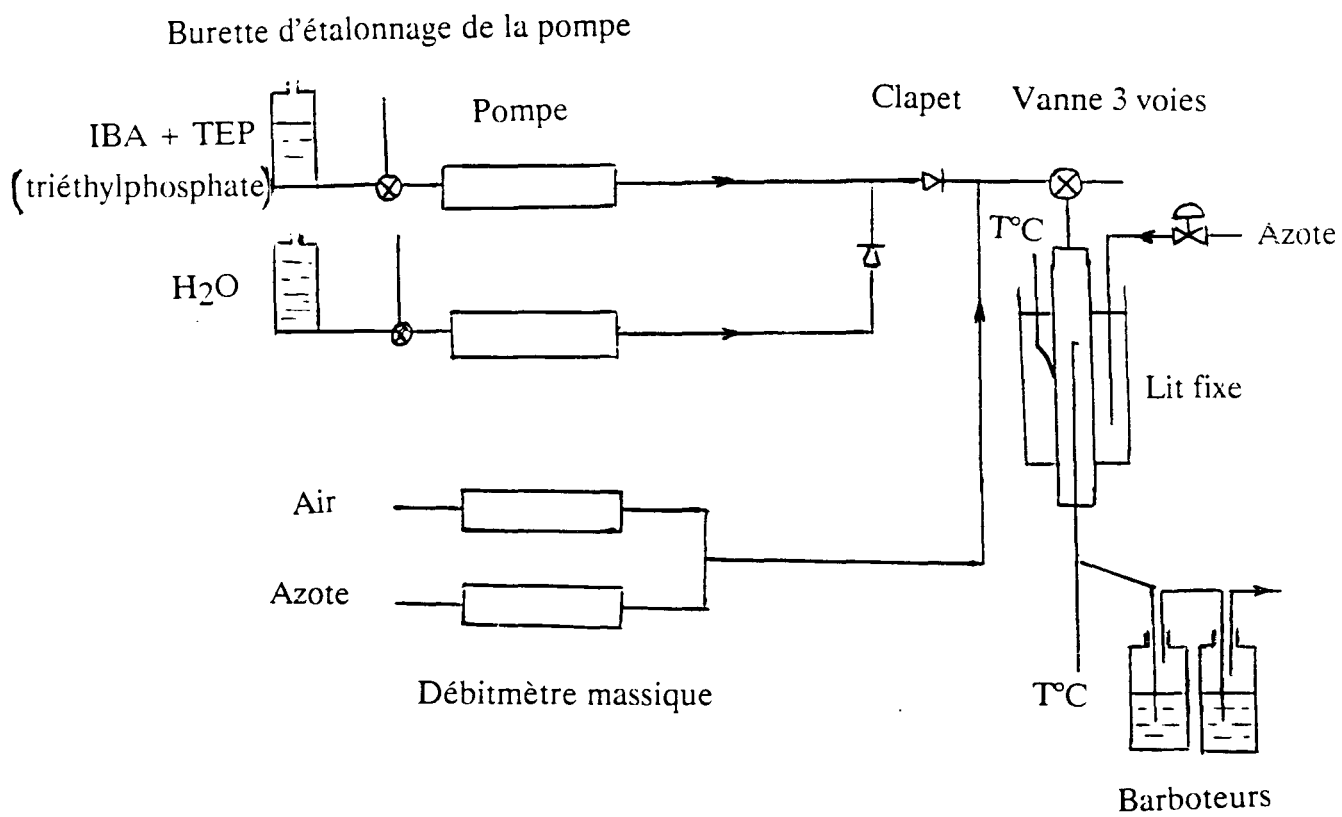


Figure 3.5: Schéma de l'ensemble du montage de tests catalytiques en lit fixe.

## 3.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

### 3.2.1 Résultats obtenus en lit circulant

Les résultats sont regroupés par thème dans les tableaux en annexe [6.8].

#### 3.2.1.1 Introduction

L'utilisation du lit circulant pour l'oxydation ménagée a été proposée essentiellement pour scinder la réaction en deux étapes: l'oxydation du réactif et la régénération (réoxydation) du catalyseur [réf 1, 89]. Les avantages attendus comprenaient l'élimination de l'oxygène gazeux du milieu réactionnel entraînant une augmentation de la sélectivité par élimination des formes "non-sélectives" d'oxygène, mais aussi l'élimination du risque d'explosion (mélanges des substances organique-oxygène-inerte).

Dans le cas de la réaction étudiée ici, l'oxydéshydrogénation de l'acide isobutyrique (IBA) en acide méthacrylique (MAA) en présence d'un catalyseur Fe-P-O (dont la composition massique est  $\text{FeC}_{50.15}\text{P}_{1.23}\text{O}_x$  [cf 4.1]), l'intérêt principal porte sur l'élimination de la vapeur d'eau du milieu réactionnel pour des raisons de coût, même si l'élimination de l'oxygène serait également avantageuse. En effet, pour le bon fonctionnement du catalyseur élaboré par ASHLAND [réf 90], le rapport des pressions partielles  $\text{H}_2\text{O}/\text{IBA}$  doit être proche de 10 [réf 4]. Le rôle de l'eau dans cette réaction n'est pas clair; les résultats obtenus en lit fixe semblent indiquer que 3 molécules d'eau sont indispensables pour transformer un site non sélectif en un site sélectif [réf 4].

Des études effectuées par ASHLAND [réf 91, 92] ont révélé qu'une partie du phosphore en surface du catalyseur disparaissait pendant la réaction; pour compenser cette perte, on ajoute un composé contenant du phosphore; dans notre système, la perte de phosphore est compensée par l'ajout de triéthylphosphate (TEP), ou de triméthylphosphate (TMP). En lit circulant, on introduit le TEP à hauteur de 60 ppm dans l'IBA (ou 120 ppm dans certains cas), donc dans le réacteur à lit entraîné, de manière à compenser la perte de phosphore à l'endroit où elle se produit.

**L'objectif essentiel de notre travail expérimental est donc d'établir l'influence d'une introduction de vapeur d'eau dans le lit régénérant (fluidisé) plutôt que dans le réacteur (entraîné). Par ailleurs, l'utilisation d'une vanne en L (assurant une bonne séparation des deux mélanges de gaz ainsi qu'une possibilité de contrôler le débit du solide) et l'amélioration de l'appareil analytique sont deux moyens susceptibles de lever certaines ambiguïtés du travail précédent [réf 4].**

Pour mettre en évidence une éventuelle désactivation du catalyseur, nous avons procédé au renouvellement de la charge; nous avons donc utilisé successivement deux préparations pour le présent travail, l'une notée [P91], et l'autre [P92] (notations [C91]-[C92] et [F91]-[F92] désignant respectivement les expériences en lit circulant et celles en lit fixe). Les caractéristiques du catalyseur seront exposées dans la partie [4].

### 3.2.1.2 Intérêt de la vanne en L

Nous avons introduit une vanne en L [cf 2.1.2.1.4] pour transférer le solide de la partie régénérante (le lit fluidisé) à la partie réactionnelle (le lit entraîné), tout en isolant les fluides des deux zones. La dernière propriété est assurée par le débit d'aération qui se divise en deux [cf 2.5.3, 2.5.6 et annexe 6.6]: une fraction s'écoule verticalement, à contre-courant du flux de solide (conduite verticale), l'autre fraction s'écoule à co-courant (conduite horizontale). La première fraction autorise l'arrivée du catalyseur descendant par la conduite verticale tout en interdisant au gaz du lit fluidisé de l'accompagner, elle est même susceptible de désorber les espèces chimiques de la surface du catalyseur ("stripping"); la seconde fraction dilue les espèces susceptibles de se dégager encore de la surface du catalyseur. Le rôle régulateur de la vanne en L est décrit dans les parties [2.1.2.1.4 et 2.5.3].

La vanne en L telle qu'elle a été dimensionnée comporte quelques inconvénients:

- la conduite horizontale contient une zone stagnante de catalyseur;
- l'écoulement de solide s'effectue par intermittence (dunes) dans la conduite horizontale, ce qui produit un débit de solide à tendance oscillante dans le lit entraîné. Ceci peut avoir des conséquences néfastes sur la cinétique de la réaction;
- le débit de solide ne peut dépasser une certaine limite, qui s'avérera insuffisante pour permettre une conversion élevée du réactif.

### 3.2.1.3 Paramètres de contrôle du fonctionnement du réacteur

Nous avons à notre disposition un grand nombre de paramètres de contrôle. Ces paramètres peuvent être classés en deux principaux groupes, nous les avons répartis dans les deux parties qui suivent.

Dans la première partie, nous passerons en revue ceux qui ont été fixés indépendamment des conditions de manipulations; il s'agit par exemple des débits globaux de gaz: de fluidisation, de transport, et d'aération [tableau 3.1].

Dans la seconde partie, nous avons dressé une liste des paramètres qui définissent les conditions de manipulation, c'est-à-dire les proportions des différentes espèces constituant chaque mélange, à savoir:

IBA, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, TEP, N<sub>2</sub> [tableau 3.2].

Dans chacune des deux parties, nous avons donné les critères de choix des valeurs des paramètres principaux.

### 3.2.1.3.1 Paramètres hydrodynamiques de contrôle du fonctionnement

Dans la classe des paramètres débits globaux de gaz, il faut ajouter la température de chaque compartiment, et la masse (ou le volume) totale de catalyseur dans le montage [tableau 3.1].

Tableau 3.1: Paramètres de contrôle en lit circulant.

| PARAMETRE                            | NATURE  | VALEURS (pour chaque préparation de catalyseur) |
|--------------------------------------|---|---|
| Ff: Débit de fluidisation            | O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O              | [C91]: 177 mole/h<br>[C92]: 190 mole/h          |
| Ft: Débit de transport               | O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O,<br>TEP, IBA | [C91]: 89,2 mole/h<br>[C92]: 87,0 mole/h        |
| Fa: Débit d'aération                 | O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , IBA,<br>H <sub>2</sub> O, TEP | [C91]: 2,50 mole/h<br>[C92]: 6,53 mole/h        |
| Tf: Température du lit fluidisé      | -   | [C91]: 330°C<br>[C92]: 345°C                    |
| Tt: Température du lit entraîné      | -   | [C91]: 390°C<br>[C92]: 400°C                    |
| Tvanne: Température de la vanne en L | -   | [C91]: 390°C<br>[C92]: 400°C                    |

Ces paramètres déterminent les valeurs des grandeurs dépendantes comme par exemple le débit de solide, W<sub>s</sub>, qui est une fonction des débits globaux de gaz.

L'étendue des valeurs des paramètres est limitée par des critères intrinsèques au catalyseur à transporter, ou par la construction du montage. C'est ainsi qu'il existe un débit minimum de gaz de transport autorisé dans le lit entraîné, en-dessous duquel le transport de catalyseur ne peut s'effectuer; ce débit minimum induit une vitesse proche de la vitesse terminale,  $U_t$  [cf 2.2.3.1]. Dans les conditions de fonctionnement catalytique du lit entraîné, c'est-à-dire:

$T = 390$  ou  $400^\circ\text{C}$  (respectivement  $663$  et  $673\text{K}$ ), températures du lit entraîné

$\rho_g = 0,51 \text{ kg/m}^3$  (essentiellement de l'azote)

$\eta = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$  (calculée par la méthode décrite dans la partie consacrée à la diffusion [6.10.1.2])

$d_v = 295 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ , diamètre moyen des grains de catalyseur

$\rho_s = 2800 \text{ kg/m}^3$ , masse volumique des grains de catalyseur

on trouve  $U_t = 2,2 \text{ m/s}$ . La vitesse du gaz dans le lit entraîné est de  $4,3 \text{ m/s}$  (calcul à partir du tableau [3.1]); on est donc bien au-delà du minimum requis.

Sachant que le gaz est constitué essentiellement d'inerte (azote), son débit peut être supposé constant le long du lit entraîné, même si le nombre de moles varie par suite de la réaction et de l'adsorption d'espèces chimiques; en effet, seule une petite fraction du mélange est concernée.

Par ailleurs, le profil de la teneur en solide le long du lit entraîné est une fonction de la vitesse du gaz de transport [cf 2.6]; or ce profil peut avoir une influence importante sur l'avancement de la réaction.

Pour assurer le brassage du lit fluidisé, la vitesse de gaz dans ce lit doit être supérieure à la vitesse minimale de fluidisation,  $U_{mf}$ , tout en restant inférieure à la vitesse terminale,  $U_t$ . Dans les conditions de fonctionnement catalytique du réacteur, c'est-à-dire:

$T = 330^\circ\text{C}$  ou  $345^\circ\text{C}$ , températures du lit fluidisé

$\rho_g = 0,52$  et  $0,50 \text{ kg/m}^3$ , respectivement pour [C91] et [C92] (mélange  $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{N}_2$  dans les proportions  $0,31-0,15-0,54$ )

$\eta = 3 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$  (calculée par la méthode décrite dans la partie consacrée à la diffusion [6.10.1.2])

$d_v = 295 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ , diamètre moyen des grains de catalyseur

$\rho_s = 2800 \text{ kg/m}^3$ , masse volumique des grains de catalyseur

on trouve [cf 2.2.3.1]  $U_t = 2,2$  et  $2,3$  m/s (respectivement pour les essais [C91] et [C92]);  $U_{mf} = 6,4 \cdot 10^{-2}$  m/s (par la formule de DAVIDSON & HARRISON, et GELDART [cf 2.5.5.3]). La vitesse du gaz dans le lit fluidisé est de  $7,8 \cdot 10^{-2}$  et  $8,5 \cdot 10^{-2}$  m/s (calcul à partir du tableau [3.1] pour [C91] et [C92]). Cette vitesse est nettement inférieure à  $U_t$ ; en revanche elle est proche de  $U_{mf}$ . On peut d'ores et déjà s'attendre à un effet plus ou moins prononcé du lit fluidisé sur le contrôle du débit de solide [cf 2.2.3.3 et 2.2.5.3]. Pour que le lit fluidisé remplisse son rôle de régénérateur du catalyseur, il faut l'alimenter avec un mélange riche en eau ( $p_{H_2O}$  élevée), mais plus le débit d'eau est important, plus la température baisse; le vaporiseur qui précède le lit fluidisé n'arrive plus à suivre; le lit fluidisé lui-même ne peut plus être maintenu à une température suffisante. Il faut donc un compromis entre débit de fluidisation et température.

Un des deux rôles principaux du débit d'aération est d'établir un débit de solide,  $W_s$ .  $W_s$  répond selon une fonction que nous avons déterminée expérimentalement [cf 2.5.3] puis modélisée dans la partie [2.5.3]. Le débit d'aération se répartit entre les deux conduites, horizontale et verticale de la vanne en L. Dans les conditions habituelles de fonctionnement, les deux fractions de débit sont assez voisines [cf 6.6]. Par conséquent, l'aération ne représente que 1,4% et 3,8% du débit de transport [tableau 3.1], respectivement pour les essais correspondants aux deux préparations de catalyseur notées [P91] et [P92]. L'aération de la vanne en L étant assurée par un inerte, nous avons négligé dans la suite sa contribution au mélange dans le réacteur à lit entraîné.

### 3.2.1.3.2 Paramètres définissant les conditions des manipulations

Le choix des conditions de fonctionnement a été fait en se basant (sauf contrainte technique ou manipulation particulière) sur les conditions en "cofeed", c'est-à-dire où toutes les espèces (IBA-TEP- $O_2$ - $H_2O$  et  $N_2$ ) sont mélangées et mises en contact avec le catalyseur de façon continue. De ce fait, le rapport des pressions partielles  $H_2O/IBA = 10$  conduit à  $p_{H_2O} = 0,3$  bar en lit fluidisé si  $p_{IBA} = 0,03$  bar en lit entraîné, sachant que IBA n'est introduit qu'en lit entraîné, et  $H_2O$  qu'en lit fluidisé (sauf cas particulier).

Dans le tableau [3.2] nous définissons des pressions partielles des différentes espèces; en réalité, il s'agit de fractions molaires calculées par rapport à l'ensemble des espèces introduites, regroupant toutes les cotes d'introduction. Autrement dit, les valeurs prises par ces grandeurs n'ont pas de signification physique, mais elles permettent de rendre compte plus



**Tableau 3.2: Autres paramètres décrivant les conditions de fonctionnement. L'oxygène n'est pas introduit pur, mais mélangé avec l'azote (air).**

| PARAMETRE                 | DESCRIPTION   |
|---------------------------|---|
| $p_{O_2t}$<br>en bar      | Pression partielle (initiale) de $O_2$ dans le lit entraîné   |
| $p_{O_2t-1}$<br>en bar    | Pression partielle de $O_2$ introduit par la voie normale (avec le gaz de transport) et non pas en cote 0; teneur exprimée par rapport au gaz global de transport (mélange réactionnel) |
| $p_{O_2t-2}$<br>en bar    | deuxième alimentation en $O_2$ , introduite en cote 1   |
| $p_{O_2t-3}$<br>en bar    | troisième alimentation en $O_2$ , introduite en cote 2  |
| $p_{O_2f}$<br>en bar      | $O_2$ introduit dans le lit fluidisé  |
| $p_{IBA}$<br>en bar       | Pression partielle (initiale) d'IBA; teneur exprimée par rapport au gaz global de transport (mélange réactionnel)   |
| $p_{H_2Of}$<br>en bar     | Pression partielle d'eau introduite dans le lit fluidisé  |
| $p_{H_2Oa}$<br>en bar     | Pression partielle d'eau introduite dans la vanne en L; teneur exprimée par rapport au gaz d'aération   |
| $p_{O_2a}$<br>en bar      | Pression partielle de $O_2$ introduit dans la vanne en L; teneur exprimée par rapport au gaz de transport   |
| $p_{IBAa}$<br>en bar      | Pression partielle de IBA introduit dans la vanne en L; teneur exprimée par rapport au gaz de transport   |
| $W_s$ , en kg/s<br>ou g/s | Débit de solide   |

clairement des conditions de fonctionnement, et donc facilitent la compréhension. Comme la pression régnant dans le réacteur est très voisine de 1 bar, nous faisons l'identification *pression partielle* <-> *fraction molaire* pour des raisons pratiques.

Le montage tel qu'il est conçu permet d'atteindre des températures dépassant 500°C dans le lit entraîné et la vanne en L; la température adoptée dans ces deux zones est de 400°C. La puissance de chauffe ne permet d'atteindre que 330 à 380°C dans le lit fluidisé. L'augmentation de la teneur en eau dans l'alimentation régénérante s'accompagne d'une baisse de la température de ce lit. Le choix de la pression partielle de 0,3 bar en eau permet de maintenir la température dans l'intervalle cité précédemment.

Le débit de solide a été mesuré pour les essais [C92] [tableau 3.3]; on constate qu'il est sujet à quelques variations. Plusieurs raisons expliquent ces variations:

- la quantité de catalyseur évolue en fonction du temps (pertes). Ces pertes ont été compensées par une addition de catalyseur ou de billes d'acier qui vont se loger dans le fond du lit fluidisé;
- le débit de fluidisation n'est pas suffisamment élevé pour s'affranchir des effets provoqués par des débits voisins du minimum de fluidisation.

**Tableau 3.3: Débit de solide mesuré durant les manipulations utilisant la préparation [P92].**  $Q_a=1,00.10^{-4}$  m<sup>3</sup>/s,  $Q_t=1,35.10^{-3}$  m<sup>3</sup>/s,  $Q_f=2,68.10^{-3}$  m<sup>3</sup>/s,  $T_t=400^\circ\text{C}$  dans le lit entraîné et  $T_f=345^\circ\text{C}$  dans le lit fluidisé.

| Ws, valeurs expérimentales | Manipulations                                |               |   |
|----------------------------|--|---------------|---|
| $3,86.10^{-3}$ kg/s        | [C92/1] [C92/2] [C92/3] [C92/4] [C92/5]      |               |   |
| $3,56.10^{-3}$ kg/s        | [C92/6] [C92/8] [C92/9] [C92/10]             |               |   |
| $5,36.10^{-3}$ kg/s        | [C92/43] [C92/44] [C92/45] [C92/46]          |               |   |
| $4,81.10^{-3}$ kg/s        | [C92/47] [C92/48] [C92/49] [C92/50]          |               |   |
| $7,44.10^{-3}$ kg/s        | [C92/57] [C92/58] [C92/59] [C92/60]          |               |   |
| $4,83.10^{-3}$ kg/s        | [C92/63] [C92/64] [C92/65] [C92/66]          |               |   |
| $4,64.10^{-3}$ kg/s        | [C92/67] [C92/68] [C92/69] [C92/70] [C92/71] |               |   |
| Moyenne                    | Ecart type                                   | Variance      | Valeur calculée du débit de solide [cf 2.5.3] |
| $4,93.10^{-3}$ kg/s        | $1,2.10^{-3}$                                | $1,4.10^{-6}$ | $4,7.10^{-3}$ kg/s                            |

Le modèle de la vanne en L [cf 2.5.3] fournit la valeur de  $W_s$  dans le cas idéal, c'est-à-dire où la fluidisation n'a pas d'incidence sur le fonctionnement de la vanne en L. Dans la réalité ceci n'est pas obligatoirement réalisé. Les effets des pertes et d'addition de solide produisent un écart de  $W_s$  avec le modèle (le niveau du lit fluidisé n'était pas mesuré en fonctionnement). Nous savons que le modèle développé dans la partie hydrodynamique [2.5.3] donne de bons résultats à température ambiante, et des résultats satisfaisants à haute température; cependant dans les conditions présentes, il existe des zones d'ombre, à savoir, la hauteur du lit fluidisé est-elle connue à tout moment? Le débit de fluidisation effectif est-il supérieur au minimum de fluidisation, afin d'assurer un brassage suffisant du catalyseur?

A la première question, nous répondons que le lit circulant fonctionne plusieurs semaines sans interruption dans les conditions de catalyse, il est donc délicat de faire un suivi, même grossier, de la quantité de catalyseur restante. En revanche, lors de l'étude hydrodynamique, même à haute température, le pilote pouvait être régulièrement arrêté et la quantité de catalyseur ajustée lorsque cela était nécessaire.

Pour répondre à la seconde question, rappelons-nous de la notion de compromis entre la température et le débit de fluidisation que nous avons imposés à notre réacteur. Nous avons remarqué que le vaporiseur de la fluidisation (chargé d'amener l'alimentation à une température élevée avant son introduction dans le lit fluidisé) avait du mal à remplir son rôle lorsque le débit du mélange de fluidisation était important; nous avons également constaté que le système de chauffe du lit fluidisé était lui aussi insuffisant pour maintenir une température acceptable pour un débit de fluidisation important, à teneur en  $H_2O$  élevée, d'où l'intérêt d'établir un compromis. Cela dit, nous n'avons aucune certitude que le mélange de fluidisation est en tout point à la température mesurée. Autrement dit, si le débit volumique de fluidisation est en réalité, dans ces conditions, plus faible qu'il ne devrait l'être, le minimum de fluidisation pourrait ne pas être atteint, il se créerait un vallonement de la surface du lit fluidisé qui tantôt augmenterait tantôt réduirait la contribution de la perte de charge du lit fluidisé, et donc modifierait la valeur du débit de solide, comme il a été décrit dans la partie hydrodynamique [2.2.3.3]. De plus, l'instabilité du débit de solide remet en question le contrôle précis de celui-ci par les débits d'aération, de transport, et de fluidisation, car, comme nous l'avons dit dans la description de la mesure du débit de solide [2.1.2.3], il faut un certain délai pour que s'instaure le véritable débit de solide relatif aux conditions de fonctionnement en cours.

Les deux arguments que nous venons d'exposer sont vraisemblablement à l'origine de l'écart entre les valeurs mesurées et la valeur théorique du débit de solide.

On pourra se reporter à la figure [2.51] [cf 2.5.6] pour déterminer la valeur théorique du débit de solide [tableau 3.3]. Les conditions de fonctionnement pour les préparations [P91] et [P92] conduisent à des courbes  $W_s=f(Q_a)$  quasiment superposées. Le débit de solide n'a pas été déterminé expérimentalement lors des essais [P91], en revanche il est possible de l'estimer en appliquant le modèle développé dans la partie hydrodynamique [2.5.3]:

$W_s=2,1 \cdot 10^{-3}$  kg/s, pour  $Q_a=2,5$  mole/h à 390°C (soit  $3,78 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/s),  $Q_t=89,2$  mole/h à 390°C (soit  $1,35 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/s),  $Q_f=177$  mole/h à 330°C (soit  $2,43 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>/s) [tableau 3.1].

#### 3.2.1.4 Paramètres caractérisant l'activité catalytique

Dans cette partie, nous donnerons la liste des grandeurs qui vont nous permettre de comparer les manipulations entre elles.

##### -Bilan carbone

Il apparaît dans le suivi de l'activité catalytique en lit circulant un phénomène préoccupant, l'adsorption importante des espèces chimiques entraînées avec le catalyseur hors du réacteur à lit entraîné. Le bilan carbone, BC, donne une indication sur l'ampleur de l'adsorption. Il est fonction des débits,  $F(i)$ , des espèces chimiques sortant de la tranche de réacteur considérée et du débit d'IBA à l'entrée du réacteur,  $F(\text{IBA})^\circ$ .

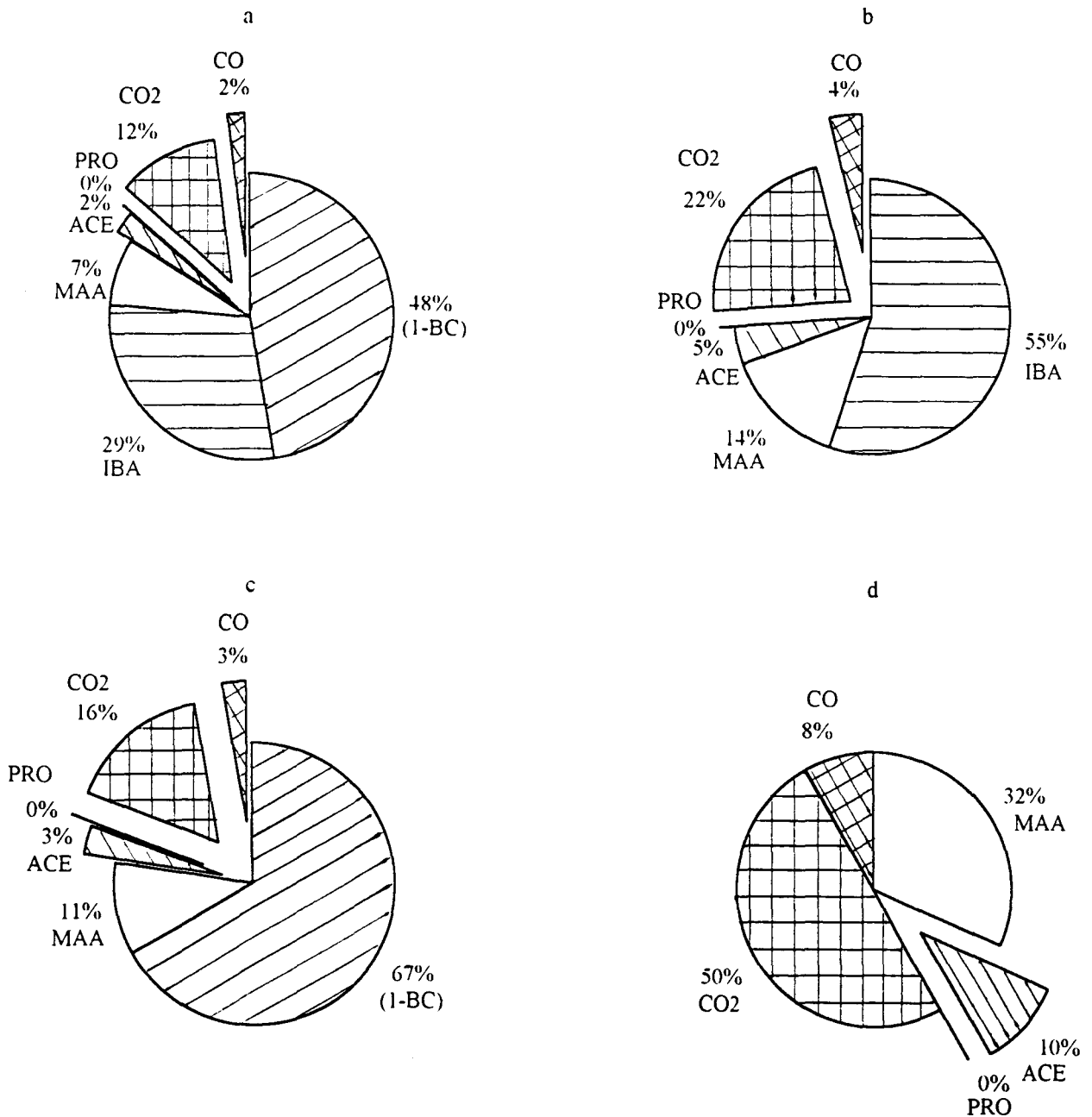
$$BC = \frac{-1.F(\text{IBA})+1.F(\text{MAA})+3.F(\text{ACE})+3.F(\text{PRO})+2.F(\text{ACA})+F(\text{CO})+F(\text{CO}_2)}{1.F(\text{IBA})^\circ}$$

Nous reviendrons sur le déficit en carbone aux § [3.2.1.10 et 3.2.1.12] et une interprétation en sera donnée aux § [3.2.2.4] et [3.2.1.10].

##### -Autres paramètres

Les réactions étudiées seront caractérisées par la conversion,  $X$ , les sélectivités  $S(i)$ , et les rendements  $R(i)$ .

Le phénomène d'adsorption étant déjà quantifié par BC, seules seront comptabilisées les espèces chimiques du milieu gazeux; par conséquent, les formules donnant la conversion, les sélectivités et les rendements seront déduites des réactions ayant lieu et de la stoechio-



**Figure 3.6: Représentation des proportions des espèces issues de IBA°, d'après l'analyse [C92/68]:**

**a: compte tenu de 1-BC**

**b: abstraction faite de 1-BC.**

**Représentation des distributions des produits analysés:**

**c: compte tenu de 1-BC**

**d: abstraction faite de 1-BC.**

métrie des différentes espèces en jeu [cf 1]; elles seront définies comme suit:

conversion:

$$X = \frac{BC \cdot F(IBA)^\circ - F(IBA)}{BC \cdot F(IBA)^\circ}$$

sélectivités:

$$S(MAA) = \frac{F(MAA)}{BC \cdot F(IBA)^\circ - F(IBA)}$$

$$S(ACE) = \frac{F(ACE)}{BC \cdot F(IBA)^\circ - F(IBA)}$$

$$S(PRO) = \frac{F(PRO)}{BC \cdot F(IBA)^\circ - F(IBA)}$$

$$S(ACA) = \frac{F(ACA)}{BC \cdot F(IBA)^\circ - F(IBA)}$$

$$S(CO_2) = \frac{1}{4} \cdot \frac{F(CO_2) - F(ACE) - 2 \cdot F(ACA)}{BC \cdot F(IBA)^\circ - F(IBA)}$$

$$S(CO) = \frac{1}{4} \cdot \frac{F(CO) - F(PRO)}{BC \cdot F(IBA)^\circ - F(IBA)}$$

rendements:

$$R(i) = X \cdot S(i); \text{ pour MAA par exemple: } R(MAA) = X \cdot S(MAA)$$

Nous avons considéré que l'acide acétique (ACA) formé s'accompagne exclusivement de CO<sub>2</sub> et d'eau, selon l'équation:



Sans en avoir la certitude absolue, nous remarquons que la formation de ACA (par exemple lors des manipulations [C92/67, 69-71] [annexe 6.8.1]) est toujours accompagnée de CO<sub>2</sub> alors qu'elle ne l'est pas systématiquement de CO. Par ailleurs, la teneur en ACA est très faible ou nulle alors que celle de CO<sub>2</sub> est toujours importante; la contribution de ACA (ou plutôt de CO<sub>2</sub> l'accompagnant) n'aura que peu d'incidence sur S(CO<sub>2</sub>) calculée.

### -Consommation d'oxygène

Le calcul du débit d'oxygène consommé donne une information supplémentaire sur l'évolution de l'activité du catalyseur par l'intermédiaire du taux de consommation, X(O<sub>2</sub>).

$$X(O_2) = \frac{F(O_2)^c}{F(O_2)^\circ}$$

avec

$$F(O_2)^c = BC.N.F(IBA)^\circ \cdot \left( \frac{1}{2} \cdot S(MAA) + S(ACE) + 3 \cdot S(ACA) + 5 \cdot S(CO_2) + 3 \cdot S(CO) \right)$$

$F(O_2)^\circ$  est le débit d'oxygène dans l'alimentation du lit entraîné.

$F(O_2)^c$  est la valeur calculée du débit d'oxygène consommé par les réactions et déterminée à partir des équations stoechiométriques [cf 1]. La crédibilité de cette valeur calculée est vérifiée par le bilan en oxygène, BO, que nous allons définir comme suit, faute de pouvoir analyser toutes les espèces comportant de l'oxygène (par exemple H<sub>2</sub>O produit au cours des réactions):

$$BO = \frac{F(O_2)^{ana} + F(O_2)^c}{F(O_2)^\circ}$$

où

$F(O_2)^{ana}$  est le débit d'oxygène restant dans le réacteur au moment du prélèvement, la valeur est obtenue par l'analyse.

Pour terminer, précisons que l'activité du catalyseur en lit fixe, à haute conversion est stable [tableau 3.8]; en revanche, en lit circulant, la préparation [P91] (après plusieurs mois de fonctionnement) comparée à la nouvelle préparation [P92] a présenté dans les mêmes conditions une conversion plus élevée, mais une sélectivité en MAA plus faible. Le rendement en MAA a été presque le même. La différence la plus notable est la présence de propène en grande quantité avec [P91] alors qu'il n'est plus produit sur [P92] (par exemple les manipulations [C91/113 à 118] comparées à [C92/1, 3-6, 8-10] [annexe 6.8.1]).

Dans ce qui suit, plusieurs séries de manipulations ont été réalisées, pour déterminer, en priorité, qualitativement les grandeurs caractéristiques de la réaction d'oxydéshydrogénation de IBA dans notre réacteur à lit circulant.

### 3.2.1.5 Influence de la teneur en oxygène

#### 3.2.1.5.1 Introduction de l'oxygène uniquement dans le lit fluidisé

Lorsque l'oxygène est absent du mélange alimentant le lit entraîné, le catalyseur travaille comme "réservoir d'oxygène" [réf 93-97], on peut tenter alors d'évaluer la capacité de stockage de l'oxygène ou "oxocapacité". Dans la série de manipulations entreprise, l'oxygène est présent uniquement dans le gaz de fluidisation; le mélange réactionnel contient uniquement l'azote et l'IBA (avec 60 ppm de TEP dans IBA). Les compositions des mélanges sont regroupées dans le tableau [3.4].

Tableau 3.4: Composition des mélanges de gaz d'alimentation. Pour le détail des débits des gaz, voir tableaux [3.1] et [3.2]. Catalyseur [P91].

| SUBSTANCES       | PRESSIONS PARTIELLES, en bar   |                         |          |
|------------------|--------------------------------|-------------------------|----------|
|                  | FLUIDISATION<br>(régénération) | TRANSPORT<br>(réaction) | AERATION |
| O <sub>2</sub>   | 0 à 0,08                       | 0                       | 0        |
| H <sub>2</sub> O | 0,3                            | 0                       | 0        |
| IBA(+TEP)        | 0                              | 0,03                    | 0        |
| N <sub>2</sub>   | complément à 1 bar             | complément à 1 bar      | 1        |



Le débit de solide n'a pas été mesuré, mais il est évalué à  $W_s = 2,1 \cdot 10^{-3}$  kg/s, à l'aide du modèle [cf 2.5.3]. Les produits de réaction (analysés par chromatographie) sont MAA, ACE, PRO, ACA, CO<sub>2</sub> et CO; la chromatographie nous renseigne également sur la teneur en O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>.

La conversion reste pratiquement constante à environ 2,5%, au niveau de la cote 2, pour toutes les manipulations avec pO<sub>2f</sub> non nulle [tableau 3.5 et annexe 6.8.1].

**Tableau 3.5: Réaction sans oxygène dans le lit entraîné. Résultats de la variation de la teneur en O<sub>2</sub> dans le lit fluidisé; débit en IBA,  $F(\text{IBA})^\circ = 2,68$  mole/h; débit de solide,  $W_s = 2,1 \cdot 10^{-3}$  kg/s, d'après le modèle [cf 2.5.3]; autres conditions [cf tableau 3.1].**

| ESSAI | COTE | pO <sub>2f</sub><br>en bar | pO <sub>2t</sub><br>en bar | pH <sub>2Of</sub><br>en bar | X<br>en % | S(MAA)<br>en % |
|-------|------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------|----------------|
| C91/4 | 2    | 0                          | 0                          | 0,31                        | 0,6       | 3*             |
| C91/6 | 2    | 0,02                       | 0                          | 0,31                        | 2,6       | 78             |
| C91/7 | 2    | 0,04                       | 0                          | 0,31                        | 2,5       | 78             |
| C91/8 | 2    | 0,08                       | 0                          | 0,31                        | 2,5       | 77             |

(\*) valeur incertaine du fait de la limite de détection des appareils d'analyse (chromatographe).

La sélectivité en MAA est d'environ 80%, indépendamment de la teneur en oxygène du lit fluidisé. Cette valeur doit être considérée avec prudence vues la faible conversion et la possibilité d'incertitude sur les proportions des autres produits.

### Discussion

Ces résultats indiquent que la capacité de stockage de l'oxygène du catalyseur dans nos conditions est plutôt faible et semble invariable quelque soit pO<sub>2f</sub> tout au moins pour les valeurs supérieures ou égales à 0,02 bar. Si l'on suppose que toutes les réserves d'oxygène sont consommées dans le réacteur à lit entraîné, on peut estimer l'ordre de grandeur de ces réserves, [O]. Dans la détermination de [O], on considérera dans un premier temps que les réserves d'oxygène servent à former uniquement les produits présents dans la phase gazeuse du lit entraîné et donc analysés. Autrement dit, la portion d'hydrocarbure adsorbée sur le catalyseur est supposée être du réactif, IBA.

$$[O] = \frac{F(O)}{1000 \cdot W_s} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mole/g}$$

où  $W_s = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}$  (débit de solide) et

$F(O)$ : oxygène atomique consommé par unité de temps, en mole/s:

$$F(O) = X \cdot BC \cdot F(IBA)^\circ \cdot [S(MAA) + 10 \cdot S(CO_2)] = 2 \cdot F(O_2)^\circ$$

Pour simplifier, nous ne considérons que les deux réactions produisant MAA et  $CO_2$ .

$[O]$ : réserve d'oxygène atomique, en mole d'oxygène/g de catalyseur. Exprimée par unité de surface du catalyseur, la réserve d'oxygène sera égale à  $1,04 \cdot 10^{-5} \text{ mole/m}^2$ .

Précisons que la valeur du bilan carbone dans cette manipulation est d'environ 60%.

La composition globale rapportée à un atome de fer est:  $FeC_{S_{0,15}}P_{1,23}O_x$ . Les travaux antérieurs indiquent qu'un tiers des atomes de fer peut passer du degré d'oxydation II au degré d'oxydation III et réciproquement. Si l'on suppose que la forme oxydée est  $FePO_4$  et que la forme réduite est  $Fe_3(PO_4)_2$ , le rapport des masses de fer sur les masses molaires des deux espèces sont assez proches; on peut alors, par exemple, se baser sur la forme oxydée pour faire le calcul de la quantité totale d'oxygène "mobile", accompagnant le passage du fer de l'état d'oxydation III à l'état d'oxydation II. Un gramme de  $FePO_4$  admet donc la réduction de  $(0,0066/3)$  mole de fer, ce qui conduit au transfert de 0,0011 mole d'oxygène atomique. Le stockage maximum d'oxygène dans le catalyseur serait donc de 0,0011 mole/g. La capacité effective de stockage de l'oxygène dans le catalyseur est donc de  $2,6 \cdot 10^{-5} / 1,1 \cdot 10^{-3}$ , soit 2% de ce qui correspondrait au travail de la masse du catalyseur.

Si l'on suppose que les espèces adsorbées sont exclusivement des produits (et non du réactif non transformé), avec les mêmes proportions que dans la phase gazeuse, la réserve d'oxygène permettant alors de former l'ensemble de ces produits est calculée après modification de la formule donnant  $F(O)$ , à savoir:

$$F(O) = X \cdot F(IBA)^\circ \cdot [S(MAA) + 10 \cdot S(CO_2)] = 2 \cdot F(O_2)^\circ$$

La capacité effective de stockage, dans ce cas, est d'environ 4%.

Le catalyseur (et spécialement la préparation utilisée dans ce travail) paraît peu adaptée

aux seules vues des résultats expérimentaux [annexes 6.8] pour un fonctionnement avec une séparation de l'oxygène et du composé organique (mode redox). Toutefois en augmentant considérablement le débit de solide au sein du réacteur (après redimensionnement du pilote), on pourrait pallier cet inconvénient.

### 3.2.1.5.2 Introduction de l'oxygène dans les lits fluidisé et entraîné

Dans la série suivante on a éliminé l'oxygène du mélange régénérant ( $p_{O_2f}=0$ ) en maintenant une alimentation en  $O_2$  fixe dans le lit entraîné ( $p_{O_2}=0,023$  bar,  $p_{IBA}=0,03$  bar). La réaction se produit immédiatement après contact entre le réactif et le catalyseur, et il semble que la réaction n'évolue plus quelque soit la cote de prélèvement [fig 3.7, tableau 3.6, annexe 6.8.1]. Cela peut être attribué, d'une part, au fait que le temps de contact ( $\tau_c$ ), sur une hauteur donnée, est nettement plus important dans le bas du lit entraîné qu'il ne l'est dans la partie supérieure du lit [cf 2.4.4 et 2.6.2].

$$\tau_c = \frac{\text{volume de la zone du réacteur considérée} \cdot (1 - \epsilon)}{\text{débit de gaz}}$$

L'arrêt de la réaction pourrait, d'autre part, provenir d'un rapide encrassement du catalyseur qui le rendrait inactif. Ce phénomène pourrait être expliqué par une mauvaise régénération en absence d'oxygène dans le lit fluidisé.

**Tableau 3.6: Conversion et sélectivités en fonction de la cote pour  $p_{O_2f}=0$  bar,  $p_{O_2t}=0,023$  bar, et  $p_{H_2Of}=0,31$  bar; autres conditions [cf tableau 3.1 et annexe 6.8.1].**

| N° ESSAI | N° cote | X<br>en % | S(MAA)<br>en % | S(CO <sub>2</sub> )<br>en % |
|----------|---------|-----------|----------------|-----------------------------|
| C92/1    | 0       | 11,3      | 63,6           | 23,0                        |
| C92/6    | 0       | 10,2      | 60,1           | 28,5                        |
| C92/3    | 1       | 10,6      | 54,0           | 27,5                        |
| C92/5    | 2       | 12,1      | 45,3           | 33,9                        |
| C92/8    | 2       | 11,3      | 57,6           | 30,3                        |
| C92/4    | 3       | 10,9      | 58,5           | 19,3                        |
| C92/9    | 3       | 10,7      | 48,6           | 29,6                        |
| C92/10   | 4       | 11,1      | 58,1           | 27,3                        |

Lorsque la teneur en O<sub>2</sub> dans le lit fluidisé est fixée à 0,152 bar, la conversion est, dès la première cote plus élevée que dans le cas de la précédente manipulation, et ne cesse d'évoluer avec la cote [fig 3.7, tableau 3.7, annexe 6.8.1]. Ceci confirme plutôt l'hypothèse faisant intervenir l'encrassement du catalyseur. La sélectivité en MAA plus importante dans le bas du réacteur diminue légèrement en fonction de la cote et finit par atteindre une valeur proche de celles obtenues sans oxygène dans le lit fluidisé.

**Tableau 3.7: Conversion et sélectivités en fonction de la cote pour pO<sub>2f</sub>=0,152 bar, pO<sub>2t</sub>=0,023 bar, et pH<sub>2O</sub>f=0,31 bar; autres conditions [cf tableau 3.1 et annexe 6.8.1].**

| N° ESSAI | N° cote | X<br>en % | S(MAA)<br>en % | S(CO <sub>2</sub> )<br>en % |
|----------|---------|-----------|----------------|-----------------------------|
| C92/71   | 0       | 17,6      | 69,4           | 15,1                        |
| C92/70   | 1       | 18,5      | 71,0           | 13,1                        |
| C92/69   | 2       | 22,9      | 65,8           | 19,9                        |
| C92/68   | 3       | 30,4      | 59,0           | 18,3                        |
| C92/67   | 4       | 33,2      | 58,7           | 21,8                        |

La sélectivité en CO<sub>2</sub> croît modérément en fonction de la cote (avec la conversion) si pO<sub>2f</sub>=0,152 bar, mais reste inférieure à celle pour laquelle pO<sub>2f</sub>=0 bar.

La sélectivité en acétone [annexe 6.8.1] semble ne subir aucun effet dû à pO<sub>2f</sub>. S(ACE) n'évolue quasiment plus dès la cote 0 (0,1 m), indistinctement avec pO<sub>2f</sub>=0 ou 0,152 bar.

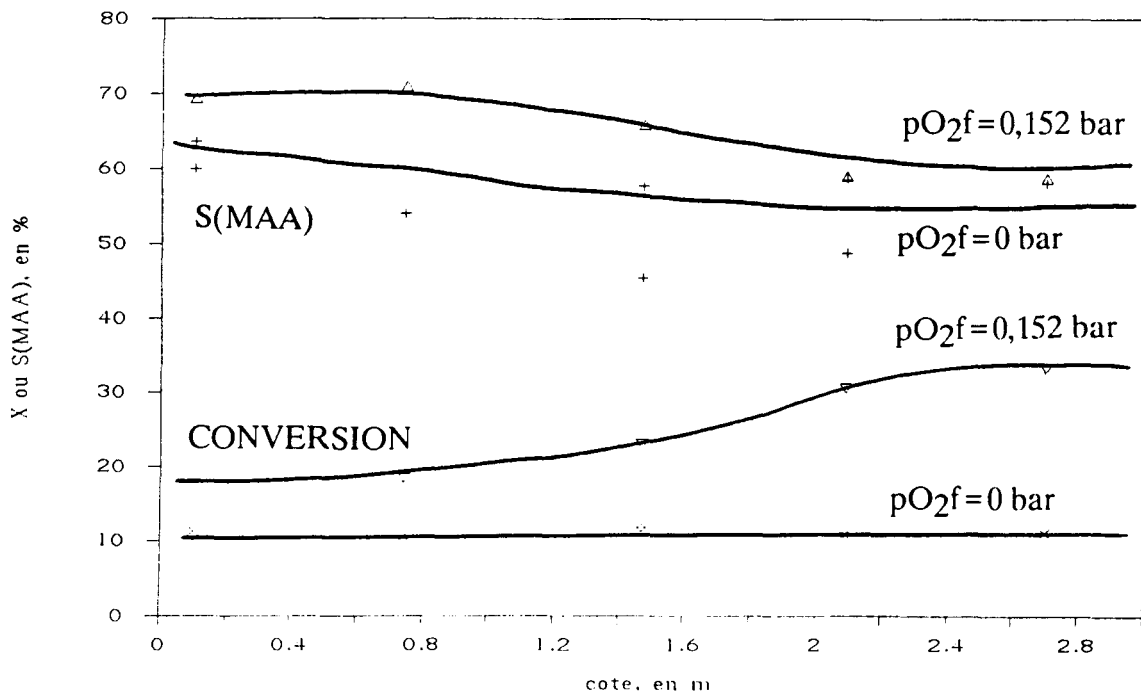


Figure 3.7: Effet de la teneur en oxygène dans l'alimentation du lit fluidisé,  $pO_2f$ , sur la conversion,  $X$ , et la sélectivité en MAA,  $S(MAA)$ , le long du lit entraîné.  $T_t = 400^\circ C$ ; autres données [cf tableau 3.1 et annexe 6.8.1].

### 3.2.1.5.3 Discussion

-L'alimentation en oxygène uniquement dans le lit fluidisé conduit à une conversion très faible (2,5%) [tableau 3.5].

-L'alimentation en oxygène uniquement dans le lit entraîné conduit à une conversion meilleure que dans le cas précédent (11%) [tableau 3.6].

-L'alimentation en oxygène dans les deux lits fait apparaître une conversion encore meilleure que la précédente, et qui ne cesse de croître (de 18% à 33%) en fonction de la cote [tableau 3.7]; autrement dit, le fait d'introduire l'oxygène dans les deux réacteurs crée apparemment un phénomène de synergie augmentant la conversion.

Du point de vue de la sélectivité en MAA, les résultats sont sensiblement meilleurs avec les deux introductions d'oxygène qu'avec la seule alimentation en lit entraîné. Dans le même temps la sélectivité en  $CO_2$  est plus faible.

Nous pouvons expliquer le rôle de l'oxygène de fluidisation par trois facteurs:

- il confère au catalyseur un état d'oxydation qui convient à la réaction voulue;
- il provoque une meilleure élimination de l'encrassement du catalyseur (coke et espèces adsorbées) que l'action de la vapeur d'eau seule dans le lit fluidisé, le catalyseur reste actif sur toute la longueur du lit entraîné;
- il modifie la distribution des sites sélectifs aux différentes réactions, en l'occurrence, la réaction produisant MAA est favorisée.

En conclusion de ce paragraphe, on peut dire qu'une présence d'oxygène dans le lit fluidisé en plus de l'alimentation en lit entraîné, **améliore la régénération du catalyseur**, car elle favorise sensiblement la sélectivité en MAA, et autorise une conversion accrue dans le réacteur à lit entraîné.

#### 3.2.1.6 Influence de la teneur en oxygène en lit entraîné

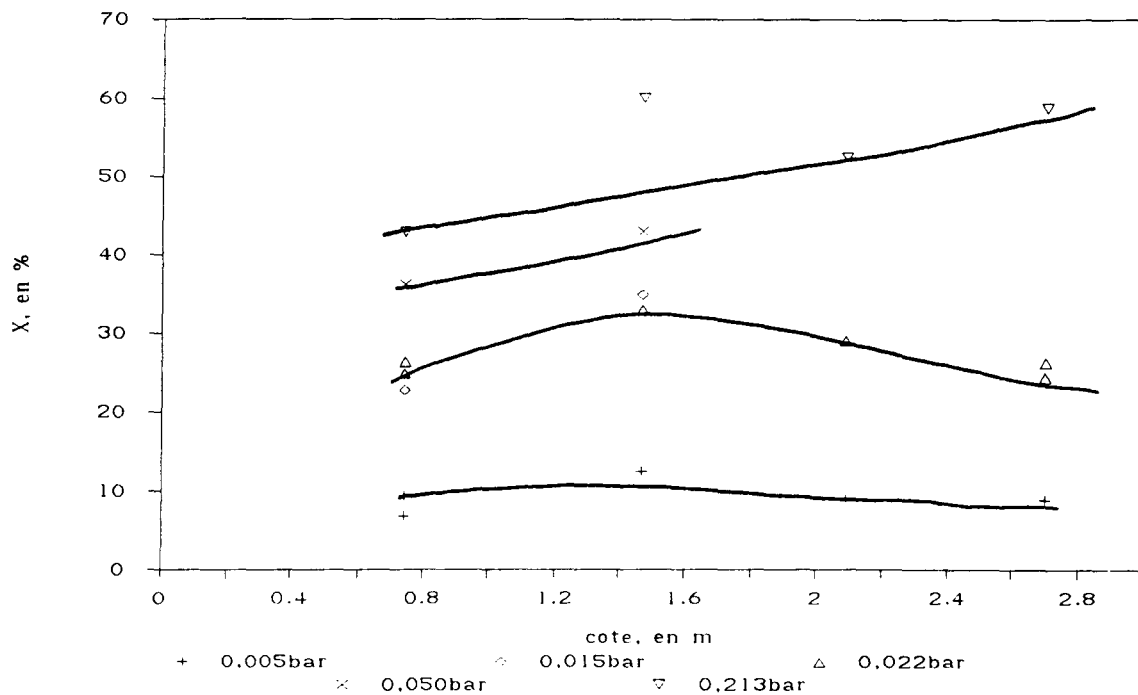
Les expériences ont été effectuées avec la première préparation de catalyseur [P91]. La température du réacteur à lit entraîné est de 390°C [tableau 3.1].

Le mélange de fluidisation, composé d'azote et d'eau,  $p_{H_2O} = 0,31$  bar, alimente le lit fluidisé avec un débit de 177 mole/h. Le gaz d'aération, constitué uniquement d'azote, est introduit avec un débit de 2,5 mole/h. L'alimentation du réacteur à lit entraîné est composée d'azote, d'acide isobutyrique, avec une pression partielle  $p_{IBA} = 0,03$  bar (60 ppm de TEP dans l'IBA), et d'oxygène avec une pression partielle que l'on fait varier. Le débit de gaz de transport est de 89,2 mole/h. Tous les résultats se trouvent dans l'annexe [6.8.2].

L'analyse des courbes de la conversion en fonction de la cote [fig 3.8] indique que:

- la conversion augmente avec  $p_{O_2t}$  pour chaque cote;
- pour les faibles  $p_{O_2t}$  (0,005 bar à 0,022 bar), la conversion est stable en fonction de la cote;
- la conversion augmente en fonction de la cote pour les fortes valeurs de  $p_{O_2t}$ .

Lorsque  $p_{O_2t}$  est supérieure à 0,022 bar (le rapport molaire  $O_2/IBA > 0,7$ ), on constate une rapide augmentation de la conversion dans le bas du lit entraîné, d'autant plus rapide que  $p_{O_2t}$  est élevée. Cette augmentation est vraisemblablement due à l'existence de la "zone d'accélération" et à la concentration en solide relativement élevée qui en découle.



**Figure 3.8: Conversion en fonction de la cote pour différentes valeurs de  $pO_{2t}$ .**

En raison des faits que la réaction progresse surtout en bas du lit entraîné (zone d'accélération, catalyseur régénéré, possibilité de réaction à la fois en "redox" et en "cofeed"), et que les variations du débit de solide rendent difficile une analyse en fonction de la cote (on voit même le cas où la conversion semble décroître en fonction de la cote, ce qui est absurde), on choisit de représenter les sélectivités et les rendements en fonction de la conversion, pour chaque  $pO_{2t}$ , et non pas en fonction de la cote.

On constate sur la figure [3.9] représentant la sélectivité en MAA en fonction de la conversion, pour différentes  $pO_{2t}$ , que:

- pour une même pression partielle  $pO_{2t}$ , la sélectivité en MAA s'améliore avec la conversion;
- pour les faibles  $pO_{2t}$ , la sélectivité en MAA augmente plus rapidement avec la conversion que pour les fortes  $pO_{2t}$ .

L'allure de la courbe de  $S(CO_2)$  [fig 3.10] est inversée par rapport à celle de  $S(MAA)$ . On remarque même que la somme de  $S(MAA)$  et  $S(CO_2)$  est quasiment constante et proche de 40-50%, quelques soient les teneurs en oxygène dans le lit entraîné.

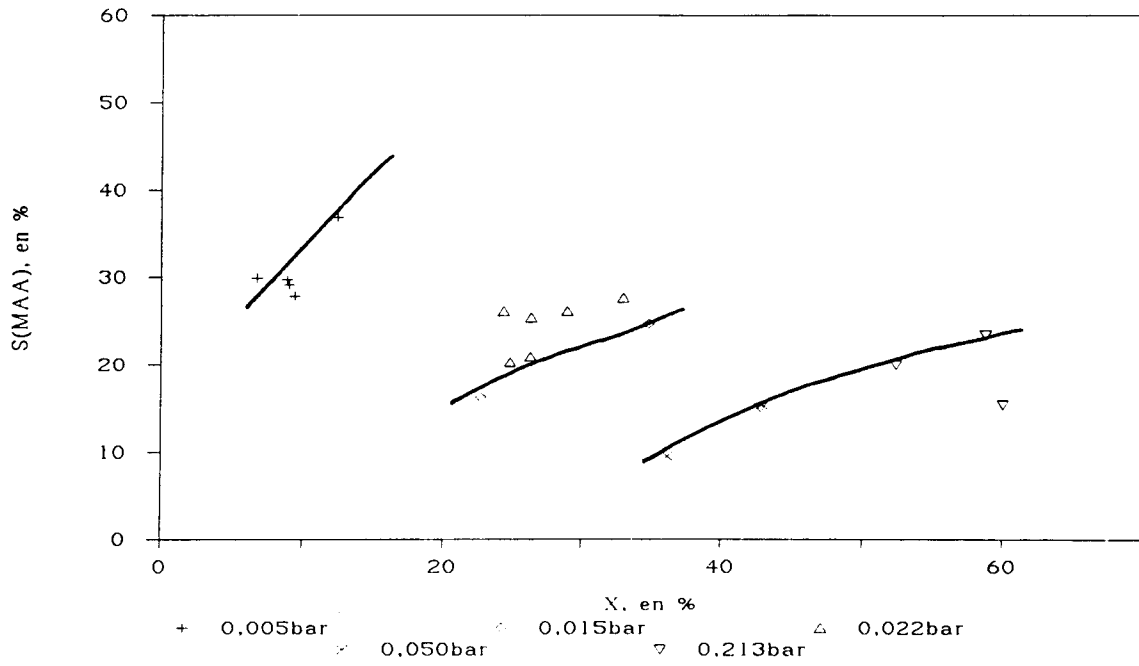


Figure 3.9: S\u00e9lectivit\u00e9 en MAA en fonction de la conversion pour diff\u00e9rentes valeurs de  $p\text{O}_2$ .

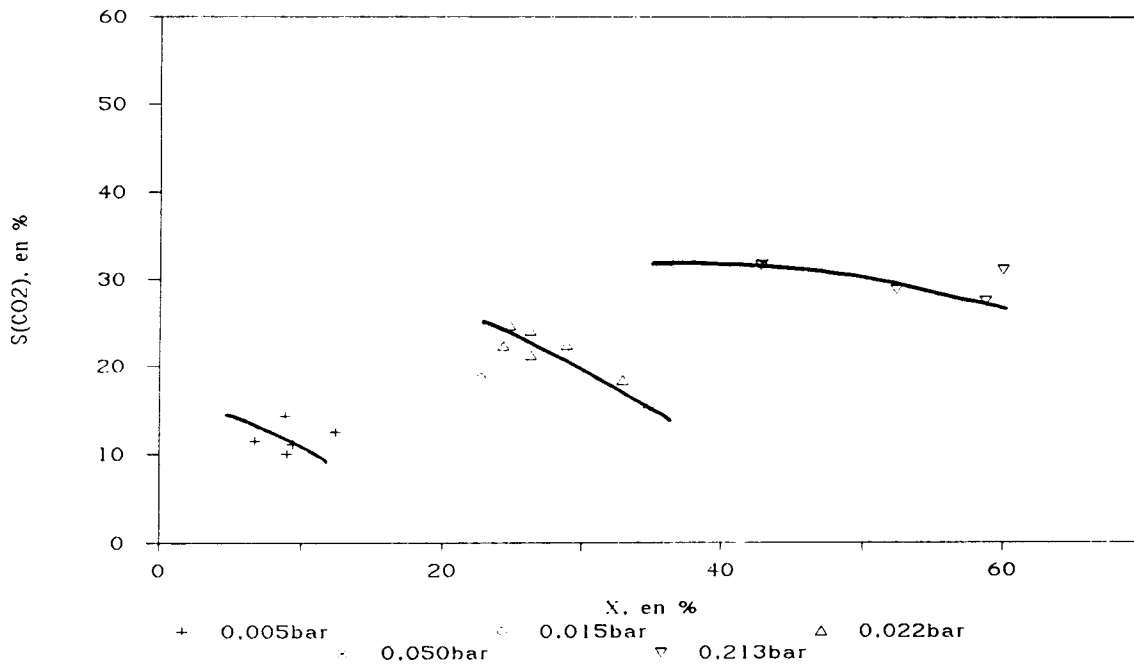


Figure 3.10: S\u00e9lectivit\u00e9 en  $\text{CO}_2$  en fonction de la conversion pour diff\u00e9rentes valeurs de  $p\text{O}_2$ .



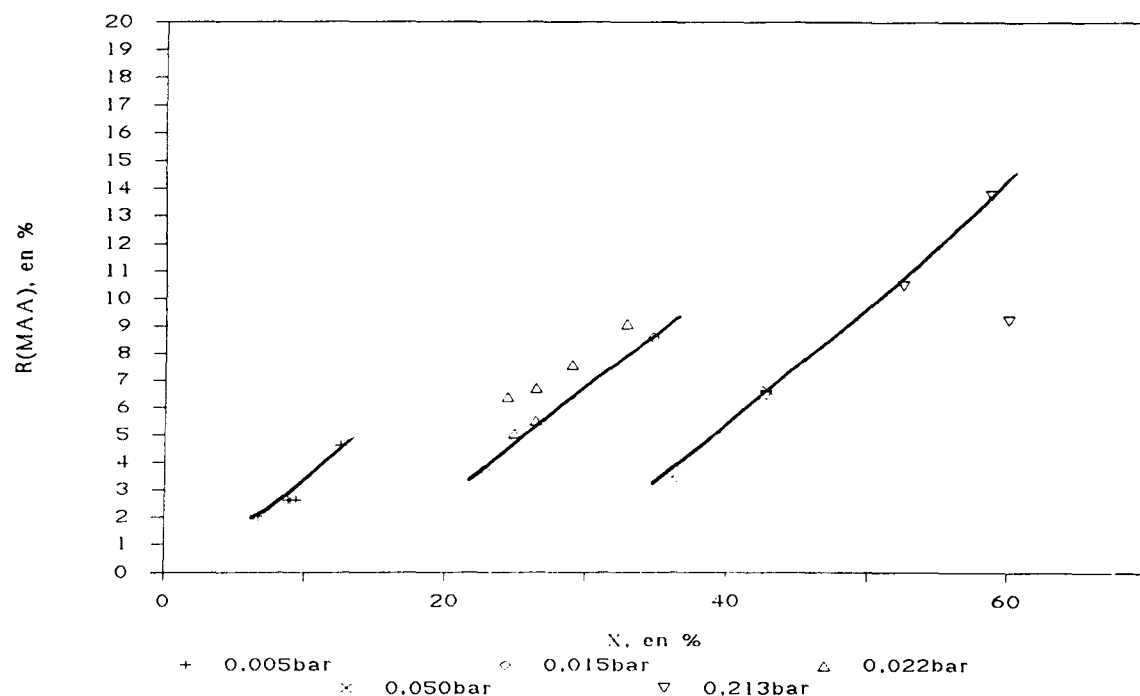


Figure 3.11: Rendement en MAA en fonction de la conversion pour différentes valeurs de  $p\text{O}_2$ .

Le rendement  $R(i) = X \cdot S(i)$  est une grandeur qui permet de caractériser la vitesse de formation des espèces. Si l'on compare les courbes des figures [3.11 et 3.12], représentant respectivement le rendement de MAA et celui de  $\text{CO}_2$  en fonction de la conversion, on remarque que  $R(\text{MAA})$  augmente avec la conversion pour  $p\text{O}_2$  constante, alors que  $R(\text{CO}_2)$  croît moins vite dans le même temps. MAA se formerait tout le temps alors que la formation de  $\text{CO}_2$  serait limitée aux premiers instants de la réaction (partie basse du réacteur à lit entraîné). Les sites responsables de la formation de  $\text{CO}_2$  seraient très vite éliminés.

Les sélectivités en acétone et en propène, tout comme les rendements de ces espèces, évoluent respectivement de la même manière que  $S(\text{MAA})$  et  $S(\text{CO}_2)$  (ou  $R(\text{MAA})$  et  $R(\text{CO}_2)$ ) mais avec des valeurs plus faibles.

En résumé, une faible teneur en oxygène est propice à une sélectivité en MAA élevée au détriment de la dégradation, mais surtout au dépens de la conversion de IBA. En revanche une teneur élevée en oxygène favorise la conversion.

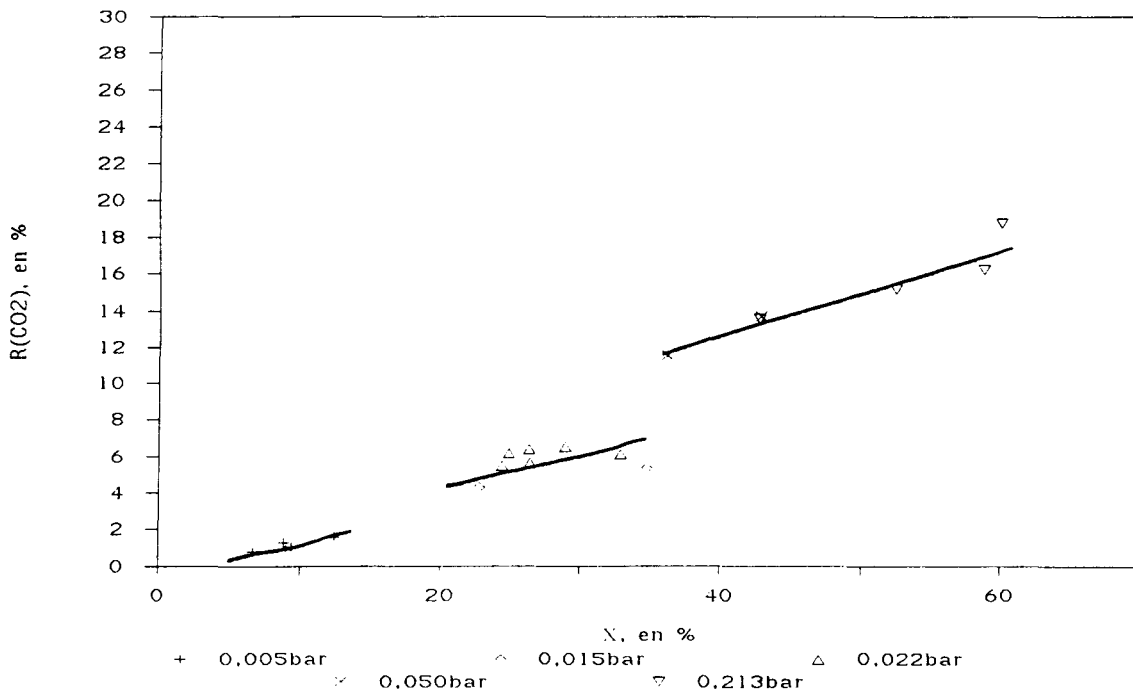


Figure 3.12: Rendement en CO<sub>2</sub> en fonction de la conversion pour différentes valeurs de pO<sub>2</sub>.

### 3.2.1.6.1 Comparaison avec un fonctionnement en lit fixe

A titre de comparaison, les performances du lit fixe dans les conditions standard de fonctionnement, à conversion faible, s'établissent comme indiqué dans le tableau [3.8]. Les conditions standard de fonctionnement désignent une alimentation simultanée en réactifs et en régénérants (cofeed). La sélectivité S(MAA) en lit circulant reste nettement inférieure à celle obtenue dans un réacteur à lit fixe, même sans tenir compte des espèces adsorbées (BC ≈ 70%). Apparemment, le catalyseur n'est pas dans son état optimal et/ou le rôle de l'eau est plus complexe, c'est-à-dire qu'il ne se limite pas à la transformation des sites non-actifs en sites actifs [réf 98].

**Tableau 3.8: Test catalytique en lit fixe. Catalyseur provenant de la préparation [P91] (dénomination [F91] pour le lit fixe).  $p_{IBA}=0,05$  bar,  $p_{H_2O}=0,6$  bar,  $p_{O_2}=0,038$  bar. Le débit total alimentant le réacteur est de 1,37 mole/h, et la température de 415°C.**

| N° essai | Description      | $m_{cata}$ en g | Durée de stabilisation | BC en % | X en % | S(MAA) en % |
|----------|------------------|-----------------|------------------------|---------|--------|-------------|
| F91/15   | catalyseur frais | 0,4             | 17 heures              | 85,6    | 24,1   | 81,3        |
| F91/21   | catalyseur usagé | 0,4             | 3 jours                | 80,6    | 18,6   | 84,1        |

### 3.2.1.6.2 Cinétique

Après une discussion qualitative de l'influence de l'oxygène sur la formation de MAA et de  $CO_2$ , on peut tenter une approche quantitative en évaluant les ordres des réactions par rapport à l'oxygène. On suppose que les vitesses des réactions (en régime non stationnaire) peuvent être exprimées par les équations:

$$\frac{1}{S_T} \cdot \frac{d(p_{MAA})}{dt} = k_1 \cdot (p_{IBA}^\circ)^{\alpha_1} \cdot (p_{O_2}^\circ)^{\beta_1}$$

$$\frac{1}{S_T} \cdot \frac{d(p_{CO_2})}{4 \cdot dt} = k_2 \cdot (p_{IBA}^\circ)^{\alpha_2} \cdot (p_{O_2}^\circ)^{\beta_2}$$

avec

$k_1, k_2$ : constantes cinétiques adéquates;

$p_{IBA}^\circ$ : pression partielle d'IBA (à l'entrée du réacteur);

$p_{O_2}^\circ$ : pression partielle d' $O_2$  (à l'entrée du réacteur);

$\alpha_i, \beta_i$ : ordres par rapport à IBA et  $O_2$ ;

$S_T$ : paramètre proportionnel à la masse de solide rencontré par le gaz de transport, et fonction de la qualité de la régénération ( $p_{O_2f}$ ,  $p_{H_2O}$ , temps de régénération).

$S_T = m \cdot C$ , où  $m$  est la masse de catalyseur rencontré par le gaz, et  $C$  une grandeur dépendant de la régénération.

En première approximation, nous admettrons que la masse,  $m$ , est proportionnelle à  $Ws$  (ce qui n'est normalement vrai que pour le régime d'écoulement établi), tous les paramètres étant égaux par ailleurs.

A faible conversion, le rendement  $R(MAA)$  peut s'exprimer indifféremment en fonction des pressions partielles ou des débits des espèces en jeu; on écrira alors:

$$R(MAA) = \frac{p_{MAA}}{BC \cdot p_{IBA}^\circ} \qquad R(CO_2) = \frac{p(CO_2)}{4 \cdot BC \cdot p_{IBA}^\circ}$$

Les grandeurs relatives à  $CO_2$  sont en réalité celles qui concernent l'équation stoechiométrique qui ne produit que  $CO_2$  et  $H_2O$  (4ème équation de la partie [1]).

Si l'on considère que l'on se trouve dans les conditions de cinétique initiale, on peut combiner les deux dernières séries de relations et aboutir aux expressions suivantes:

$$R(MAA) = \frac{\Delta t \cdot k_1 \cdot S_T}{BC} \cdot (p_{IBA}^\circ)^{\alpha_1 - 1} \cdot (p_{O_2}^\circ)^{\beta_1}$$

$$R(CO_2) = \frac{\Delta t \cdot k_2 \cdot S_T}{BC} \cdot (p_{IBA}^\circ)^{\alpha_2 - 1} \cdot (p_{O_2}^\circ)^{\beta_2}$$

Pour des conditions de régénération identiques ( $C$  constante), et une même cote de prélèvement des gaz ( $\Delta t$  constante), le rapport des rendements s'écrira:

$$\frac{R(MAA)_x}{R(MAA)_y} = \frac{Ws_x}{Ws_y} \cdot \frac{BC_y}{BC_x} \cdot \frac{(p_{IBA}^\circ)_x^{\alpha_1 - 1}}{(p_{IBA}^\circ)_y^{\alpha_1 - 1}} \cdot \frac{(p_{O_2}^\circ)_x^{\beta_1}}{(p_{O_2}^\circ)_y^{\beta_1}}$$

$$\frac{R(CO_2)_x}{R(CO_2)_y} = \frac{Ws_x}{Ws_y} \cdot \frac{BC_y}{BC_x} \cdot \frac{(p_{IBA}^\circ)_x^{\alpha_2 - 1}}{(p_{IBA}^\circ)_y^{\alpha_2 - 1}} \cdot \frac{(p_{O_2}^\circ)_x^{\beta_2}}{(p_{O_2}^\circ)_y^{\beta_2}}$$

$p_{IBA}^\circ$  est constant, alors que  $p_{O_2}^\circ$  varie d'un essai à l'autre, on peut donc calculer  $\beta_1$ . Le tableau [3.9] dresse la liste des valeurs obtenues. Les résultats sont:

$$\beta_1 \approx \frac{1}{2}$$

$$\beta_2 \approx 1,15$$

L'ordre  $\beta_1$  est proche de la valeur habituelle trouvée pour les réactions d'oxydation ménagée. Comme on pouvait s'y attendre, les ordres par rapport à  $O_2$  sont différents pour la formation de MAA et de  $CO_2$ . Une forte teneur en oxygène favorise la formation de  $CO_2$  au détriment de celle de MAA.

**Tableau 3.9: Détermination des ordres,  $\beta_i$ , par rapport à l'oxygène pour la réaction produisant MAA et la réaction produisant  $CO_2$  comme seules espèces carbonées. Les données proviennent de l'annexe [6.8.2]. Les essais pour lesquels la conversion est élevée n'ont pas été pris en considération; seuls sont pris en compte les prélèvements de la cote 1.**

| Essais                 | $\beta_1$ | $\beta_2$ |
|------------------------|-----------|-----------|
| [C91/105] et [C91/103] | 0,407     | 1,384     |
| [C91/105] et [C91/113] | 0,735     | 1,234     |
| [C91/105] et [C91/117] | 0,427     | 1,173     |
| [C91/152] et [C91/103] | 0,316     | 1,323     |
| [C91/152] et [C91/113] | 0,669     | 1,189     |
| [C91/152] et [C91/117] | 0,361     | 1,129     |
| [C91/103] et [C91/117] | 0,481     | 0,607     |
| Moyenne                | 0,49      | 1,15      |
| Ecart type             | 0,15      | 0,24      |
| Variance               | 0,02      | 0,06      |

Avant de clore cette partie, il est intéressant d'observer que le bilan carbone, BC, semble indépendant de  $pO_{2t}$  ( $BC \approx 70\%$ ), comme on peut le voir sur la figure [3.13], représentant BC en fonction de la conversion pour différentes valeurs de  $pO_{2t}$ ; BC diminue par contre, avec la conversion.

Sans se départir de l'idée principale qui est d'alimenter spécifiquement en oxygène les réacteurs à lit entraîné et à lit fluidisé, on peut envisager une meilleure répartition de  $O_2$  dans le riser, qui consiste à envisager une introduction étagée de l'oxygène le long du réacteur à lit entraîné. Cette possibilité sera étudiée dans la partie suivante [3.2.1.7].

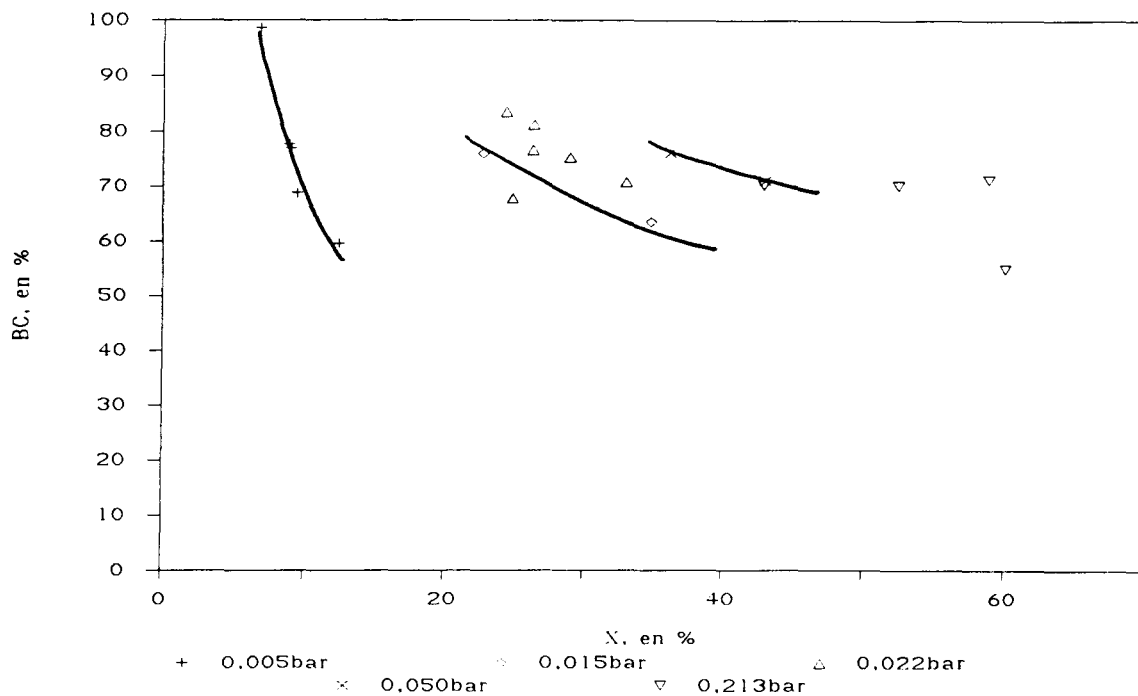


Figure 3.13: Bilan en carbone en fonction de la conversion pour différentes valeurs de  $pO_{2t}$ .

### 3.2.1.7 Distribution de l'alimentation en oxygène le long du lit entraîné

Nous avons vu au paragraphe précédent que la meilleure sélectivité en MAA était obtenue pour une pression partielle d'oxygène en lit entraîné de  $pO_{2t}=0,005$  bar. Cette bonne sélectivité était associée à une faible conversion. Il s'agissait alors d'une introduction unique d'oxygène dans le lit entraîné. Nous avons tenté d'améliorer le rendement ( $R(MAA)=X.S(MAA)$ ) par l'introduction d'oxygène répartie entre les cotes.

#### -Conditions opératoires

Les quantités d'oxygène injecté sont calculées par rapport au débit total (après la dernière injection, sans tenir compte des effets de la réaction), et exprimées comme pressions partielles [cf 3.2.1.3.2] [tableau 3.2]. En adoptant ce mode de calcul, la quantité d'oxygène injecté en même temps que IBA (bas du lit entraîné) a été fixée à 0,005 bar ( $pO_{2t-1}$ ) par rapport au gaz total de transport. La seconde alimentation en oxygène ( $pO_{2t-2}$ ) s'effectue à la cote 1 (0,74 m); les quantités totales d'oxygène introduit, équivalentes à 0,005-0,015-0,0224-0,069 bar sont assez proches de celles appliquées dans les essais précédents.

Les manipulations de cette série ont été effectuées avec la préparation de catalyseur notée [P91]. Rappelons les débits des gaz alimentant le lit circulant [tableau 3.1]:

$F_f = 177$  mole/h à 330°C

$F_a = 2,5$  mole/h à 390°C

$F_t = 89,2$  mole/h à 390°C

Le gaz de fluidisation est constitué d'azote, d'eau à  $p_{H_2O_f} = 0,31$  bar, et d'oxygène ( $p_{O_2_f} = 0,152$  bar), ou sans oxygène [annexe 6.8.3]. Le gaz d'aération est de l'azote pur. Le mélange de gaz alimentant le réacteur à lit entraîné est composé d'azote, d'IBA à  $p_{IBA} = 0,03$  bar par rapport au gaz de transport (60 ppm de TEP dans l'IBA), et d'oxygène réparti en deux positions; la première est celle où se fait l'introduction du réactif IBA, et la seconde est à la cote 1 (0,74 m). Précisons que chaque fois qu'il est question d'introduction d'oxygène, en réalité il s'agit du mélange  $O_2-N_2$  (air). Les résultats sont regroupés dans l'annexe [6.8.3].

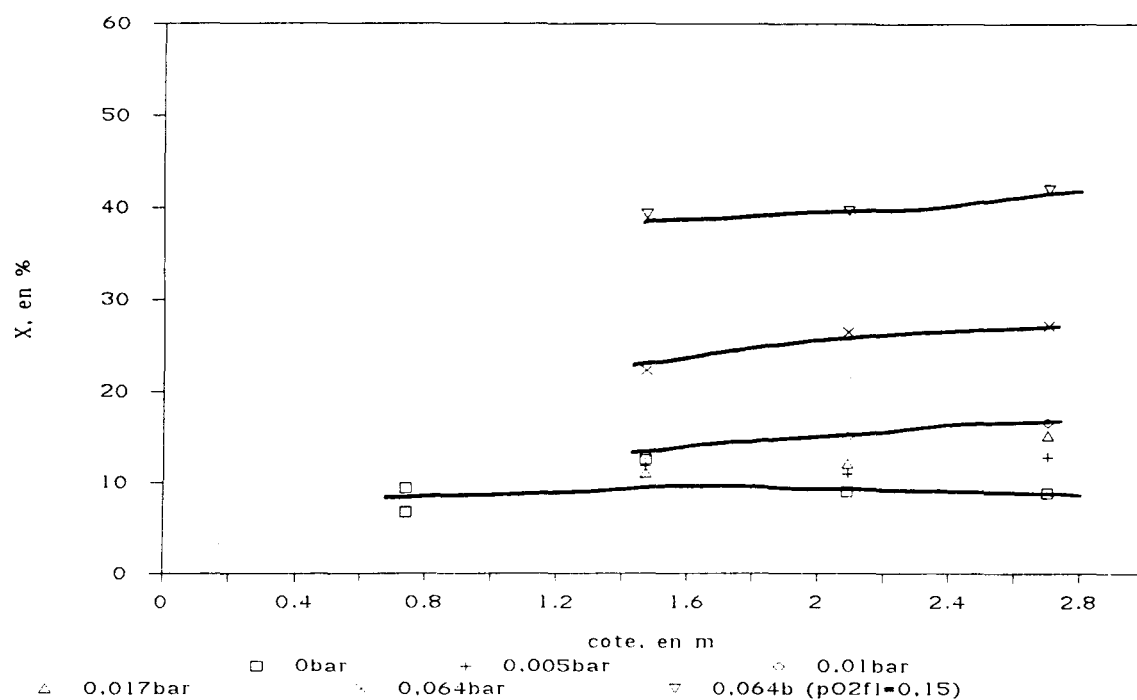
### -Résultats

La comparaison des figures [3.8 et 3.14] suggère une baisse de la conversion lorsqu'on distribue l'alimentation en oxygène. Cette baisse persiste même après que tout l'oxygène (des différentes alimentations) ait été introduit. Ceci peut être expliqué par:

-la teneur en solide en bas du lit entraîné, dans la zone d'accélération qui est plus forte que dans la zone de régime établi. Comme la réaction est d'un ordre positif en oxygène ( $\beta_1 \approx \frac{1}{2}$ , [cf 3.2.1.6]) en régime non-stationnaire (comme elle l'est en régime stationnaire selon des travaux antérieurs), toute répartition de l'oxygène qui diminue sa concentration dans cette zone devrait abaisser la conversion (le temps de contact global étant réparti de façon inégale entre la zone d'accélération et le reste du réacteur).

-D'un autre côté, une quantité d'oxygène répartie en deux endroits doit favoriser les réactions ayant un ordre moins élevé par rapport à l'oxygène: c'est-à-dire la formation de MAA (ordre 0,5 par rapport à l'oxygène) par rapport à l'oxydation totale (ordre  $\sim 1$ ) [fig 3.9, 3.16].

Dans une autre série de manipulations, l'oxygène a été introduit en trois niveaux: dans le bas du lit entraîné (additionné au réactif); en cote 1 (0,74 m, par rapport à la base du lit); et en cote 2 (1,47 m). Les températures, les débits de fluidisation, d'aération, et de transport sont inchangés par rapport à la série précédente.



**Figure 3.14: Conversion en fonction de la cote, pour différentes teneurs en oxygène introduites au niveau de la cote 1; le mélange initial (débit de transport) contient l'équivalent de 0,005 bar d'oxygène. Les pressions partielles sont calculées par rapport au débit total de transport.**

Il faut remarquer qu'une alimentation en oxygène en plus de deux endroits du lit entraîné modifie les débits ce qui entraîne un changement du temps de contact et du temps de séjour du catalyseur. Comme de l'oxygène supplémentaire est introduit dilué dans l'azote, on diminue la quantité d'azote introduit en bas du lit. Donc la comparaison quantitative avec un nombre de points d'alimentation moins élevé (voire avec une seule alimentation) n'est pas toujours facile, surtout lorsque la teneur en oxygène à distribuer est importante [fig 3.15].

La sélectivité en MAA est favorisée par la distribution de l'oxygène et se maintient à une valeur plus élevée (40-50%) [fig 3.16, 3.17] que dans le cas où l'oxygène n'est pas distribué. La présence de l'oxygène à la fois dans le lit fluidisé ( $p_{O_2f}=0,152$  bar), et dans le lit entraîné de façon fractionnée (en trois points: avec le réactif; en cote 1; et en cote 2), permet un gain de sélectivité en MAA par rapport aux manipulations sans oxygène dans le lit fluidisé. En effet, la conversion et la sélectivité en MAA atteignent respectivement 30-40% et 60-75% [fig 3.16, 3.17].



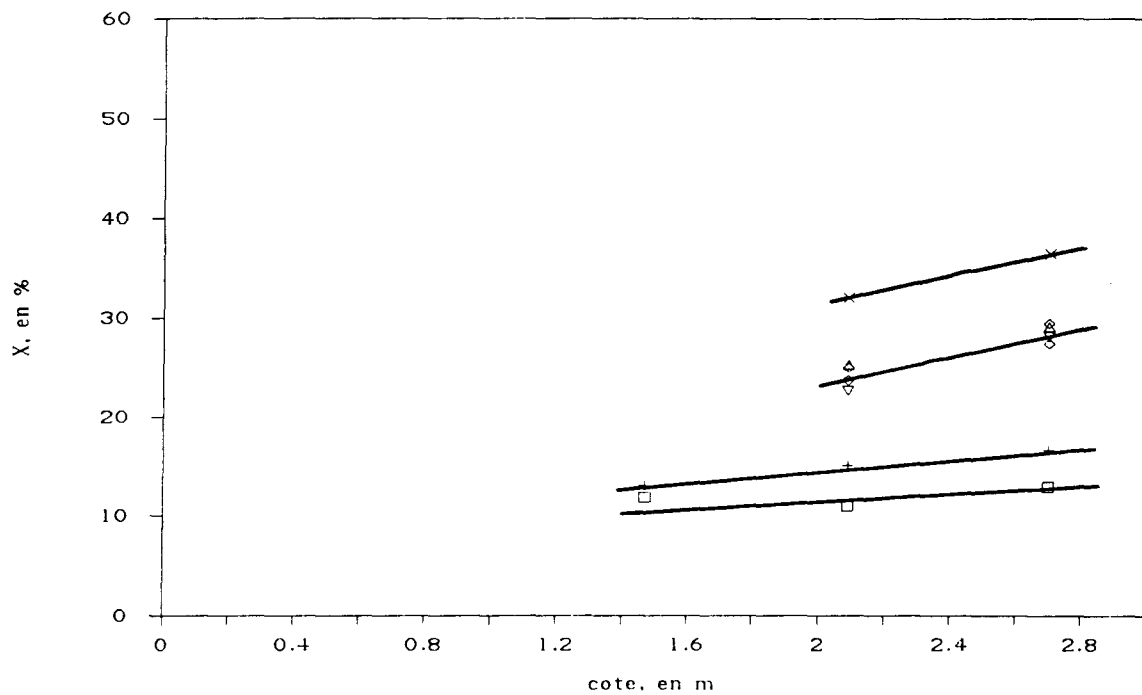
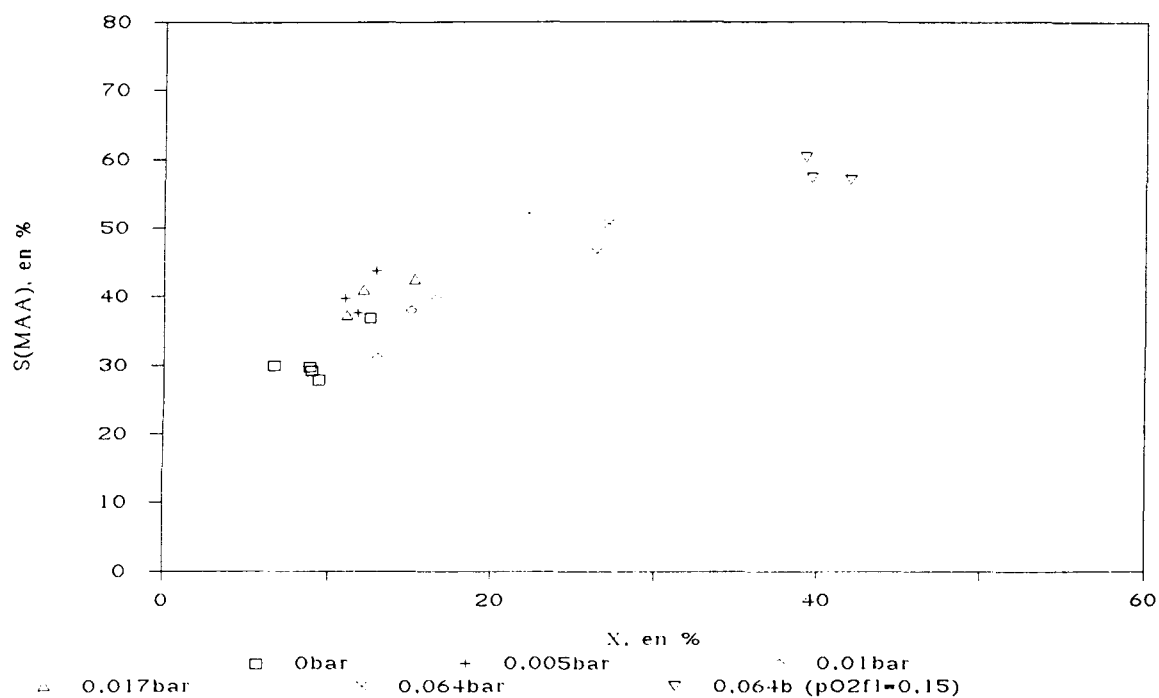


Figure 3.15: Conversion en fonction de la cote lorsque l'introduction de l'oxygène dans le réacteur à lit entraîné est répartie sur 2 ou 3 points.

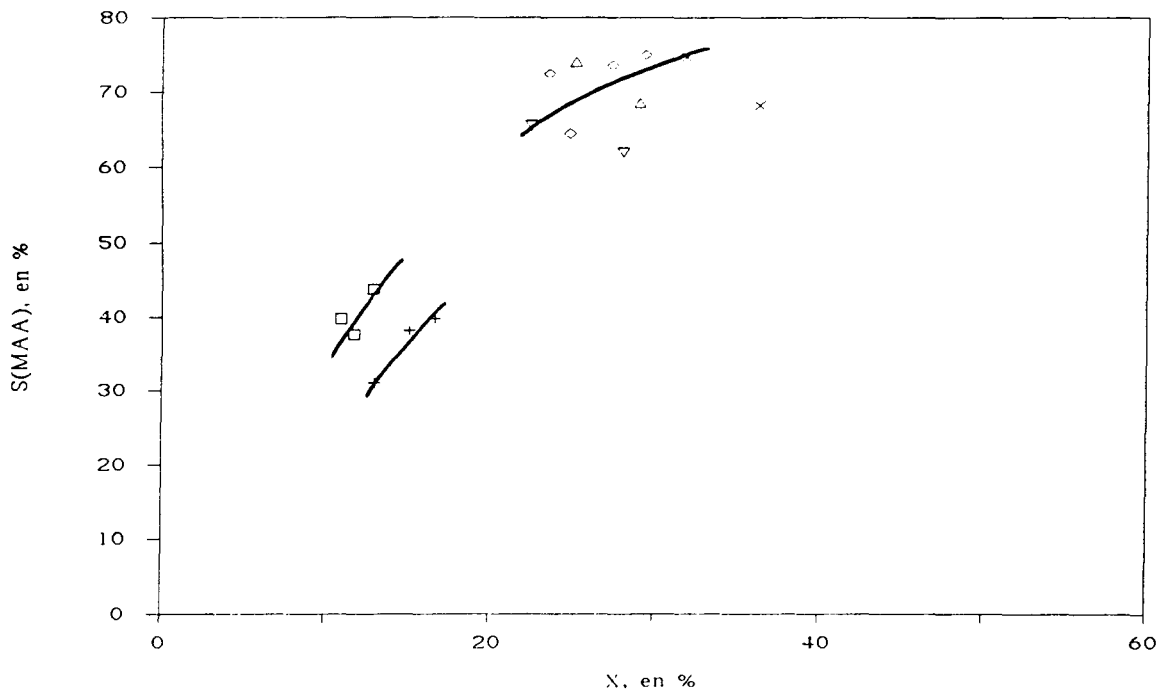
Légende:

| SYMBOLE | pO <sub>2t</sub> -1, en bar | pO <sub>2t</sub> -2, en bar | pO <sub>2t</sub> -3, en bar | pO <sub>2f</sub> , en bar |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| □       | 0,005                       | 0,005                       | 0                           | 0                         |
| +       | 0,005                       | 0,010                       | 0                           | 0                         |
| ◇       | 0,005                       | 0,005                       | 0,005                       | 0,152                     |
| △       | 0,005                       | 0,005                       | 0,010                       | 0,152                     |
| ▽       | 0,005                       | 0,010                       | 0,005                       | 0,152                     |
| ×       | 0,005                       | 0,005                       | 0,040                       | 0,152                     |

Le fait de distribuer l'oxygène dans le lit entraîné, sans sa présence dans le lit fluidisé, diminue la conversion mais augmente la sélectivité  $S(\text{MAA})$ . Dans les manipulations avec la totalité de l'oxygène introduite en bas du lit entraîné, on constate une augmentation de la conversion et de la sélectivité  $S(\text{MAA})$  quand l'oxygène est présent également dans le lit fluidisé [cf 3.2.1.5.2]. Une combinaison de la distribution de l'oxygène en lit entraîné avec une introduction en lit fluidisé permet d'augmenter la conversion sans nuire à la sélectivité.



**Figure 3.16: Sélectivité en MAA en fonction de la conversion, pour différentes teneurs en oxygène introduites au niveau de la cote 1; le mélange initial (gaz de transport) contient l'équivalent de 0,005 bar. Il n'y a pas de troisième introduction d'oxygène au niveau du lit entraîné, ici. Les pressions partielles sont calculées par rapport au débit total de transport.**

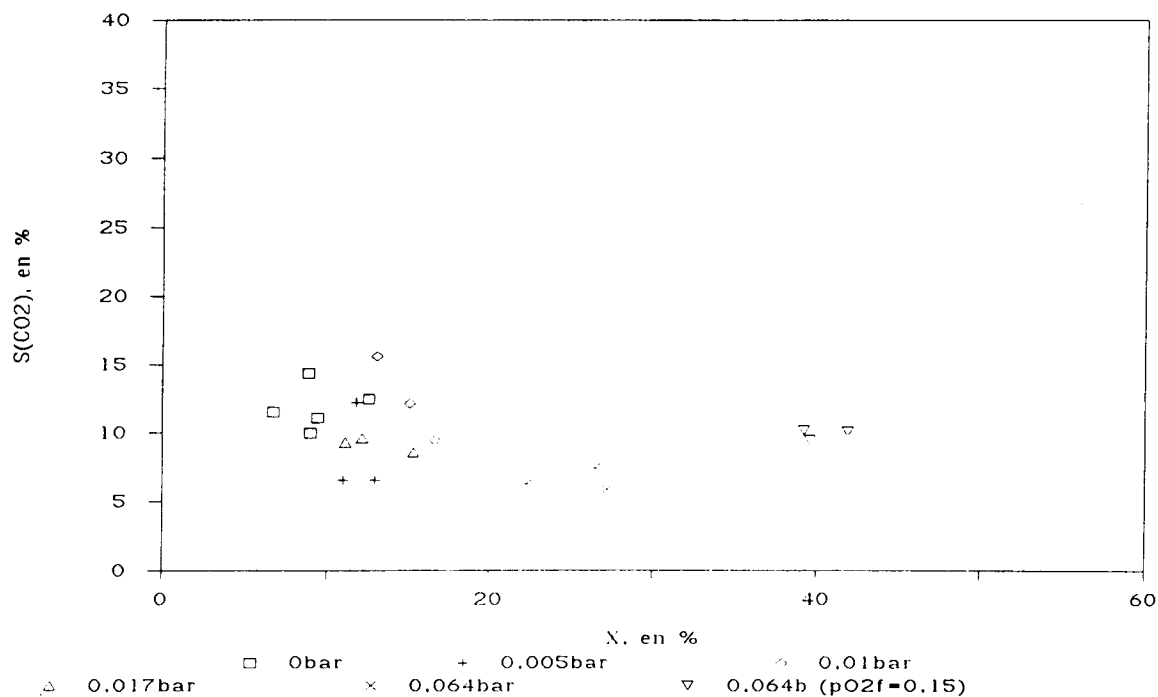


**Figure 3.17: Sélectivité en MAA en fonction de la conversion, lorsque l'oxygène est introduit en 2 ou 3 points du réacteur à lit entraîné.**

**Légende: fig 3.15.**

La sélectivité en  $\text{CO}_2$  (moins de 15%) [fig 3.18, 3.19], obtenue avec l'alimentation distribuée de l'oxygène, est nettement inférieure à celle obtenue dans les conditions où il y avait un seul point d'introduction de l'oxygène dans le lit entraîné [annexe 6.8.2] [tableaux 3.6 et 3.7].

Les sélectivités  $S(\text{CO}_2)$  les plus basses (<5%) ont été obtenues dans les manipulations où l'oxygène était réparti en trois points du lit entraîné et présent en lit fluidisé [fig 3.19].



**Figure 3.18: Sélectivité en CO<sub>2</sub> en fonction de la conversion, pour différentes teneurs en oxygène introduites au niveau de la cote 1; le mélange initial (gaz de transport) contient l'équivalent de 0,005 bar d'oxygène. Les pressions partielles sont calculées par rapport au débit total de transport.**

La sélectivité en ACE se situe aux alentours de 10-20%. Elle varie peu lorsque l'alimentation en oxygène est répartie. Elle semble également peu influencée par la présence ou non de l'oxygène dans le lit fluidisé.

La sélectivité en propène pour sa part évolue approximativement comme  $S(\text{CO}_2)$ , en ce sens que  $S(\text{PRO})$  baisse avec l'introduction d'oxygène dans le lit régénérant (fluidisé), et avec le nombre de points d'introduction de l'oxygène le long du réacteur à lit entraîné (30-40% pour un point d'introduction de l'oxygène et  $p_{\text{O}_2\text{f}}=0$  bar, 8-15% pour trois points d'introduction et  $p_{\text{O}_2\text{f}}=0,152$  bar).

### -Conclusion

L'influence des facteurs étudiés [cf 3.2.1.5 à 3.2.1.7], liés à la concentration en oxygène et à la façon dont il est introduit, c'est-à-dire:

-O<sub>2</sub> dans le gaz régénérant (lit fluidisé);

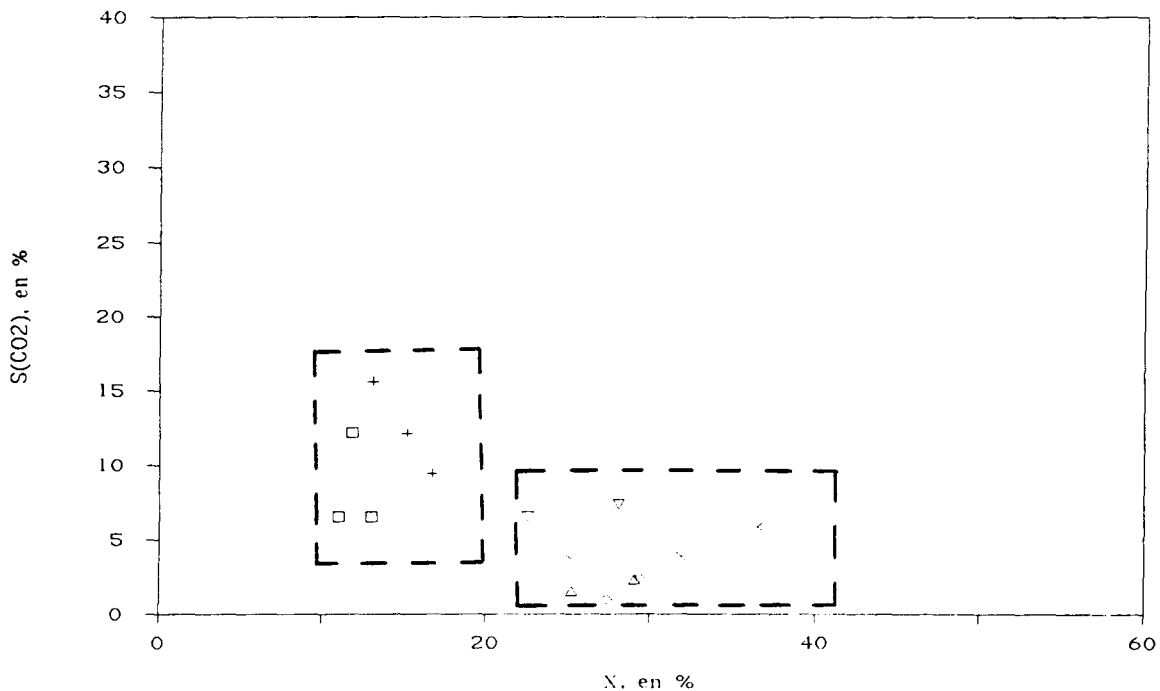


Figure 3.19: Sélectivité en CO<sub>2</sub> en fonction de la conversion, lorsque l'oxygène est introduit en 2 (□ et +) ou 3 points du réacteur à lit entraîné.

Légende: fig 3.15.

-O<sub>2</sub> dans le mélange réactionnel (lit entraîné), à savoir, quantité totale et mode d'introduction (en une seule fois ou distribuée);

peuvent être résumés de la manière suivante:

-la présence d'oxygène dans le lit fluidisé est bénéfique;

-la présence d'oxygène dans le lit entraîné est **indispensable** (le catalyseur semble être peu efficace pour le stockage de l'oxygène, au moins pour les débits de solide possibles dans notre installation);

-une quantité considérable de produits carbonés reste sur le catalyseur (BC) [cf 6.8.3].

### 3.2.1.8 Influence de la teneur en acide isobutyrique

#### -Conditions opératoires

Le catalyseur qui a servi à réaliser les essais pour le compte de la présente étude est la seconde préparation [P92]. La température maintenue dans le réacteur à lit entraîné est de

400°C [tableau 3.1]. Le rapport molaire  $O_2/IBA = 0,75$  (optimal en lit fixe) a été maintenu; par contre la pression partielle est égale soit à 0,03 bar, soit à 0,01 bar.

Le mélange de fluidisation, composé d'azote et d'eau,  $p_{H_2O} = 0,31$  bar, alimente le lit fluidisé, chauffé à 345°C, avec un débit de 190 mole/h. Le gaz d'aération est constitué uniquement d'azote, il est introduit avec un débit de 6,53 mole/h. Le débit d'alimentation du lit entraîné est égal à 87 mole/h; ce gaz est composé d'azote, d'IBA et de TEP (60 ppm introduit dans l'IBA). Le débit de catalyseur est environ deux fois plus important pour les essais à  $p_{IBA} = 0,01$  bar que pour les essais à  $p_{IBA} = 0,03$  bar [cf 6.8.4]; nous avons abordé le problème de la variation de  $W_s$  dans la partie [3.2.1.3.2]. Les résultats sont regroupés dans l'annexe [6.8.4].

### -Résultats

Une comparaison directe des essais avec  $p_{IBA} = 0,01$  bar à ceux pour lesquels  $p_{IBA} = 0,03$  bar est difficile parce que les valeurs du débit de solide sont différentes dans les deux manipulations. Les manipulations avec  $p_{IBA} = 0,01$  bar ont donné une conversion plus forte, une stabilité de la sélectivité en MAA, et un bilan en carbone, BC, plus faible. Le déficit accru du bilan carbone dans ces manipulations doit résulter de la proportion de réactif (ou de produits) restant adsorbé sur le catalyseur; cette quantité d'espèces chimiques doit vraisemblablement être plus grande pour le débit de solide plus important existant durant les essais où  $p_{IBA} = 0,01$  bar. On observe aussi que l'augmentation de la conversion de IBA ne s'accompagne pas d'une variation du taux de transformation de l'oxygène,  $X(O_2)$ .

### -Cinétique

Malgré les difficultés mentionnées auparavant, on peut tenter d'évaluer les ordres des réactions en tenant compte des variations de  $W_s$ ; en l'occurrence ici, les ordres par rapport à IBA pour les deux réactions étudiées précédemment [cf 3.2.1.6]; rappelons les expressions des rapports des rendements de MAA et de  $CO_2$  obtenues:

$$\frac{R(MAA)_x}{R(MAA)_y} = \frac{W_{s_x}}{W_{s_y}} \cdot \frac{BC_y}{BC_x} \cdot \frac{(p_{IBA}^\circ)_x^{\alpha_1 - 1}}{(p_{IBA}^\circ)_y^{\alpha_1 - 1}} \cdot \frac{(p_{O_2}^\circ)_x^{\beta_1}}{(p_{O_2}^\circ)_y^{\beta_1}}$$

$$\frac{R(\text{CO}_2)_x}{R(\text{CO}_2)_y} = \frac{W_{S_x}}{W_{S_y}} \cdot \frac{BC_y}{BC_x} \cdot \frac{(p\text{IBA}^\circ)_x^{\alpha_2-1}}{(p\text{IBA}^\circ)_y^{\alpha_2-1}} \cdot \frac{(p\text{O}_2^\circ)_x^{\beta_2}}{(p\text{O}_2^\circ)_y^{\beta_2}}$$

Les ordres par rapport à l'oxygène ont été trouvés précédemment,  $\beta_1 \approx 0,5$  et  $\beta_2 \approx 1$  [cf 3.2.1.6]. Si le rapport  $p\text{O}_2^\circ/p\text{IBA}^\circ$  est constant, alors que  $p\text{IBA}^\circ$  est tantôt égale à 0,03 bar (indice x), tantôt égale à 0,01 bar (indice y), on peut simplifier les expressions précédentes;

$$\frac{R(\text{MAA})_x}{R(\text{MAA})_y} = \frac{W_{S_x}}{W_{S_y}} \cdot \frac{BC_y}{BC_x} \cdot 3^{\alpha_1+\beta_1-1}$$

$$\frac{R(\text{CO}_2)_x}{R(\text{CO}_2)_y} = \frac{W_{S_x}}{W_{S_y}} \cdot \frac{BC_y}{BC_x} \cdot 3^{\alpha_2+\beta_2-1}$$

Le tableau [3.10] fournit les valeurs moyennes de  $\alpha_i + \beta_i - 1$ , égales respectivement à 0,44 et 1,06. Ce tableau utilise les données de l'annexe [6.8.4] selon une procédure similaire à celle déjà employée dans la partie [3.2.1.6]. La dispersion des valeurs numériques est assez importante, on en déduit cependant les ordres par rapport à IBA,  $\alpha_i$ :

$$\alpha_1 \approx 1$$

$$\alpha_2 \approx 1$$

**Tableau 3.10: Evaluation des ordres,  $\alpha_i$ , par rapport à IBA pour la réaction produisant MAA et la réaction produisant  $\text{CO}_2$  comme seules espèces carbonées. Les données proviennent de l'annexe [6.8.4].**

| Essais               | $\alpha_1 + \beta_1 - 1$ | $\alpha_2 + \beta_2 - 1$ |
|----------------------|--------------------------|--------------------------|
| [C92/3] et [C92/60]  | 0,546                    | 1,280                    |
| [C92/5] et [C92/59]  | 0,271                    | 1,736                    |
| [C92/8] et [C92/59]  | 0,513                    | 0,656                    |
| [C92/4] et [C92/58]  | 0,481                    | 1,467                    |
| [C92/10] et [C92/57] | 0,362                    | 1,180                    |
| Moyenne              | 0,44                     | 1,06                     |
| Ecart type           | 0,10                     | 0,32                     |
| Variance             | 0,01                     | 0,10                     |

## -Conclusion

Pour revenir à l'objet principal de cette étude ( $p\text{IBA}^\circ$  variant), on peut dire que l'effet de la diminution de  $p\text{IBA}$  peut donc être cerné, bien que le débit de solide ait changé entre les deux séries de manipulations.

Les vitesses des réactions principales ayant lieu en lit entraîné, donc en régime transitoire, peuvent être décrites par les équations:

$$V(\text{MAA}) = k_1 \cdot p\text{IBA} \cdot p\text{O}_2^{1/2}$$

$$V(\text{CO}_2) = k_2 \cdot p\text{IBA} \cdot p\text{O}_2$$

ou alternativement:

$$R(\text{MAA}) = \frac{K_1 \cdot Ws}{BC} \cdot (p\text{O}_2^\circ)^{1/2}$$

$$R(\text{CO}_2) = \frac{K_2 \cdot Ws}{BC} \cdot (p\text{O}_2^\circ)$$

où  $K_i$  est une constante adéquate (qui dépend de la vitesse du solide, de la cote de prélèvement, de la température, de  $p\text{H}_2\text{O}$ , de  $p\text{O}_2$ ,...). Une démarche similaire à celle qui vient d'être effectuée permettrait de calculer les ordres par rapport à  $\text{O}_2$  et  $\text{IBA}$  pour les autres réactions.

### 3.2.1.9 Influence du "stripping" entre les réacteurs

La vanne en L a été insérée dans notre montage parce qu'elle offre de remarquables qualités d'étanchéité aux gaz entre le régénérateur et le réacteur. Cette étanchéité est assurée par la portion ascendante du débit d'aération. Le gaz habituellement utilisé est un inerte, l'azote.

Cependant, le risque encouru par le catalyseur qui subit un flux de gaz à contre-courant dans la jambe verticale de la vanne en L, est de se voir dépossédé d'une fraction d'eau adsorbée à sa surface, durant la phase de régénération ("stripping" de l'eau par l'azote). Pour limiter ce risque, il suffirait d'incorporer une certaine teneur en vapeur d'eau dans l'aération.

Les expériences correspondantes ont été comparées à celles sans eau dans l'aération. Avec une pression partielle d'eau initiale de 0,6 bar, et en tenant compte du fait que 50% du débit



d'aération ( $Q_a = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ ) passe par la conduite horizontale de la vanne en L [annexe 6.6], on peut évaluer la pression partielle d'eau en bas du lit entraîné ( $Q_t = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ ) à 0,02 bar, donc relativement faible.

Les résultats expérimentaux [annexe 6.8.5] montrent que la conversion et les sélectivités ne subissent pas de modifications notables par rapport aux essais où l'eau est absente du débit d'aération. Par conséquent on peut dire qu'en fonctionnement habituel (aération avec l'inerte pur) le catalyseur n'est pas affecté quant à ses performances.

#### 3.2.1.10 Influence de la teneur de la vapeur d'eau dans le lit entraîné

Comme il a été précisé dans l'introduction, l'objectif du procédé est d'éviter tout apport d'eau dans la partie réactionnelle. Cependant à des fins de comparaison avec d'autres systèmes connus (lit fixe, lit fluidisé), des essais avec une alimentation en eau dans le lit entraîné ont été entrepris.

##### -Conditions opératoires

Sur le plan technique, signalons les difficultés de régulation de la température dans la partie réactionnelle du pilote, dues à la capacité calorifique élevée du mélange d'alimentation riche en eau. On s'attend par conséquent à une dispersion des résultats. En introduisant de la vapeur d'eau dans le lit entraîné, on approche des conditions de fonctionnement du lit fixe "classique" [tableau 3.11].

Trois séries de manipulations ont été effectuées, le détail des résultats figure en annexe [6.8.6].

##### -Résultats

Les conversions et les sélectivités  $S(\text{MAA})$  sont comparables à celles obtenues sans eau dans le lit entraîné [cf 3.2.1.5.2] ([C91/145-147] comparés à [C92/67-71], respectivement en annexe [6.8.6 et 6.8.1]) . On constate que dans les essais où le rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{IBA}$  est égal à 12, la conversion est élevée (autour de 35%) même pour une faible pression partielle en oxygène dans le lit entraîné (0,005 bar). Néanmoins cette valeur élevée de la conversion peut être partiellement attribuée à la présence d'oxygène dans le lit fluidisé, dont nous avons précédemment constaté les effets bénéfiques sur  $X$  et  $S(\text{MAA})$  [cf 3.2.1.5.2].

**Tableau 3.11: Comparaison des conditions de fonctionnement du lit circulant avec celles du lit fixe. Catalyseur [P91].**

| LIT CIRCULANT                            |   | LIT FIXE EN FONCTIONNEMENT<br>"CLASSIQUE"   |
|--|---|---|
| Lit fluidisé                             | Lit entraîné  |   |
| $pO_2f = 0,15$ bar<br>$pH_2O = 0,31$ bar | $pIBA = 0,03$ bar<br>$O_2/IBA = 0,17-5,8-0,75$<br>$H_2O/IBA = 6-12$ | $pIBA = 0,05$ bar<br>$O_2/IBA = 0,75$ ( $pO_2 = 0,037$ bar)<br>$H_2O/IBA = 12$ ( $pH_2O = 0,6$ bar) |

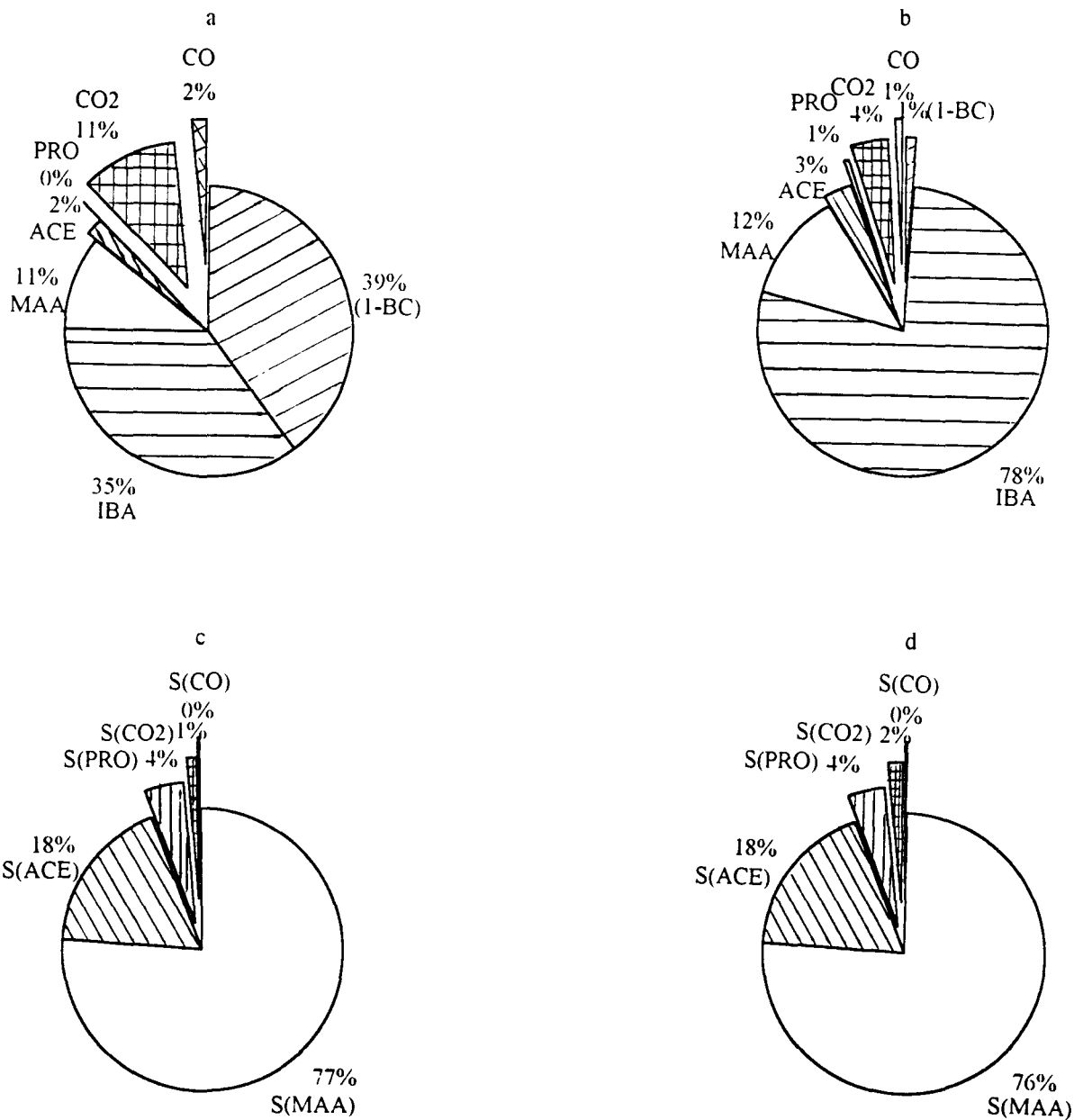
En présence d'eau dans le lit entraîné, la sélectivité en MAA peut atteindre 75%. C'est une valeur qui est proche de celle obtenue (75%) dans le meilleur des cas, sans eau, en distribuant l'oxygène le long du lit entraîné [cf 3.2.1.7].

Les sélectivités en CO<sub>2</sub> et PRO sont plus faibles que lorsque l'eau est absente du lit entraîné; ceci étant, cette baisse peut provenir de l'effet de l'oxygène présent dans le régénérateur, que l'on a déjà observé [cf 3.2.1.2]. En présence d'eau dans le lit entraîné, la sélectivité en ACE croît avec pO<sub>2t</sub>.

#### -Comparaison avec le lit fixe

L'intérêt de cette série de manipulations est de pouvoir faire le lien entre les performances du lit circulant et celles du lit fixe, de manière à mieux évaluer les potentialités intrinsèques du réacteur à lit circulant. Dans cette étude, nous avons choisi d'alimenter le lit entraîné avec des mélanges gazeux dont les proportions sont voisines de celles d'un lit fixe en fonctionnement standard. Lorsqu'il entre en contact avec la phase gaz d'alimentation, au bas du lit entraîné, le catalyseur fonctionne donc de la même manière que dans un lit fixe, à la différence que les produits ne se désorbent pas complètement de la surface du catalyseur [fig 3.20a et 3.20b] [tableau 3.12].

En faisant le parallèle entre les résultats du lit circulant et du lit fixe, il est possible d'évaluer les proportions des produits restants à la surface du catalyseur, au sein du lit entraîné [tableau 3.13].



**Figure 3.20: Représentation des proportions des espèces (et de la phase adsorbée) issues de IBA°, d'après l'analyse;**

**a: lit circulant fonctionnant dans les conditions d'alimentation comparables au lit fixe [C91/145];**

**b: lit fixe fonctionnant selon les conditions énoncées dans les tableaux [3.23 et 3.24b].**

**c: Sélectivités tenant compte des espèces adsorbées [C91/145].**

**d: Représentation des sélectivités pour le cas du lit fixe [tableaux 3.23 et 3.24b].**

Tableau 3.12: Comparaison des résultats bruts entre le lit fixe et le lit circulant alimenté "comme un lit fixe".

| REACTEUR                  | LIT FIXE | LIT CIRCULANT<br>(données relatives au lit entraîné) |                  |                  |
|---------------------------|----------|--|------------------|------------------|
|                           |          | [C91/147] cote 2                                     | [C91/146] cote 3 | [C91/145] cote 4 |
| ESSAI                     | STANDARD |  |                  |                  |
| pIBA, en bar              | 0,05     | 0,03   | 0,03             | 0,03             |
| O <sub>2</sub> /IBA       | 0,75     | 0,73   | 0,73             | 0,73             |
| H <sub>2</sub> O/IBA      | 6,00     | 5,97   | 5,97             | 5,97             |
| BC, en %                  | 98,8     | 58,9   | 73,9             | 55,8             |
| X, en %                   | 17,1     | 29,9   | 24,9             | 30,1             |
| S(MAA), en %              | 75,9     | 63,9   | 74,9             | 69,7             |
| S(ACE), en %              | 18,2     | 17,4   | 13,0             | 13,1             |
| S(PRO), en %              | 4,1      | 0  | 0                | 0                |
| S(CO <sub>2</sub> ), en % | 1,7      | 16,3   | 10,5             | 14,7             |
| S(CO), en %               | 0,1      | 2,5  | 1,6              | 2,5              |

Tableau 3.13: Détermination des proportions des différents produits dans la phase adsorbée à la surface du catalyseur.

| REACTEUR                  | LIT FIXE | LIT CIRCULANT<br>(cumul phases gaz/adorbée) |           |           | PROPORTION<br>ADSORBEE, x <sub>i</sub> |
|---------------------------|----------|---|-----------|-----------|--|
|                           |          | [C91/147]                                   | [C91/146] | [C91/145] |  |
| ESSAI                     | STAND.   |   |           |           |  |
| BC, en %                  | 98,8     | 100   | 100       | 100       |  |
| X, en %                   | 17,1     | 58,7  | 44,5      | 61,0      |  |
| S(MAA), en %              | 75,9     | 74,2  | 77,1      | 76,2      | 78,63                                  |
| S(ACE), en %              | 18,2     | 19,4  | 17,2      | 18,2      | 15,14                                  |
| S(PRO), en %              | 4,1      | 4,3   | 3,6       | 4,5       | 4,63                                   |
| S(CO <sub>2</sub> ), en % | 1,7      | 2,0   | 1,9       | 1,1       | 0,95                                   |
| S(CO), en %               | 0,1      | 0,1   | 0,1       | 0         | 0,64                                   |

Le principe de la détermination des proportions des produits dans la phase adsorbée est d'admettre que celle-ci n'est constituée que de produits et que les sélectivités sont égales à celles obtenues dans le lit fixe [fig 3.20c et 3.20d]; on peut vérifier que si l'on considère une certaine quantité de IBA adsorbée, les teneurs relatives entre les produits adsorbés restent stables. La conversion et les sélectivités sont déterminées par les formules suivantes:

$$X = \frac{F(\text{IBA})^\circ - F(\text{IBA})}{F(\text{IBA})^\circ}$$

$$S(\text{MAA}) = \frac{F(\text{MAA})^{\text{ads}} + F(\text{MAA})}{F(\text{IBA})^\circ - F(\text{IBA})}$$

$$S(\text{ACE}) = \frac{F(\text{ACE})^{\text{ads}} + F(\text{ACE})}{F(\text{IBA})^\circ - F(\text{IBA})}$$

$$S(\text{PRO}) = \frac{F(\text{PRO})^{\text{ads}} + F(\text{PRO})}{F(\text{IBA})^\circ - F(\text{IBA})}$$

$$S(\text{CO}_2) = \frac{1}{4} \cdot \frac{F(\text{CO}_2)^{\text{ads}} + F(\text{CO}_2) - F(\text{ACE}) - F(\text{ACE})^{\text{ads}}}{F(\text{IBA})^\circ - F(\text{IBA})}$$

$$S(\text{CO}) = \frac{1}{4} \cdot \frac{F(\text{CO})^{\text{ads}} + F(\text{CO}) - F(\text{PRO}) - F(\text{PRO})^{\text{ads}}}{F(\text{IBA})^\circ - F(\text{IBA})}$$

où les espèces adsorbées  $F(i)^{\text{ads}}$  sont déterminées comme suit:

$$F(i)^{\text{ads}} = (1-BC) \cdot F(\text{IBA})^\circ \cdot x_i \cdot k_i$$

$x_i$  est la fraction du produit  $i$  adsorbée (exprimée en équivalent IBA)

$k_i$  est le rapport des nombres de carbones constituant IBA et le produit  $i$ .

Les valeurs de  $x_i$ , calculées pour obtenir le meilleur accord des sélectivités en lit fixe et en lit circulant, dans les mêmes conditions, sont données dans le tableau [3.13] avec les valeurs des sélectivités. On peut constater qu'avec un seul ensemble de valeurs de  $x_i$ , on peut rapprocher les sélectivités dans les quatre manipulations, une en lit fixe et trois en lit circulant. D'ailleurs, les valeurs  $x_i$  pour les différents produits sont raisonnables, les substances plus lourdes (MAA) s'adsorbant plus que les légers.

Le fait de considérer que la phase adsorbée n'est constituée que de produits et non de réactif signifie que l'on obtient la conversion maximale pour la cote de prélèvement donnée (s'il existait un système ayant pour rôle de retirer les produits de la surface du catalyseur à cet endroit).

On peut supposer que dans des conditions d'alimentation assez proches de celles que nous venons de voir, les proportions des différents produits adsorbés sont très voisines de celles qui viennent d'être déterminées [tableau 3.13 et 3.14].

**Tableau 3.14: Application des proportions des différents produits trouvées dans le tableau [3.13] à une liste non exhaustive de manipulations en lit circulant (à comparer avec le lit fixe).**

| ESSAI<br>DESCRIPTION**                       | BC, en % |     | X, en % |      | S(MAA), en % |      | S(ACE), en % |      | S(PRO), en % |     | S(CO <sub>2</sub> ), en % |      | S(CO), en % |      |
|--|----------|-----|---------|------|--------------|------|--------------|------|--------------|-----|---------------------------|------|-------------|------|
|  | AV*      | AP* | AV      | AP   | AV           | AP   | AV           | AP   | AV           | AP  | AV                        | AP   | AV          | AP   |
| LIT FIXE référence                           | 98,8     | -   | 17,1    | -    | 75,9         | -    | 18,2         | -    | 4,1          | -   | 1,7                       | -    | 0,1         | -    |
| [C91/145] p <sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0,18 | 55,8     | 100 | 30,1    | 61,0 | 69,7         | 76,2 | 13,1         | 18,2 | 0            | 4,5 | 14,7                      | 1,1  | 2,5         | 0    |
| [C92/57] p <sub>IBA</sub> = 0,01             | 49,2     | 100 | 19,2    | 60,2 | 63,4         | 76,2 | 20,7         | 20,3 | 0            | 5,2 | 12,1                      | -1,6 | 0           | -0,8 |
| [C92/68] p <sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,023  | 46,7     | 100 | 30,4    | 67,5 | 59,0         | 74,5 | 18,9         | 19,9 | 0            | 4,9 | 18,3                      | 0,6  | 3,8         | 0,1  |
| [C92/3] p <sub>O<sub>2</sub></sub> = 0       | 72,7     | 100 | 10,6    | 35,0 | 54,0         | 73,2 | 12,7         | 18,5 | 0            | 4,8 | 27,5                      | 2,9  | 5,8         | 0,6  |

(\*)AV désigne les données brutes, c'est-à-dire ne tenant pas compte de la phase adsorbée. AP désigne les valeurs qui comportent les contributions des espèces en phase gaz et celles qui sont adsorbées.

(\*\*)les pressions sont exprimées en bar.

Les valeurs négatives proviennent de la procédure de calcul faisant intervenir des analyses peu précises.

On peut remarquer que les manipulations pour lesquelles les conditions de fonctionnement sont assez proches des conditions de l'essai [C91/145] [tableau 3.14], les performances du lit circulant doivent certainement être revues à la hausse; et cela malgré l'absence d'eau dans le lit entraîné. Précisons que les manipulations au cours desquelles est produit l'acide acétique n'ont pas été testées, car la manipulation de référence (lit fixe) n'apporte pas d'information sur l'adsorption de cette espèce.

**Il semblerait donc à la lumière des tests précédents que le lit circulant, même pour des conditions de fonctionnement non optimales, soit aussi performant que le lit fixe.**

### 3.2.1.11 Influence du niveau d'alimentation en réactifs

Dans le pilote tel qu'il a été conçu, nous sommes limités par la teneur en solide dans le lit entraîné qui ne peut être augmentée à volonté. De ce fait, dans toutes les conditions qu'on a vues jusqu'à présent, même au cours de celles qui utilisent le principe du fonctionnement du lit fixe ( $H_2O$  introduite en même temps que l'IBA) [cf 3.2.1.10], la conversion maximum reste limitée; pour l'augmenter, il faut accroître le temps de contact fluide-solide. L'augmentation du temps de contact moyen peut être obtenue en alimentant en réactif, par exemple, au niveau de l'aération. A l'aide des données phénoménologiques décrites par le modèle [cf 2.5.3], à savoir la répartition des dunes de catalyseur dans la conduite horizontale de la vanne en L, il est possible d'estimer le temps de contact (calculé à  $0^\circ C$ ) entre le gaz d'aération et le catalyseur à 0,12 seconde (alors qu'il est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-3}$  seconde dans le lit entraîné [cf 2.5.6]), et ceci sans tenir compte du contact entre IBA et le catalyseur dans la conduite verticale de la vanne en L. Une manipulation exposée dans l'annexe [6.6] a justement servi à quantifier le partage de l'aération en débits vertical et horizontal. L'injection d'IBA dans l'aération est amputée d'environ 50% qui s'échappe par la conduite verticale de la vanne en L, le complément passe par la conduite horizontale en direction du lit entraîné.

Les débits de fluides pour réaliser nos manipulations ont été inchangés par rapport à tous les essais sur le catalyseur [C92], à savoir:

$$F_f = 190 \text{ mole/h}$$

$$F_t = 87 \text{ mole/h}$$

$$F_a = 6,53 \text{ mole/h}$$

Les mélanges constituant les débits autres que la fluidisation ( $p_{H_2O_f} = 0,31 \text{ bar}$  et  $p_{O_2_f} = 0 \text{ bar}$ ) ont été en revanche modifiés:

-Introduction des réactifs au niveau du lit entraîné

$$p_{O_2_t} = 0,008 \text{ bar}$$

$$p_{IBA_t} = 0,01 \text{ bar} \quad (O_2/IBA = 0,75)$$

-Introduction des réactifs au niveau de la vanne en L (teneurs exprimées par rapport au gaz de transport)

$$p_{O_2_a} = 0,006 \text{ bar}$$

$$p_{IBA_a} = 0,008 \text{ bar} \quad (O_2/IBA = 0,75)$$

Rappelons que  $p_{O_2a}$  et  $p_{IBAA}$ , les pressions partielles de  $O_2$  et IBA par rapport au gaz de transport, sont calculées compte tenu de la fraction de débit d'aération arrivant dans le lit entraîné (environ 50% de l'aération).

Les résultats expérimentaux [annexe 6.8.7] montrent que la conversion est nettement augmentée par rapport à ce qui a été observé jusqu'à présent, elle dépasse 70%. La sélectivité en MAA est modérée, elle s'établit à 40%.

### 3.2.1.12 Discussion de l'incertitude sur les points expérimentaux

La relative dispersion des résultats expérimentaux incite à la prudence dans leur interprétation. Cette dispersion est consécutive à des sources d'incertitudes de deux natures:

- la précision des analyses, et
- le contrôle du fonctionnement du réacteur.

Lorsque les teneurs de certaines espèces sont très faibles, le seuil de détection en chromatographie peut ne pas être atteint, ou bien, la résolution des pics des chromatogrammes n'est pas suffisamment bonne (la nature et les concentrations des produits rendant l'analyse difficile). Le risque d'incertitude est d'autant plus grand que les teneurs sont faibles.

La fluctuation du débit de solide, ou l'action de soutirer un échantillon du lit entraîné perturbe l'écoulement diphasique au sein de celui-ci. On peut difficilement quantifier ces phénomènes, car ils varient avec le débit de prélèvement ou la position de ce prélèvement.

Nous remarquons que les bilans carbone, BC, sont la plupart du temps très déficitaires. Pour tirer des enseignements significatifs des essais, nous avons été obligés de définir des grandeurs particulières, dites Conversion et Sélectivité relatives. Elles ne font intervenir que les espèces présentes en phase gaz, occultant les espèces adsorbées. Ces espèces adsorbées sont, soit du réactif, soit des produits. La surface du catalyseur présente également un dépôt noir issu de la cokéfaction d'espèces adsorbées. Le calcul de la conversion et des sélectivités relatives ne tient aucun compte de ces espèces en surface du catalyseur. Nous avons toutefois proposé une méthode de calcul qui permettrait d'évaluer les performances intrinsèques du réacteur à lit circulant; cette méthode suppose que la phase adsorbée à la surface du catalyseur est essentiellement MAA; cette hypothèse provient de la comparaison des performances du lit circulant avec celles du lit fixe.



On constate que BC dépend de la nature des mélanges des fluides, par exemple, lors de la mise en évidence de l'effet de la pression partielle en oxygène de fluidisation [cf 3.2.1.5.1], le bilan carbone est moins déficitaire lorsque la pression en oxygène est faible. On a respectivement des bilans carbone de 50 et 60% pour des pressions partielles en oxygène de 0,152 et 0 bar [cf 6.8.1]. En revanche, il est plus déficitaire lorsque la pression partielle en IBA est réduite, à rapport  $O_2/IBA$  constant. Le bilan carbone est globalement supérieur à 60% lorsque  $p_{IBA} = 0,03$  bar en alimentation et d'environ 50% lorsque  $p_{IBA} = 0,01$  bar [cf 6.8.4].

Les essais [C92] ont été réalisés avec un catalyseur fraîchement préparé, alors que les essais [C91] l'ont été avec un catalyseur usagé. On constate qu'un catalyseur usagé favorise dans une certaine mesure la formation du propène, toutefois un test en lit fixe, en présence d'eau, montre que les performances du catalyseur ne sont que très peu altérées après plusieurs mois de fonctionnement [cf 3.2.1.6, 3.2.2] [tableau 3.8].

### 3.2.1.13 Récapitulation et application cinétique des résultats

#### 3.2.1.13.1 Récapitulation et conclusion de l'étude expérimentale

Les principaux résultats de l'étude expérimentale sont récapitulés dans le tableau qui suit [tableau 3.15].

En marge des différents paramètres explorés, l'étude de la régénération a été envisagée, mais seule la teneur en oxygène dans le lit fluidisé a, en définitive, pu être modifiée. Une tentative de mesure de l'effet de la pression partielle en eau régnant dans le lit fluidisé s'est révélée infructueuse, en raison d'une carence technique: la vaporisation d'une grande quantité d'eau et son maintien sous cette forme à une température élevée n'a pu être réalisée. Bien que le rôle précis de l'eau dans le lit fluidisé soit mal discerné, on observe que son absence conduit le catalyseur à se recouvrir d'un dépôt de carbone [cf 4.3.5].

**Compte tenu des résultats expérimentaux et du recoupement des interprétations qui en ont été tirées, on peut dire que la réaction d'ODH en lit circulant est réalisable; mais pour une étude définitive, il faut au préalable inclure au montage un module (un lit fluidisé, par exemple) qui aurait pour rôle de débarrasser la surface du catalyseur des espèces chimiques adsorbées, ou mieux, de restituer les produits et réactif bloqués en surface du catalyseur afin de boucler le bilan carbone, car il semblerait que la phase adsorbée soit essentiellement**

Tableau 3.15: Récapitulation des effets des paramètres étudiés sur les performances du réacteur à lit circulant.

| ACTIONS   | CONVERSION   | S(MAA)       |
|---|--------------|--------------|
| $pO_2f \uparrow$ [cf 3.2.1.5]                               | $\uparrow$   | $\uparrow$   |
| $pO_2t \uparrow$ [cf 3.2.1.6]                               | $\uparrow$   | $\downarrow$ |
| Distribution $pO_2t$ [cf 3.2.1.7]                           | $\downarrow$ | $\uparrow$   |
| Teneur en réactif $\uparrow$ , $O_2/IBA = cte$ [cf 3.2.1.8] | $\uparrow$   | -            |
| Stripping [cf 3.2.1.9]                                      | -            | -            |
| $pH_2Ot \uparrow$ [cf 3.2.1.10]                             | $\uparrow$   | $\uparrow$   |
| Temps de contact, $\tau_c \uparrow$ [cf 3.2.1.11]           | $\uparrow$   | $\downarrow$ |

constituée du produit MAA. Techniquement l'eau est capable de libérer les espèces chimiques adsorbées, mais pour des raisons économiques cette voie est rejetée. La question reste donc en suspens.

### 3.2.1.13.2 Application cinétique

Une étude cinétique en régime non stationnaire n'est envisageable que lorsque l'adsorption sera parfaitement maîtrisée. Les modèles cinétiques pour les régimes stationnaires établis pour le lit fixe [réf 4, 9, 99, 100, 101] devraient en principe être exclus, car ils font intervenir la pression partielle en eau dans le réacteur; or la seule présence d'eau dans un réacteur en lit entraîné est la quantité adsorbée sur le catalyseur et celle produite par la réaction, d'où une évaluation pour le moins délicate.

#### -Conditions

A faible conversion, on peut supposer être dans les conditions de cinétique initiale. On va tenter, malgré tout, d'appliquer les modèles de DEKIOUK et coll. [réf 9] et VIRELY et coll. [réf 101] établis sur des systèmes opérant de manière stationnaire, à notre montage qui lui, fonctionne de façon non stationnaire. Au préalable, il faut s'interroger sur le sens à donner à  $pH_2O$  figurant dans les équations des deux modèles. Dans notre montage, l'eau

est introduite dans le lit fluidisé et non dans la partie réactionnelle; on peut supposer que le catalyseur se "charge" en eau dans le lit fluidisé jusqu'à atteindre l'équilibre avec  $p_{H_2O}$  qui y règne et donc même après passage en lit entraîné, la quantité d'eau adsorbée correspond toujours à  $p_{H_2O}$ . Rappelons que le stripping dans la vanne en L n'altère pas les performances catalytiques [cf 3.2.1.9]. Par conséquent on attribuera  $p_{H_2O}$  à la grandeur  $p_{H_2O}$  dans les équations cinétiques. Les équations de vitesses de formation de MAA établies par DEKIOUK et VIRELY vont être rappelées puis appliquées dans ce qui suit.

-Expression établie par DEKIOUK et coll. [réf 9]

$$V(MAA) = \frac{K \cdot p_{H_2O}^\alpha \cdot K_{Ox} \cdot p_{O_2}^{1/2} \cdot K_{red} \cdot p_{IBA}}{(1 + K \cdot p_{H_2O}^\alpha) \cdot (K_{Ox} \cdot p_{O_2}^{1/2} + K_{red} \cdot p_{IBA})}$$

avec à  $T=400^\circ C$ ,

$\alpha = 2,9$ ,  $K = 322,8$ ,  $K_{Ox} = 216$ ,  $K_{red} = 1066$ , pressions en atmosphère, et  $V(MAA)$  exprimée en mmol/h/g

-Expression établie par VIRELY et coll. [réf 101]

$$V(MAA) = \frac{M \cdot k_3 \cdot p_{IBA} \cdot p_{H_2O}^{1/2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{M \cdot p_{H_2O}^{1/2} \cdot p_{IBA} + k_3 \cdot p_{O_2}^{1/2} + N \cdot p_{H_2O}^{3/2} \cdot p_{MAA}}$$

avec à  $T=400^\circ C$ ,

$M = 4,65$ ,  $k_3 = 410$ ,  $N = 0,070$ , pressions en kPascal,  $V(MAA)$  exprimée en  $10^{-8}$  mole/m<sup>2</sup>/s  
En cinétique initiale, on admet que  $p_{MAA} = 0$  kPa.

Si nous substituons  $p_{H_2O}$  par  $p_{H_2O}$ , en notant que la surface spécifique de notre catalyseur est de 2,5 m<sup>2</sup>/g, et avec  $p_{MAA} = 0$  et  $p_{H_2O} = cte$ , les formules des deux auteurs conduisent alors au même type d'expression:

$$V(MAA) = \frac{K1 \cdot p_{O_2}^{1/2} \cdot p_{IBA}}{K2 \cdot p_{O_2}^{1/2} + K3 \cdot p_{IBA}}$$

où  $K1$ ,  $K2$ , et  $K3$  sont des constantes.

A partir des données en annexe [6.8.1], nous avons calculé la vitesse (expérimentale) de formation de MAA à 400°C à l'aide de l'expression suivante:

$$V(MAA) = \frac{S(MAA).X.BC.F(IBA)^{\circ}}{\rho_s.(1-\epsilon).A.L}$$

où

$L=0,1$  m, correspond à la cote 0

$(1-\epsilon)=0,01$  teneur moyenne en solide dans la tranche correspondant à la cote 0 du réacteur, déterminée selon [2.6.2]

$A=3,14.10^{-4}$  m<sup>2</sup>, est la section du réacteur, et

$\rho_s=2800$  kg/m<sup>3</sup>, est la masse volumique du catalyseur.

### -Discussion

Deux applications numériques relatives à des essais expérimentaux en lit circulant sont données dans le tableau [3.16]. On constate que les vitesses de formation de MAA,  $V(MAA)$ , obtenues par les modèles de DEKIOUK et de VIRELY sont différentes entre elles, et nettement différentes de nos valeurs expérimentales. Ceci pourrait signifier que les modèles établis pour le régime stationnaire sont inapplicables en lit circulant, mais ce décalage peut être aussi dû à l'état du catalyseur. D'ailleurs on peut se rendre compte de l'influence de l'état du catalyseur en comparant les résultats expérimentaux [C92/1] et [C92/71]. Ce qui différencie ces deux essais est la pression partielle en oxygène dans le lit fluidisé qui conditionne l'état du catalyseur. Nous pouvons également soupçonner l'inexactitude de la valeur calculée de  $(1-\epsilon)$ .

**Tableau 3.16: Comparaison des résultats des modèles de DEKIOUK et de VIRELY avec les résultats expérimentaux. T=400°C.**

| ESSAI  | CONDITIONS           | V(MAA) en mole/s/kg |               |               |
|--------|----------------------|---------------------|---------------|---------------|
|        |                      | Expérience          | DEKIOUK       | VIRELY        |
| C92/1  | $p_{O_2f}=0$ bar     | $3,6.10^{-2}$       | $4,2.10^{-3}$ | $1,7.10^{-3}$ |
| C92/71 | $p_{O_2f}=0,152$ bar | $5,1.10^{-2}$       | $4,2.10^{-3}$ | $1,7.10^{-3}$ |

Un réacteur catalytique à lit circulant fonctionne en régime non stationnaire en ce qui concerne le catalyseur. De ce fait, les équations qui décrivent les vitesses des diverses réactions sont *à priori* différentes de celles établies à partir d'expériences en lit fixe. Etant donné qu'un réacteur pilote est mal adapté à une étude cinétique de précision, une étude séparée serait nécessaire pour obtenir les renseignements sur le comportement du catalyseur dans les conditions non stationnaires: vitesses de réactions, adsorption, stripping, stabilité,...

Enfin, les performances cinétiques du réacteur peuvent être altérées ou accrues par l'effet de l'attrition du catalyseur. En d'autres termes, la réduction du diamètre des grains de catalyseur modifie leur activité. Outre la diminution du diamètre des particules agissant sur les performances catalytiques par modification de la surface spécifique, le débit de solide est lui aussi affecté; ce qui induit une modification de la teneur en solide dans le réacteur à lit entraîné.

## **3.2.2 Résultats obtenus en lit fixe**

### **3.2.2.1 Introduction**

Le montage à lit fixe décrit auparavant [cf 3.1.2] a déjà servi à une étude cinétique de la même réaction [réf 9]. Un modèle basé sur le mécanisme de MARS et VAN KREVELEN [réf 102] a été proposé. Ce même montage nous a servi comme test catalytique pour étudier l'influence de la méthode de préparation du catalyseur, ainsi que pour déceler une évolution éventuelle au cours de son travail dans le réacteur à lit circulant.

L'analyse de nos résultats sera complétée par celle d'une manipulation effectuée au Service de Catalyse de la société ORKEM a consisté à arrêter l'alimentation en eau puis à la rétablir, pour en suivre les conséquences au niveau des performances catalytiques.

Comparé au lit circulant, le lit fixe est d'un fonctionnement plus facilement contrôlable en raison principalement de l'immobilité du catalyseur, ce qui réduit le nombre de paramètres à contrôler. De ce fait, le lit fixe est plus maniable, notamment pour l'utilisation en découplant les phases de "réaction" et de "régénération". Le principe du découplage réaction-régénération dans un réacteur à lit circulant consiste à séparer le mélange régénérant (contenant l'eau) du mélange réactif (contenant IBA et O<sub>2</sub>). En appliquant ce principe au lit fixe, on alimente alternativement avec un mélange: IBA, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, contenant le réactif, et avec un mélange régénérant: H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>.

Une telle étude a déjà été menée au Service de Catalyse de la société ORKEM [réf 103]. La cadence des commutations entre les différentes alimentations était alors trop importante pour dégager les effets de chacune des étapes. Pour y parvenir, le lit fixe du LGCA a également été utilisé de façon découplée, mais en augmentant la durée des phases de réaction et de régénération, tout en réduisant les délais entre les analyses des produits.

### **3.2.2.2 Utilisation en test catalytique**

#### **-Influence de la préparation**

Pour comparer l'influence de la préparation sur les performances du catalyseur, des échantillons ont été testés en lit fixe dans les conditions de conversion élevée [tableau 3.17].

**Tableau 3.17: Conditions de fonctionnement du lit fixe, à conversion élevée (et 415°C).**

| F(IBA)<br>mole/h | F(O <sub>2</sub> )<br>mole/h | F(N <sub>2</sub> )<br>mole/h | F(H <sub>2</sub> O)<br>mole/h | TEP, ppm<br>dans IBA | O <sub>2</sub> /IBA<br>molaire | H <sub>2</sub> O/IBA<br>molaire | pIBA<br>bar | m <sub>cata</sub><br>gramme |
|------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|----------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------|-----------------------------|
| 0,0684           | 0,0513                       | 1,25                         | 0,821                         | 60                   | 0,75                           | 12                              | 0,03        | 6,96                        |

**Tableau 3.18: Performances de deux échantillons de catalyseur.**

| N° essai | Description  | m <sub>cata</sub><br>en g | Durée de stabilisation<br>(mise en régime) | BC<br>en % | X<br>en % | S(MAA)<br>en % |
|----------|--------------|---------------------------|--|------------|-----------|----------------|
| F91/20   | prépa. [P91] | 6,96                      | 3 jours                                    | 90,7       | 87,9      | 76,9           |
| F92/1    | prépa. [P92] | 6,96                      | 2 jours                                    | 71,2       | 94,3      | 73,4           |

Les préparations [P91] et [P92] utilisées dans ce travail sont satisfaisantes comme on peut le constater à la lecture de leurs performances [tableau 3.18]. La conversion élevée est obtenue en augmentant la masse de la charge de catalyseur (temps de contact). Les bilans carbone BC anormalement bas pour des expériences en lit fixe proviennent probablement des erreurs d'analyse.

#### -Influence du vieillissement

Au cours de l'utilisation du catalyseur en lit circulant, son activité est susceptible d'évoluer dans le temps. Afin de mettre en évidence cette évolution, nous avons testé [tableau 3.19] en lit fixe le catalyseur issu de la préparation [P91] et ayant servi à tous les essais [C91] en lit circulant. Pour analyser plus finement les variations de l'activité du catalyseur, nous nous sommes volontairement placés dans les conditions de conversion faible en réduisant à 0,4 g la masse de catalyseur chargée dans le lit fixe (en effet, les variations de conversion conséquentes à une modification d'un paramètre sont plus facilement décelables à faible conversion plutôt qu'à forte conversion).

**Tableau 3.19: Test du catalyseur, avant et après usage en lit circulant (à 415°C).**

| N° essai | Description | m <sub>cata</sub><br>en g | Durée de stabilisation | BC<br>en % | X<br>en % | S(MAA)<br>en % |
|----------|-------------|---------------------------|------------------------|------------|-----------|----------------|
| F91/15   | cata. frais | 0,4                       | 17 heures              | 85,6       | 24,1      | 81,3           |
| F91/16   | cata. frais | 0,4                       | 2 jours                | 76,2       | 21,3      | 81,3           |
| F91/21   | cata. usagé | 0,4                       | 3 jours                | 80,6       | 18,6      | 84,1           |

En comparant les résultats obtenus [F91/21] avec les résultats de tests effectués dans les mêmes conditions sur le catalyseur frais ([F91/15] ou [F91/16]), on observe une légère baisse de conversion du catalyseur après fonctionnement en lit circulant et une sélectivité en MAA qui augmente sensiblement [tableau 3.19].

#### -Influence de la régénération

La couleur du catalyseur frais est jaune, le catalyseur usagé a un aspect grisâtre tirant vers le noir pour certains grains. Il y a lieu de penser que cet aspect résulte d'un dépôt de carbone en surface [cf 4.3.5]. On ne peut toutefois rendre responsable le carbone des modifications de la conversion et de la sélectivité, car le dépôt de carbone apparaît immédiatement alors que les performances ne semblent pas altérées.

L'échantillon qui a fait l'objet du test [F91/21] [tableau 3.20] provient de la charge de catalyseur usagé ayant servi à tous les essais [C91]. Après le test (à 415°C), cet échantillon a été chauffé in situ à 460°C sous un flux d'air pendant 21h. Notons que ces conditions sont celles de la dernière étape de la préparation du catalyseur [cf 4.1], c'est-à-dire la calcination. Au terme de ce traitement, les conditions de fonctionnement du lit fixe sont rétablies sans ramener au préalable la charge à température ambiante. Après ce traitement, l'analyse des produits révèle une baisse à la fois de la conversion et de la sélectivité [F91/22] par rapport au catalyseur non traité.

La calcination sous air à température de 460°C visant à retirer le carbone en surface a donc un effet négatif sur les performances du catalyseur; c'est un élément à prendre éventuellement en compte pour optimiser les préparations du catalyseur.



**Tableau 3.20: Effet de la calcination du catalyseur, à 460°C, sous un flux d'air.**

| N° essai | Description       | m <sub>cata</sub><br>en g | Durée de<br>stabilisation | BC<br>en % | X<br>en % | S(MAA)<br>en % |
|----------|-------------------|---------------------------|---------------------------|------------|-----------|----------------|
| F91/21   | avant calcination | 0,4                       | 3 jours                   | 80,6       | 18,6      | 84,1           |
| F91/22   | après calcination | 0,4                       | 4 jours                   | 78,7       | 13,0      | 82,3           |

### 3.2.2.3 Interruption de l'alimentation en eau

L'objectif de l'étude du comportement du lit fixe sans eau est double. Tout d'abord, il est de suivre le fonctionnement du réacteur après une interruption, fortuite ou non, de l'alimentation en eau suivie de son rétablissement. L'interruption de l'alimentation du lit fixe en eau a aussi l'intérêt de correspondre au passage du catalyseur du lit fluidisé au lit entraîné. Rappelons qu'en lit circulant, le lit fluidisé est alimenté en eau, en oxygène et en azote, et le lit entraîné, en IBA, en oxygène et en azote.

La difficulté du suivi du fonctionnement en lit circulant tient essentiellement au fait que le catalyseur est en mouvement, et ce mouvement n'est pas rigoureusement régulier. Le lit fixe résout ce problème, mais en crée un autre, le suivi en fonction du temps. En effet, dans le lit fixe, la réponse à l'arrêt de l'alimentation n'est mesurée qu'après un certain délai (quelques minutes), que nous nous efforcerons par la suite de réduire. En revanche le lit circulant, par son principe, autorise le suivi du fonctionnement du catalyseur en régime non stationnaire; pour cela il suffit de prélever l'effluent à des cotes choisies.

Une manipulation en lit fixe réalisée au Service de Catalyse de la société ORKEM, et dont les résultats nous ont été communiqués, consistait à interrompre pendant plusieurs jours (17 jours) l'alimentation en eau, puis à la rétablir après ce délai. Le suivi analytique démarre au 5ème jour après l'arrêt de l'alimentation en eau. Avant l'interruption de l'alimentation en eau (soit avant le début de la manipulation proprement dite), le catalyseur a été stabilisé dans les conditions standard [tableau 3.21]. Les résultats obtenus après stabilisation sont portés à partir du jour 0 sur le graphique [fig 3.21].

Tableau 3.21: Conditions d'alimentation du lit fixe, Service de Catalyse de la société ORKEM.

| Description         | pIBA<br>en bar | H <sub>2</sub> O/IBA | O <sub>2</sub> /IBA | TMP(*)<br>en ppm |
|---------------------|----------------|----------------------|---------------------|------------------|
| conditions standard | 0,0584         | 12,25                | 0,85                | 50               |
| arrêt eau           | 0,0584         | 0                    | 0,85                | 50               |

(\*) 50 ppm de TMP (dans IBA) correspond à 63 ppm de TEP en terme d'atomes de phosphore.

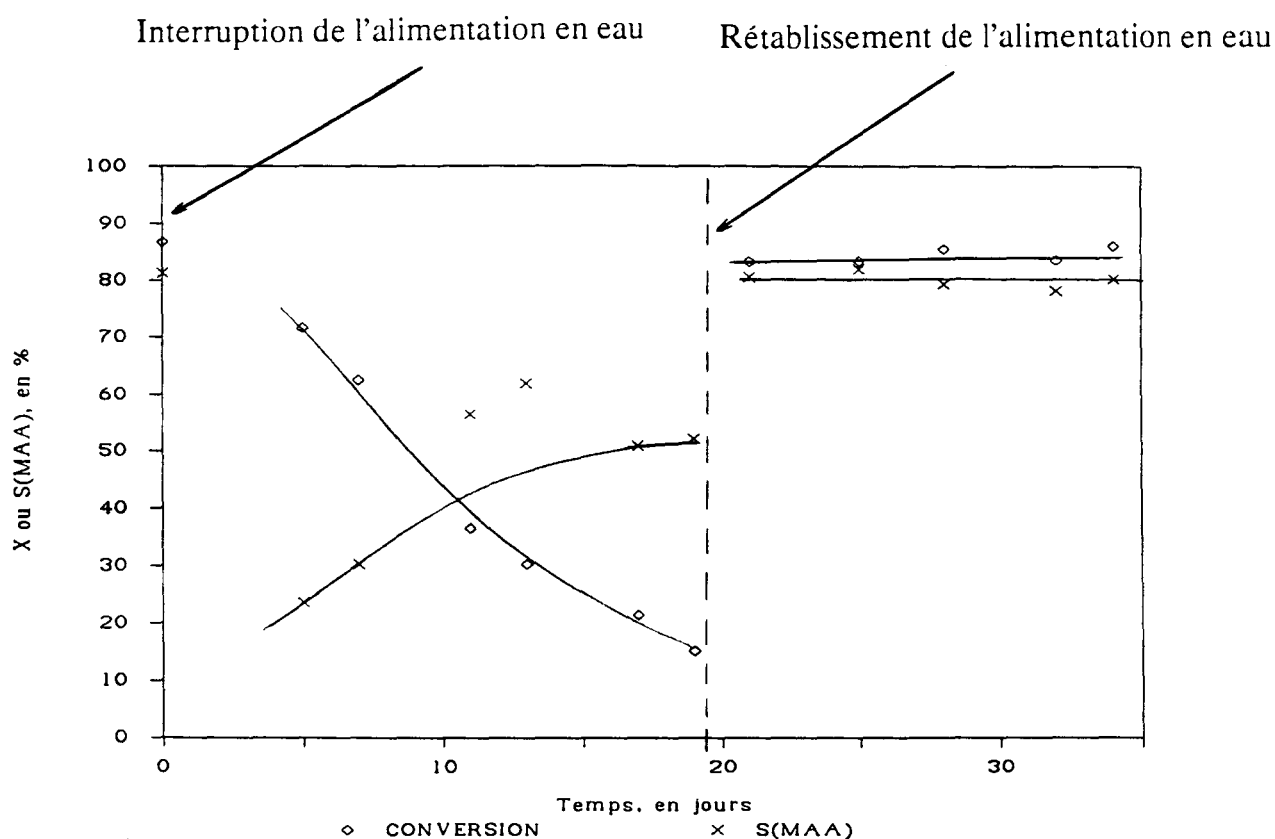


Figure 3.21: Interruption puis rétablissement de l'alimentation en eau dans le réacteur à lit fixe; suivi de la conversion et de la sélectivité en MAA en fonction du temps.

La conversion est sans cesse décroissante, dès le 5ème jour de l'interruption de l'alimentation en eau, tandis que la sélectivité après une chute initiale (23% au 5ème jour) remonte pour s'établir autour d'une valeur de 50%. Au 17ème jour, le lit fixe n'a pas encore retrouvé un état stationnaire. Notons qu'au 5ème jour, la sélectivité ne dépasse pas 23%; autrement dit, la chute de la sélectivité de 82% dans les conditions standard à 23%, a lieu dans un laps de temps inférieur à 5 jours. La baisse de la conversion peut s'expliquer par la diminution du

nombre de sites actifs [réf 9, 101], mais aussi par l'encrassement de la surface du catalyseur [cf 3.2.1.5.2 et 3.2.1.5.3]. Après interruption de l'alimentation en eau, le catalyseur soumis à une alimentation continue en réactif et en oxygène, s'encrasse, la surface de catalyseur disponible pour réaliser la réaction diminue vraisemblablement, d'où la baisse de la conversion, l'oxygène ne suffit plus, semble-t-il, à désencrasser la surface du catalyseur. Les changements de sélectivité en MAA, proviennent sans doute du changement de la surface du catalyseur (voire d'un encrassement inégal des sites qui produisent les différents produits).

Le rétablissement de l'alimentation en eau provoque un retour assez rapide des performances du réacteur. On en conclut que le catalyseur n'est pas affecté de façon irréversible suite à une interruption même prolongée de l'alimentation en eau.

La période initiale, après l'interruption de l'alimentation en eau, sur laquelle nous sommes ici sans informations, est celle qui nous importe le plus, car elle reproduit les conditions de mise en contact catalyseur-réactif en l'absence d'eau à la manière du lit entraîné; elle doit être par conséquent plus précisément étudiée.

#### 3.2.2.4 Découplage des phases de réaction et de régénération

##### -Essais antérieurs

Pour tenter de mieux simuler le fonctionnement du lit circulant par l'utilisation d'un lit fixe, HUCHETTE et coll. [réf 103] et DEKIOUK [réf 4] ont adopté un fonctionnement dit "alterné", où la charge de catalyseur est alimentée alternativement par des mélanges IBA+O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O+O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>. La durée entre deux commutations des alimentations a été fixée à 30 s ou 1 mn. Les effluents provenant des deux phases ont été combinés et analysés périodiquement.

Les principales conclusions qui peuvent être tirées des résultats de cette étude sont:

- les performances du réacteur sont meilleures lorsque les commutations des alimentations sont rapprochées que pour des commutations plus espacées (une durée de commutation de 30 secondes donne en effet de meilleurs résultats qu'une durée de 1 minute);
- un faible rapport O<sub>2</sub>/IBA conduit à une baisse de conversion et à une sélectivité en MAA qui augmente sensiblement.

Cette première utilisation du lit alterné avait d'ailleurs contribué à la décision de l'emploi du lit circulant pour la réaction d'ODH de l'IBA en MAA.

## -Méthode d'expérimentations

Pour apporter un complément d'information sur son fonctionnement, les conditions de régénération du catalyseur sont proches de celles en vigueur en lit circulant, à savoir:

- une durée de 40 minutes, correspondant au temps de séjour dans le lit fluidisé;
- une proportion, air:eau de 0,7:0,3, également correspondant au lit fluidisé.

Du point de vue technique, deux précisions sont à apporter:

- nous avons réduit la durée des prélèvements des condensables de 1 heure à 15 minutes, de sorte à avoir un meilleur suivi de l'évolution du fonctionnement du réacteur dès les premiers instants du fonctionnement sans eau;
- nous avons modifié le montage à lit fixe de manière à ce que les conditions de réaction et de régénération s'établissent dans le réacteur le plus rapidement possible, soit moins d'une minute après commutation des alimentations, au lieu de 30 minutes environ, dans les expériences de DEKIOUK [réf 4]; nous avons obtenu ceci en réduisant le volume mort entre les vannes contrôlant les différentes alimentations et l'entrée du réacteur [fig 3.5].

La procédure du test est la suivante. Le lit fixe est stabilisé pendant deux jours au minimum dans les conditions standard, c'est-à-dire avec une alimentation en IBA, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O [tableau 3.21]. Des analyses [cf 3.1.2 et 3.1.1.1] sont effectuées dans ces conditions, et ont pour rôle de servir de référence aux suivis; nous leur avons attribué le temps  $t=0$  minute. Ensuite, la phase de régénération est enclenchée par commutation des vannes d'alimentation, elle dure 25 heures, 40 minutes, ou 0 minute. Passée cette période, on procède à nouveau à une commutation des vannes d'alimentation de façon à interrompre la phase de régénération au profit de la phase de réaction, puis on procède à des analyses des produits. Pour le cas où la durée de régénération est de 0 minute, on passe immédiatement des conditions standard à la phase de réaction sans eau. Toutes les commutations se font sans modification du débit global de gaz entrant dans le réacteur, le temps de contact (rapport du volume de catalyseur au débit volumique total de gaz calculé à 0°C) reste constant et égal à 0,017 seconde, il n'y a donc pas de perturbation des écoulements.

Les conditions standard avec  $p_{H_2O}=0,6$  bar sont supposées être celles qui conviennent le mieux à la réaction sur le catalyseur étudié [cf travaux antérieurs, réf 4]. Nous nous en sommes servis comme référence, pour cela le catalyseur a été stabilisé dans ces conditions standard avant de subir une période de régénération qui s'apparente à ce qui se déroule dans le lit fluidisé (lors de l'utilisation du réacteur à lit circulant).

En lit circulant, pour des raisons techniques que nous avons expliquées [cf 3.2.1.3], nous avons établi une pression partielle en eau, dans la phase de régénération, de  $p_{H_2O} = 0,31$  bar. Pour nous approcher de l'état du catalyseur dans les conditions de notre lit circulant, nous avons stabilisé le catalyseur, en lit fixe également avec  $p_{H_2O} = 0,31$  bar. Puis nous l'avons soumis à différentes durées de régénération (0 minute ou 40 minutes) avant de reproduire la phase de réaction ( $p_{H_2O} = 0$  bar). Le catalyseur stabilisé et régénéré pendant 0 minute, 40 minutes ou 25 heures ( $p_{H_2O} = 0,6$  bar) a été exposé au mélange réactionnel sans eau.

Les caractéristiques de la charge du réacteur à lit fixe sont rapportées dans le tableau [3.22]. Les paramètres d'alimentation sont regroupés dans le tableau [3.23], et les résultats dans le tableau [3.24] et dans l'annexe [6.9].

**Tableau 3.22: Caractéristiques de la charge du réacteur à lit fixe.**

|            | CATALYSEUR [P91]                     | DILUANT (QUARTZ)                     |
|------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| masse      | 0,200 g                              | 1,30 g                               |
| $\rho_a^*$ | 1370 kg/m <sup>3</sup>               | 1300 kg/m <sup>3</sup>               |
| d          | 80-125 $\mu$ m                       | 80-125 $\mu$ m                       |
| Volume     | 1,46.10 <sup>-7</sup> m <sup>3</sup> | 1,00.10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> |

(\*) masse volumique apparente du solide, c'est-à-dire masse volumique du lit de solide.

**Tableau 3.23: Lit fixe dans les conditions de fonctionnement découplé, à 415°C.**

| Mélanges     | F(IBA)<br>mole/h | F(O <sub>2</sub> )<br>mole/h | F(N <sub>2</sub> )<br>mole/h | F(H <sub>2</sub> O)<br>mole/h | TEP ppm<br>dans IBA | O <sub>2</sub> /IBA | H <sub>2</sub> O/IBA | pIBA<br>bar | pO <sub>2</sub><br>bar | pH <sub>2</sub> O<br>bar |
|--------------|------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|-------------|------------------------|--------------------------|
| standard     | 0,0685           | 0,0513                       | 0,428                        | 0,821                         | 120*                | 0,75                | 12                   | 0,05        | 0,0375                 | 0,60                     |
| régénération | 0                | 0,208                        | 0,737                        | 0,424                         | -                   | -                   | -                    | 0           | 0,152                  | 0,31                     |
| réaction     | 0,0685           | 0,0513                       | 1,25                         | 0                             | 120                 | 0,75                | 0                    | 0,05        | 0,0375                 | 0                        |
| standard     | 0,0685           | 0,0513                       | 0,838                        | 0,410                         | 120                 | 0,75                | 6                    | 0,05        | 0,0375                 | 0,30                     |
| régénération | 0                | 0,208                        | 0,737                        | 0,424                         | -                   | -                   | -                    | 0           | 0,152                  | 0,31                     |
| réaction     | 0,0685           | 0,0513                       | 1,25                         | 0                             | 120                 | 0,75                | 0                    | 0,05        | 0,0375                 | 0                        |

(\*) La teneur était à l'origine fixée à 120 ppm dans IBA [réf 4]; il s'est avéré par la suite qu'une teneur de 60 ppm suffisait pour des résultats comparables.

Dans le suivi analytique, la période qui nous intéresse (car elle correspond au temps de séjour mis par le catalyseur pour arriver dans le lit entraîné après avoir été régénéré) se situe entre le moment où l'on entre dans la phase de réaction et la première analyse, c'est-à-dire 20 minutes. Une analyse à moins de 20 minutes n'étant pas envisageable techniquement, nous sommes contraints de comparer l'analyse à 20 minutes avec une analyse effectuée dans les conditions standard, et tenir compte des analyses au-delà de ce temps.

### -Résultats et discussion

L'introduction d'une phase de régénération améliore la conversion, quelque soit la pression partielle de la vapeur d'eau durant la phase de stabilisation, 0,3 ou 0,6 bar [fig 3.22 et 3.23]. Puis, la conversion décroît au cours de la phase de réaction (sans eau), quelque soit la durée de régénération, et indifféremment de la valeur de la pression partielle de l'eau durant la phase de stabilisation, 0,3 ou 0,6 bar. Plus la durée de régénération est grande, plus le catalyseur devient actif, vraisemblablement grâce au phénomène de désencrassement par O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O [cf 3.2.1.5.2, 3.2.1.5.3 et 3.2.2.3].

En comparant les sélectivités en MAA avec une régénération de 40 minutes ou sans régénération du catalyseur, il apparaît que S(MAA) est meilleure avec régénération (pH<sub>2</sub>O=0,6 bar dans les conditions standard), ou du même ordre de grandeur (pH<sub>2</sub>O=0,3 bar dans les conditions standard) [fig 3.24 et 3.25]. Puis, S(MAA) décroît au cours de la phase de réaction (sans eau) au profit de ACE, indifféremment de la valeur de la pression partielle de l'eau durant la phase de stabilisation, 0,3 ou 0,6 bar. Une longue régénération (25 heures) amène

**Tableau 3.24: Résultats du lit fixe en fonctionnement découplé.**

**3.24a: pH<sub>2</sub>O=0,6 bar dans les conditions standard.**

| Temps de régénération | Temps. phase de réaction, mn | BC % | (100%-BC) % | X %  | S(MAA) % | S(ACE) % | S(PRO) % | S(CO <sub>2</sub> ) % | S(CO) % |
|-----------------------|------------------------------|------|-------------|------|----------|----------|----------|-----------------------|---------|
| -                     | cdts stand.                  | 98,8 | 1,2         | 22,9 | 74,8     | 22,1     | 3,3      | -0,1                  | -0,1    |
| 0 mn                  | 19,5                         | 80,9 | 19,1        | 20,1 | 72,7     | 23,7     | 0,0      | 1,2                   | 2,3     |
|                       | 34,5                         | 81,5 | 18,5        | 15,6 | 69,6     | 25,3     | 0,0      | 2,1                   | 3,0     |
|                       | 49,5                         | 82,3 | 17,7        | 12,4 | 67,5     | 26,0     | 0,0      | 2,2                   | 4,4     |
| 40 mn                 | 19,5                         | 67,6 | 32,4        | 26,1 | 76,9     | 20,0     | 0,0      | 1,1                   | 2,1     |
|                       | 34,5                         | 81,3 | 18,7        | 19,9 | 75,0     | 21,7     | 0,0      | 1,1                   | 2,2     |
|                       | 49,5                         | 81,6 | 18,4        | 17,3 | 72,3     | 23,9     | 0,0      | 1,1                   | 2,8     |
| 25 h                  | 19,5                         | 48,4 | 51,6        | 42,4 | 65,9     | 20,6     | 6,8      | 6,3                   | 0,4     |
|                       | 34,5                         | 70,3 | 29,7        | 33,4 | 70,9     | 18,3     | 5,2      | 5,0                   | 0,6     |
|                       | 49,5                         | 80,7 | 19,3        | 29,9 | 72,2     | 18,5     | 4,5      | 4,2                   | 0,6     |
|                       | 2892                         | 94,6 | 5,4         | 1,5  | 100,0    | 0,0      | 0,0      | 0,0                   | 0,0     |

**3.24b: pH<sub>2</sub>O=0,3 bar dans les conditions standard.**

| Temps de régénération | Temps. phase de réaction, mn | BC % | (100%-BC) % | X %  | S(MAA) % | S(ACE) % | S(PRO) % | S(CO <sub>2</sub> ) % | S(CO) % |
|-----------------------|------------------------------|------|-------------|------|----------|----------|----------|-----------------------|---------|
| -                     | cdts stand.                  | 98,8 | 1,2         | 17,1 | 75,9     | 18,2     | 4,1      | 1,7                   | 0,1     |
| 0 mn                  | 19,5                         | 82,7 | 17,3        | 19,9 | 72,5     | 24,4     | 0,0      | 0,6                   | 2,5     |
|                       | 34,5                         | 82,7 | 17,3        | 15,5 | 69,6     | 25,7     | 0,0      | 1,6                   | 3,1     |
|                       | 49,5                         | 88,8 | 11,2        | 12,1 | 68,3     | 26,2     | 0,0      | 2,0                   | 3,6     |
| 40 min                | 19,5                         | 66,8 | 33,2        | 37,4 | 71,2     | 22,2     | 4,1      | 1,7                   | 0,8     |
|                       | 34,5                         | 75,9 | 24,1        | 32,5 | 69,3     | 23,6     | 4,3      | 1,8                   | 1,1     |
|                       | 49,5                         | 81,4 | 18,6        | 29,9 | 67,3     | 24,7     | 4,3      | 2,3                   | 1,3     |

une chute de la sélectivité en MAA, essentiellement au profit de la formation de PRO et de CO<sub>2</sub> [tableau 3.24]; au cours de la phase de réaction, S(MAA) croît au détriment de PRO, de ACE et de CO<sub>2</sub>. **Il existe donc une durée optimale de régénération**; il s'agit d'une information intéressante pour l'utilisation du lit fluidisé en tant que régénérateur dans le lit circulant.

Tous ces renseignements tirés du lit fixe en fonctionnement découplé, nous indiquent qu'il est encore possible d'améliorer les performances du lit circulant en agissant sur la durée de régénération et sur la pression partielle en eau,  $p_{H_2O}$ .

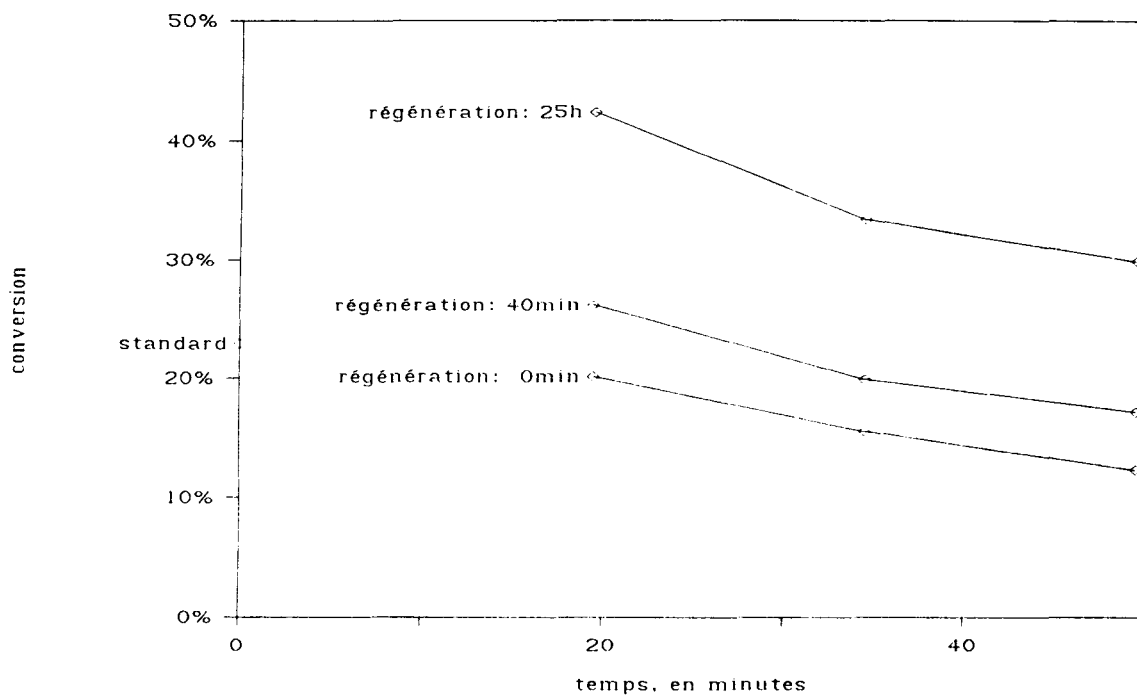
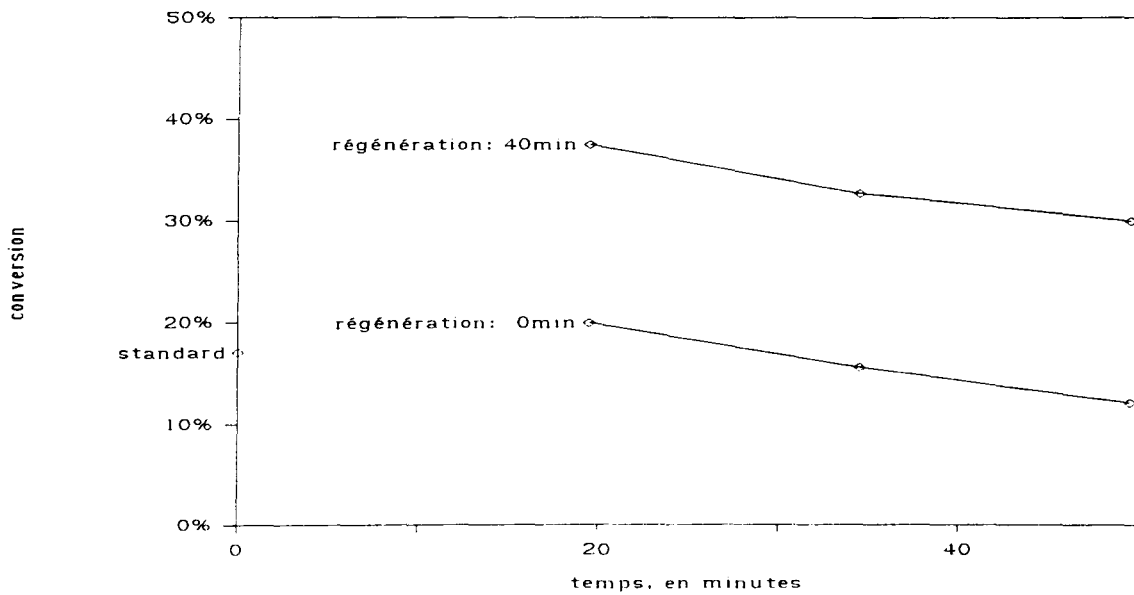
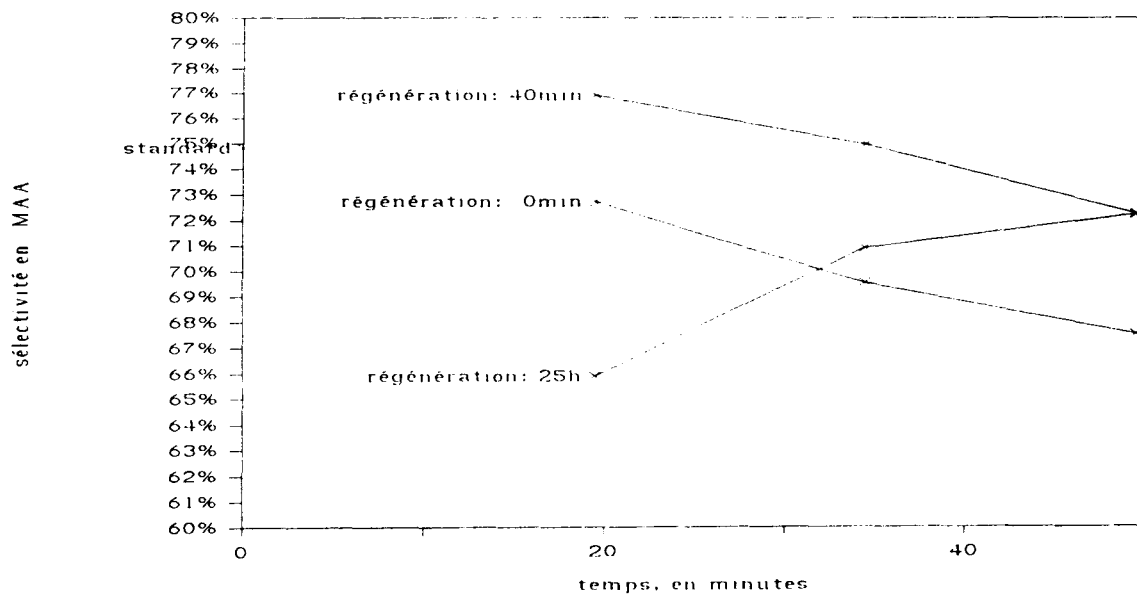


Figure 3.22: Evolution de la conversion en fonction de la durée de la phase réactionnelle, pour différentes durées de régénération;  $p_{H_2O}=0,6$  bar dans les conditions standard.

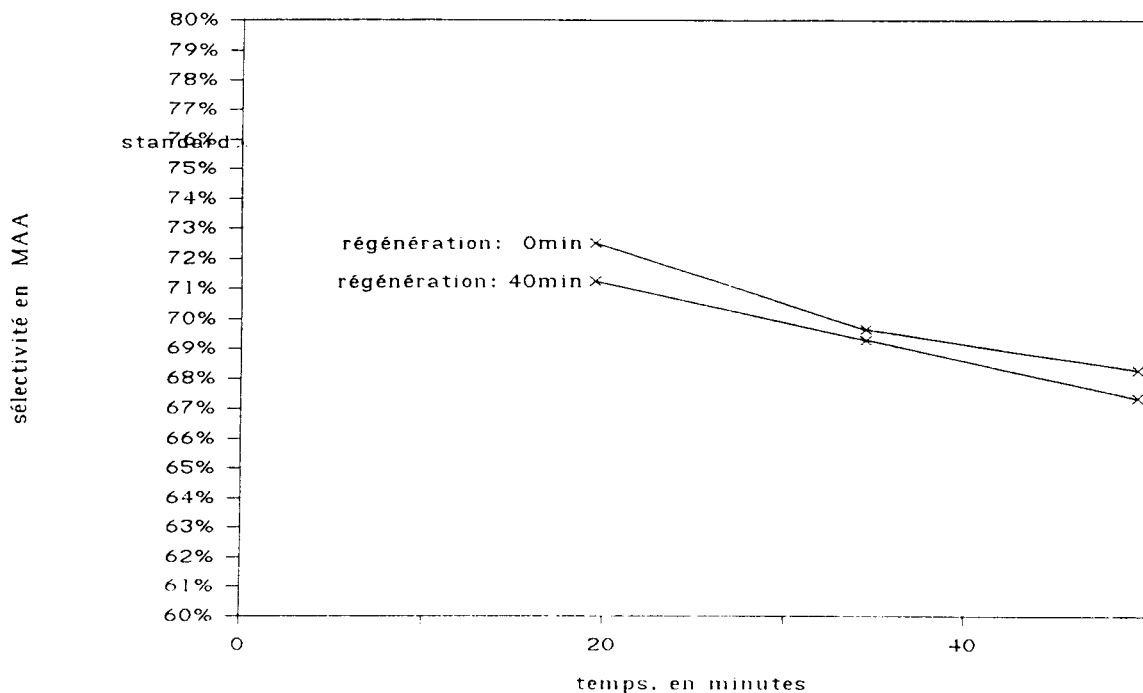




**Figure 3.23: Evolution de la conversion en fonction de la durée de la phase réactionnelle, pour différentes durées de régénération;  $p_{H_2O}=0,3$  bar dans les conditions standard.**



**Figure 3.24: Evolution de S(MAA) en fonction de la durée de la phase réactionnelle, pour différentes durées de régénération;  $p_{H_2O}=0,6$  bar dans les conditions standard.**

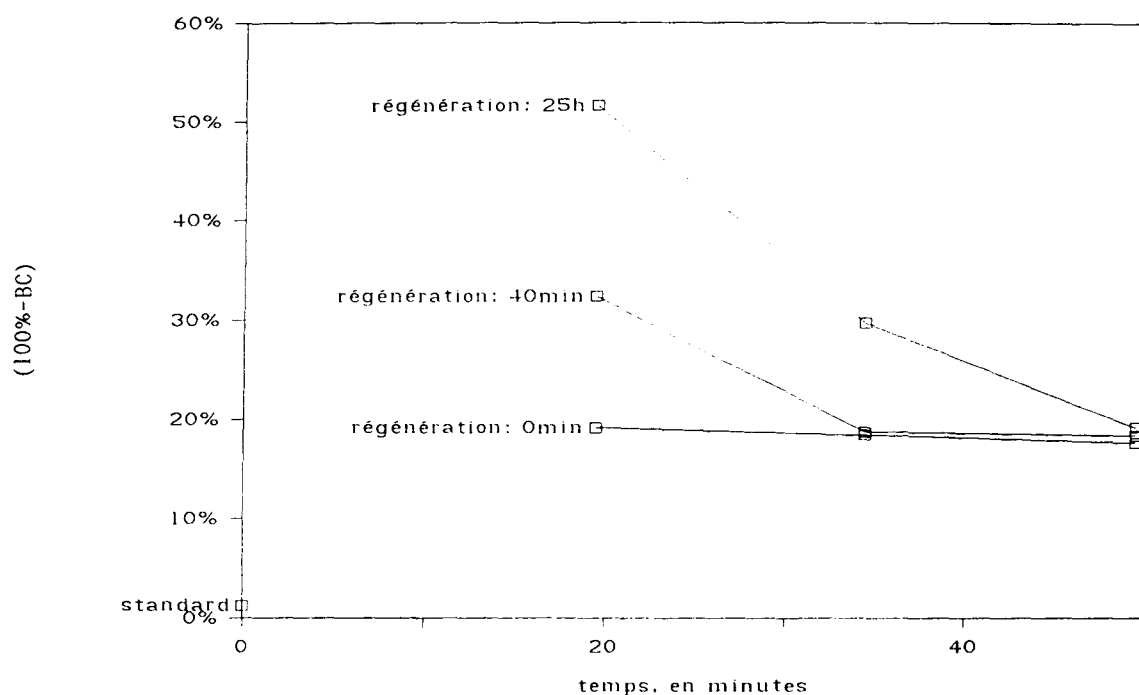


**Figure 3.25: Evolution de S(MAA) en fonction de la durée de la phase réactionnelle, pour différentes durées de régénération;  $p_{H_2O}=0,3$  bar dans les conditions standard.**

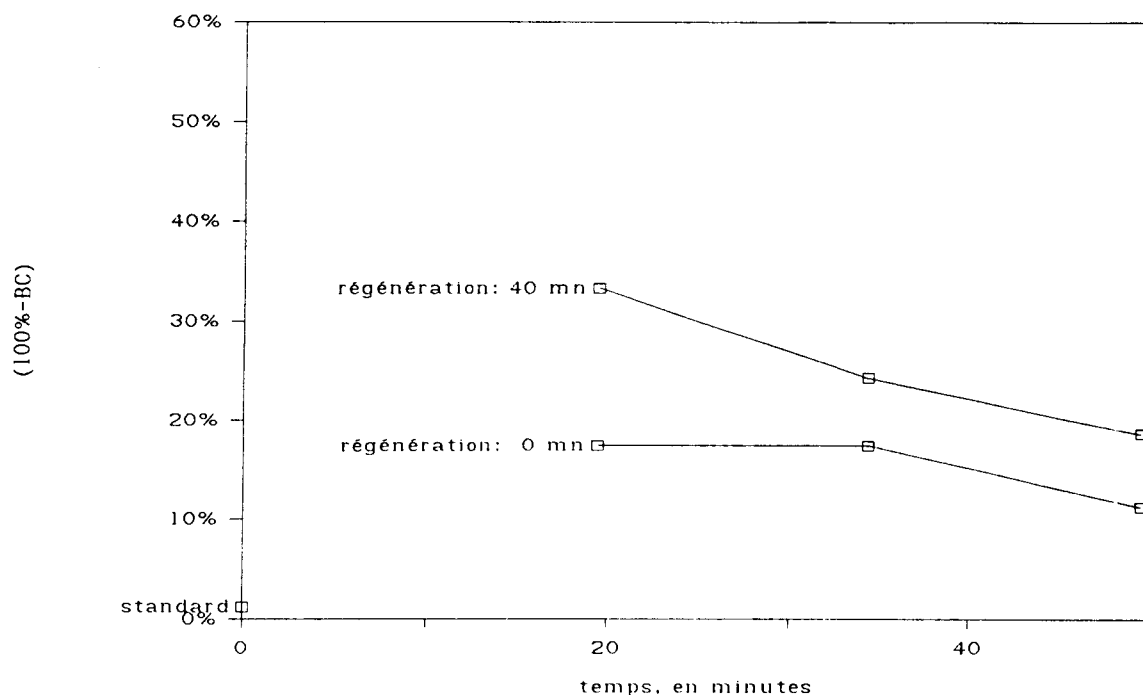
Dans les conditions standard, le bilan en carbone accuse un léger déficit, ( $100\% - BC = 1,2\%$ ); lorsque l'eau est éliminée du mélange (0 minute de régénération), il est de 20% et se maintient au cours de la phase de réaction [fig 3.26 et 3.27]. L'introduction d'une phase de régénération l'augmente considérablement; le déficit en carbone s'accroît, de surcroît, avec la durée de la phase de régénération, indépendamment de la pression partielle de l'eau dans la phase de stabilisation. Au cours de la phase de réaction, il s'amenuise [tableau 3.24] très lentement; ces constatations sont intéressantes pour la perspective de récupérer le maximum de produits adsorbés à la surface du catalyseur dans le lit entraîné.

La coupure de l'alimentation en eau augmente l'adsorption du réactif (et/ou des produits). Pendant la réaction dans la phase initiale ("cnds stand.") s'établit l'équilibre d'adsorption du réactif et surtout des produits sur le catalyseur; la régénération libère le catalyseur des substances adsorbées. Plus la durée de la régénération est longue, meilleur est le désencrassement du catalyseur; durant la phase de réaction, il existera donc plus de sites où pourront s'adsorber le réactif et/ou les produits. Lorsqu'on procède à une régénération à l'eau et  $O_2$  avant d'alimenter en IBA (et TEP), les sites se libèrent progressivement, il s'agit

de la désorption du réactif ou des produits. Le nombre de sites libérés est d'autant plus important que la durée de régénération est longue (40 mn - 25 h). Lorsque la phase de réaction est enclenchée, l'adsorption des espèces carbonées sur les sites libérés durant la régénération fait en sorte que le bilan carbone est largement déficitaire après les longues périodes de régénération. On en déduit que la cinétique de régénération est lente.



**Figure 3.26: Evolution du déficit du bilan carbone (ou quantité adsorbée) en fonction de la durée de la phase réactionnelle, pour différentes durées de régénération;  $p_{H_2O}=0,6$  bar dans les conditions standard.**



**Figure 3.27: Evolution du déficit du bilan carbone (ou quantité adsorbée) en fonction de la durée de la phase réactionnelle, pour différentes durées de régénération;  $\text{pH}_2\text{O}=0,3$  bar dans les conditions standard.**

### 3.2.2.5 Conclusion

Le lit fixe servant à tester les performances des catalyseurs fraîchement préparés ou celles d'échantillons ayant suivi des traitements particuliers, a permis également de simuler le fonctionnement du lit circulant dans le but de pallier certaines difficultés de mise en oeuvre technique sur le montage à lit circulant, et ainsi fournir quelques informations utiles.

L'étude de la réaction découplée (régénération-réaction) aide à mieux comprendre le fonctionnement du lit circulant, mais contribue aussi à mieux contrôler les incidents qui pourraient survenir en lit fixe. L'arrêt de l'alimentation en eau, même d'une longue durée, est parfaitement surmontable, le retour aux conditions standard d'alimentation s'accompagne rapidement d'un retour aux performances d'avant l'arrêt.

Le fonctionnement découplé du lit fixe s'apparente au fonctionnement du lit circulant. Nous déduisons de l'étude qu'il existe une durée de régénération optimale pour accroître les performances du catalyseur en lit circulant, nous savons également qu'il faut augmenter la

pression partielle en eau dans le lit fluidisé. Le rôle de l'eau, déduit de l'étude en lit fixe, est de favoriser la libération des sites actifs des espèces qui y sont adsorbées, de manière à rendre le catalyseur plus actif; il semblerait que, sur ce point, l'effet de l'eau et celui de l'oxygène soient comparables. En outre, les études précédentes ont montré que l'eau était nécessaire à la création même des sites actifs [réf 9, 101].

### 3.3 PHENOMENE DE DIFFUSION

#### 3.3.1 Introduction

Les vitesses relatives gaz-solide typiques des lits fixes éliminent en général les problèmes de diffusion. Dans les conditions du lit entraîné, où cette vitesse est limitée, la situation pourrait être différente. Vue la difficulté de mettre en oeuvre des tests correspondants [tableau 3.25], nous avons tenté une vérification théorique.

Dans la description du calcul qui va suivre, nous avons introduit le nom des substances chimiques, mais la construction est telle qu'elle peut s'appliquer à d'autres systèmes.

**Tableau 3.25: Influence du diamètre des particules,  $d$ , et de la vitesse relative fluide-solide,  $U_r$ , sur la vitesse apparente de la réaction; et effets des régimes limitants le processus réactionnel sur deux grandeurs caractéristiques de la cinétique d'une réaction catalytique en phase gazeuse: l'ordre apparent par rapport au réactif et l'énergie d'activation apparente.**

| REGIME             | ACTIONS          |                        | OBSERVATIONS   |                                |
|--------------------|------------------|------------------------|----------------|--------------------------------|
| LIMITANT           | Influence de $d$ | Influence de $U_r$     | Ordre apparent | Energie d'activation apparente |
| Diffusion externe  | $(1/d)^a$        | $U_r^b$ , avec $b < 1$ | 1              | proche de 0                    |
| Diffusion interne  | $1/d$            | -                      | $(n+1)/2$      | $E/2$                          |
| Cinétique chimique | -                | -                      | $n$            | $E$                            |

Une réaction catalytique hétérogène gaz-solide type, au niveau d'un grain de catalyseur poreux est une succession de 7 phases:

- diffusion externe de la molécule de réactif à travers la couche limite qui enrobe le grain, autrement dit, de l'intérieur de la phase gaz à la surface externe du grain;
- diffusion interne de la molécule le long d'un pore du grain;
- adsorption de la molécule sur un site de la surface (du pore);
- réaction chimique en phase adsorbée, ou entre des molécules de la phase gaz et des espèces adsorbées;
- désorption des molécules produits;

- diffusion interne des molécules produits le long du pore du grain;
- diffusion externe des molécules produits à travers la couche limite enrobant le grain, vers l'intérieur de la phase gaz.

Une des particularités du système à lit circulant est son fonctionnement en régime non stationnaire. La conséquence est la disparition excessive de réactif dans les premiers instants de la mise en contact fluide-solide. En effet, en plus de la quantité de réactif se transformant en produits, une fraction non négligeable reste adsorbée à la surface du catalyseur.

Le principe [fig 3.28] de la méthode permettant de déterminer s'il y a ou non une limitation par la diffusion est le suivant:

-Afin de vérifier qu'il n'y a pas de limitation par la diffusion externe, on détermine le flux maximal de réactif passant du milieu "extérieur" vers la surface du catalyseur. Ce flux indique la conversion maximale du réactif autorisée par la diffusion externe. Si cette conversion calculée est supérieure à la valeur expérimentale, il n'y a pas de limitation par la diffusion externe.

-Le critère d'efficacité du grain et le critère de THIELE apparent calculé (ou critère de WEISZ), définis ultérieurement, indiquent si la limitation est due à la diffusion interne ou à la réaction chimique.

Nous allons faire, dans ce qui suit, une application numérique de la méthode. Cette méthode est décrite dans l'annexe [6.10].

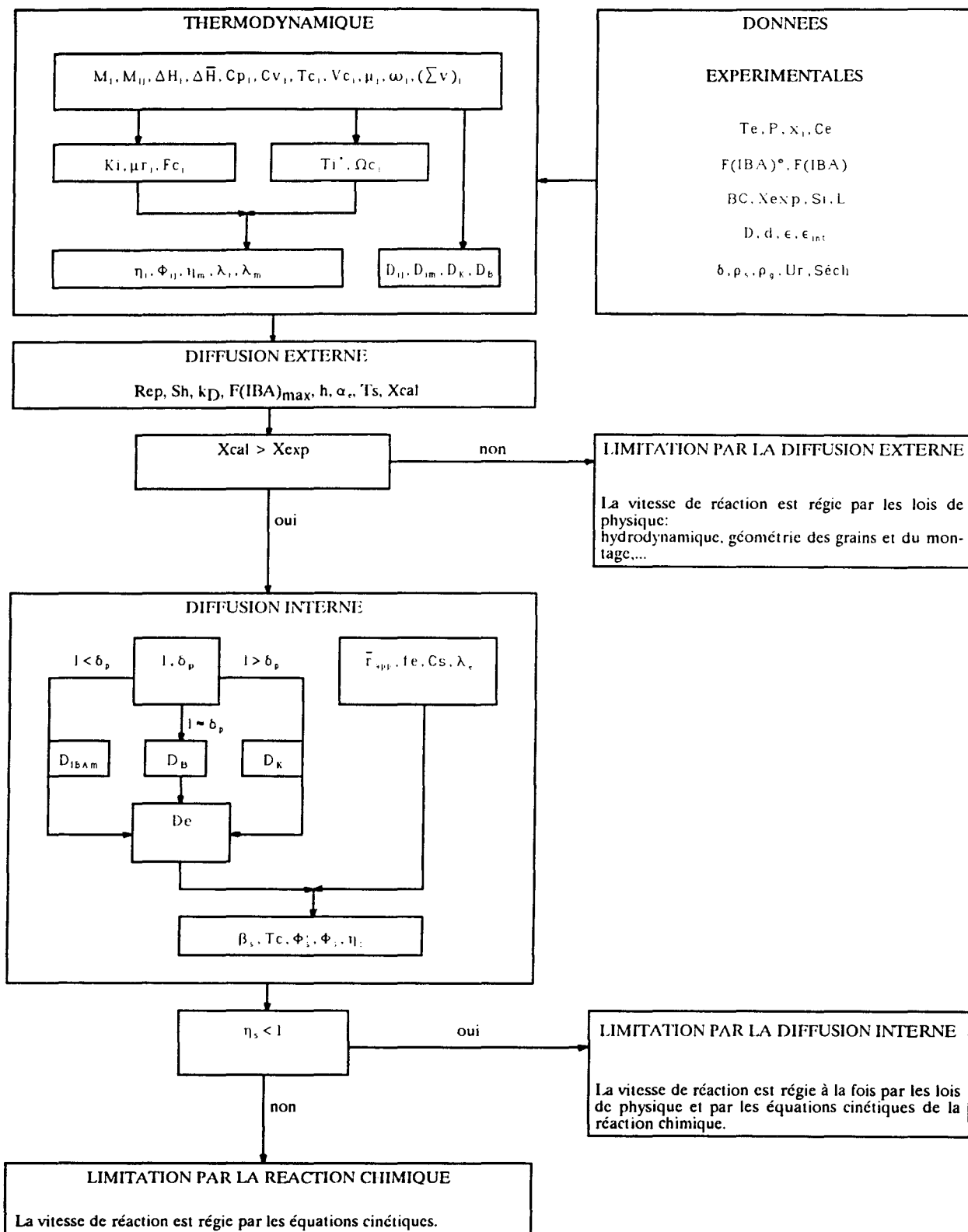


Figure 3.28: Algorithme de la démarche.



### 3.3.2 Application numérique de l'algorithme [fig 3.28]

DONNEES EXPERIMENTALES (à la température du milieu), ESSAI [C92/67]

|  |                       |                       |                     |
|--|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| température du fluide                        | T ou Te =             | 673                   | K                   |
| pression                                     | P =                   | 10 <sup>5</sup>       | Pa                  |
| fraction molaire en IBA (tsp)                | x <sub>IBA</sub> =    | 0,03                  |                     |
| fraction molaire en O <sub>2</sub> (tsp)     | x <sub>O2</sub> =     | 0,023                 |                     |
| fraction molaire H <sub>2</sub> O (tsp)      | x <sub>H2O</sub> =    | 0                     |                     |
| = > fraction molaire en N <sub>2</sub> (tsp) | x <sub>N2</sub> =     | 0,947                 |                     |
| = > concentration ext en IBA                 | Ce =                  | 0,543                 | mole/m <sup>3</sup> |
| débit de transport                           | Ft =                  | 0,024                 | mole/s              |
| = > débit du réactif                         | F(IBA) <sup>o</sup> = | 7,20.10 <sup>-4</sup> | mole/s              |
| réactif non consommé                         | F(IBA) =              | 1,86.10 <sup>-4</sup> | mole/s              |
| bilan carbone                                | BC =                  | 38,6                  | %                   |
| = > conv.exp.(max, BC= 100%)                 | Xexp =                | 33,2                  | % (max = 74,2)      |
| sélectivité MAA                              | S(MAA) =              | 58,8                  | %                   |
| sélectivité COx                              | S(COx) =              | 21,8                  | %                   |
| sélectivité ACE                              | S(ACE) =              | 17,8                  | %                   |
| sélectivité PRO                              | S(PRO) =              | 0                     | %                   |
| hauteur de réacteur                          | L =                   | 2,7                   | m                   |
| diamètre du réacteur                         | D =                   | 0,02                  | m                   |
| diamètre des particules (dsv)                | d =                   | 2,56.10 <sup>-4</sup> | m                   |
| porosité externe (du lit)                    | ε =                   | 0,997                 |                     |
| porosité intragranulaire                     | ε <sub>int</sub> =    | 0,1                   | Sorptomètre         |
| tortuosité moyenne des pores                 | δ =                   | 4                     | 2 à 10              |
| masse volumique du solide                    | ρ <sub>s</sub> =      | 2801                  | kg/m <sup>3</sup>   |

|                             |             |                     |                                |
|-----------------------------|-------------|---------------------|--------------------------------|
| = > masse volumique du gaz  | $\rho_g =$  | 0,541               | kg/m <sup>3</sup>              |
| vitesse relative gaz-solide | $U_r =$     | 2,0                 | m/s                            |
| = > surface d'échange       | $S_{éch} =$ | 0,0596              | m <sup>2</sup>                 |
| volume spécifique des pores | $V_{sp} =$  | $3,4 \cdot 10^{-5}$ | m <sup>3</sup> /kg Sorptomètre |
| surface spécifique du grain | $S_p =$     | 2500                | m <sup>2</sup> /kg B.E.T       |

DONNEES DE THERMODYNAMIQUE ET DE TRANSPORT (à T°C du réacteur)

|                                   |                    |                    |                    |
|-----------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| enthalpie réaction AIB->AMA       | $\Delta H_{MAA} =$ | $-1,28 \cdot 10^5$ | J/mole             |
| enthalpie réaction AIB->COx       | $\Delta H_{COx} =$ | $-20,6 \cdot 10^5$ | J/mole             |
| enthalpie réaction AIB->ACE       | $\Delta H_{ACE} =$ | $-3,70 \cdot 10^5$ | J/mole             |
| enthalpie réaction AIB->PRO       | $\Delta H_{PRO} =$ | $2,64 \cdot 10^5$  | J/mole             |
| = > enthalpie moyenne             | $\Delta \bar{H} =$ | $-8,43 \cdot 10^5$ | J/mole             |
| masse molaire de IBA              | $M_{IBA} =$        | 0,0881             | kg/mole            |
| masse molaire de O <sub>2</sub>   | $M_{O_2} =$        | 0,0320             | kg/mole            |
| masse molaire de H <sub>2</sub> O | $M_{H_2O} =$       | 0,0180             | kg/mole            |
| masse molaire de N <sub>2</sub>   | $M_{N_2} =$        | 0,0280             | kg/mole            |
| = > masse molaire binaire         | $M_{IBA,O_2} =$    | 0,0469             | kg/mole WILKE, LEE |
| = > M mol binaire                 | $M_{IBA,H_2O} =$   | 0,0299             | kg/mole            |
| = > M mol binaire                 | $M_{IBA,N_2} =$    | 0,0425             | kg/mole            |
| = > M mol binaire                 | $M_{O_2,H_2O} =$   | 0,0231             | kg/mole            |
| = > M mol binaire                 | $M_{O_2,N_2} =$    | 0,0299             | kg/mole            |
| = > M mol binaire                 | $M_{H_2O,N_2} =$   | 0,0219             | kg/mole            |
| = > capacité calorifique          | $C_{pIBA} =$       | 197                | J/mole/K           |
| = > capacité calorifique          | $C_{pO_2} =$       | 39,3               | J/mole/K           |

|                              |                   |       |                                     |
|------------------------------|-------------------|-------|-------------------------------------|
| = > capacité calorifique     | $C_{pH_2O} =$     | 37,2  | J/mole/K                            |
| = > capacité calorifique     | $C_{pN_2} =$      | 30,6  | J/mole/K                            |
| = > capacité calorifique     | $C_{vIBA} =$      | 188   | J/mole/K pour les gaz               |
| = > capacité calorifique     | $C_{vO_2} =$      | 31,0  | J/mole/K                            |
| = > capacité calorifique     | $C_{vH_2O} =$     | 28,9  | J/mole/K                            |
| = > capacité calorifique     | $C_{vN_2} =$      | 22,3  | J/mole/K                            |
| température critique         | $T_{cIBA} =$      | 609   | K                                   |
| température critique         | $T_{cO_2} =$      | 154   | K                                   |
| température critique         | $T_{cH_2O} =$     | 647   | K                                   |
| température critique         | $T_{cN_2} =$      | 126   | K                                   |
| volume critique              | $V_{IBA} =$       | 292   | cm <sup>3</sup> /mole unités C.G.S. |
| volume critique              | $V_{O_2} =$       | 73,4  | cm <sup>3</sup> /mole               |
| volume critique              | $V_{H_2O} =$      | 57,1  | cm <sup>3</sup> /mole               |
| volume critique              | $V_{N_2} =$       | 89,8  | cm <sup>3</sup> /mole               |
| moment dipolaire             | $\mu_{IBA} =$     | 1,3   | Debyes unités C.G.S.                |
| moment dipolaire             | $\mu_{O_2} =$     | 0     | Debyes                              |
| moment dipolaire             | $\mu_{H_2O} =$    | 1,8   | Debyes                              |
| moment dipolaire             | $\mu_{N_2} =$     | 0     | Debyes                              |
| facteur acentrique de PITZER | $\omega_{IBA} =$  | 0,683 |                                     |
| facteur acentrique de PITZER | $\omega_{O_2} =$  | 0,025 |                                     |
| facteur acentrique de PITZER | $\omega_{H_2O} =$ | 0,344 |                                     |
| facteur acentrique de PITZER | $\omega_{N_2} =$  | 0,039 |                                     |

|                              |                     |      |        |
|------------------------------|---------------------|------|--------|
| volume de diffusion atomique | $(\sum v)_{IBA} =$  | 94,3 | FULLER |
| volume de diffusion atomique | $(\sum v)_{O_2} =$  | 16,3 |        |
| volume de diffusion atomique | $(\sum v)_{H_2O} =$ | 13,1 |        |
| volume de diffusion atomique | $(\sum v)_{N_2} =$  | 18,5 |        |

### COEFFICIENT DE DIFFUSION MOLECULAIRE

|                                      |                  |                      |         |        |
|--------------------------------------|------------------|----------------------|---------|--------|
| = > coefficient de diffusion binaire | $D_{IBA,O_2} =$  | $3,69 \cdot 10^{-5}$ | $m^2/s$ | FULLER |
| = > coefficient de diffusion binaire | $D_{IBA,H_2O} =$ | $4,86 \cdot 10^{-5}$ | $m^2/s$ |        |
| = > coefficient de diffusion binaire | $D_{IBA,N_2} =$  | $3,76 \cdot 10^{-5}$ | $m^2/s$ |        |
| = > coefficient de diffusion global  | $D_{IBAm} =$     | $3,87 \cdot 10^{-5}$ | $m^2/s$ | BLANC  |

### COEFFICIENT DE DIFFUSION DE KNUDSEN

|                                      |                 |                      |         |
|--------------------------------------|-----------------|----------------------|---------|
| = > coefficient de diffusion binaire | $D_{IBA,N_2} =$ | $1,05 \cdot 10^{-5}$ | $m^2/s$ |
|--------------------------------------|-----------------|----------------------|---------|

### COEFFICIENT DE DIFFUSION DE BOSANQUET

|                              |         |                      |         |
|------------------------------|---------|----------------------|---------|
| = > coefficient de diffusion | $D_B =$ | $0,82 \cdot 10^{-5}$ | $m^2/s$ |
|------------------------------|---------|----------------------|---------|

### VISCOSITE

|                       |                |      |       |
|-----------------------|----------------|------|-------|
| = > T adimensionnelle | $T^*_{IBA} =$  | 1,39 | CHUNG |
| = > T adimensionnelle | $T^*_{O_2} =$  | 5,48 |       |
| = > T adimensionnelle | $T^*_{H_2O} =$ | 1,31 |       |
| = > T adimensionnelle | $T^*_{N_2} =$  | 6,72 |       |

|                                      |                         |                 |               |
|--------------------------------------|-------------------------|-----------------|---------------|
| = > intégrale de collision visqueuse | $\Omega_{C_{IBA}} =$    | 1,36            | NEUFELD       |
| = > intégrale de collision visqueuse | $\Omega_{C_{O_2}} =$    | 0,909           |               |
| = > intégrale de collision visqueuse | $\Omega_{C_{H_2O}} =$   | 1,40            |               |
| = > intégrale de collision visqueuse | $\Omega_{C_{N_2}} =$    | 0,878           |               |
| correction polaire                   | $K_{IBA} =$             | 0,0916          | CHUNG         |
| correction polaire                   | $K_{O_2} =$             | 0               | calcul C.G.S. |
| correction polaire                   | $K_{H_2O} =$            | 0,076           |               |
| correction polaire                   | $K_{N_2} =$             | 0               |               |
| = > moment dipolaire réduit          | $\mu_{\Gamma_{IBA}} =$  | 0,408           | CHUNG         |
| = > moment dipolaire réduit          | $\mu_{\Gamma_{O_2}} =$  | 0               | calcul C.G.S. |
| = > moment dipolaire réduit          | $\mu_{\Gamma_{H_2O}} =$ | 1,23            |               |
| = > moment dipolaire réduit          | $\mu_{\Gamma_{N_2}} =$  | 0               |               |
| = > facteur polaire et de forme      | $F_{cIBA} =$            | 0,905           | CHUNG         |
| = > facteur polaire et de forme      | $F_{cO_2} =$            | 0,993           | calcul C.G.S. |
| = > facteur polaire et de forme      | $F_{cH_2O} =$           | 1,12            |               |
| = > facteur polaire et de forme      | $F_{cN_2} =$            | 0,989           |               |
| = > viscosité individuelle           | $\eta_{IBA} =$          | 150 $\mu$ Poise | CHUNG         |
| = > viscosité individuelle           | $\eta_{O_2} =$          | 373 $\mu$ Poise |               |
| = > viscosité individuelle           | $\eta_{H_2O} =$         | 242 $\mu$ Poise |               |
| = > viscosité individuelle           | $\eta_{N_2} =$          | 315 $\mu$ Poise |               |

|                           |                       |        |       |
|---------------------------|-----------------------|--------|-------|
| = > facteur intermédiaire | $\Phi_{IBA, IBA} =$   | 1      | WILKE |
| = > facteur intermédiaire | $\Phi_{IBA, O_2} =$   | 0,4068 |       |
| = > facteur intermédiaire | $\Phi_{IBA, H_2O} =$  | 0,3410 |       |
| = > facteur intermédiaire | $\Phi_{IBA, N_2} =$   | 0,4008 |       |
| = > facteur intermédiaire | $\Phi_{O_2, IBA} =$   | 2,776  |       |
| = > facteur intermédiaire | $\Phi_{O_2, O_2} =$   | 1      |       |
| = > facteur intermédiaire | $\Phi_{O_2, H_2O} =$  | 0,9133 |       |
| = > facteur intermédiaire | $\Phi_{O_2, N_2} =$   | 1,018  |       |
| = > facteur intermédiaire | $\Phi_{H_2O, IBA} =$  | 2,685  |       |
| = > facteur intermédiaire | $\Phi_{H_2O, O_2} =$  | 1,054  |       |
| = > facteur intermédiaire | $\Phi_{H_2O, H_2O} =$ | 1      |       |
| = > facteur intermédiaire | $\Phi_{H_2O, N_2} =$  | 1,081  |       |
| = > facteur intermédiaire | $\Phi_{N_2, IBA} =$   | 2,637  |       |
| = > facteur intermédiaire | $\Phi_{N_2, O_2} =$   | 0,9814 |       |

|                           |                     |                      |                         |
|---------------------------|---------------------|----------------------|-------------------------|
| = > facteur intermédiaire | $\Phi_{N_2.H_2O} =$ | 0,9032               |                         |
| = > facteur intermédiaire | $\Phi_{N_2.N_2} =$  | 1                    |                         |
| = > viscosité du mélange  | $\eta_m =$          | 303                  | $\mu\text{Poise}$ WILKE |
| = > viscosité du mélange  | $\eta_m =$          | $3,03 \cdot 10^{-5}$ | Pa.s                    |

### CONDUCTIVITE THERMIQUE

|                               |                    |        |                     |
|-------------------------------|--------------------|--------|---------------------|
| = > conductivité individuelle | $\lambda_{IBA} =$  | 0,0399 | W/m/K STIEL, THODOS |
| = > conductivité individuelle | $\lambda_{O_2} =$  | 0,0612 | W/m/K               |
| = > conductivité individuelle | $\lambda_{H_2O} =$ | 0,0674 | W/m/K               |
| = > conductivité individuelle | $\lambda_{N_2} =$  | 0,0477 | W/m/K               |
| = > conductivité du mélange   | $\lambda_m =$      | 0,0473 | W/m/K WASSILJEW     |

### DIFFUSION EXTERNE SEULE

|                                    |                  |         |        |
|------------------------------------|------------------|---------|--------|
| = > nombre de REYNOLDS             | Rep =            | 9,14    |        |
| = > nombre de SHERWOOD             | Sh =             | 0,355   |        |
| = > coefficient de transfert       | $k_D =$          | 0,0539  | m/s    |
| = > débit max de réactif transféré | $F(IBA)_{max} =$ | 0,00174 | mole/s |
| = > conversion calculée            | Xcal =           | 242     | % !    |

Xcal > Xexp (calculé avec BC=38,6 ou 100%), il n'y a donc pas de limitation par la diffusion externe

## DIFFUSION INTERNE SEULE

|                               |                                 |   |
|-------------------------------|---------------------------------|---|
| libre parcours moyen molécule | $l = 8,37 \cdot 10^{-8}$        | m |
| diamètre moyen des pores      | $\delta_p = 5,44 \cdot 10^{-8}$ | m |

libre parcours  $\approx$  diamètre des pores  $\Rightarrow$  pour diffusion interne, utilisation de  $D_B$

|  |                              |                         |
|--|------------------------------|-------------------------|
| = > diffusivité effective              | $De = 2,05 \cdot 10^{-7}$    | $m^2/s$                 |
| = > vit. apparente de réac. (avec BC)  | $\bar{\Gamma}_{app} = 36,26$ | mole/ $m^3/s$ (max=210) |
| = > fraction de résistance externe     | $f_e = 0,0529$               |                         |
| = > concentration réactif en surface   | $C_s = 0,514$                | mole/ $m^3$             |
| conductivité thermique effective       | $\lambda_e = 0,1$            | W/m/K 0,1 à 0,5         |
| = > crit. de THIELE apparent (avec BC) | $\Phi'_s = 0,622$            | (max=4,92)              |
| = > efficacité du grain                | $\eta_s < 1$                 | selon abaque            |

## TEMPERATURE A LA SURFACE D'UN GRAIN DE CATALYSEUR

|                                      |                      |               |
|--------------------------------------|----------------------|---------------|
| = > conductance thermique            | $h = 65,7$           | W/ $m^2/K$    |
| = > critère de thermicité extérieure | $\alpha_e = 0,390$   |               |
| = > température de surface (avec BC) | $T_s = 686,9$        | K (max=753,5) |
| = > critère de thermicité de PRATER  | $\beta_s = 0,000912$ |               |

## TEMPERATURE MAXIMALE AU SEIN DU CATALYSEUR

|                                    |               |               |
|------------------------------------|---------------|---------------|
| = > temp. intérieure max (avec BC) | $T_c = 687,5$ | K (max=753,9) |
|------------------------------------|---------------|---------------|



### 3.3.3 Conclusion

L'approche qualitative du phénomène de diffusion montre qu'il n'y a pas de limitation par la diffusion externe. L'application numérique de la méthode qui vient d'être présentée fait apparaître un doute sur le régime limitant, à savoir la réaction chimique et la diffusion interne. En effet pour les conditions de fonctionnement considérées sur ce listing,  $\Phi_s$  est compris entre 0,6 et 5.

Les équations cinétiques qui pourraient à l'avenir être établies pour décrire la réaction au sein du lit circulant devront par conséquent contenir la contribution de la diffusion interne.

Dans l'étude précédente, nous avons considéré un diamètre moyen pour les grains de catalyseur. Nous avons omis de traiter le cas réel où il existe une distribution de la granulométrie [réf 104]. L'application de l'algorithme [fig 3.28] aux diamètres extrêmes des grains (60 et 600  $\mu\text{m}$ ) conduit à des résultats différents;

-pour des grains de 60  $\mu\text{m}$ ,  $\Phi_s$  est compris entre 0,033 et 0,21, l'étape limitante est donc la réaction chimique;

-pour des grains de 600  $\mu\text{m}$ ,  $\Phi_s$  est compris entre 3,6 et 42, l'étape limitante est la diffusion interne.

## **ETUDE DU CATALYSEUR**

## 4 ETUDE DU CATALYSEUR

### 4.1 PREPARATION ET CARACTERISATION

Le protocole original de fabrication du catalyseur a été mis au point par ASHLAND [réf 91], puis amélioré par la société ORKEM. Il est préparé par évaporation sur un bain de sable, à partir d'une solution de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{CsNO}_3$ , et  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , mélangée avec un support puis calciné à  $460^\circ\text{C}$  sous air pendant 16 heures [réf 4]. Les proportions des différentes substances sont telles que la composition globale rapportée à un atome de fer est:  $\text{FeCs}_{0,15}\text{P}_{1,23}\text{O}_x$ . La surface spécifique du catalyseur est d'environ  $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . L'une des particularités de cette préparation par rapport à ses homologues conçues pour le lit fixe, et développées par l'industrie, est le support. Ce support [Zéolithe Y, réf DA250, de rapport Al/Si=0,524, de surface spécifique  $115 \text{ m}^2/\text{g}$  et de diamètre compris entre 30 et  $50 \mu\text{m}$ ] a été fournie par l'Institut Français du Pétrole. C'est un support qui ajoute aux qualités de performances catalytiques une amélioration des qualités de cohésion de la structure du grain de catalyseur, en limitant le phénomène d'attrition.

Les résultats d'une étude antérieure [réf 105], effectuée à l'aide de la microsonde de Castaing suggèrent que la résistance mécanique des grains de catalyseur est liée à la migration observée des atomes d'aluminium du support vers la phase Fe-P-O. La présence de la zéolithe dans la structure du catalyseur ne détériore pas les performances cinétiques du catalyseur, comme le montrent les données du tableau [4.1]. Plusieurs préparations du catalyseur contenant la zéolithe (DEK..) et un catalyseur "classique" (préparé par la société ORKEM, et noté FPN..) ont été testées en lit fixe dans des conditions optimales de conversion et de sélectivité en MAA. Les résultats catalytiques obtenus sur les deux types de catalyseurs et dans les mêmes conditions de test sont similaires [tableau 4.1].

Les analyses effectuées en XPS, et qui constituent l'essentiel de la présente étude, ont montré que la composition en surface du catalyseur différait de la composition massique. Dans la partie [4.1.2], nous allons examiner les modifications apportées à l'état du solide au cours de son travail dans différentes conditions de fonctionnement. Des prélèvements ont pu être effectués au bout du lit entraîné, et après le lit fluidisé. Nous tenterons également de rechercher l'éventuelle influence de ces modifications sur les performances catalytiques du montage à lit circulant.

**Tableau 4.1: Performances comparées des catalyseurs massiques [réf 4]; DEK(contient de la zéolithe) - FPN(contient de la silice).**

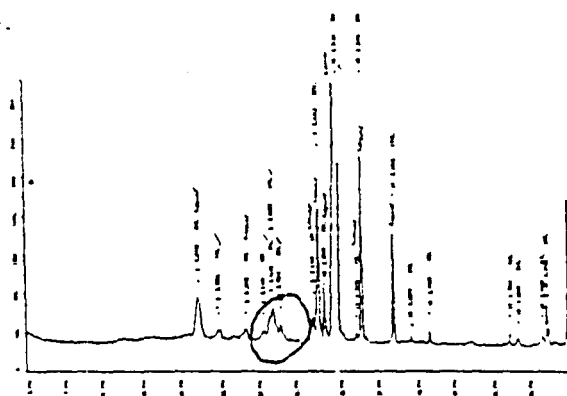
| NOM   | pIBA<br>bar | $\tau_c$<br>s | H <sub>2</sub> O/IBA | O <sub>2</sub> /IBA | X<br>% | S(MAA)<br>% | T°C | T°C<br>pt chaud |
|-------|-------------|---------------|----------------------|---------------------|--------|-------------|-----|-----------------|
| DEK1  | 0,051       | 0,82          | 12,5                 | 0,77                | 79,5   | 73,1        | 415 | 437             |
| DEK2  | 0,051       | 0,81          | 12,0                 | 0,72                | 89,1   | 77,8        | 415 | 436             |
| DEKF4 | 0,051       | 0,63          | 11,8                 | 0,73                | 87,7   | 83,3        | 415 | 437             |
| DEKF4 | 0,051       | 0,63          | 11,8                 | 0,73                | 80,0   | 82,4        | 415 | 438             |
| DEKF4 | 0,050       | 0,62          | 2,1                  | 0,75                | 43,3   | 64,2        | 415 | 430             |
| DEKF8 | 0,063       | 0,76          | 11,3                 | 0,75                | 93,3   | 75,2        | 415 | 435             |
| FPN9  | 0,058       | 0,80          | 11,6                 | 0,72                | 85,8   | 74,2        | 415 | 456             |
| FPN9  | 0,050       | 0,78          | 2,0                  | 0,73                | 42,7   | 66,4        | 415 | 446             |

#### 4.1.1 Diffraction des rayons X

La figure [4.1] présente un spectre de diffraction rayons X (RX) du catalyseur utilisé en lit circulant et ayant travaillé durant plusieurs jours, et celui d'un catalyseur industriel, préparé par la société ELF ATOCHEM (ex ORKEM, Service de Catalyse), et ayant travaillé en lit fixe.

La comparaison entre les deux spectres, enregistrés dans les mêmes conditions, montre que la phase active du catalyseur du lit circulant est peu cristallisée; les pics de petite taille et mal résolus caractérisant la phase active indiquent une structure plutôt amorphe [fig 4.1].

### Préparation de catalyseur industrielle utilisée en lit fixe



### Préparation de catalyseur utilisée en lit circulant

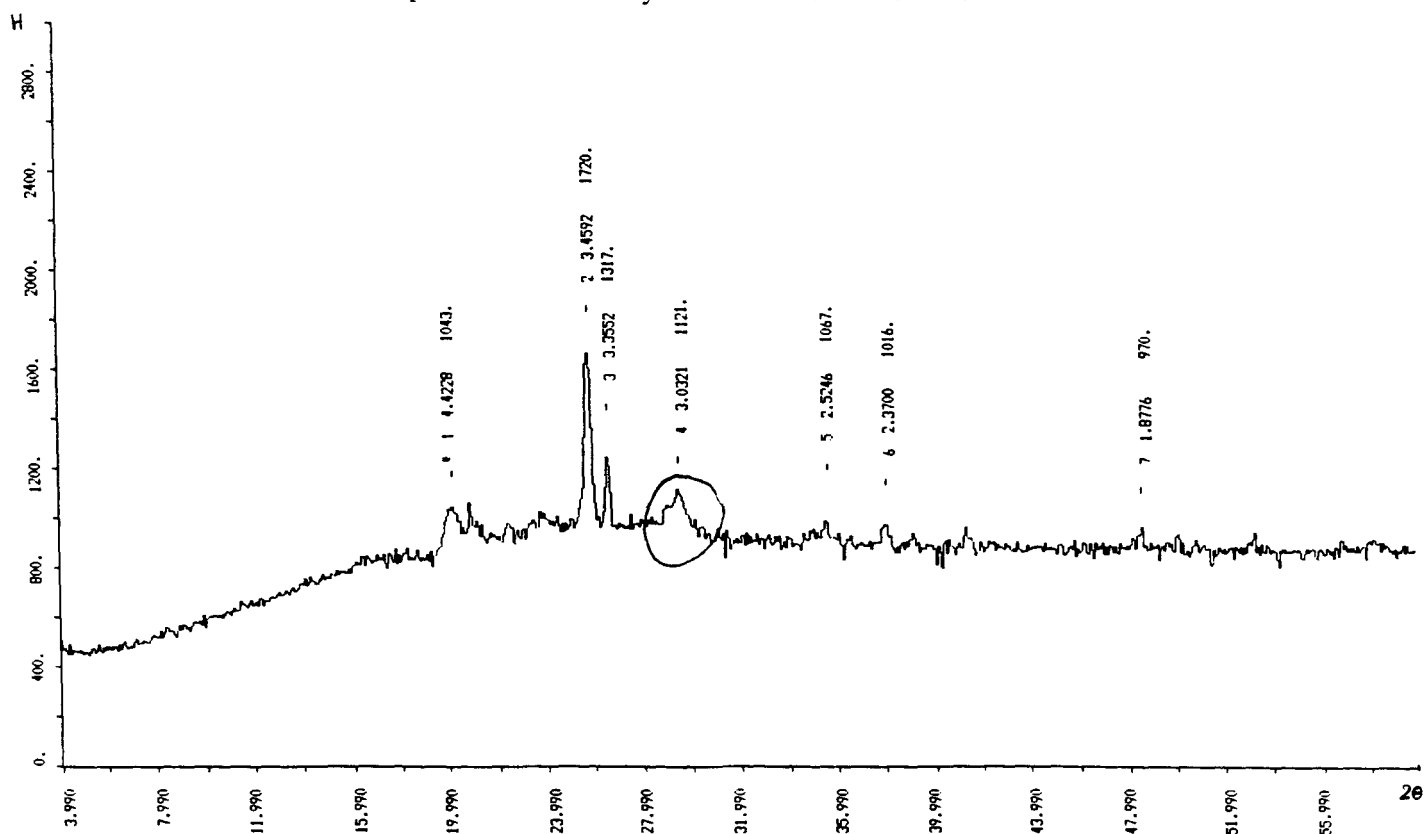


Figure 4.1: Spectres RX, du catalyseur utilisé en lit circulant, et d'une préparation industrielle.

### 4.1.2 Etude XPS

L'analyse XPS [annexe 6.11] de nos échantillons a été réalisée au Laboratoire de Catalyse Hétérogène de Lille (UA 402) à l'aide d'un spectromètre LEYBOLD HERAEUS LHS 10. Les analyses ont été effectuées sur des échantillons issus d'expériences en lit fixe et en lit circulant ainsi que sur des échantillons avant test. Aucun traitement particulier n'est apporté aux échantillons avant l'analyse spectroscopique. Les échantillons ont été pressés sur indium. Le rayonnement d'excitation utilisé pour l'émission d'un photoélectron est la raie  $K\alpha$  de l'aluminium dont l'énergie  $h\nu = 1486,6$  eV. Les spectres ont été pris sous un vide poussé ( $10^{-11}$  bar) à température ambiante. L'étude a porté sur la détermination d'une part des caractéristiques des raies des éléments composant le catalyseur, P2p, Cs4d, O1s, Fe3p par référence au carbone de contamination (C1s,  $E_I = 285$  eV), et d'autre part sur la stoechiométrie de surface. Les formulations obtenues sont ramenées à un atome de Fe.

L'analyse chimique élémentaire et les résultats de l'analyse XPS ont permis de montrer la différence de composition entre la surface et l'intérieur du catalyseur. En effet, on observe dans les deux préparations [P91] ou [P92] un net enrichissement de phosphore et de césium en surface [tableaux 4.2 et 4.4]; ceci a été également observé par BARBAUX et coll. [réf 105].

Nous allons maintenant détailler les résultats d'analyses par élément.

#### 4.1.2.1 Le phosphore

L'énergie de liaison du niveau P2p est très voisine de 134 eV, ce qui indique d'après les analyses XPS effectuées sur des composés modèles à base de phosphore [réf 105], qu'il n'y a pas de pyrophosphate en surface. Le phosphore est plutôt sous forme de phosphate hydrogéné (ortho-, hydrogéo-, dihydrogéo-) ou de polyphosphate sans que l'on puisse distinguer entre ces espèces.

L'alimentation en TEP à raison de 60 ppm dans l'IBA permet un apport extérieur de phosphore au catalyseur. Sans cet additif, la surface du catalyseur s'appauvrirait en phosphore, selon un processus dont le schéma a été proposé par MILLET [réf 106],



ce qui conduirait au bout de plusieurs jours à l'amointrissement des performances catalytiques [réf 107, 92].

Le tableau [4.2] regroupe la conversion, la sélectivité en MAA, la composition de surface du catalyseur ainsi que certains paramètres opératoires. Les conditions de fonctionnement ont été maintenues au minimum 48 heures avant chaque prélèvement de gaz et de solide. Le gaz a été prélevé au niveau de la cote 4, le solide a quant à lui été prélevé soit en cote 4 (indice t), soit après la régénération (indice f). Notons que le débit de solide,  $W_s$ , n'a pas été identique pour toutes les manipulations.

De plus, on peut remarquer que la concentration de phosphore en surface après test se maintient au-dessus de la valeur de la composition massique; cette valeur reste supérieure à celle du catalyseur frais (avant test), sauf pour la condition [92/8]. Signalons que pour cette manipulation, la pression partielle en IBA est réduite par rapport à la plupart des autres conditions; le rapport TEP/IBA restant constant, la pression partielle en TEP baisse donc dans les mêmes proportions. Il semblerait donc que l'accroissement de la conversion s'accompagne d'une diminution du taux de phosphore en surface.

Tableau 4.2: Classement chronologique des conditions de fonctionnement, et des résultats catalytiques en lit circulant ( $pO_2f=0$  bar) - préparation [P92]. La composition massique de référence est  $FeCs_{0,15}P_{1,23}O_x$ .

| CDTS       | pIBA<br>bar | pO <sub>2</sub> t<br>bar | pH <sub>2</sub> O f<br>bar | Ws<br>g/s | X<br>% | S(MAA)<br>% | COMPOSITION DE<br>SURFACE             |
|------------|-------------|--------------------------|----------------------------|-----------|--------|-------------|---------------------------------------|
| [92/frais] | -           | -                        | -                          | -         | -      | -           | $FeCs_{0,44}P_{2,08}O_{8,04}C_{0,89}$ |
| [92/1]t    | 0,03        | 0,0225                   | 0,31                       | 3,56      | 11,1   | 58,1        | $FeCs_{0,52}P_{2,52}O_{9,10}C_{2,21}$ |
| [92/1]f    | 0,03        | 0,0225                   | 0,31                       | 3,56      | 11,1   | 58,1        | $FeCs_{0,47}P_{2,41}O_{8,54}C_{1,45}$ |
| [92/2]t    | 0,03        | 0,03                     | 0,31                       | 4,13      | 17,8   | 42,6        | $FeCs_{0,48}P_{2,26}O_{8,75}C_{1,71}$ |
| [92/6]t**  | 0,03        | 0,0225                   | 0,31                       | 5,35      | 13,9   | 55,1        | $FeCs_{0,42}P_{2,16}O_{8,20}C_{2,51}$ |
| [92/6]f**  | 0,03        | 0,0225                   | 0,31                       | 5,35      | 13,9   | 55,1        | $FeCs_{0,42}P_{2,16}O_{8,13}C_{1,38}$ |
| [92/8]t    | 0,008*      | 0,006*                   | 0,31                       | 4,84      | 70,2   | 41,8        | $FeCs_{0,34}P_{1,80}O_{8,09}C_{2,88}$ |

(\*) alimentation en IBA et O<sub>2</sub> par la vanne en L; pourcentage rapporté au débit de fluide du lit entraîné.

(\*\*) échantillons de catalyseur ayant travaillé dans les conditions où l'aération (par la vanne en L) est constituée d'azote et d'eau ( $pH_2Oa=0,6$  bar).

#### 4.1.2.2 Le césium

L'énergie de liaison du niveau  $Cs4d_{5/2}$  est quasi constante (~75,5 eV) quelque soit le traitement catalytique réalisé, elle correspond à Cs au degré d'oxydation I. On peut observer que la vallée entre les pics  $4d_{3/2}$  et  $4d_{5/2}$  est plus ou moins marquée suivant le traitement que subi l'échantillon. Ceci pourrait indiquer que la cristallinité du catalyseur évolue suivant la nature du traitement [fig 4.2, 4.3] [réf 103].



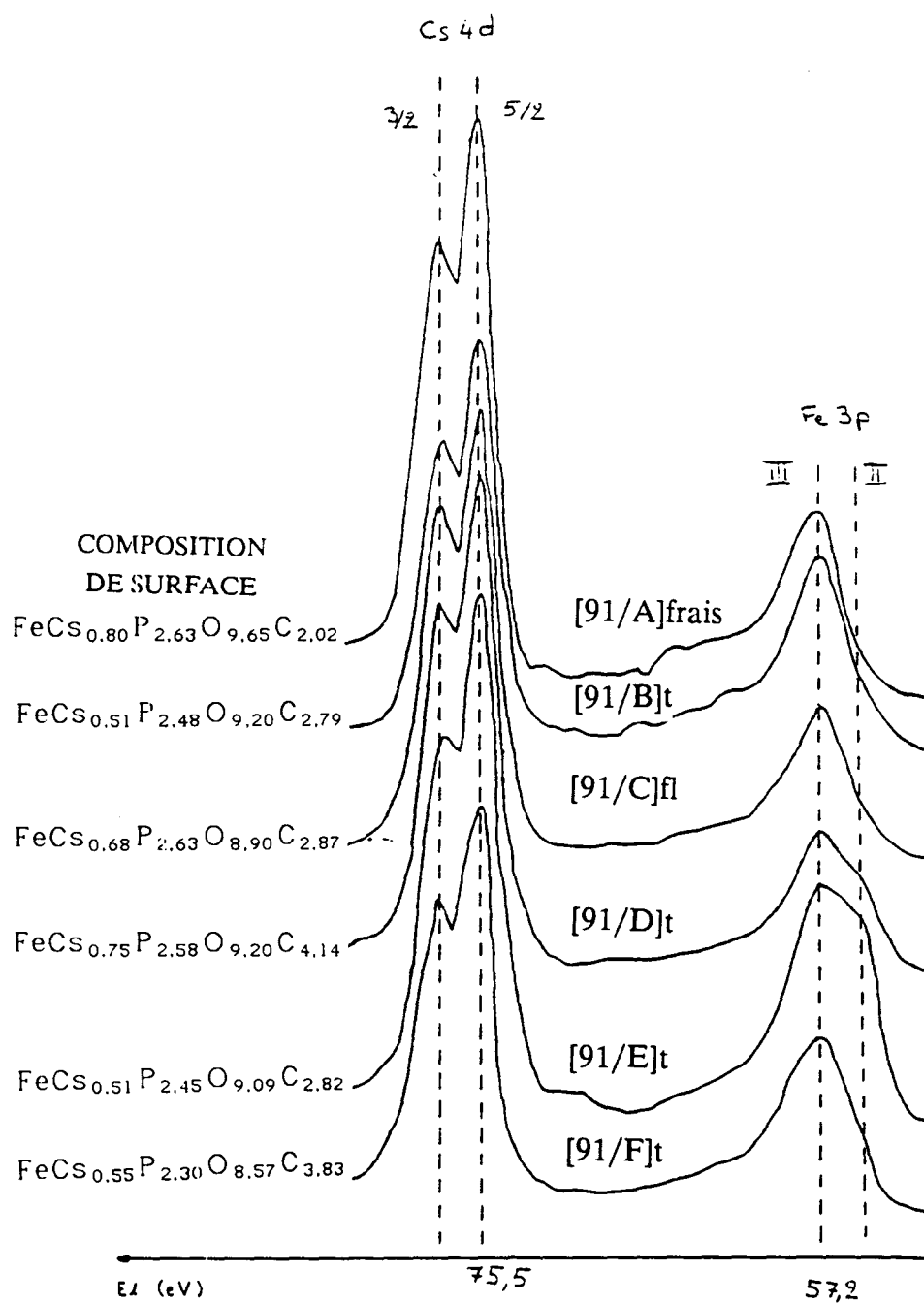


Figure 4.2: Spectres XPS représentant l'évolution des pics Cs4s et Fe3p pour différents traitements du catalyseur en lit circulant - préparation [P91].

Pour les catalyseurs frais (avant test), les deux préparations [P91] et [P92] présentent des taux de césium en surface assez dissemblables (respectivement 0,80 et 0,44); cette teneur s'établit à environ 0,50 après les premiers essais catalytiques en lit fixe et en lit circulant; cette valeur peut être liée à l'existence d'une phase particulière du catalyseur, ou d'une répartition de plusieurs phases dans certaines conditions de test catalytique.

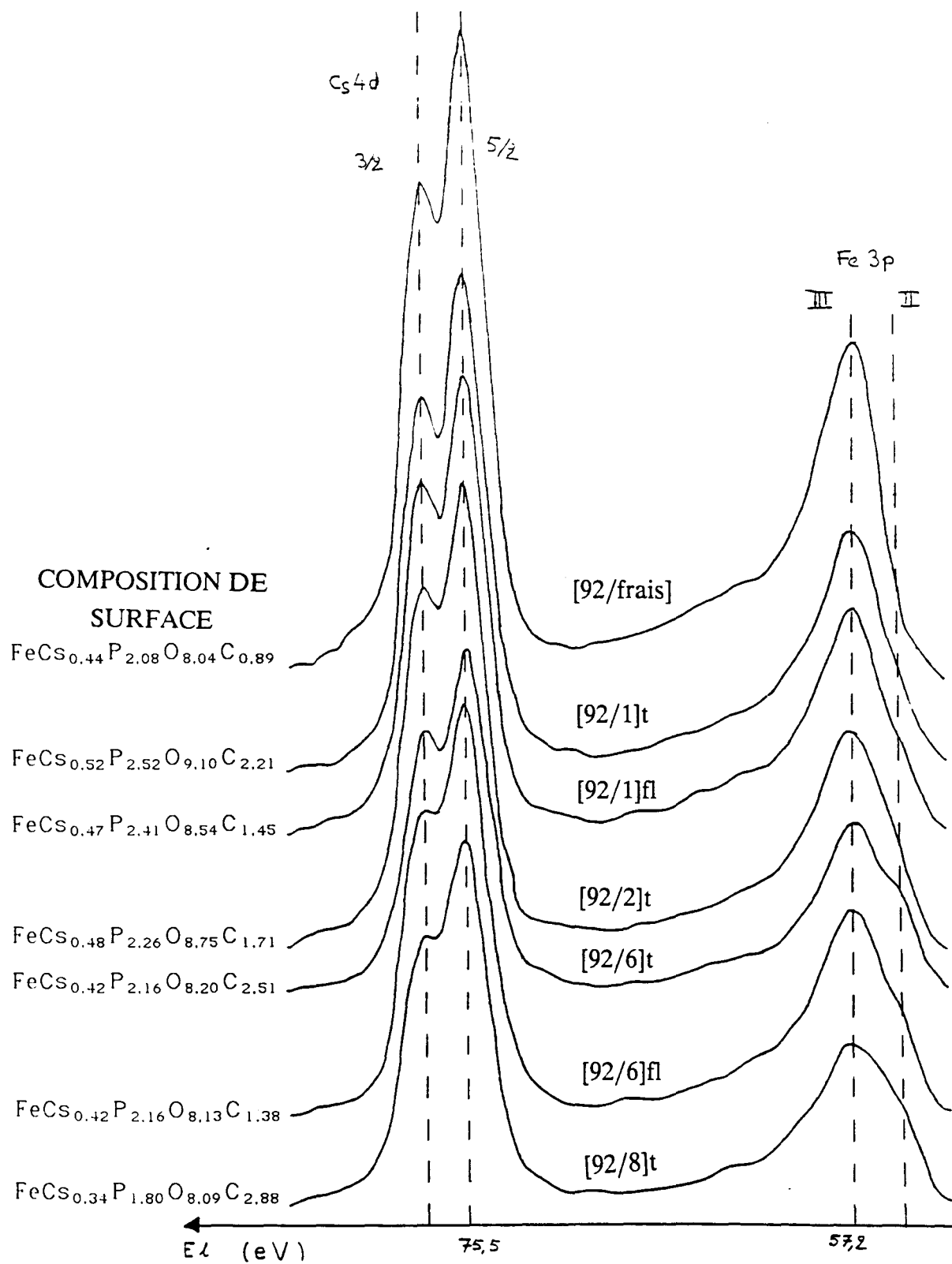


Figure 4.3: Spectres XPS représentant l'évolution des pics Cs4s et Fe3p pour différents traitements du catalyseur en lit circulant - préparation [P92].

De plus, il semblerait d'après l'analyse chimique de l'élément césium [tableau 4.3] qu'il existe une perte de cet élément en fonction du temps. Cette perte pourrait être la conséquence du phénomène d'attrition.

Le rôle possible du césium dans la réaction catalytique a été discuté par MILLET et coll. [réf 106, 108].

**Tableau 4.3: Comparaison des compositions massiques et de surface.**

La composition massique de référence est  $FeCs_{0,15}P_{1,23}O_x$ .

$p_{H_2O_f}=0,31$  bar -  $p_{O_2}=0,0225$  bar

| CDTS    | pIBA<br>bar | pO <sub>2</sub> f<br>bar | X<br>% | S(MAA)<br>% | COMPOSITIONS MASSIQUE<br>ET DE SURFACE  |
|---------|-------------|--------------------------|--------|-------------|---|
| [92/1]t | 0,03        | 0                        | 11,1   | 58,1        | $FeCs_{0,137}P_{1,228}O_{5,241}Si_{0,046}Al_{0,029}C_{<0,017}$<br>$FeCs_{0,52}P_{2,52}O_{9,10}C_{2,21}$ |
| [92/1]f | 0,03        | 0                        | 11,1   | 58,1        | $FeCs_{0,118}P_{1,257}O_{5,605}Si_{0,061}Al_{0,034}C_{<0,017}$<br>$FeCs_{0,47}P_{2,41}O_{8,54}C_{1,45}$ |
| [92/9]f | 0,03        | 0,154                    | 33,2   | 58,9        | $FeCs_{0,103}P_{1,228}O_{5,715}Si_{0,090}Al_{0,030}C_{<0,017}$<br>-                                     |

#### 4.1.2.3 Le fer

Dans le tableau [4.4] sont consignées les conditions de fonctionnement qui ont précédé le prélèvement des échantillons de catalyseur. Les compositions de surface pour chaque échantillon, et les résultats catalytiques, le cas échéant, y sont également représentés.

Les spectres [fig 4.2 et 4.3], et spécialement les pics  $Fe3p_{3/2}$  font apparaître de très nettes différences selon les traitements subis par le catalyseur.

**Catalyseur frais:** catalyseur "frais" désigne l'échantillon n'ayant subi aucun traitement après le broyage [cf 4.1]. Il a été stocké, jusqu'à son utilisation, dans un flacon entreposé à l'air libre. Sur les figures [4.2 et 4.3] on observe que l'énergie de liaison et la largeur à mi-hauteur du pic  $Fe3p_{3/2}$  du catalyseur frais sont caractéristiques du fer à l'état d'oxydation III [réf 105].

Catalyseur ayant travaillé en lit circulant et/ou en lit fixe: les échantillons issus du lit circulant ont été prélevés [cf 3.1.1.2] soit en cote 4 (indice t), donc en cours de réaction, soit au niveau de la vanne en L (indice f), donc après la régénération. De façon générale, on note un élargissement plus ou moins important du pic et, en particulier, l'apparition d'un épaulement vers des énergies de liaison plus faibles, caractéristiques du Fe à l'état d'oxydation II. L'effet est plus marqué pour le catalyseur après test en lit fixe [fig 4.4]. Il reste néanmoins une quantité importante de Fe(III). Dans le cas du réacteur à lit circulant, la proportion de Fe(II) décroît si la teneur en oxygène est augmentée, comme le montre le spectre de l'échantillon [92/2]; ce dernier a été exposé à une alimentation de 3% d'oxygène dans le lit entraîné [fig 4.3].

**Tableau 4.4: Conditions de fonctionnement et résultats catalytiques en lit circulant.**

| CDT         | pIBA<br>bar | pO <sub>2</sub> t<br>bar | pO <sub>2</sub> f<br>bar | pH <sub>2</sub> O f<br>bar | X<br>% | S(MAA)<br>% | COMPOSITION<br>DE SURFACE  |
|-------------|-------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|--------|-------------|--|
| [91/A]frais | -           | -                        | -                        | -                          | -      | -           | FeCs <sub>0.80</sub> P <sub>2.63</sub> O <sub>9.65</sub> C <sub>2.02</sub> |
| [91/B]t*    | 0,05        | 0,025                    | 0,152                    | 0,31                       | 23,5   | 54,8        | FeCs <sub>0.51</sub> P <sub>2.48</sub> O <sub>9.20</sub> C <sub>2.79</sub> |
| [91/C]f     | 0,05        | 0,025                    | 0,152                    | 0,31                       | 23,5   | 54,8        | FeCs <sub>0.68</sub> P <sub>2.63</sub> O <sub>8.90</sub> C <sub>2.87</sub> |
| [91/D]t     | 0,03        | 0                        | 0                        | 0                          | <1     | -           | FeCs <sub>0.75</sub> P <sub>2.58</sub> O <sub>9.20</sub> C <sub>4.14</sub> |
| [91/E]t     | 0,03        | 0                        | 0                        | 0,31                       | <1     | -           | FeCs <sub>0.51</sub> P <sub>2.45</sub> O <sub>9.09</sub> C <sub>2.82</sub> |
| [91/F]t     | 0,03        | 0                        | 0,22                     | 0                          | 2,2    | 72          | FeCs <sub>0.55</sub> P <sub>2.30</sub> O <sub>8.57</sub> C <sub>3.83</sub> |
| lit fixe    | 0,05        | 0,0375**                 | -                        | 0,60**                     | -      | -           | FeCs <sub>0.61</sub> P <sub>2.34</sub> O <sub>10.4</sub> C <sub>3.70</sub> |

(\*) désigne la position du prélèvement de l'échantillon, ou la zone alimentée par le fluide: "t" se réfère à la zone réactionnelle, et "f", à la zone de régénération.

(\*\*) teneur en oxygène et en eau dans le lit fixe (conditions standard).

L'épaulement apparaît nettement pour l'échantillon [92/8]. Le traitement que subit l'échantillon [92/8] diffère de celui de [92/1] par l'accroissement du temps de contact,  $\tau_c$ . L'effet de l'augmentation du temps de contact, à la fois par le changement de la position d'injection du réactif IBA, et par la baisse de la pression partielle en IBA à rapport O<sub>2</sub>/IBA constant, conduit à une augmentation de la conversion et à une baisse de la sélectivité en MAA [cf 3.2.1.11]. Cette augmentation de la conversion s'accompagne d'un enrichissement en Fe(II) de la surface du solide.

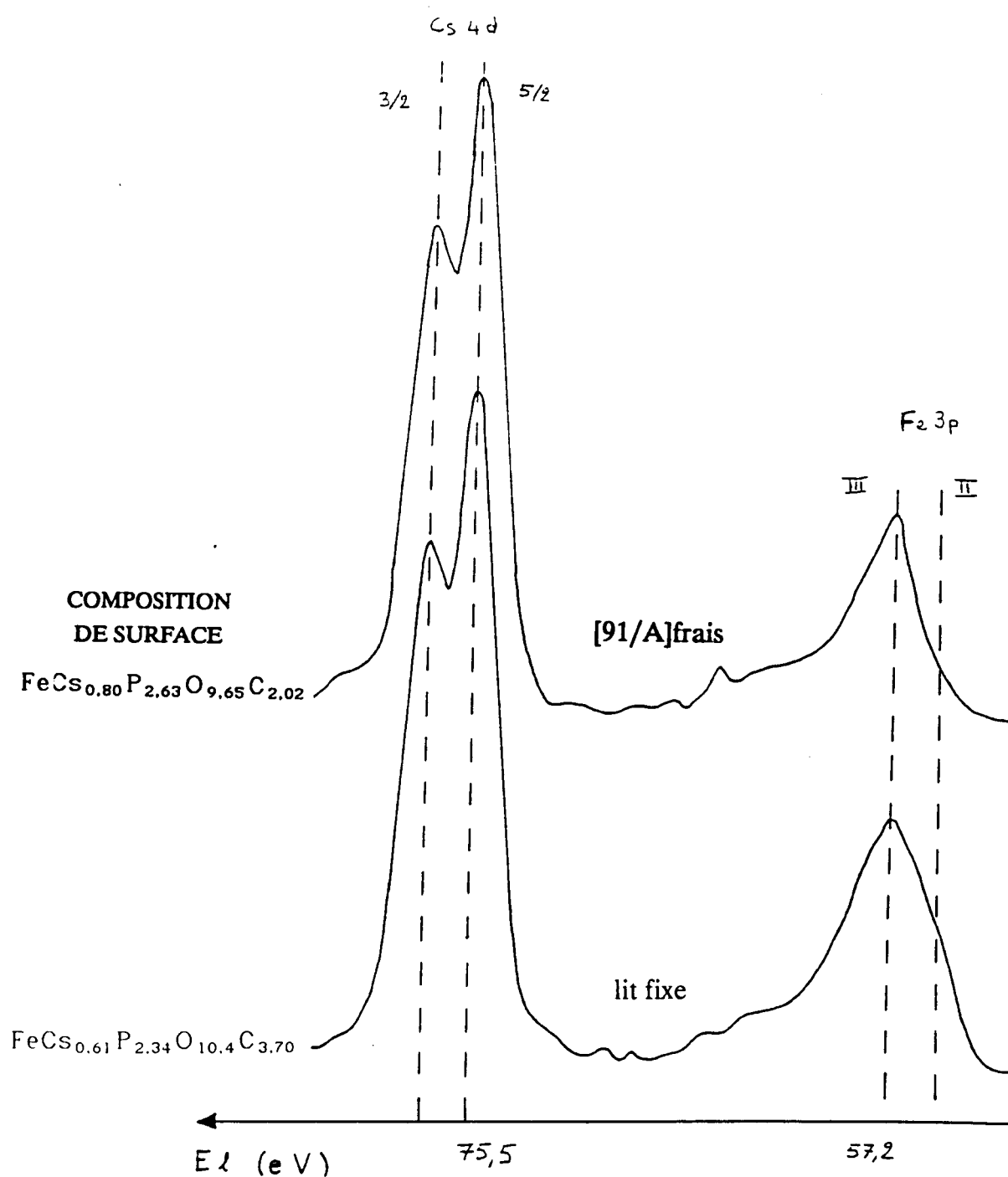


Figure 4.4: Spectres XPS représentant les pics Cs4s et Fe3p, avant et après test en lit fixe dans les conditions standard - préparation [P91].

#### 4.1.2.4 L'oxygène

Avant réaction, le pic O1s est étroit et symétrique (la largeur à mi-hauteur est de 2,2 eV); après réaction, le pic devient plus large et déformé (2,5 eV). Cette déformation peut rendre compte de la formation des espèces contenant de l'oxygène, correspondant à des carbonates, des OH<sup>-</sup>, ou à de l'eau adsorbés.

#### 4.1.2.5 Le carbone

Le carbone détecté dans le catalyseur frais provient de la contamination de l'air. La forme du signal C1s est presque symétrique et l'énergie de liaison est de l'ordre de 285 eV.

Après test, le pic C1s devient très large et fortement dissymétrique. Le carbone se présente comme un mélange d'espèces allant des carbonates aux carbones aliphatiques.

Au cours du travail du catalyseur dans le réacteur à lit circulant, un prélèvement des échantillons, à deux reprises [92/1 et 92/6], dans la zone de réaction (cote 4) et en fin de zone de régénération (conduite horizontale de la vanne en L) a été effectué. On remarque, d'après le tableau [4.5] que les compositions superficielles sont très proches sauf pour la teneur en carbone où l'on observe une nette évolution suivant la nature du traitement; en effet, dans les conditions relatives aux deux échantillons [92/1] (ou [92/6]), le gaz de fluidisation est constitué d'azote et d'eau dans les proportions 69% et 31%. L'eau permet donc de nettoyer la surface du catalyseur en enlevant une partie du carbone adsorbé ou déposé sur le catalyseur au cours du test catalytique. Le même phénomène a été observé pour les échantillons [91/D]t et [91/E]t [tableau 4.4]; il est important de souligner que le carbone analysé est localisé uniquement en surface puisque l'analyse chimique révèle des teneurs négligeables dans l'ensemble du solide [tableau 4.3].

**Tableau 4.5: Analyse XPS des échantillons, avant et après réaction, dans deux conditions de fonctionnement.**

| CDTS                 | pIBA<br>bar | pO <sub>2</sub> t <sup>*</sup><br>bar | pO <sub>2</sub> f<br>bar | pH <sub>2</sub> O <sub>f</sub><br>bar | X<br>% | S(MAA)<br>% | COMPOSITION DE<br>SURFACE  |
|----------------------|-------------|---------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|--------|-------------|--|
| [92/1]t <sup>*</sup> | 0,03        | 0,0225                                | 0                        | 0,31                                  | 11,1   | 58,1        | FeCs <sub>0,52</sub> P <sub>2,52</sub> O <sub>9,10</sub> C <sub>2,21</sub> |
| [92/1]f              | 0,03        | 0,0225                                | 0                        | 0,31                                  | 11,1   | 58,1        | FeCs <sub>0,47</sub> P <sub>2,41</sub> O <sub>8,54</sub> C <sub>1,45</sub> |
| [92/6]t              | 0,03        | 0,0225                                | 0                        | 0,31                                  | 13,9   | 55,1        | FeCs <sub>0,42</sub> P <sub>2,16</sub> O <sub>8,20</sub> C <sub>2,51</sub> |
| [92/6]f              | 0,03        | 0,0225                                | 0                        | 0,31                                  | 13,9   | 55,1        | FeCs <sub>0,42</sub> P <sub>2,16</sub> O <sub>8,13</sub> C <sub>1,38</sub> |

(\*) désigne la position du prélèvement de l'échantillon, ou la zone alimentée par le fluide: "t" se réfère à la zone réactionnelle, et "f", à la zone de régénération.

#### 4.1.3 Le support (germe)

Les analyses du catalyseur par microsonde de Castaing [réf 105] ont montré que le silicium de la zéolithe se trouve à la position initiale du germe, alors que l'aluminium semble avoir migré vers la phase active du catalyseur.

Les analyses chimiques d'échantillons [92/1]t et [92/9]f [tableau 4.3] prélevés à une dizaine de jours de travail d'intervalle mettent en évidence l'érosion des grains de catalyseur; en effet, le catalyseur étant en mouvement, les collisions auxquelles les grains sont soumis provoquent l'attrition de ces derniers. Les analyses de composition massique [tableau 4.3] montrent que le rapport Si/Fe augmente au cours du temps alors que le rapport Al/Fe est quasi constant. La masse de catalyseur s'enrichit donc en Si (le prélèvement [92/9]f est postérieur aux prélèvements [92/1]). Rappelons que le silicium et l'aluminium constituent à l'origine le support de la phase active. Les conclusions d'une étude antérieure [réf 105] ont montré que l'aluminium du support diffuse dans la phase active lors de la préparation, alors que le silicium reste immobile. Comme on suppose que le fer compose l'ossature du catalyseur, il est disposé selon une répartition quasi uniforme sauf dans le germe où il est absent. L'évolution des rapports Si/Fe et Al/Fe peut être expliquée de la façon suivante:

Sachant que les grains de catalyseur sont sujets à l'attrition au cours du temps (recirculation), la phase active est progressivement érodée. Cette phase contient du fer et de l'aluminium, alors que le silicium, lui, constitue exclusivement le support. Par conséquent, plus le catalyseur est érodé, plus le taux de fer (et d'aluminium) diminue par rapport au silicium.

#### **4.1.4 Conclusion**

Après l'acte catalytique, la concentration du césium en surface pour les deux préparations [P91] et [P92] tend vers une valeur proche de 0,5 (par rapport au fer).

De même, on retrouve les résultats d'une étude antérieure puisqu'après test catalytique, on observe un net enrichissement en Cs et P en surface.

De plus, dans certaines conditions de fonctionnement, en particulier en milieu réducteur (en lit entraîné), nous avons mis en évidence la présence de Fe(II), comme c'est le cas en lit fixe.

L'acte catalytique s'accompagne d'une contamination par le carbone en surface. Ce carbone serait sous la forme de carbonate et/ou de carbone aliphatique.

D'après les résultats de l'analyse XPS, il est clair qu'un des rôles de la vapeur d'eau dans le lit fluidisé serait de diminuer la teneur de carbone en surface et donc de libérer des sites catalytiques.



## 4.2 ETUDE DE L'ATTRITION

La perte de solide du lit circulant est surtout due au mauvais rendement de séparation dans le cyclone; la seconde source de perte de solide est due à l'attrition du solide dans le montage à lit circulant qui conduit à terme à la fuite des fines particules. Elle perturbe le contrôle des paramètres de fonctionnement du lit circulant et par conséquent la réaction catalytique.

En toute rigueur l'attrition est le phénomène d'usure mécanique résultant exclusivement de la friction entre particules, alors que l'abrasion provient de la friction entre les particules et la paroi du tube ou du réacteur. Ici, nous désignerons improprement "attrition" l'usure mécanique des particules en mouvement.

Les tentatives pour maîtriser le phénomène d'attrition [réf 109, 110] sont actuellement empiriques, car il n'existe à ce jour aucune étude théorique fondamentale. Certains auteurs ont essayé d'élaborer des corrélations qui s'appliquent à des réacteurs ou à des convoyeurs simples. D'autres ont proposé des tests [réf 111, 112] pour le classement des particules en fonction de leur résistance à l'attrition. Le domaine où l'étude de l'attrition est la plus approfondie est la technique du broyage [réf 113].

L'étude de l'attrition au sein de notre laboratoire a donné lieu à un article [réf 114] présenté au "4<sup>ème</sup> Congrès Français de Génie des Procédés", 22 au 23 septembre 1993, GRENOBLE, et qui est repris dans son intégralité dans ce qui suit.

Pour résumer le contenu de cet article, on peut souligner que le but était d'approcher les effets du phénomène d'attrition qui intervient en lit circulant et dont on imagine l'impact dans une unité de fabrication. En effet, l'attrition conduit à la réduction de la taille du catalyseur, et donc augmente la perte par la partie haute du cyclone.

Le montage qui a servi de test d'attrition est une réplique en miniature du pilote à lit circulant conçu par DEKIOUK [réf 4]. Sa hauteur est de 500 mm. L'avantage d'utiliser cette maquette par rapport aux autres tests existant sur le marché est que celle-ci tente de reproduire, certes imparfaitement à cause de sa taille, les différentes singularités du pilote qui sont sources d'attrition. Cette maquette a servi à classer différentes préparations de catalyseurs selon leur résistance à l'attrition.

## Test d'attrition des composés à base de Fe-P-O dans un réacteur à lit transporté

R. BECHARA, L. LEMAIRE, M. LAKRAA, S. PIETRZYK et D. VANHOVE

Laboratoire de Génie Chimique et d'Automatique (J.E. 235 DRED)

Ecole Centrale de Lille et ENSC Lille, B.P. 48, 59651 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

*Mots clés: catalyseurs d'oxydation, lit transporté, attrition*

### RESUME

Le présent travail a pour but d'étudier la résistance à l'attrition des catalyseurs supportés à base de  $Fe_xP_yO_z$  utilisés dans les réactions d'oxydation ménagée des composés organiques. Les expériences ont été réalisées dans un réacteur à lit transporté qui est une reproduction à une échelle plus réduite du pilote servant à l'étude catalytique. Le diamètre moyen des particules décroît tout d'abord puis se stabilise. Cette évolution est directement liée à la proportion de particules fines formées. Les influences de la teneur et de la nature du support ainsi que du rapport  $y/x$  dans la masse active sur la résistance des composés à l'attrition ont été étudiées. Les meilleurs résultats sont obtenus pour un catalyseur contenant 3 % en  $SiO_2-Al_2O_3$  et présentant un rapport  $y/x = 1,23$ . Ils sont particulièrement mauvais pour le catalyseur dont le rapport  $y/x$  avoisine 0,33.

### I. INTRODUCTION

La mise en contact d'un fluide, en particulier d'un gaz, et du solide nécessaire pour la réalisation d'une réaction catalytique hétérogène peut être réalisée, parmi d'autres possibilités, dans les réacteurs à lit transporté (Figure 1): le catalyseur circule entre un lit fluidisé qui le régénère et un lit transporté où il est mis en contact avec un mélange de réactifs. La séparation entre le solide et les produits gazeux se fait dans un cyclone relié par un tube de retour au bac de fluidisation. Cette méthode, utilisée depuis longtemps dans le craquage catalytique des hydrocarbures (procédés FCC), a été récemment proposée pour les réactions d'oxydation ménagée (1). Les avantages de ces procédés sont particulièrement importants dans le cas de réactions très exothermiques (très bon contrôle de la température, possibilité de séparer les étapes de travail du catalyseur), mais le problème essentiel réside dans l'attrition des grains de catalyseur durant leur trajet tout au long du réacteur (2,3). Ce phénomène est affecté par un grand nombre de variables inhérentes aux particules elles-mêmes mais aussi à leur environnement. La littérature est peu abondante sur ces problèmes et beaucoup d'études restent encore à mener afin d'arriver à une meilleure compréhension de l'attrition. Ainsi, la définition des appareillages apportant des informations significatives est l'objet de controverses et leurs géométries sont très variées en fonction de l'application recherchée (3-5). Une des manières de limiter l'attrition consiste à créer une structure morphologique particulière. Pour les masses catalytiques très friables, la cohésion et la dureté des particules peuvent également être accrues par l'addition d'un support ou d'un liant. Ainsi, l'utilisation de tétraéthylorthosilicate dans les catalyseurs type V-P-O permet d'obtenir des grains de

catalyseurs de très bonne tenue mécanique tout en conservant de bonnes performances catalytiques (6). La présence de fines particules permet selon certains auteurs (7) de limiter l'érosion des grosses particules.

Dans ce travail, nous proposons d'étudier l'influence de la teneur et de la nature de supports dans des catalyseurs à base de  $Fe_xP_yO_z$  de rapport  $y/x$  variable sur leur résistance à l'attrition. Ces catalyseurs ont, par ailleurs fait l'objet d'une étude en lit transporté pour l'oxydation ménagée d'un composé organique.

## II. PARTIE EXPERIMENTALE

II. 1. Les solides: Les composés  $Fe_xP_yO_z$  ont été préparés, par évaporation sur un bain de sable, à partir d'une solution de nitrate de fer et d'acide orthophosphorique mélangée avec un support puis calcination à  $460^\circ C$  sous air pendant 16 h. Une série de solides de rapport atomique  $y/x = 1,23$  présentant des teneurs variant entre 3 et 90% d'un support à base de  $SiO_2-Al_2O_3$  ( $Al/Si = 0,524$  - Zéolithe Y, diamètre moyen  $50 \mu m$ ) a été synthétisée. Une autre série a été préparée avec 3% des supports différents tels que la silice et le carbure de silicium. Enfin, tout en conservant une teneur de 3% en silice-alumine, une 3ème série de solides de rapport atomique  $y/x$  variable a été préparée. Tous les solides étudiés présentent un facteur de sphéricité proche de 1.

II. 2. Le réacteur: Les expériences ont été réalisées dans un réacteur à lit transporté (Fig. 1). Ce réacteur est une reproduction à l'échelle réduite du pilote servant à l'étude catalytique. Il comporte une zone de fluidisation (régénérateur) et une zone de transport (riser). Les débits gazeux dans le lit fluidisé (F:Fig.1) et dans le transport (T) ont été choisis en fonction de la vitesse au minimum de fluidisation et de la vitesse limite de chute de particule. Ils ont été pour tous les essais de 0,03 et 2,2 m/s respectivement. Dans ces conditions, les vitesses d'écoulement et les nombres de Reynolds sont semblables dans le test et dans le réacteur - pilote.

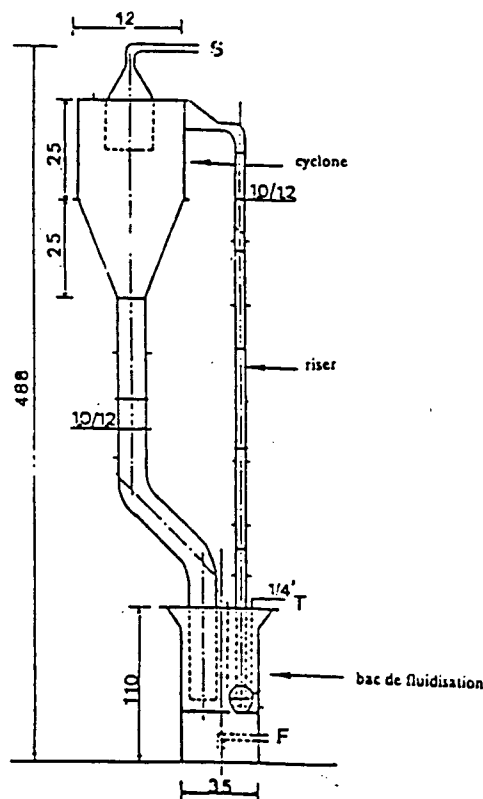


Figure 1: Test d'attrition

II. 3. Le mode opératoire: Le test consiste à faire circuler une masse fixe de catalyseur dans le réacteur pendant un certain temps. Les fines emportées par le gaz quittant le cyclone (S:Fig.1) sont récoltées sur un filtre et pesées périodiquement. Par ailleurs, l'évolution du diamètre moyen des particules et de la distribution de tailles ont été déterminées avec un granulomètre Galai (CIS-1).

### III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'évolution du diamètre moyen des particules en fonction du temps pour le solide  $Fe_xP_yO_z$  ( $y/x = 1,23$ ) contenant 3% en  $SiO_2-Al_2O_3$  de granulométrie supérieure à  $225 \mu m$  montre sur la figure 2 une décroissance du diamètre moyen pendant les 30 premières heures avant d'atteindre une valeur quasi-constante.

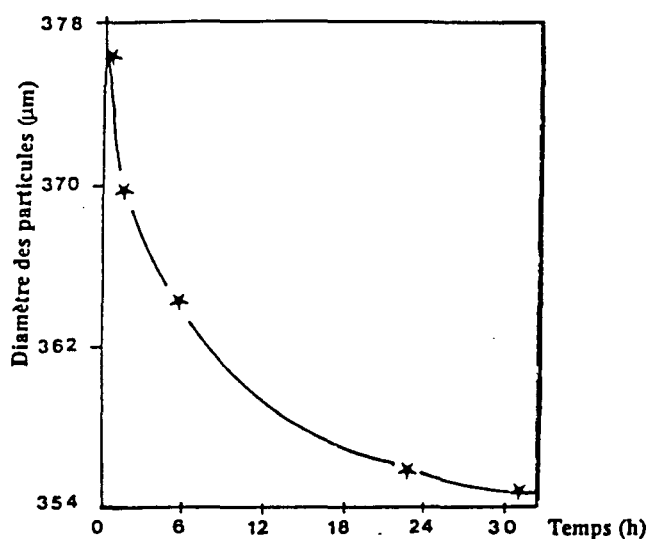


Figure 2: Evolution du diamètre moyen des particules en fonction du temps

Sur la figure 3 est reportée la fraction inférieure à  $225 \mu m$  qui montre l'augmentation du pourcentage en fines particules et sa stabilisation après une trentaine d'heures de fonctionnement. Ce temps semble donc nécessaire à l'obtention d'une répartition granulométrique stable; phénomène dont l'interprétation pourrait être l'effet des fines particules limitant l'érosion des grosses particules, hypothèse suggérée par certains auteurs (7).

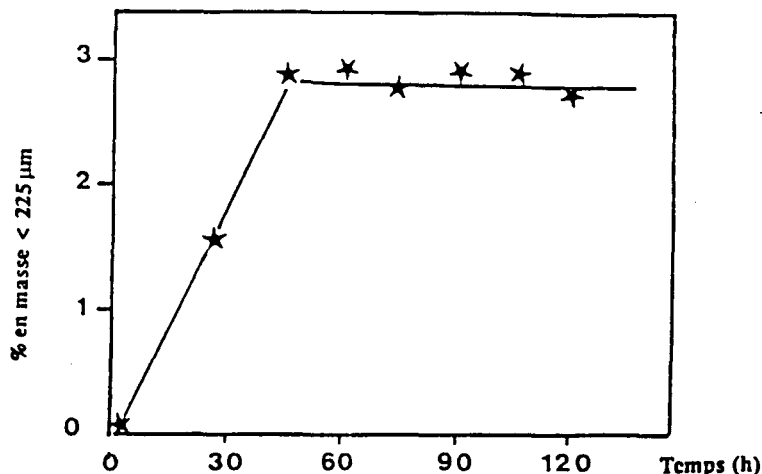


Figure 3: Evolution du pourcentage massique des particules de taille inférieure à  $225 \mu m$  en fonction du temps

### III. 1. Teneur en support

L'influence de la teneur en silice-alumine a été étudiée en mesurant d'une part, la quantité de catalyseur perdue au niveau du cyclone par le réacteur et d'autre part, la fraction de solide de granulométrie inférieure à  $100\ \mu\text{m}$  dans les mêmes conditions de travail. Il est clair d'après la figure 4 que les pertes s'accroissent avec la teneur en support en deçà de 40%; à partir de cette valeur, les pertes semblent constantes.

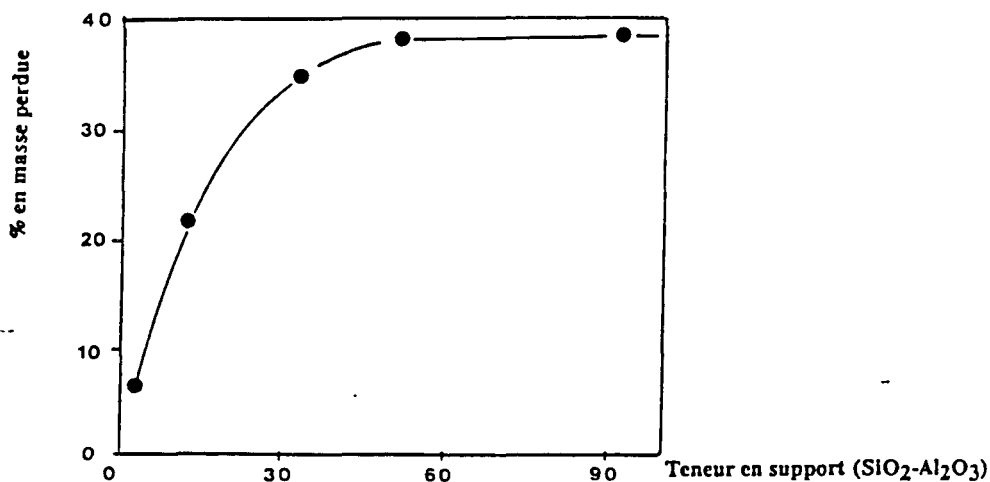


Figure 4: Relation entre la teneur en SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la perte du solide après 100 heures

L'effet de la teneur en SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la résistance à l'attrition est représenté sur la figure 5. Comme précédemment, le meilleur catalyseur est celui qui contient la plus faible teneur en support (3%). L'augmentation de la teneur en silice-alumine semble diminuer la cohésion entre les grains du solide et par conséquent favorise l'apparition de très fines particules.

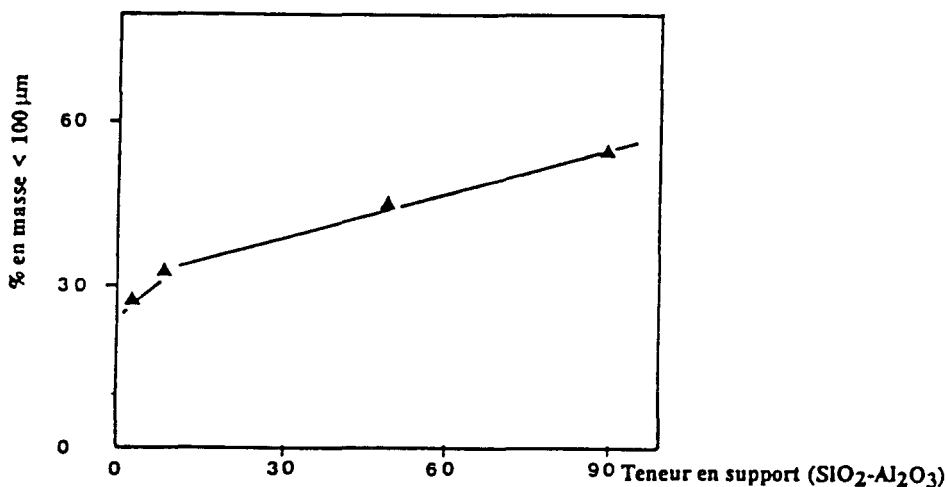


Figure 5: Effet de la teneur en SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la formation de fines après 100 heures

A titre d'exemple, la figure 6 montre l'analyse granulométrique d'un échantillon de Fe<sub>x</sub>P<sub>y</sub>O<sub>z</sub> ( $y/x = 1,23$ ) à 50% en silice-alumine à l'état initial ( $t=0$ ) puis après 10 et 104 heures de circulation dans le réacteur. Il semble que l'attrition affecte surtout les grosses particules; le catalyseur analysé après une centaine d'heures ne présente que des particules dont la granulométrie est inférieure à  $200\ \mu\text{m}$ .

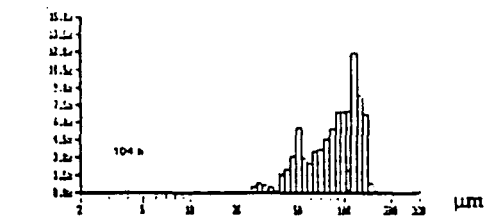
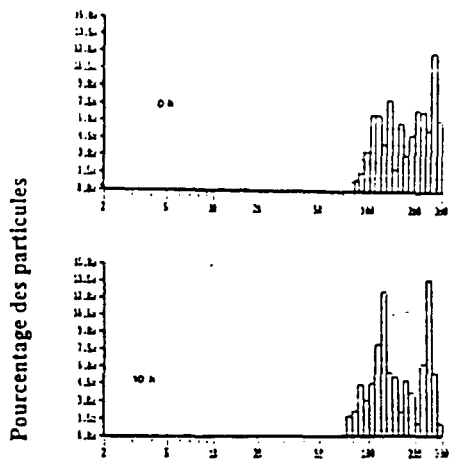


Figure 6: Analyse granulométrique pour différents temps de passage du solide dans le réacteur

### III. 2. Nature du support

Le schéma 7 compare les quantités de catalyseur perdues au niveau du cyclone pour différents échantillons de  $Fe_xP_yO_z$  ( $y/x = 1,23$ ) contenant divers supports (3% en teneur, diamètre moyen  $50 \mu m$ ) tels que : la silice-alumine, le carbure de silicium et la silice. Dans des conditions identiques, c'est le support de silice-alumine qui améliore le plus la résistance à l'attrition alors que la silice et le carbure de silicium présentent des pertes beaucoup plus importantes.

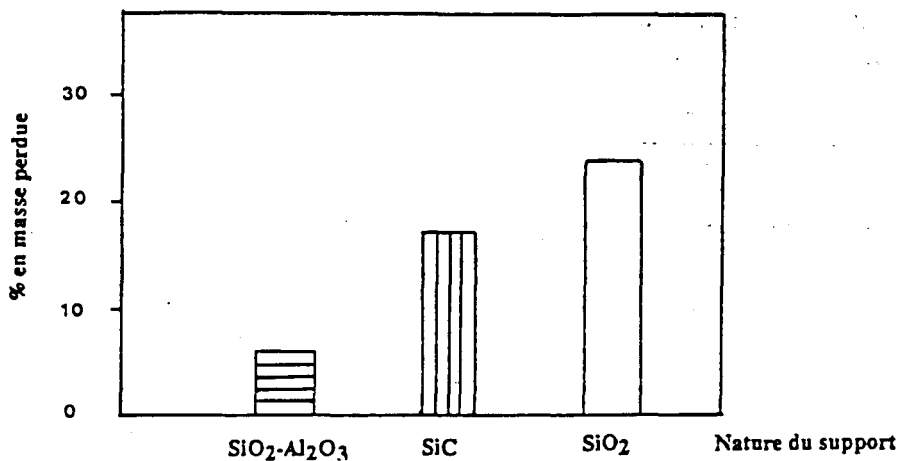


Figure 7: Relation entre la nature du support et la perte du solide après 100 heures

Ainsi, après 100 h de circulation, un taux de 62% de fines particules (inférieure à  $100 \mu m$ ) a été obtenu pour le solide préparé avec SiC contre seulement 28% de fines dans le cas de silice-alumine. Le carbure du silicium ne convient donc pas pour la fabrication de catalyseurs pour les réacteurs à lit transporté. Ce comportement peut s'expliquer par le peu de porosité de SiC et la faible interaction chimique entre le carbure de silicium et la phase active qui ne crée pas de bonnes conditions d'adhésion.

### III. 3. Rapport atomique P/Fe

La valeur du rapport atomique P/Fe est très importante dans la formation du catalyseur par sa grande influence sur leur activité et leur sélectivité. Cette influence sur le comportement catalytique provient des différentes structures cristallines et phases associées aux différents rapports P/Fe. Une comparaison entre différentes formulations sur la formation des fines particules est montrée sur la figure 8 où on observe des résultats particulièrement mauvais pour le catalyseur de rapport  $y/x = 0,33$  alors que les deux autres catalyseurs présentent une résistance beaucoup plus importante à l'attrition.

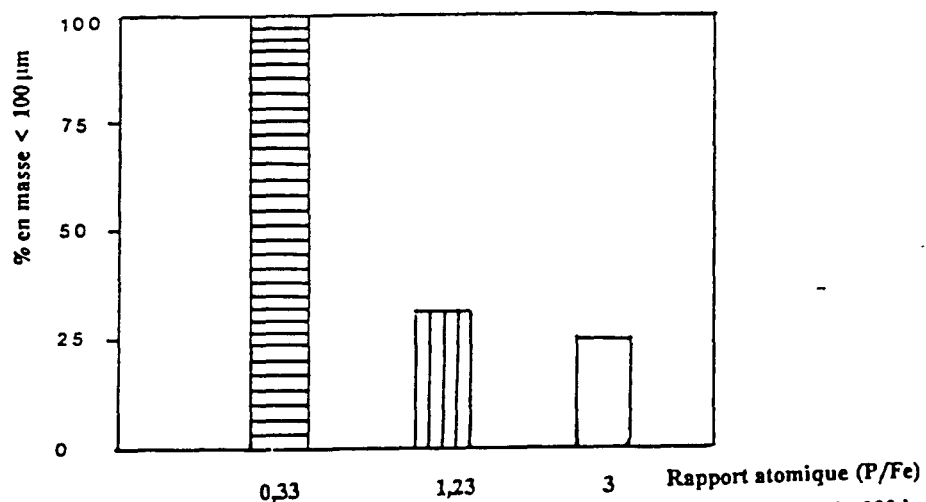


Figure 8: Influence du rapport atomique P/Fe sur la résistance du catalyseur à l'attrition après 100 heures

### IV. CONCLUSION

A la lumière de ces premiers résultats, nous avons montré d'une part, que la formation de particules agissant comme lubrifiant permet de limiter l'érosion des grosses particules conduisant à une stabilisation du phénomène d'attrition d'autre part, que la teneur et la nature du support incorporé dans un catalyseur Fe-P-O avaient une grande importance sur la résistance des grains formés. Les résultats montrent de manière inattendue qu'une faible proportion de silice-alumine (3%) donne le solide le plus résistant. La comparaison de catalyseurs de rapport P/Fe divers montre que l'on ne peut obtenir un catalyseur résistant indépendamment de la valeur de ce rapport. Une étude morphologique et structurale concernant chacune de ces préparations est indispensable afin de mieux cerner le rôle que peut jouer chacun des paramètres ci-dessus sur la composition finale du catalyseur et donc sur sa résistance à l'attrition.

## **REFERENCES**

- (1) Contractor R.M. and Sleight A.W., Selective oxidation in riser reactor, *Catal. Today*, 3, 175-184 (1988).
- (2) Forsythe W.L. and Hertwig, Attrition characteristics of fluid cracking catalysts, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1200-1206 (1949).
- (3) Bemrose C.R. and Bridgwater J., A review of attrition and attrition test methods, *Powder Technol.* 49, 97-126 (1987).
- (4) Gwyn J.E. On the particle size distribution function and the attrition of cracking catalysts, *AIChEj.*, 15(1), 35-39 (1969).
- (5) Paramanathan B.K. and Bridgwater, Attrition of solids-II: Cell development, *Chem. Eng. Sci.*, 38, 197-206 (1983).
- (6) Contractor R.M., Bergna H.E., Horowitz H.S., Blackstone C.M., Malone R. and Torardi C.C., Butane oxidation to maleic anhydride over vanadium catalysts, Second international conference on circulating fluidized beds, Compiègne (1988).
- (7) Ponomareva T.P., Kontorovich S.I. and Shchukin E.D., Attrition of spherical cracking catalysts in the presence of powdered lubricants, *Kinetics and Catalysis* 21, 397-401 (1980).



## **CONCLUSION GENERALE**

## 5 CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans l'axe de recherche mené au LGCA sur l'oxydation catalytique ménagée en lit circulant. En particulier, cette étude approfondit les connaissances de l'oxydeshydrogénation de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique en lit circulant, essentiellement grâce aux modifications apportées à la construction du montage et surtout à l'introduction de la vanne en L comme élément contrôlant le débit de solide et assurant une bonne séparation des milieux des compartiments de régénération et de réaction; ceci a permis de cerner l'influence des paramètres "hydrodynamiques" (débits, temps de séjour, de contact), et "chimiques" (composition des mélanges).

Le débit de solide est essentiellement contrôlé par l'aération de la vanne en L, les lits fluidisé et entraîné apportent toutefois leur contribution à ce contrôle. Il est possible de minimiser l'influence du lit entraîné en favorisant l'écoulement dilué dans cette partie du pilote.

La configuration du pilote et plus particulièrement de la vanne en L confère au montage une valeur limite maximale du débit de solide; la courbe de contrôle du débit de solide,  $W_s$ , par le débit d'aération,  $Q_a$ , est constituée d'une partie croissante, où l'écoulement du solide dans la conduite verticale de la vanne en L s'effectue en lit mobile, et d'une partie décroissante, succédant au débit maximum autorisé par la vanne en L, où l'écoulement de solide dans cette même conduite est fluidisé.

Nous avons proposé un modèle pour décrire le débit de solide en fonction notamment du débit d'aération. Ce modèle a été établi pour des particules du groupe B selon la classification de GELDART. Il s'est avéré être capable de reproduire l'effet de la température sur le fonctionnement hydrodynamique du lit circulant; il reproduit par exemple l'affaiblissement du débit de solide maximum autorisé par la vanne en L et le déplacement de celui-ci vers les plus faibles valeurs de  $Q_a$ .

Nous disposons par ailleurs des relations caractérisant l'écoulement dans le lit entraîné, à savoir la vitesse du solide, la trajectoire axiale, et la perte de charge. A partir de ces grandeurs, deviennent accessibles des paramètres tels que la porosité du lit, la hauteur d'accélération des particules, et le temps de contact gaz-solide. Ces paramètres constituent l'interface entre l'hydrodynamique et l'aspect catalytique du pilote.

Le travail confirme la possibilité de réaction d'ODH de l'IBA en MAA et fournit des renseignements quantitatifs et qualitatifs nécessaires. En particulier, la possibilité d'une réalisation du procédé en mode "redox", avec une séparation totale oxygène/IBA est limitée par une relativement faible quantité d'oxygène transportée par le catalyseur par unité de masse. Le rapport des débits de solide et d'IBA dans notre installation a été trop faible pour obtenir des conversions intéressantes dans ce mode de travail. Néanmoins le rapport des débits doit pouvoir être amélioré pour un meilleur dimensionnement du réacteur.

Un autre mode de travail, avec séparation de la régénération par de la vapeur d'eau de la réaction proprement dite, afin d'améliorer l'énergétique de procédé, a été expérimenté. Ce mode semble plus intéressant, toutefois sous réserve de trouver une solution au problème d'adsorption des produits et/ou des réactifs sur le catalyseur. Dans les conditions étudiées, le catalyseur se charge à un niveau d'environ 0,5% en masse de carbone. Ces produits encrassent le catalyseur et sont éliminés pendant la régénération. Une possibilité de désorption (stripping) et de récupération de substances adsorbées n'a pu être étudiée. Si on considère la masse adsorbée comme essentiellement du MAA, les sélectivités obtenues en lit circulant s'approchent de celles en lit fixe. Il est à noter que des manipulations utilisant de l'eau dans le réacteur à lit entraîné, donc fonctionnant selon le mode d'un lit fixe, ont donné des résultats très proches de ceux du lit fixe, sous réserve de considérer que la masse adsorbée est essentiellement du MAA. La sélectivité en MAA peut être améliorée par une distribution de l'oxygène de réaction le long du réacteur à lit entraîné. La distribution de l'oxygène permet de réduire la concentration locale; ce qui défavorise la réaction de dégradation ( $\text{CO}_2$ ) par rapport à la réaction principale, du fait de la différence des ordres de réactions.

Le montage du lit circulant du LGCA est une bonne base de départ pour le réglage des nombreux paramètres de fonctionnement. Les résultats obtenus suggèrent explicitement ou implicitement les dispositions à prendre pour accroître les performances d'un tel procédé, par exemple:

- la distribution de l'introduction de l'oxygène le long du lit entraîné;
  - la présence d'une teneur en  $\text{O}_2$  dans le lit fluidisé;
  - le redimensionnement du pilote afin d'augmenter la teneur en solide dans le lit entraîné;
  - l'utilisation d'un catalyseur plus performant;
- etc...

Concernant la formulation du catalyseur résistant à l'attrition, il s'est avéré d'après cette étude que la nature du support incorporé dans la masse active Fe-P-O et sa teneur avaient une grande importance sur la résistance des grains formés. Les résultats ont montré qu'une faible proportion (3%) du support utilisé dans nos préparations [P91] et [P92] donnent le catalyseur le plus résistant, et par conséquent le "meilleur" pour une utilisation dans une réaction catalytique dans un réacteur à lit circulant.

De plus, l'étude XPS effectuée au cours de cette thèse a contribué à la connaissance de la composition superficielle des échantillons soumis à différentes procédures de traitement. L'analyse XPS a été réalisée sur des échantillons récupérés aussi bien après l'acte catalytique (dans le lit entraîné) que dans la jambe en L (après régénération). Cette étude a confirmé:

- la réduction partielle de Fe initialement présent à l'état d'oxydation (III) en Fe(II),
- l'enrichissement en Cs et en P à la surface du catalyseur au cours de la réaction catalytique.

Cette réaction en lit circulant s'accompagne d'une forte contamination en carbone déposé uniquement en surface comme cela a été confirmé par l'analyse élémentaire des catalyseurs. Ceci est en bon accord avec le déficit en BC. Il a été démontré qu'un des rôles de l'eau dans la régénération était de désencrasser le carbone déposé sur le catalyseur lors de la réaction catalytique.

La maîtrise du lit circulant à laquelle nous sommes parvenus est à présent suffisante pour l'étude d'autres réactions nécessitant le découplage des alimentations de fluides.

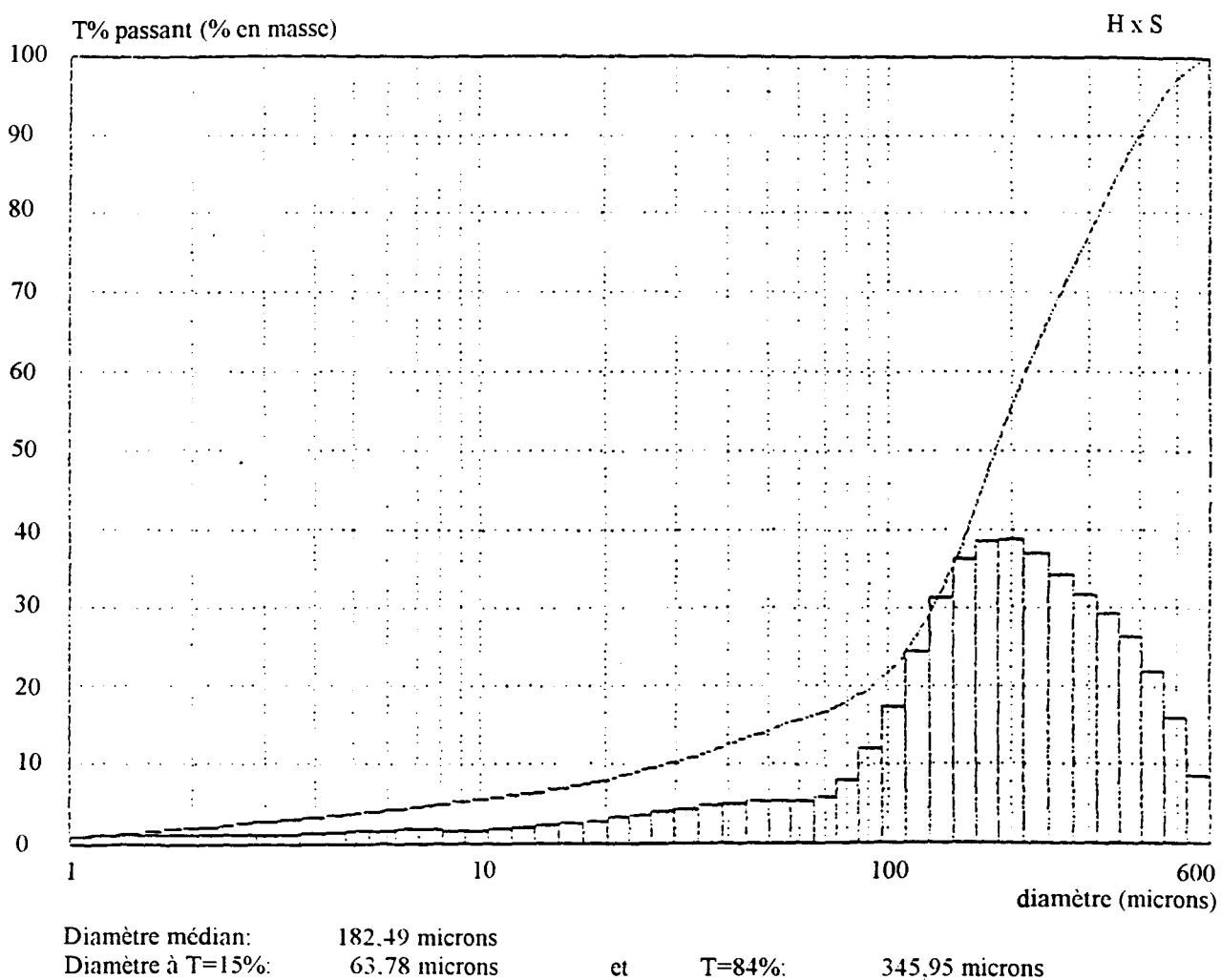
## 6 ANNEXES

### 6.1 DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DU SOLIDE UTILISE DANS LA MAQUETTE FROIDE

Figure 6.1

CILAS

Granulomètre HR 850-B

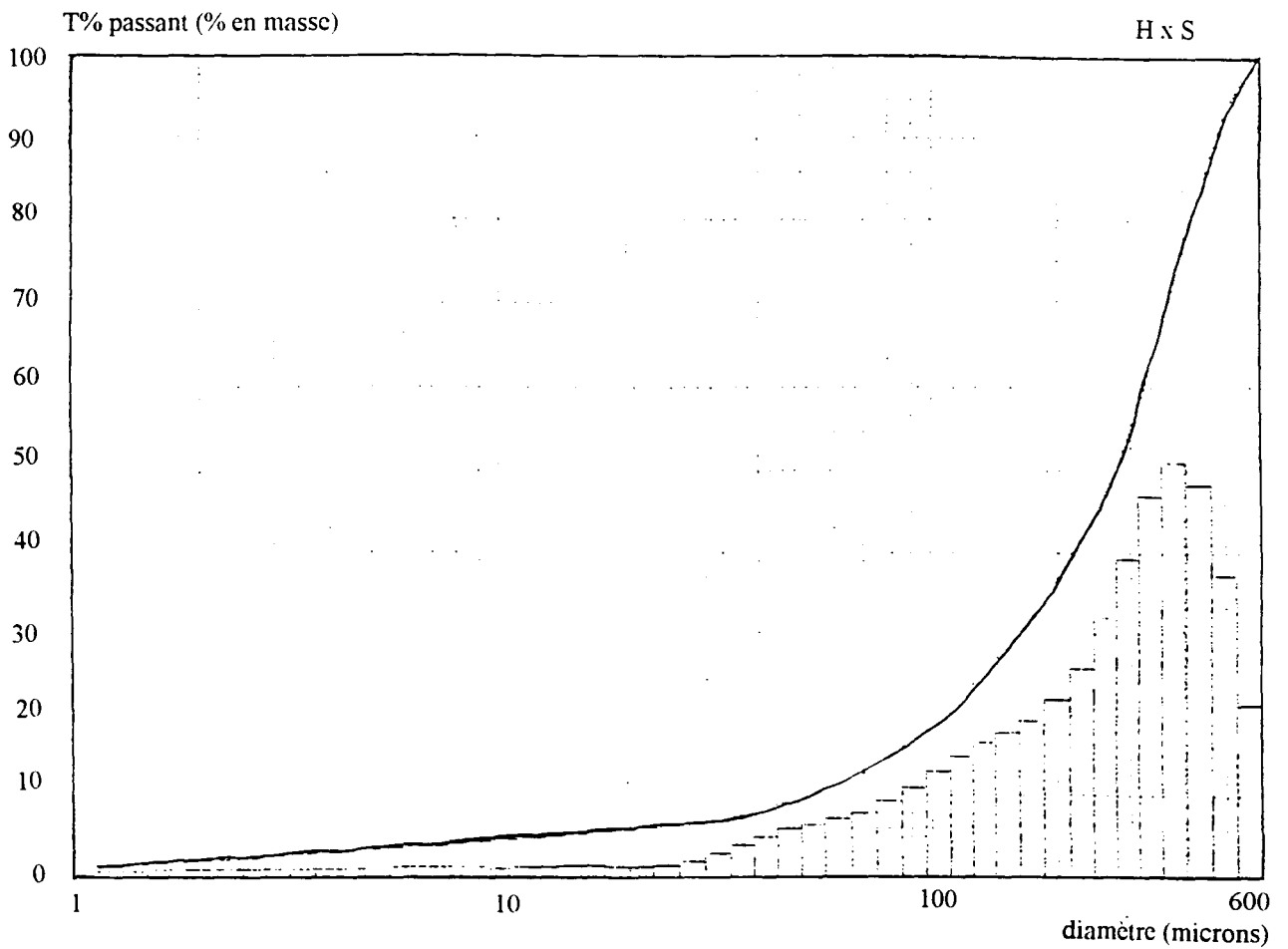


## 6.2 DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DU SOLIDE UTILISE DANS LE PILOTE

Figure 6.2: Le diamètre moyen utilisé dans cette thèse tient compte également des particules de diamètre supérieur à 600  $\mu\text{m}$ ;  $d = 295 \mu\text{m}$ .

CILAS

Granulomètre HR 850-B



Diamètre médian: 274.14 microns  
Diamètre à T=15%: 84.59 microns et T=84%: 437.85 microns

## 6.3 VITESSE DU SOLIDE

### 6.3.1 Mesures de la vitesse du solide obtenues sur la maquette froide

Tableau 6.1

| N° ESSAI | U <sub>g</sub><br>en m/s | v <sub>s</sub><br>en m/s |
|----------|--------------------------|--------------------------|
| 1        | 3,61                     | 2,15                     |
| 2        | 3,61                     | 2,15                     |
| 3        | 4,88                     | 3,10                     |
| 4        | 4,88                     | 3,10                     |
| 5        | 3,61                     | 2,15                     |
| 6        | 3,61                     | 2,15                     |
| 7        | 4,88                     | 3,10                     |
| 8        | 4,88                     | 3,05                     |
| 9        | 4,24                     | 2,75                     |
| 10       | 4,24                     | 2,75                     |
| 11       | 3,18                     | 2,00                     |
| 12       | 5,31                     | 3,50                     |
| 13       | 4,24                     | 2,65                     |
| 14       | 4,24                     | 2,65                     |
| 15       | 4,24                     | 2,70                     |
| 16       | 4,24                     | 2,75                     |
| 17       | 4,24                     | 2,65                     |
| 18       | 4,24                     | 2,70                     |
| 19       | 4,24                     | 2,65                     |
| 20       | 4,24                     | 2,70                     |
| 21       | 4,24                     | 2,65                     |

### 6.3.2 Formule de KERKER entrant dans le calcul de la vitesse

Parmi les nombreuses formulations [réf 8 et 49] du coefficient de friction entrant dans la relation classique de la force de frottement (type FANNING), qui à son tour entre dans l'expression de la vitesse du solide [cf 2.4.2.3], celle de KERKER [réf 48] est l'une des plus intéressantes. Elle fait appel à l'expérience et s'applique même en régime non établi.

Son principal inconvénient est la lourdeur de sa formulation et surtout de son application; une résolution itérative est impérative.

Le second inconvénient, qui à nos yeux place cette formule au rang de simple curiosité, est son origine empirique; cela signifie qu'elle ne constitue pas une véritable avancée dans le domaine, comparée à ce qui existe déjà dans la littérature.

La formule de type FANNING pour les solides s'écrit:

$$F_S = \frac{f_s \cdot \rho_s \cdot (1 - \epsilon) \cdot v_s^2}{2 \cdot D}$$

et la relation de KERKER,

$$f_s = \frac{v_s(t)}{v_s(t - \Delta t)} \cdot \frac{3.13 \cdot 10^{-5} \cdot Ga^{0.26} \cdot (UR^{0.5} \cdot Fr_s^{-0.25} \cdot Ga^{0.16} \cdot DR + 1.55 \cdot 10^{-3} \cdot Fr_u^{0.5})}{217 \cdot (1 - \epsilon) + 1}$$

avec

$$Ga = \frac{g \cdot d^3 \cdot \rho_g^2}{\eta^2} \quad \text{le nombre de GALILEE}$$

$$DR = \frac{D}{d} \quad \text{le rapport du diamètre de la conduite sur le diamètre des particules}$$

$$UR = \frac{u}{v_s}$$



$$Fr_s = \frac{v_s^2}{g \cdot d}$$

le nombre de FROUDE

$$Fr_u = \frac{u^2}{g \cdot d}$$

où  $u$  est la vitesse du son dans la particule, en m/s.

## 6.4 MESURES DU DEBIT DE SOLIDE OBTENUES SUR LE PILOTE

Tableau 6.2: SERIE N°1, T=20°C

| EFFET DE Qa                                  |                            |                       | EFFET DE Qt                                  |                            |                       | EFFET DE Qf                                  |                            |                       |
|--|----------------------------|-----------------------|--|----------------------------|-----------------------|--|----------------------------|-----------------------|
| Qt = 1,34.10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /s |                            |                       | Qa = 1,00.10 <sup>-4</sup> m <sup>3</sup> /s |                            |                       | Qa = 1,00.10 <sup>-4</sup> m <sup>3</sup> /s |                            |                       |
| Qf = 2,67.10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /s |                            |                       | Qf = 2,67.10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /s |                            |                       | Qt = 1,34.10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /s |                            |                       |
| N°   | Qa<br>en m <sup>3</sup> /s | Ws<br>en kg/s         | N°   | Qt<br>en m <sup>3</sup> /s | Ws<br>en kg/s         | N°   | Qf<br>en m <sup>3</sup> /s | Ws<br>en kg/s         |
| 14   | 2,67.10 <sup>-5</sup>      | 0                     | 9  | 6,68.10 <sup>-4</sup>      | 3,43.10 <sup>-5</sup> | 2  | 6,68.10 <sup>-4</sup>      | 0                     |
| 15   | 3,34.10 <sup>-5</sup>      | 0                     | 31   | 8,69.10 <sup>-4</sup>      | 0                     | 4  | 2,00.10 <sup>-3</sup>      | 4,76.10 <sup>-3</sup> |
| 16   | 4,68.10 <sup>-5</sup>      | 2,41.10 <sup>-3</sup> | 33   | 9,35.10 <sup>-4</sup>      | 3,25.10 <sup>-3</sup> | 35   | 2,34.10 <sup>-3</sup>      | 5,86.10 <sup>-3</sup> |
| 18   | 6,01.10 <sup>-5</sup>      | 3,91.10 <sup>-3</sup> | 10   | 1,00.10 <sup>-3</sup>      | 4,66.10 <sup>-3</sup> | 21   | 2,67.10 <sup>-3</sup>      | 6,38.10 <sup>-3</sup> |
| 20   | 7,35.10 <sup>-5</sup>      | 5,59.10 <sup>-3</sup> | 32   | 1,20.10 <sup>-3</sup>      | 5,96.10 <sup>-3</sup> | 5  | 3,01.10 <sup>-3</sup>      | 5,60.10 <sup>-3</sup> |
| 25   | 8,69.10 <sup>-5</sup>      | 6,18.10 <sup>-3</sup> | 21   | 1,34.10 <sup>-3</sup>      | 6,38.10 <sup>-3</sup> |  |                            |                       |
| 21   | 1,00.10 <sup>-4</sup>      | 6,38.10 <sup>-3</sup> | 7  | 1,67.10 <sup>-3</sup>      | 6,60.10 <sup>-3</sup> |  |                            |                       |
| 24   | 1,14.10 <sup>-4</sup>      | 6,48.10 <sup>-3</sup> | 34   | 1,80.10 <sup>-3</sup>      | 6,71.10 <sup>-3</sup> |  |                            |                       |
| 22   | 1,34.10 <sup>-4</sup>      | 6,17.10 <sup>-3</sup> | 11   | 2,00.10 <sup>-3</sup>      | 6,64.10 <sup>-3</sup> |  |                            |                       |
| 27   | 1,47.10 <sup>-4</sup>      | 5,17.10 <sup>-3</sup> |  |                            |                       |  |                            |                       |
| 23   | 1,67.10 <sup>-4</sup>      | 4,43.10 <sup>-3</sup> |  |                            |                       |  |                            |                       |
| 26   | 1,75.10 <sup>-4</sup>      | 4,07.10 <sup>-3</sup> |  |                            |                       |  |                            |                       |
| 30   | 2,07.10 <sup>-4</sup>      | 2,46.10 <sup>-3</sup> |  |                            |                       |  |                            |                       |
| 28   | 2,34.10 <sup>-4</sup>      | 1,77.10 <sup>-3</sup> |  |                            |                       |  |                            |                       |
| 29   | 3,01.10 <sup>-4</sup>      | 1,26.10 <sup>-3</sup> |  |                            |                       |  |                            |                       |

Tableau 6.3: SERIE N°2, T=20°C

| EFFET DE Qa                                 |                            |                       | EFFET DE Qt                                 |                            |                       |
|---|----------------------------|-----------------------|---|----------------------------|-----------------------|
| Qt= 1,00.10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /s |                            |                       | Qa= 7,35.10 <sup>-5</sup> m <sup>3</sup> /s |                            |                       |
| Qf= 2,67.10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /s |                            |                       | Qf= 2,67.10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /s |                            |                       |
| N°  | Qa<br>en m <sup>3</sup> /s | Ws<br>en kg/s         | N°  | Qt<br>en m <sup>3</sup> /s | Ws<br>en kg/s         |
| 52  | 3,34.10 <sup>-5</sup>      | 0                     | 54  | 6,68.10 <sup>-4</sup>      | 0                     |
| 53  | 4,68.10 <sup>-5</sup>      | 1,40.10 <sup>-3</sup> | 55  | 8,69.10 <sup>-4</sup>      | 0                     |
| 42  | 6,01.10 <sup>-5</sup>      | 3,09.10 <sup>-3</sup> | 37  | 9,35.10 <sup>-4</sup>      | 2,94.10 <sup>-3</sup> |
| 36  | 7,35.10 <sup>-5</sup>      | 3,62.10 <sup>-3</sup> | 36  | 1,00.10 <sup>-3</sup>      | 3,62.10 <sup>-3</sup> |
| 43  | 8,69.10 <sup>-5</sup>      | 4,17.10 <sup>-3</sup> | 38  | 1,20.10 <sup>-3</sup>      | 4,98.10 <sup>-3</sup> |
| 44  | 1,00.10 <sup>-4</sup>      | 4,87.10 <sup>-3</sup> | 20  | 1,34.10 <sup>-3</sup>      | 5,59.10 <sup>-3</sup> |
| 45  | 1,14.10 <sup>-4</sup>      | 4,69.10 <sup>-3</sup> | 40  | 1,67.10 <sup>-3</sup>      | 5,41.10 <sup>-3</sup> |
| 47  | 1,47.10 <sup>-4</sup>      | 3,53.10 <sup>-3</sup> |   |                            |                       |
| 48  | 1,74.10 <sup>-4</sup>      | 2,64.10 <sup>-3</sup> |   |                            |                       |
| 50  | 2,34.10 <sup>-4</sup>      | 2,40.10 <sup>-4</sup> |   |                            |                       |
| 51  | 3,01.10 <sup>-4</sup>      | 1,30.10 <sup>-4</sup> |   |                            |                       |

Tableau 6.4: SERIE N°3, T=200°C

| EFFET DE Qa                                  |                            |                       | EFFET DE Qt                                  |                            |                       | EFFET DE Qf                                  |                            |                       |
|--|----------------------------|-----------------------|--|----------------------------|-----------------------|--|----------------------------|-----------------------|
| Qt = 1,34.10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /s |                            |                       | Qa = 1,00.10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /s |                            |                       | Qa = 1,00.10 <sup>-4</sup> m <sup>3</sup> /s |                            |                       |
| Qf = 2,67.10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /s |                            |                       | Qf = 2,67.10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /s |                            |                       | Qt = 1,34.10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /s |                            |                       |
| N°   | Qa<br>en m <sup>3</sup> /s | Ws<br>en kg/s         | N°   | Qt<br>en m <sup>3</sup> /s | Ws<br>en kg/s         | N°   | Qf<br>en m <sup>3</sup> /s | Ws<br>en kg/s         |
| 70   | 3,94.10 <sup>-5</sup>      | 1,30.10 <sup>-3</sup> | 64   | 8,69.10 <sup>-4</sup>      | 0                     | 57   | 2,34.10 <sup>-3</sup>      | 7,45.10 <sup>-3</sup> |
| 71   | 6,01.10 <sup>-5</sup>      | 5,16.10 <sup>-3</sup> | 65   | 1,00.10 <sup>-3</sup>      | 4,76.10 <sup>-3</sup> | 56   | 2,67.10 <sup>-3</sup>      | 5,93.10 <sup>-3</sup> |
| 72   | 8,69.10 <sup>-5</sup>      | 6,38.10 <sup>-3</sup> | 56   | 1,34.10 <sup>-3</sup>      | 5,93.10 <sup>-3</sup> | 58   | 3,01.10 <sup>-3</sup>      | 5,34.10 <sup>-3</sup> |
| 56   | 1,00.10 <sup>-4</sup>      | 5,93.10 <sup>-3</sup> | 66   | 1,67.10 <sup>-3</sup>      | 5,70.10 <sup>-3</sup> | 59   | 3,34.10 <sup>-3</sup>      | 5,57.10 <sup>-3</sup> |
| 74   | 1,34.10 <sup>-4</sup>      | 5,02.10 <sup>-3</sup> | 67   | 2,00.10 <sup>-3</sup>      | 6,24.10 <sup>-3</sup> | 60   | 3,68.10 <sup>-3</sup>      | 5,71.10 <sup>-3</sup> |
| 75   | 1,75.10 <sup>-4</sup>      | 3,46.10 <sup>-3</sup> | 68   | 2,34.10 <sup>-3</sup>      | 5,91.10 <sup>-3</sup> | 61   | 4,01.10 <sup>-3</sup>      | 5,86.10 <sup>-3</sup> |
| 76   | 2,34.10 <sup>-4</sup>      | 2,54.10 <sup>-3</sup> | 69   | 2,67.10 <sup>-3</sup>      | 5,93.10 <sup>-3</sup> | 62   | 4,34.10 <sup>-3</sup>      | 5,78.10 <sup>-3</sup> |
| 77   | 3,01.10 <sup>-4</sup>      | 1,80.10 <sup>-3</sup> |  |                            |                       | 63   | 4,68.10 <sup>-3</sup>      | 5,96.10 <sup>-3</sup> |

Tableau 6.5: SERIE N°4, T=320°C

| EFFET DE Qa                                  |                            |                       | EFFET DE Qt                                  |                            |                       | EFFET DE Qf                                  |                            |                       |
|--|----------------------------|-----------------------|--|----------------------------|-----------------------|--|----------------------------|-----------------------|
| Qt = 1,34.10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /s |                            |                       | Qa = 1,00.10 <sup>-4</sup> m <sup>3</sup> /s |                            |                       | Qa = 1,00.10 <sup>-4</sup> m <sup>3</sup> /s |                            |                       |
| Qf = 2,67.10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /s |                            |                       | Qf = 2,67.10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /s |                            |                       | Qt = 1,34.10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> /s |                            |                       |
| N°   | Qa<br>en m <sup>3</sup> /s | Ws<br>en kg/s         | N°   | Qt<br>en m <sup>3</sup> /s | Ws<br>en kg/s         | N°   | Qf<br>en m <sup>3</sup> /s | Ws<br>en kg/s         |
| 96   | 3,34.10 <sup>-5</sup>      | 1,51.10 <sup>-3</sup> | 88   | 8,69.10 <sup>-4</sup>      | 0                     | 79   | 2,34.10 <sup>-3</sup>      | 5,68.10 <sup>-3</sup> |
| 97   | 6,01.10 <sup>-5</sup>      | 4,06.10 <sup>-3</sup> | 89   | 1,00.10 <sup>-3</sup>      | 2,82.10 <sup>-3</sup> | 78   | 2,67.10 <sup>-3</sup>      | 4,72.10 <sup>-3</sup> |
| 98   | 8,69.10 <sup>-5</sup>      | 5,07.10 <sup>-3</sup> | 78   | 1,34.10 <sup>-3</sup>      | 4,72.10 <sup>-3</sup> | 80   | 3,01.10 <sup>-3</sup>      | 4,94.10 <sup>-3</sup> |
| 78   | 1,00.10 <sup>-4</sup>      | 4,72.10 <sup>-3</sup> | 90   | 1,67.10 <sup>-3</sup>      | 4,96.10 <sup>-3</sup> | 81   | 3,34.10 <sup>-3</sup>      | 5,02.10 <sup>-3</sup> |
| 99   | 1,34.10 <sup>-4</sup>      | 4,33.10 <sup>-3</sup> | 91   | 2,00.10 <sup>-3</sup>      | 5,03.10 <sup>-3</sup> | 82   | 3,68.10 <sup>-3</sup>      | 5,10.10 <sup>-3</sup> |
| 100  | 1,74.10 <sup>-4</sup>      | 3,41.10 <sup>-3</sup> | 92   | 2,34.10 <sup>-3</sup>      | 5,03.10 <sup>-3</sup> | 83   | 4,01.10 <sup>-3</sup>      | 5,14.10 <sup>-3</sup> |
| 101  | 2,34.10 <sup>-4</sup>      | 2,30.10 <sup>-3</sup> | 93   | 2,67.10 <sup>-3</sup>      | 4,94.10 <sup>-3</sup> | 84   | 4,34.10 <sup>-3</sup>      | 5,26.10 <sup>-3</sup> |
| 102  | 3,01.10 <sup>-4</sup>      | 1,88.10 <sup>-3</sup> | 94   | 3,01.10 <sup>-3</sup>      | 4,90.10 <sup>-3</sup> | 85   | 4,68.10 <sup>-3</sup>      | 5,43.10 <sup>-3</sup> |
|  |                            |                       | 95   | 3,34.10 <sup>-3</sup>      | 4,95.10 <sup>-3</sup> | 86   | 5,01.10 <sup>-3</sup>      | 5,80.10 <sup>-3</sup> |
|  |                            |                       |  |                            |                       | 87   | 5,34.10 <sup>-3</sup>      | 5,96.10 <sup>-3</sup> |

## 6.5 DETERMINATION DU FACTEUR DE FORME

La formule de la perte de charge à travers la plaque de Poral donnée par le fabricant (METAFRAM) est:

$$\frac{\Delta P}{L} = 6,120 \cdot 10^{10} \cdot \eta \cdot U_g + 3,629 \cdot 10^5 \cdot \rho_g \cdot U_g^2$$

où  $L$  est ici l'épaisseur de la plaque, c'est-à-dire  $5 \cdot 10^{-3} \text{m}$ . Cette formule peut s'identifier à la formule d'ERGUN avec:

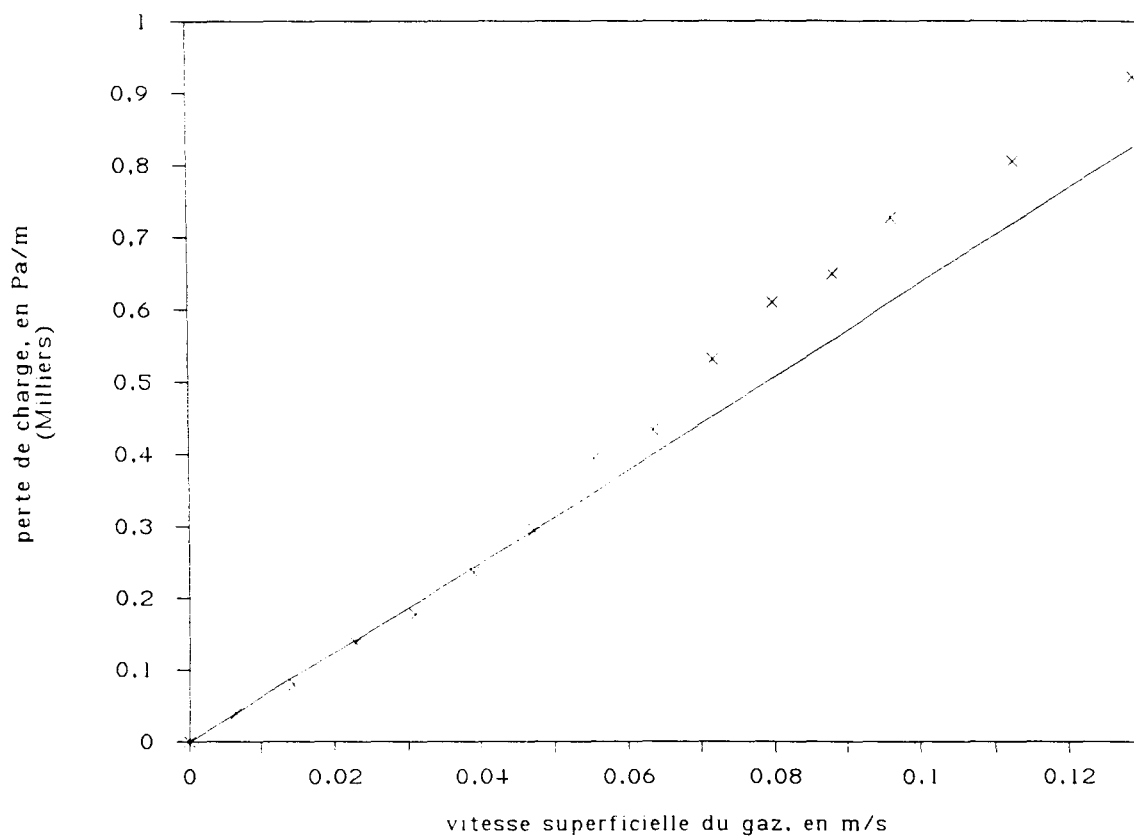
$\epsilon_{\text{plaque}} = 0,212$  et  $d_{\text{plaque}} = 401 \mu\text{m}$ . Nous avons comparé les valeurs calculées par cette formule à l'expérience [fig 6.3]; la formule décrit bien la perte de charge de la plaque dans la gamme de vitesses explorée.

La porosité du lit est donnée par la formule

$$\epsilon = 1 - \frac{m}{\rho_s \cdot A \cdot L}$$

où  $L$  est ici la hauteur du lit fluidisé,  
 $m$ , la masse de solide, et  
 $A$ , la section du lit fluidisé.

Connaissant la hauteur du lit à tout moment, on en déduit  $\epsilon$  [fig 6.4].



**Figure 6.3: Comparaison entre la formule du fournisseur et l'expérience.**

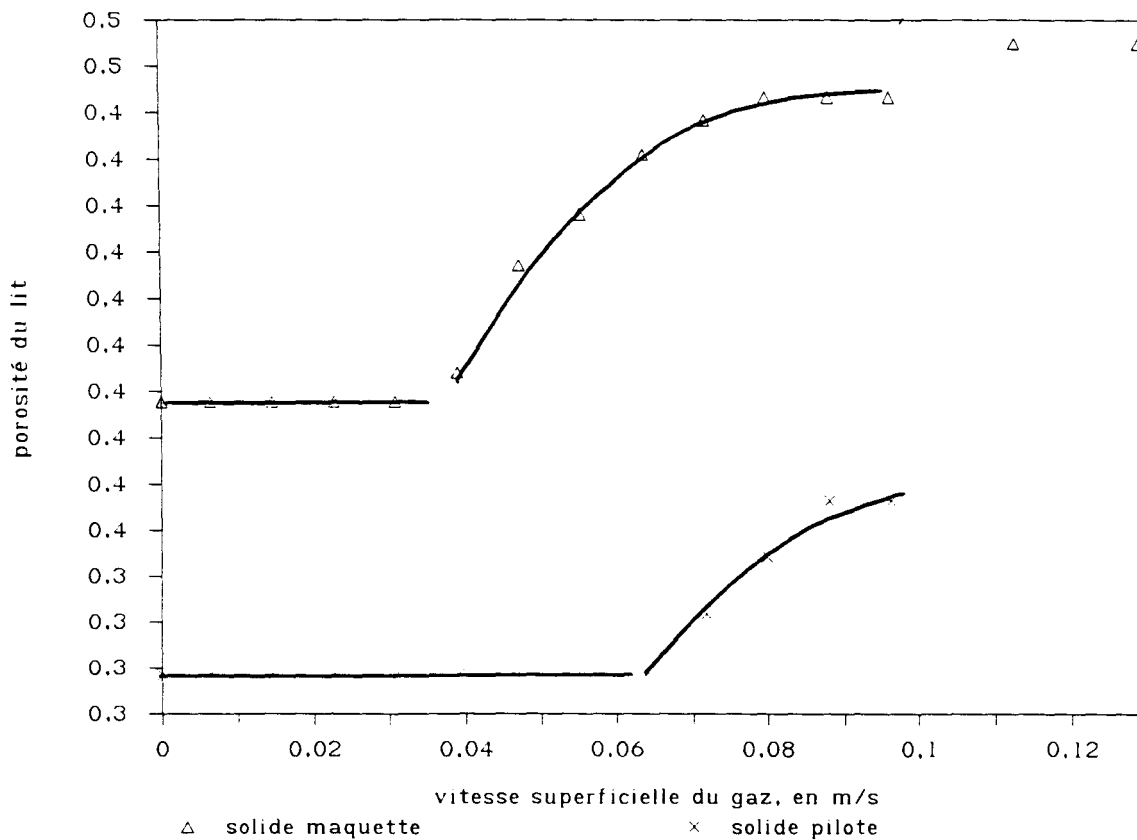


Figure 6.4: Porosité du lit en fonction de la vitesse superficielle du gaz, pour les deux solides [cf 6.1 et 6.2].

La formule de la perte de charge utilisée pour le lit fluidisé est la relation d'ERGUN, tronquée du terme inertiel, car celui-ci est négligeable devant le terme visqueux.

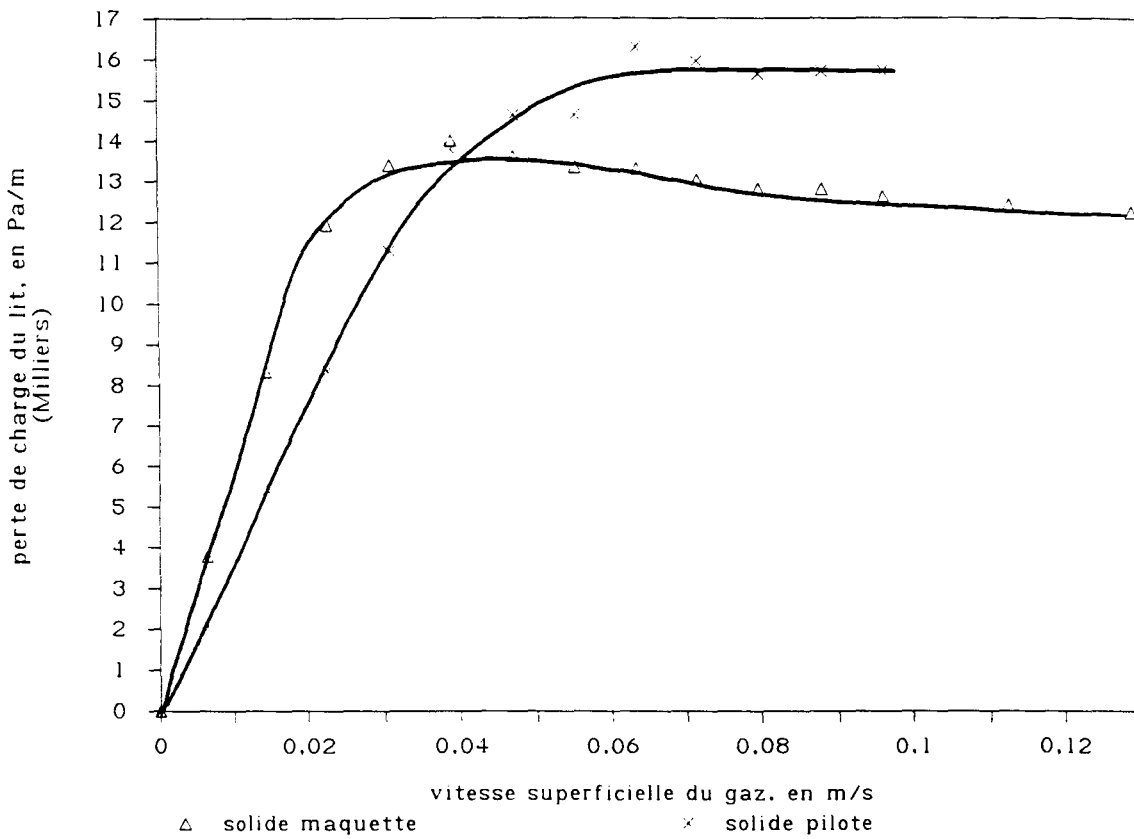
$$\left(\frac{\Delta P}{L}\right) = \frac{150 \cdot \eta \cdot (1 - \epsilon)^2 \cdot U_g}{\epsilon^3 \cdot d^2}$$

Cette formule [fig 6.5] permet de déterminer d, puis  $\psi$  (on pose ici  $d = \psi \cdot d_v$ ), en traçant  $\sqrt{U_g}$  en fonction de la variable intermédiaire VI (en unités du système international "S.I").

$$VI = \sqrt{\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_{ii} \cdot \frac{\epsilon^3}{150 \cdot \eta \cdot (1 - \epsilon)^2}}$$

Dans la région où la vitesse du gaz est faible, là où la formule d'ERGUN s'applique le mieux

par définition, la pente de la tangente (à l'origine) est égale à  $d$  [fig 6.6].



**Figure 6.5:** Perte de charge par unité de longueur du lit fluidisé, en fonction de la vitesse superficielle du gaz, pour les deux solides [cf 6.1 et 6.2].



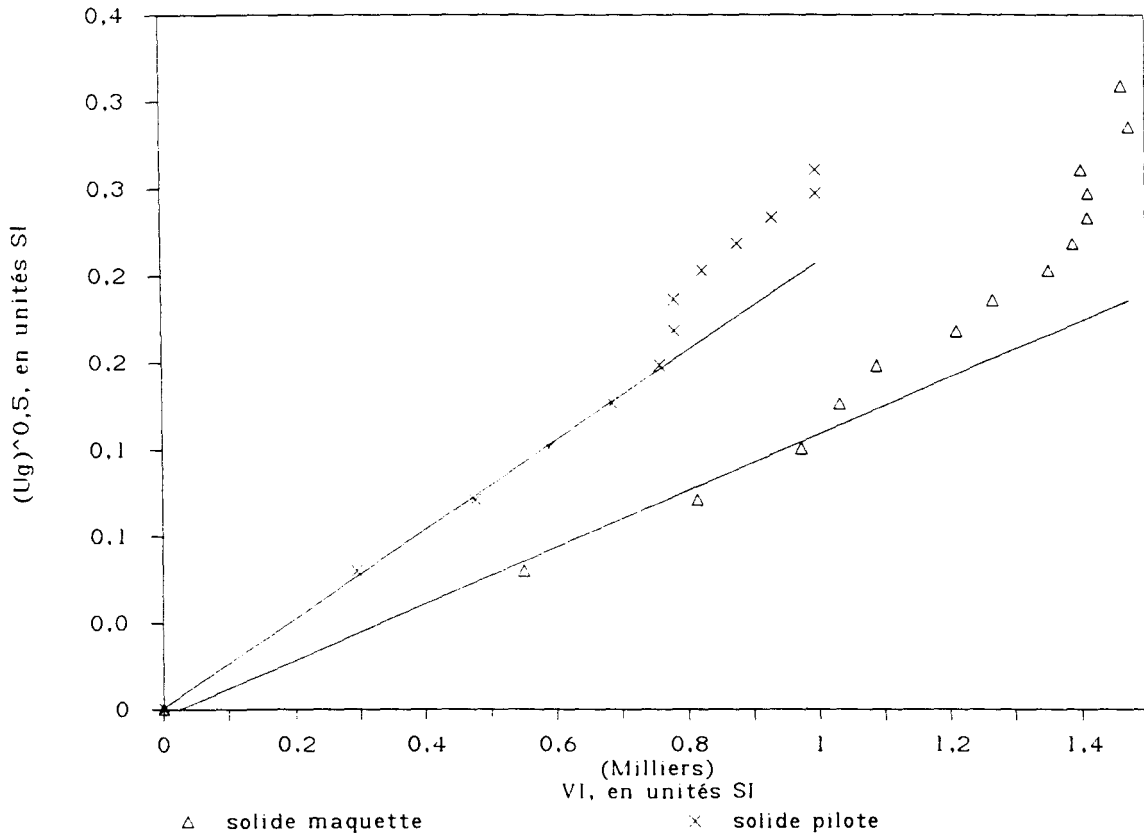


Figure 6.6:  $\sqrt{Ug}$  en fonction de  $VI$ , pour les deux solides; la pente à l'origine donne le diamètre moyen corrigé des particules.

### 6.5.1 Solide ayant servi à l'étude de $v_s$ sur la maquette froide

Données:

$$T = 20^\circ\text{C}$$

$$D = 0,195 \text{ m (le diamètre du lit fluidisé)}$$

$$\eta = 0,179 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

$$d_v = 183 \mu\text{m}$$

$$\rho_s = 2630 \text{ kg/m}^3$$

$$m = 8,37 \text{ kg}$$

Résultat:

$$\psi = 0,889$$

Tableau 6.6: Résultats expérimentaux.

| Ug<br>en m/s | L<br>en m | $(\Delta P)_{\text{totale}}$<br>en Pa | $(\Delta P)_{\text{plaque}}$<br>en Pa | $\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_f$<br>en Pa/m |
|--------------|-----------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|
| 0            | 0,186     | 0                                     | 0                                     | 0  |
| 0,0064       | 0,186     | 746                                   | 39,2                                  | 3797   |
| 0,0146       | 0,186     | 1628                                  | 78,5                                  | 8333   |
| 0,0227       | 0,186     | 2354                                  | 137,3                                 | 11920  |
| 0,0309       | 0,186     | 2668                                  | 176,6                                 | 13396  |
| 0,0391       | 0,188     | 2865                                  | 235,4                                 | 13984  |
| 0,0473       | 0,196     | 2963                                  | 294,3                                 | 13614  |
| 0,0554       | 0,2       | 3061                                  | 392,4                                 | 13342  |
| 0,0636       | 0,205     | 3159                                  | 431,6                                 | 13303  |
| 0,0718       | 0,208     | 3237                                  | 529,7                                 | 13017  |
| 0,0800       | 0,21      | 3296                                  | 608,2                                 | 12800  |
| 0,0882       | 0,21      | 3335                                  | 647,5                                 | 12800  |
| 0,0963       | 0,21      | 3375                                  | 725,9                                 | 12613  |
| 0,1127       | 0,215     | 3473                                  | 804,4                                 | 12411  |
| 0,1290       | 0,215     | 3551                                  | 922,1                                 | 12228  |

### 6.5.2 Solide ayant servi à l'étude de l'hydrodynamique sur le pilote

Données:

$$T=20^{\circ}\text{C}$$

$$D=0,195 \text{ m (le diamètre du lit fluidisé)}$$

$$\eta=0,179 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

$$d_v=295 \mu\text{m}$$

$$\rho_s=2800 \text{ kg/m}^3$$

$$m=2,48 \text{ kg}$$

Résultat:

$$\psi=0,868$$

Tableau 6.7: Résultats expérimentaux.

| U <sub>g</sub><br>en m/s | L<br>en m | ( $\Delta P$ ) <sub>totale</sub><br>en Pa | ( $\Delta P$ ) <sub>plaque</sub><br>en Pa | $\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_f$<br>en Pa/m |
|--------------------------|-----------|---|---|--|
| 0                        | 0,047     | 0   | 0   | 0  |
| 0,0064                   | 0,047     | 137                                       | 39,2                                      | 2087   |
| 0,0146                   | 0,047     | 334                                       | 78,5                                      | 5427   |
| 0,0227                   | 0,047     | 530                                       | 137,3                                     | 8349   |
| 0,0309                   | 0,047     | 706                                       | 176,6                                     | 11271  |
| 0,0391                   | 0,047     | 883                                       | 235,4                                     | 13776  |
| 0,0473                   | 0,047     | 981                                       | 294,3                                     | 14611  |
| 0,0554                   | 0,047     | 1079                                      | 392,4                                     | 14611  |
| 0,0636                   | 0,047     | 1197                                      | 431,6                                     | 16280  |
| 0,0718                   | 0,048     | 1295                                      | 529,7                                     | 15941  |
| 0,0800                   | 0,049     | 1373                                      | 608,2                                     | 15616  |
| 0,0882                   | 0,05      | 1432                                      | 647,5                                     | 15696  |
| 0,0963                   | 0,05      | 1511                                      | 725,9                                     | 15696  |

## 6.6 PARTITION DE L'AERATION

Afin d'évaluer la fraction du débit d'aération passant par la conduite horizontale de la vanne en L (et donc arrivant dans le lit entraîné) et celle passant par la conduite verticale, nous avons entrepris de réaliser un test consistant à injecter de l'air (azote + oxygène) par l'aération et de l'azote pur par les entrées du lit entraîné et du lit fluidisé, puis à analyser par chromatographie les gaz au sein du lit entraîné et/ou du lit fluidisé. La composition des gaz nous a permis de déterminer la distribution de l'aération. Nous avons réalisé ces essais en adoptant les conditions de température et de débits des manipulations [C92], c'est-à-dire:

$$T_{\text{vanne}} = 400^{\circ}\text{C}$$

$$T_t = 400^{\circ}\text{C}$$

$$T_f = 345^{\circ}\text{C}$$

$$F_a = 6,53 \text{ mole/h (soit } Q_a = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s)}$$

$$F_t = 86,4 \text{ mole/h (soit } Q_t = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s)}$$

$$F_f = 189 \text{ mole/h (soit } Q_f = 2,66 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s)}$$

Les conditions de fonctionnement du lit circulant citées ci-dessus produisent un débit de solide qui se situe dans la partie maximum de la courbe  $W_s = f(Q_a)$  [fig 2.16 à haute température].

La moyenne de trois mesures consécutives (et reproductibles) donne 53% et 47% de l'aération passant respectivement par la conduite horizontale et verticale.

Des essais similaires ont été effectués à température ambiante (20°C) avec des débits volumiques ( $Q_a$ ,  $Q_t$ ,  $Q_f$ ) identiques aux conditions de catalyse précédentes. La seule différence avec les manipulations à haute température était la composition du gaz de fluidisation qui pour des limitations en fluide au centre de recherche a été substitué par de l'air. Il résulte de ces essais que la proportion du débit de gaz d'aération passant par la conduite horizontale de la vanne en L est de 75%, et donc 25% de l'aération passe par la conduite verticale. Les conditions de fonctionnement du lit circulant produisent un débit de solide qui se situe dans la partie maximum de la courbe [fig 2.16 à 20°C].

On peut expliquer la différence de proportion entre 400°C et 20°C par le fait qu'à haute température, la courbe [fig 2.16] est déjà dans la portion descendante où la fraction de débit

d'aération passant par la conduite horizontale est important, alors qu'à 20°C, la courbe est encore dans la partie croissante, où la fraction de débit d'aération passant par la conduite horizontale est faible.

## 6.7 EXEMPLE D'APPLICATION DU MODELE DONNANT $W_s$ EN FONCTION DE $Q_a$

Données et exemple de conditions de fonctionnement.

|                                 |                      |                   |  |
|---------------------------------|----------------------|-------------------|--|
| $T =$                           | 293                  | K                 | température de la vanne en L                         |
| $\eta =$                        | $1,79 \cdot 10^{-5}$ | Pa.s              | viscosité du gaz                                     |
| $\rho_g =$                      | 1,201                | kg/m <sup>3</sup> | masse volumique du gaz                               |
| $L_1 =$                         | 0,56                 | m                 | longueur conduite verticale au-dessus de l'aération  |
| $L_2 =$                         | 0,51                 | m                 | addition: conduite horizontale et coude L            |
| $R_1 =$                         | 0,01                 | m                 | rayon de la conduite verticale                       |
| $R_2 =$                         | 0,01                 | m                 | rayon de la conduite horizontale                     |
| $A =$                           | $3,14 \cdot 10^{-4}$ | m <sup>2</sup>    | section de la conduite horizontale                   |
| $d_v =$                         | $2,95 \cdot 10^{-4}$ | m                 | diamètre moyen des particules                        |
| $\psi =$                        | 0,868                |                   | facteur de forme des particules                      |
| $\rho_s =$                      | 2800                 | kg/m <sup>3</sup> | masse volumique des particules                       |
| $U_{mf} =$                      | 0,107                | m/s               | vitesse superficielle minimale de fluidisation       |
| $\epsilon_{mf} =$               | 0,445                |                   | porosité d'un lit au minimum de fluidisation         |
| $\epsilon_1 =$                  | 0,445                |                   | porosité du lit mobile dans la conduite verticale    |
| $\epsilon_2 =$                  | 0,445                |                   | porosité, phase stagnante de la conduite horizontale |
| $U_{md} =$                      | 0,867                | m/s               | vitesse minimale pour déplacer une particule         |
| $U(b) =$                        | 0,155                | m/s               | vitesse de bulle dans la conduite verticale          |
| $(\Delta P)_3 + (\Delta P)_4 =$ | 800                  | Pa                | perte de charge du lit entraîné [tableau 2.6]        |

Tableau 6.8: Résultat du modèle.

| $\alpha$<br>en ° | Ws<br>en kg/s          | $\nu$  | Q1<br>en m <sup>3</sup> /s<br>Ur < Umf | Qa<br>en m <sup>3</sup> /s<br>Ur < Umf | Q1<br>en m <sup>3</sup> /s<br>Ur > Umf | Qa<br>en m <sup>3</sup> /s<br>Ur > Umf |
|------------------|------------------------|--------|--|--|--|--|
| 40               | 1,243.10 <sup>-4</sup> | 0,0117 | 3,603.10 <sup>-6</sup>                 | 2,487.10 <sup>-5</sup>                 | 4,363.10 <sup>-4</sup>                 | 4,576.10 <sup>-4</sup>                 |
| 41               | 5,836.10 <sup>-4</sup> | 0,0511 | 4,033.10 <sup>-6</sup>                 | 2,815.10 <sup>-5</sup>                 | 3,782.10 <sup>-4</sup>                 | 4,023.10 <sup>-4</sup>                 |
| 42               | 1,095.10 <sup>-3</sup> | 0,0892 | 4,644.10 <sup>-6</sup>                 | 3,195.10 <sup>-5</sup>                 | 3,201.10 <sup>-4</sup>                 | 3,474.10 <sup>-4</sup>                 |
| 43               | 1,664.10 <sup>-3</sup> | 0,1263 | 5,471.10 <sup>-6</sup>                 | 3,630.10 <sup>-5</sup>                 | 2,661.10 <sup>-4</sup>                 | 2,970.10 <sup>-4</sup>                 |
| 44               | 2,294.10 <sup>-3</sup> | 0,1624 | 6,553.10 <sup>-6</sup>                 | 4,130.10 <sup>-5</sup>                 | 2,185.10 <sup>-4</sup>                 | 2,532.10 <sup>-4</sup>                 |
| 45               | 2,990.10 <sup>-3</sup> | 0,1977 | 7,933.10 <sup>-6</sup>                 | 4,700.10 <sup>-5</sup>                 | 1,778.10 <sup>-4</sup>                 | 2,169.10 <sup>-4</sup>                 |
| 46               | 3,755.10 <sup>-3</sup> | 0,2324 | 9,661.10 <sup>-6</sup>                 | 5,348.10 <sup>-5</sup>                 | 1,439.10 <sup>-4</sup>                 | 1,878.10 <sup>-4</sup>                 |
| 47               | 4,596.10 <sup>-3</sup> | 0,2664 | 1,179.10 <sup>-5</sup>                 | 6,084.10 <sup>-5</sup>                 | 1,160.10 <sup>-4</sup>                 | 1,651.10 <sup>-4</sup>                 |
| 48               | 5,518.10 <sup>-3</sup> | 0,3000 | 1,438.10 <sup>-5</sup>                 | 6,915.10 <sup>-5</sup>                 | 9,322.10 <sup>-5</sup>                 | 1,480.10 <sup>-4</sup>                 |
| 49               | 6,524.10 <sup>-3</sup> | 0,3331 | 1,750.10 <sup>-5</sup>                 | 7,852.10 <sup>-5</sup>                 | 7,459.10 <sup>-5</sup>                 | 1,356.10 <sup>-4</sup>                 |
| 50               | 7,622.10 <sup>-3</sup> | 0,3658 | 2,122.10 <sup>-5</sup>                 | 8,906.10 <sup>-5</sup>                 | 5,936.10 <sup>-5</sup>                 | 1,272.10 <sup>-4</sup>                 |
| 51               | 8,815.10 <sup>-3</sup> | 0,3981 | 2,563.10 <sup>-5</sup>                 | 1,009.10 <sup>-4</sup>                 | 4,685.10 <sup>-5</sup>                 | 1,221.10 <sup>-4</sup>                 |

Remarque: les symboles utilisés sont définis dans la partie NOMENCLATURE.

## 6.8 RESULTATS DES TESTS CATALYTIQUES EN LIT CIRCULANT

Les valeurs négatives obtenues par les calculs n'ont pas de signification physique, elles proviennent notamment de faibles valeurs d'analyse, entachées d'une incertitude importante.

### 6.8.1 Influence de la teneur en oxygène en lit fluidisé [cf 3.2.1.5]

Tableau 6.9

| N°      | N°<br>cote | cote<br>m | pO <sub>2</sub><br>bar | pO <sub>2</sub><br>bar | X<br>% | S(MAA)<br>% | S(CO)<br>% | S(CO <sub>2</sub> )<br>% | S(ACE)<br>% | S(PRO)<br>% | S(ACA)<br>% | BC<br>% | W <sub>s</sub><br>g/s | R(MAA)<br>% | R(CO <sub>2</sub> )<br>% | F(O <sub>2</sub> ) <sup>c</sup><br>mole/h | X(O <sub>2</sub> )<br>% | BO<br>% |
|---------|------------|-----------|------------------------|------------------------|--------|-------------|------------|--------------------------|-------------|-------------|-------------|---------|-----------------------|-------------|--------------------------|---|-------------------------|---------|
| C91/4   | 2          | 1,47      | 0                      | 0                      | 0,6    | 3**         | -          | -                        | -           | -           | -           | -       | 2,09*                 | 0,0         | -                        | -   | -                       | -       |
| C91/6   | 2          | 1,47      | 0                      | 0,02                   | 2,6    | 78          | -          | -                        | -           | -           | -           | -       | 2,09*                 | 2,0         | -                        | -   | -                       | -       |
| C91/7   | 2          | 1,47      | 0                      | 0,04                   | 2,5    | 78          | -          | -                        | -           | -           | -           | -       | 2,09*                 | 2,0         | -                        | -   | -                       | -       |
| C91/8   | 2          | 1,47      | 0                      | 0,08                   | 2,5    | 77          | -          | -                        | -           | -           | -           | -       | 2,09*                 | 1,9         | -                        | -   | -                       | -       |
| C92/1   | 0          | 0,10      | 0,023                  | 0                      | 11,3   | 63,6        | 0          | 23,0                     | 13,3        | 0           | 0           | 60,4    | 3,87                  | 7,2         | 2,6                      | 0,287                                     | 14,6                    | 130,0   |
| C92/6   | 0          | 0,10      | 0,023                  | 0                      | 10,2   | 60,1        | 0          | 28,5                     | 11,4        | 0           | 0           | 54,6    | 3,56                  | 6,1         | 2,9                      | 0,267                                     | 13,6                    | 102,7   |
| C92/3   | 1          | 0,74      | 0,023                  | 0                      | 10,6   | 54,0        | 5,8        | 27,5                     | 12,7        | 0           | 0           | 72,7    | 3,87                  | 5,7         | 2,9                      | 0,391                                     | 20,0                    | 102,5   |
| C92/5   | 2          | 1,47      | 0,023                  | 0                      | 12,1   | 45,3        | 7,6        | 33,9                     | 13,2        | 0           | 0           | 63,6    | 3,87                  | 5,5         | 4,1                      | 0,459                                     | 23,4                    | 104,5   |
| C92/8   | 2          | 1,47      | 0,023                  | 0                      | 11,3   | 57,6        | 0          | 30,3                     | 12,1        | 0           | 0           | 64,5    | 3,56                  | 6,5         | 3,4                      | 0,365                                     | 18,6                    | 131,6   |
| C92/4   | 3          | 2,09      | 0,023                  | 0                      | 10,9   | 58,5        | 4,5        | 19,3                     | 17,7        | 0           | 0           | 100,9   | 3,87                  | 6,4         | 2,1                      | 0,451                                     | 23,0                    | 112,2   |
| C92/9   | 3          | 2,09      | 0,023                  | 0                      | 10,7   | 48,6        | 7,8        | 29,6                     | 14,0        | 0           | 0           | 61,4    | 3,56                  | 5,2         | 3,2                      | 0,360                                     | 18,3                    | 105,8   |
| C92/10  | 4          | 2,70      | 0,023                  | 0                      | 11,1   | 58,1        | 0          | 27,3                     | 14,6        | 0           | 0           | 66,1    | 3,56                  | 6,4         | 3,0                      | 0,345                                     | 17,6                    | 102,0   |
| C92/71  | 0          | 0,10      | 0,023                  | 0,15                   | 17,6   | 69,4        | 0          | 15,1                     | 14,0        | 0           | 1,5         | 50,3    | 4,63                  | 12,2        | 2,7                      | 0,298                                     | 15,2                    | 88,8    |
| C92/70  | 1          | 0,74      | 0,023                  | 0,15                   | 18,4   | 71,0        | 0          | 13,1                     | 13,5        | 0           | 2,4         | 53,9    | 4,63                  | 13,1        | 2,4                      | 0,316                                     | 16,1                    | 89,0    |
| C92/69  | 2          | 1,47      | 0,023                  | 0,15                   | 22,9   | 65,8        | 0          | 19,9                     | 14,3        | 0           | 0           | 54,0    | 4,63                  | 15,0        | 4,5                      | 0,472                                     | 24,1                    | 91,1    |
| C92/68  | 3          | 2,09      | 0,023                  | 0,15                   | 30,4   | 59,0        | 3,8        | 18,3                     | 18,9        | 0           | 0           | 46,7    | 4,63                  | 17,9        | 5,6                      | 0,561                                     | 28,6                    | 96,0    |
| C92/67  | 4          | 2,70      | 0,023                  | 0,15                   | 33,2   | 58,7        | 0          | 21,8                     | 17,8        | 0           | 1,6         | 38,7    | 4,63                  | 19,5        | 7,2                      | 0,540                                     | 27,5                    | 92,9    |
| C91/113 | 1          | 0,74      | 0,022                  | 0                      | 26,4   | 25,3        | 10,1       | 21,3                     | 8,0         | 31,1        | 4,1         | 81,1    | 2,09*                 | 6,7         | 5,6                      | 0,966                                     | 48,3                    | 107,0   |
| C91/117 | 1          | 0,74      | 0,022                  | 0                      | 24,8   | 20,3        | 8,2        | 24,7                     | 9,9         | 32,9        | 3,9         | 67,7    | 2,09*                 | 5,0         | 6,1                      | 0,805                                     | 40,3                    | 116,7   |
| C91/114 | 2          | 1,47      | 0,022                  | 0                      | 32,9   | 27,5        | 8,0        | 18,5                     | 14,2        | 28,3        | 3,5         | 70,7    | 2,09*                 | 9,0         | 6,1                      | 0,955                                     | 47,8                    | 119,9   |
| C91/115 | 3          | 2,09      | 0,022                  | 0                      | 29,0   | 26,1        | 9,2        | 22,5                     | 8,0         | 31,3        | 3,0         | 75,1    | 2,09*                 | 7,5         | 6,5                      | 0,983                                     | 49,2                    | 106,7   |
| C91/116 | 4          | 2,70      | 0,022                  | 0                      | 26,3   | 20,9        | 9,2        | 24,2                     | 8,5         | 34,4        | 2,7         | 76,5    | 2,09*                 | 5,5         | 6,4                      | 0,941                                     | 47,1                    | 118,2   |
| C91/118 | 4          | 2,70      | 0,022                  | 0                      | 24,3   | 26,1        | 7,2        | 22,4                     | 13,1        | 28,5        | 2,7         | 83,5    | 2,09*                 | 6,4         | 5,5                      | 0,908                                     | 45,4                    | 112,4   |

(\*) valeur calculée

(\*\*) imprécision du fait de la limite de détection des appareils de mesure

pIBA=0,03 bar (dans l'alimentation du lit entraîné)

pH<sub>2</sub>O<sub>f</sub>=0,31 bar



## 6.8.2 Influence de la teneur en oxygène en lit entraîné [cf 3.2.1.6]

Tableau 6.10

| N°      | N° cote | cote m | pO <sub>2i</sub> bar | X %  | S(MAA) % | S(CO) % | S(CO <sub>2</sub> ) % | S(ACE) % | S(PRO) % | S(ACA) % | BC % | R(MAA) % | R(CO <sub>2</sub> ) % | F(O <sub>2</sub> ) <sup>c</sup> mole/h | X(O <sub>2</sub> ) % | BO %  |
|---------|---------|--------|----------------------|------|----------|---------|-----------------------|----------|----------|----------|------|----------|-----------------------|--|----------------------|-------|
| C91/105 | 1       | 0,74   | 0,005                | 9,4  | 27,8     | 0,4     | 11,1                  | 9,2      | 42,7     | 8,7      | 68,8 | 2,62     | 1,04                  | 0,182                                  | 40,9                 | 99,7  |
| C91/152 | 1       | 0,74   | 0,005                | 6,7  | 29,9     | 22,3    | 11,5                  | 15,0     | 21,3     | 0        | 98,6 | 2,02     | 0,78                  | 0,273                                  | 61,6                 | 152,7 |
| C91/106 | 2       | 1,47   | 0,005                | 12,5 | 36,8     | 0,3     | 12,5                  | 12,7     | 37,8     | 0        | 59,5 | 4,60     | 1,55                  | 0,186                                  | 41,7                 | 101,7 |
| C91/107 | 3       | 2,09   | 0,005                | 9,0  | 29,1     | 0,2     | 10,0                  | 11,2     | 41,1     | 8,4      | 77,0 | 2,62     | 0,90                  | 0,187                                  | 41,8                 | 103,0 |
| C91/108 | 4       | 2,7    | 0,005                | 8,9  | 29,7     | 0,4     | 14,3                  | 13,5     | 42,0     | 0        | 77,6 | 2,63     | 1,27                  | 0,185                                  | 41,5                 | 114,3 |
| C91/103 | 1       | 0,74   | 0,015                | 22,7 | 16,3     | 21,5    | 18,8                  | 8,4      | 32,8     | 2,3      | 75,9 | 3,70     | 4,28                  | 0,835                                  | 62,8                 | 121,3 |
| C91/104 | 2       | 1,47   | 0,015                | 34,7 | 24,6     | 18,9    | 15,3                  | 12,3     | 26,5     | 2,4      | 63,3 | 8,54     | 5,33                  | 0,966                                  | 72,7                 | 158,1 |
| C91/113 | 1       | 0,74   | 0,022                | 26,4 | 25,3     | 10,1    | 21,3                  | 8,0      | 31,1     | 4,1      | 81,1 | 6,69     | 5,62                  | 0,966                                  | 48,3                 | 107,0 |
| C91/117 | 1       | 0,74   | 0,022                | 24,8 | 20,3     | 8,2     | 24,7                  | 9,9      | 32,9     | 3,9      | 67,7 | 5,04     | 6,14                  | 0,805                                  | 40,3                 | 116,7 |
| C91/114 | 2       | 1,47   | 0,022                | 32,9 | 27,5     | 8,0     | 18,5                  | 14,2     | 28,3     | 3,5      | 70,7 | 9,05     | 6,06                  | 0,955                                  | 47,8                 | 119,9 |
| C91/115 | 3       | 2,09   | 0,022                | 29,0 | 26,1     | 9,2     | 22,5                  | 8,0      | 31,3     | 3,0      | 75,1 | 7,55     | 6,52                  | 0,983                                  | 49,2                 | 106,7 |
| C91/116 | 4       | 2,7    | 0,022                | 26,3 | 20,9     | 9,2     | 24,2                  | 8,5      | 34,4     | 2,7      | 76,5 | 5,50     | 6,37                  | 0,941                                  | 47,1                 | 118,2 |
| C91/118 | 4       | 2,7    | 0,022                | 24,3 | 26,1     | 7,2     | 22,4                  | 13,1     | 28,5     | 2,7      | 83,5 | 6,35     | 5,46                  | 0,908                                  | 45,4                 | 112,4 |
| C91/102 | 1       | 0,74   | 0,05                 | 36,1 | 9,5      | 12,2    | 31,8                  | 3,6      | 40,0     | 3,0      | 76,0 | 3,43     | 11,48                 | 1,553                                  | 34,8                 | 101,7 |
| C91/101 | 2       | 1,47   | 0,05                 | 42,9 | 15,4     | 12,1    | 31,8                  | 5,3      | 32,7     | 2,6      | 70,9 | 6,59     | 13,65                 | 1,751                                  | 39,3                 | 115,4 |
| C91/125 | 1       | 0,74   | 0,21                 | 42,8 | 15,0     | 10,0    | 31,6                  | 6,3      | 35,5     | 1,6      | 70,0 | 6,42     | 13,51                 | 1,646                                  | 8,6                  | 95,5  |
| C91/123 | 2       | 1,47   | 0,21                 | 60,0 | 15,3     | 10,2    | 31,1                  | 8,5      | 33,2     | 1,7      | 54,7 | 9,18     | 18,65                 | 1,812                                  | 9,5                  | 95,3  |
| C91/124 | 3       | 2,09   | 0,21                 | 52,4 | 19,9     | 9,5     | 28,8                  | 9,8      | 30,5     | 1,5      | 70,0 | 10,44    | 15,11                 | 1,920                                  | 10,1                 | 94,8  |
| C91/122 | 4       | 2,7    | 0,21                 | 58,8 | 23,3     | 7,8     | 27,5                  | 13,8     | 26,0     | 1,7      | 71,0 | 13,71    | 16,16                 | 2,122                                  | 11,1                 | 94,5  |

Ws = 2,09 g/s (calculé)

pIBA = 0,03 bar (dans l'alimentation du lit entraîné)

pH<sub>2</sub>O<sub>f</sub> = 0,31 bar

pO<sub>2</sub>f = 0 bar

### 6.8.3 Distribution de l'alimentation en oxygène le long du lit entraîné [cf 3.2.1.7]

Tableau 6.11

| N°      | N°<br>cote | pO <sub>2</sub> <sup>t</sup><br>(tot.)bar | pO <sub>2</sub> <sup>t-2</sup><br>bar | pO <sub>2</sub> <sup>t-3</sup><br>bar | pO <sub>2</sub> <sup>f</sup><br>bar | X<br>% | S(MAA)<br>% | S(CO)<br>% | S(CO <sub>2</sub> )<br>% | S(ACE)<br>% | S(PRO)<br>% | S(ACA)<br>% | BC<br>% | R(MAA)<br>% | R(CO <sub>2</sub> )<br>% | F(O <sub>2</sub> ) <sup>f</sup><br>mole/h | X(O <sub>2</sub> )<br>% | BO<br>% |
|---------|------------|---|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|--------|-------------|------------|--------------------------|-------------|-------------|-------------|---------|-------------|--------------------------|---|-------------------------|---------|
| C91/105 | 1          | 0,005                                     | 0                                     | 0                                     | 0                                   | 9,4    | 27,8        | 0,4        | 11,1                     | 9,2         | 42,7        | 8,7         | 68,8    | 2,6         | 1,0                      | 0,182                                     | 40,9                    | 100     |
| C91/152 | 1          | 0,005                                     | 0                                     | 0                                     | 0                                   | 6,7    | 29,9        | 22,3       | 11,5                     | 15,0        | 21,3        | 0           | 98,6    | 2,0         | 0,8                      | 0,273                                     | 61,6                    | 153     |
| C91/106 | 2          | 0,005                                     | 0                                     | 0                                     | 0                                   | 12,5   | 36,8        | 0,3        | 12,5                     | 12,7        | 37,8        | 0           | 59,5    | 4,6         | 1,6                      | 0,186                                     | 41,7                    | 102     |
| C91/107 | 3          | 0,005                                     | 0                                     | 0                                     | 0                                   | 9,0    | 29,1        | 0,2        | 10,0                     | 11,2        | 41,1        | 8,4         | 77,0    | 2,6         | 0,9                      | 0,187                                     | 41,8                    | 103     |
| C91/108 | 4          | 0,005                                     | 0                                     | 0                                     | 0                                   | 8,9    | 29,7        | 0,4        | 14,3                     | 13,5        | 42,0        | 0           | 77,6    | 2,6         | 1,3                      | 0,185                                     | 41,5                    | 114     |
| C91/121 | 2          | 0,010                                     | 0,005                                 | 0                                     | 0                                   | 11,7   | 37,6        | 0,8        | 12,2                     | 13,0        | 36,4        | 0           | 53,4    | 4,4         | 1,4                      | 0,159                                     | 17,8                    | 138     |
| C91/120 | 3          | 0,010                                     | 0,005                                 | 0                                     | 0                                   | 11,0   | 39,7        | 0,2        | 6,5                      | 12,2        | 35,0        | 6,3         | 68,0    | 4,4         | 0,7                      | 0,167                                     | 18,7                    | 125     |
| C91/119 | 4          | 0,010                                     | 0,005                                 | 0                                     | 0                                   | 12,9   | 43,8        | 0,7        | 6,6                      | 13,4        | 30,0        | 5,6         | 69,7    | 5,6         | 0,8                      | 0,207                                     | 23,2                    | 124     |
| C91/128 | 2          | 0,015                                     | 0,010                                 | 0                                     | 0                                   | 13,0   | 31,1        | 0,5        | 15,6                     | 13,6        | 39,2        | 0           | 44,0    | 4,0         | 2,0                      | 0,165                                     | 12,4                    | 145     |
| C91/127 | 3          | 0,015                                     | 0,010                                 | 0                                     | 0                                   | 15,0   | 38,1        | -0,3       | 12,1                     | 12,7        | 37,4        | 0           | 40,9    | 5,7         | 1,8                      | 0,150                                     | 11,2                    | 194     |
| C91/126 | 4          | 0,015                                     | 0,010                                 | 0                                     | 0                                   | 16,6   | 39,7        | 0,7        | 9,4                      | 15,9        | 30,0        | 4,2         | 48,1    | 6,6         | 1,6                      | 0,207                                     | 15,5                    | 112     |
| C91/131 | 2          | 0,022                                     | 0,017                                 | 0                                     | 0                                   | 11,0   | 37,3        | -0,7       | 9,3                      | 14,5        | 39,5        | 0           | 86,1    | 4,1         | 1,0                      | 0,196                                     | 9,8                     | 118     |
| C91/130 | 3          | 0,022                                     | 0,017                                 | 0                                     | 0                                   | 12,1   | 41,0        | 0,2        | 9,6                      | 17,6        | 31,6        | 0           | 61,3    | 5,0         | 1,2                      | 0,170                                     | 8,5                     | 116     |
| C91/129 | 4          | 0,022                                     | 0,017                                 | 0                                     | 0                                   | 15,2   | 42,6        | 0,4        | 8,6                      | 18,6        | 29,7        | 0           | 66,1    | 6,5         | 1,3                      | 0,226                                     | 11,3                    | 112     |
| C91/134 | 2          | 0,069                                     | 0,064                                 | 0                                     | 0                                   | 22,2   | 52,2        | 0,3        | 6,2                      | 15,8        | 25,5        | 0           | 83,0    | 11,6        | 1,4                      | 0,364                                     | 5,9                     | 82      |
| C91/133 | 3          | 0,069                                     | 0,064                                 | 0                                     | 0                                   | 26,4   | 46,4        | 0,4        | 7,4                      | 18,3        | 27,5        | 0           | 68,0    | 12,2        | 2,0                      | 0,380                                     | 6,2                     | 89      |
| C91/132 | 4          | 0,069                                     | 0,064                                 | 0                                     | 0                                   | 27,1   | 50,7        | 0,5        | 5,9                      | 19,7        | 23,3        | 0           | 90,1    | 13,8        | 1,6                      | 0,493                                     | 8,0                     | 93      |
| C91/137 | 2          | 0,069                                     | 0,064                                 | 0                                     | 0,152                               | 39,2   | 60,3        | -0,3       | 10,1                     | 11,6        | 17,5        | 0,8         | 73,3    | 23,6        | 4,0                      | 0,717                                     | 11,7                    | 86      |
| C91/136 | 3          | 0,069                                     | 0,064                                 | 0                                     | 0,152                               | 39,6   | 57,3        | -0,1       | 9,4                      | 13,3        | 19,2        | 1,0         | 76,8    | 22,7        | 3,7                      | 0,740                                     | 12,1                    | 89      |
| C91/135 | 4          | 0,069                                     | 0,064                                 | 0                                     | 0,152                               | 41,9   | 57,0        | 0,1        | 10,0                     | 15,6        | 16,1        | 1,1         | 79,6    | 23,9        | 4,2                      | 0,870                                     | 14,2                    | 95      |

| N°      | N°<br>cote | pO <sub>2</sub> t<br>(tot.)bar | pO <sub>2</sub> t-2<br>bar | pO <sub>2</sub> t-3<br>bar | pO <sub>2</sub> f<br>bar | X<br>% | S(MAA)<br>% | S(CO)<br>% | S(CO <sub>2</sub> )<br>% | S(ACE)<br>% | S(PRO)<br>% | S(ACA)<br>% | BC<br>% | R(MAA)<br>% | R(CO <sub>2</sub> )<br>% | F(O <sub>2</sub> ) <sup>c</sup><br>mole/h | X(O <sub>2</sub> )<br>% | BO<br>% |
|---------|------------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------|--------|-------------|------------|--------------------------|-------------|-------------|-------------|---------|-------------|--------------------------|---|-------------------------|---------|
| C91/121 | 2          | 0,010                          | 0,005                      | 0                          | 0                        | 11,7   | 37,6        | 0,8        | 12,2                     | 13,0        | 36,4        | 0           | 53,4    | 4,4         | 1,4                      | 0,159                                     | 17,8                    | 138     |
| C91/120 | 3          | 0,010                          | 0,005                      | 0                          | 0                        | 11,0   | 39,7        | 0,2        | 6,5                      | 12,2        | 35,0        | 6,3         | 68,0    | 4,4         | 0,7                      | 0,167                                     | 18,7                    | 125     |
| C91/119 | 4          | 0,010                          | 0,005                      | 0                          | 0                        | 12,9   | 43,8        | 0,7        | 6,6                      | 13,4        | 30,0        | 5,6         | 69,7    | 5,6         | 0,8                      | 0,207                                     | 23,2                    | 124     |
| C91/128 | 2          | 0,015                          | 0,010                      | 0                          | 0                        | 13,0   | 31,1        | 0,5        | 15,6                     | 13,6        | 39,2        | 0           | 44,0    | 4,0         | 2,0                      | 0,165                                     | 12,4                    | 145     |
| C91/127 | 3          | 0,015                          | 0,010                      | 0                          | 0                        | 15,0   | 38,1        | -0,3       | 12,1                     | 12,7        | 37,4        | 0           | 40,9    | 5,7         | 1,8                      | 0,150                                     | 11,2                    | 194     |
| C91/126 | 4          | 0,015                          | 0,010                      | 0                          | 0                        | 16,6   | 39,7        | 0,7        | 9,4                      | 15,9        | 30,0        | 4,2         | 48,1    | 6,6         | 1,6                      | 0,207                                     | 15,5                    | 112     |
| C91/176 | 3          | 0,015                          | 0,005                      | 0,005                      | 0,152                    | 23,5   | 72,4        | 0,9        | 1,9                      | 14,2        | 10,0        | 0,6         | 182*    | 17,0        | 0,4                      | 0,732                                     | 54,7                    | 209     |
| C91/178 | 3          | 0,015                          | 0,005                      | 0,005                      | 0,152                    | 24,8   | 64,5        | 1,1        | 3,7                      | 14,6        | 14,6        | 1,7         | 124*    | 16,0        | 0,9                      | 0,600                                     | 44,8                    | 204     |
| C91/175 | 4          | 0,015                          | 0,005                      | 0,005                      | 0,152                    | 29,4   | 75,0        | 0,8        | 2,5                      | 11,9        | 9,4         | 0,4         | 181*    | 22,0        | 0,7                      | 0,921                                     | 68,9                    | 177     |
| C91/177 | 4          | 0,015                          | 0,005                      | 0,005                      | 0,152                    | 27,3   | 73,5        | 0,7        | 1,0                      | 15,1        | 9,2         | 0,6         | 190*    | 20,1        | 0,3                      | 0,834                                     | 62,3                    | 183     |
| C91/180 | 3          | 0,020                          | 0,005                      | 0,010                      | 0,152                    | 25,1   | 74,1        | 0,7        | 1,6                      | 14,9        | 8,3         | 0,5         | 230*    | 18,6        | 0,4                      | 0,973                                     | 54,5                    | 236     |
| C91/179 | 4          | 0,020                          | 0,005                      | 0,010                      | 0,152                    | 29,1   | 68,5        | 1,1        | 2,3                      | 17,3        | 10,2        | 0,6         | 175*    | 19,9        | 0,7                      | 0,924                                     | 51,8                    | 202     |
| C91/182 | 3          | 0,049                          | 0,005                      | 0,039                      | 0,152                    | 31,9   | 74,6        | 0,6        | 3,9                      | 12,3        | 8,4         | 0,3         | 156*    | 23,8        | 1,2                      | 0,947                                     | 21,8                    | 107     |
| C91/181 | 4          | 0,049                          | 0,005                      | 0,039                      | 0,152                    | 36,4   | 68,2        | 0,7        | 5,8                      | 13,9        | 10,9        | 0,5         | 103*    | 24,8        | 2,1                      | 0,803                                     | 18,5                    | 99      |
| C91/184 | 3          | 0,020                          | 0,010                      | 0,005                      | 0,152                    | 22,5   | 65,5        | 0,7        | 6,6                      | 14,5        | 12,8        | 0           | 102*    | 14,7        | 1,5                      | 0,501                                     | 28,1                    | 197     |
| C91/183 | 4          | 0,020                          | 0,010                      | 0,005                      | 0,152                    | 28,0   | 61,9        | 0,8        | 7,4                      | 16,1        | 13,8        | 0           | 86*     | 17,4        | 2,1                      | 0,553                                     | 31,0                    | 160     |

(\*) problème d'analyse (BC est erroné, et les valeurs qui en dépendent le sont également)

pIBA=0,03 bar (dans l'alimentation du lit entraîné)

pO<sub>2</sub>t-1=0,005 bar

pH<sub>2</sub>O<sub>f</sub>=0,31 bar

Ws=2,09 g/s (calculé)

## 6.8.4 Influence de la teneur en acide isobutyrique [cf 3.2.1.8]

Tableau 6.12

| N°     | N° cote | cote m | pIBA bar | pO <sub>2</sub> bar | X %  | S(MAA) % | S(CO) % | S(CO <sub>2</sub> ) % | S(ACE) % | S(ACA) % | BC %  | W <sub>s</sub> g/s | R(MAA) % | R(CO <sub>2</sub> ) % | F(O <sub>2</sub> ) <sup>c</sup> mole/h | X(O <sub>2</sub> ) % | BO %  |
|--------|---------|--------|----------|---------------------|------|----------|---------|-----------------------|----------|----------|-------|--------------------|----------|-----------------------|--|----------------------|-------|
| C92/1  | 0       | 0,1    | 0,03     | 0,023               | 11,3 | 63,6     | 0       | 23,0                  | 13,3     | 0        | 60,4  | 3,87               | 7,2      | 2,6                   | 0,287                                  | 14,6                 | 130,0 |
| C92/6  | 0       | 0,1    | 0,03     | 0,023               | 10,2 | 60,1     | 0       | 28,5                  | 11,4     | 0        | 54,6  | 3,56               | 6,1      | 2,9                   | 0,267                                  | 13,6                 | 102,7 |
| C92/3  | 1       | 0,74   | 0,03     | 0,023               | 10,6 | 54,0     | 5,8     | 27,5                  | 12,7     | 0        | 72,7  | 3,87               | 5,7      | 2,9                   | 0,391                                  | 20,0                 | 102,5 |
| C92/5  | 2       | 1,47   | 0,03     | 0,023               | 12,1 | 45,3     | 7,6     | 33,9                  | 13,2     | 0        | 63,6  | 3,87               | 5,5      | 4,1                   | 0,459                                  | 23,4                 | 104,5 |
| C92/8  | 2       | 1,47   | 0,03     | 0,023               | 11,3 | 57,6     | 0       | 30,3                  | 12,1     | 0        | 64,5  | 3,56               | 6,5      | 3,4                   | 0,365                                  | 18,6                 | 131,6 |
| C92/4  | 3       | 2,09   | 0,03     | 0,023               | 10,9 | 58,5     | 4,5     | 19,3                  | 17,7     | 0        | 100,9 | 3,87               | 6,4      | 2,1                   | 0,451                                  | 23,0                 | 112,2 |
| C92/9  | 3       | 2,09   | 0,03     | 0,023               | 10,7 | 48,6     | 7,8     | 29,6                  | 14,0     | 0        | 61,4  | 3,56               | 5,2      | 3,2                   | 0,360                                  | 18,3                 | 105,8 |
| C92/10 | 4       | 2,7    | 0,03     | 0,023               | 11,1 | 58,1     | 0       | 27,3                  | 14,6     | 0        | 66,1  | 3,56               | 6,4      | 3,0                   | 0,345                                  | 17,6                 | 102,0 |
| C92/60 | 1       | 0,74   | 0,01     | 0,008               | 17,3 | 51,3     | 12,1    | 11,7                  | 16,8     | 8,2      | 49,4  | 7,45               | 8,9      | 2,0                   | 0,120                                  | 18,5                 | 140,6 |
| C92/59 | 2       | 1,47   | 0,01     | 0,008               | 18,8 | 56,6     | 0       | 25,5                  | 17,9     | 0        | 46,8  | 7,45               | 10,7     | 4,8                   | 0,133                                  | 20,5                 | 116,9 |
| C92/58 | 3       | 2,09   | 0,01     | 0,008               | 17,3 | 70,4     | 0       | 7,8                   | 17,6     | 4,1      | 60,3  | 7,45               | 12,2     | 1,4                   | 0,095                                  | 14,6                 | 102,9 |
| C92/57 | 4       | 2,7    | 0,01     | 0,008               | 19,2 | 63,4     | 0       | 12,1                  | 20,7     | 3,8      | 49,2  | 7,45               | 12,2     | 2,3                   | 0,102                                  | 15,7                 | 102,3 |

pO<sub>2</sub>f=0 bar

pH<sub>2</sub>O f=0,31 bar

S(PRO) ≈ 0%

## 6.8.5 Influence du "stripping" entre les réacteurs [cf 3.2.1.9]

Tableau 6.13

| N°     | N°<br>cote | cote<br>m | pH <sub>2</sub> O <sub>a</sub><br>bar | X<br>% | S(MAA)<br>% | S(CO)<br>% | S(CO <sub>2</sub> )<br>% | S(ACE)<br>% | S(ACA)<br>% | BC<br>% | W <sub>s</sub><br>g/s | R(MAA)<br>% | R(CO <sub>2</sub> )<br>% | F(O <sub>2</sub> ) <sup>c</sup><br>mole/h | X(O <sub>2</sub> )<br>% | BO<br>% |
|--------|------------|-----------|---------------------------------------|--------|-------------|------------|--------------------------|-------------|-------------|---------|-----------------------|-------------|--------------------------|---|-------------------------|---------|
| C92/1  | 0          | 0,1       | 0                                     | 11,3   | 63,6        | 0          | 23,0                     | 13,3        | 0           | 60,4    | 3,87                  | 7,2         | 2,6                      | 0,287                                     | 14,6                    | 130,0   |
| C92/6  | 0          | 0,1       | 0                                     | 10,2   | 60,1        | 0          | 28,5                     | 11,4        | 0           | 54,6    | 3,56                  | 6,1         | 2,9                      | 0,267                                     | 13,6                    | 102,7   |
| C92/3  | 1          | 0,74      | 0                                     | 10,6   | 54,0        | 5,8        | 27,5                     | 12,7        | 0           | 72,7    | 3,87                  | 5,7         | 2,9                      | 0,391                                     | 20,0                    | 102,5   |
| C92/5  | 2          | 1,47      | 0                                     | 12,1   | 45,3        | 7,6        | 33,9                     | 13,2        | 0           | 63,6    | 3,87                  | 5,5         | 4,1                      | 0,459                                     | 23,4                    | 104,5   |
| C92/8  | 2          | 1,47      | 0                                     | 11,3   | 57,6        | 0          | 30,3                     | 12,1        | 0           | 64,5    | 3,56                  | 6,5         | 3,4                      | 0,365                                     | 18,6                    | 131,6   |
| C92/4  | 3          | 2,09      | 0                                     | 10,9   | 58,5        | 4,5        | 19,3                     | 17,7        | 0           | 100,9   | 3,87                  | 6,4         | 2,1                      | 0,451                                     | 23,0                    | 112,2   |
| C92/9  | 3          | 2,09      | 0                                     | 10,7   | 48,6        | 7,8        | 29,6                     | 14,0        | 0           | 61,4    | 3,56                  | 5,2         | 3,2                      | 0,360                                     | 18,3                    | 105,8   |
| C92/10 | 4          | 2,7       | 0                                     | 11,1   | 58,1        | 0          | 27,3                     | 14,6        | 0           | 66,1    | 3,56                  | 6,4         | 3,0                      | 0,345                                     | 17,6                    | 102,0   |
| C92/47 | 0          | 0,1       | 0,6                                   | 13,3   | 60,8        | 0          | 18,7                     | 17,9        | 2,6         | 51,4    | 4,80                  | 8,1         | 2,5                      | 0,267                                     | 13,6                    | 117,1   |
| C92/43 | 1          | 0,74      | 0,6                                   | 9,4    | 57,7        | 5,1        | 19,7                     | 14,8        | 2,8         | 66,3    | 5,35                  | 5,4         | 1,8                      | 0,269                                     | 13,7                    | 105,0   |
| C92/48 | 1          | 0,74      | 0,6                                   | 9,8    | 64,6        | 0          | 11,2                     | 18,4        | 5,7         | 60,6    | 4,80                  | 6,3         | 1,1                      | 0,192                                     | 9,8                     | 168,1   |
| C92/44 | 2          | 1,47      | 0,6                                   | 12,6   | 53,3        | 5,2        | 20,8                     | 17,3        | 3,4         | 47,4    | 5,35                  | 6,7         | 2,6                      | 0,271                                     | 13,8                    | 104,1   |
| C92/49 | 2          | 1,47      | 0,6                                   | 12,2   | 62,3        | 7,4        | 9,9                      | 16,6        | 3,7         | 59,9    | 4,80                  | 7,6         | 1,2                      | 0,250                                     | 12,8                    | 102,5   |
| C92/45 | 3          | 2,09      | 0,6                                   | 11,3   | 59,7        | 5,1        | 16,5                     | 15,8        | 2,9         | 59,6    | 5,35                  | 6,8         | 1,9                      | 0,268                                     | 13,7                    | 101,3   |
| C92/50 | 3          | 2,09      | 0,6                                   | 12,3   | 65,7        | 0          | 15,4                     | 16,3        | 2,6         | 64,0    | 4,80                  | 8,1         | 1,9                      | 0,275                                     | 14,0                    | 106,4   |
| C92/46 | 4          | 2,7       | 0,6                                   | 13,9   | 55,0        | 5,5        | 17,6                     | 19,2        | 2,8         | 44,8    | 5,35                  | 7,7         | 2,4                      | 0,259                                     | 13,2                    | 100,8   |

p<sub>IBA</sub> = 0,03 bar (dans l'alimentation du lit entraîné)

p<sub>O<sub>2</sub>t</sub> = 0,023 bar

p<sub>O<sub>2</sub>f</sub> = 0 bar

p<sub>H<sub>2</sub>O<sub>f</sub></sub> = 0,31 bar

S(PRO) ≈ 0%

## 6.8.6 Influence de l'eau dans le lit entraîné [cf 3.2.1.10]

Tableau 6.14

| N°      | N°<br>cote | cote<br>m | pO <sub>2</sub> f<br>bar | pH <sub>2</sub> Of<br>bar | X<br>% | S(MAA)<br>% | S(CO)<br>% | S(CO <sub>2</sub> )<br>% | S(ACE)<br>% | S(PRO)<br>% | S(ACA)<br>% | BC<br>% | R(MAA)<br>% | R(CO <sub>2</sub> )<br>% | F(O <sub>2</sub> ) <sup>c</sup><br>mole/h | X(O <sub>2</sub> )<br>% | BO<br>% |
|---------|------------|-----------|--------------------------|---------------------------|--------|-------------|------------|--------------------------|-------------|-------------|-------------|---------|-------------|--------------------------|---|-------------------------|---------|
| C91/140 | 2          | 1,47      | 0,005                    | 0,358                     | 31,7   | 56,3        | 10,3       | 7,2                      | 13,0        | 12,5        | 0,7         | 75,8    | 17,9        | 2,3                      | 0,705                                     | 158,0                   | 228,4   |
| C91/139 | 3          | 2,09      | 0,005                    | 0,358                     | 31,0   | 67,8        | 1,7        | 5,3                      | 14,5        | 10,0        | 0,7         | 85,2    | 21,0        | 1,6                      | 0,577                                     | 129,3                   | 220,3   |
| C91/138 | 4          | 2,7       | 0,005                    | 0,358                     | 38,2   | 59,1        | 8,8        | 8,2                      | 12,0        | 11,2        | 0,6         | 70,8    | 22,6        | 3,1                      | 0,798                                     | 178,9                   | 252,5   |
| C91/143 | 2          | 1,47      | 0,175                    | 0,174                     | 39,3   | 31,8        | 1,8        | 25,0                     | 31,9        | 6,8         | 2,7         | 48,9    | 12,5        | 9,8                      | 0,951                                     | 5,9                     | 95,0    |
| C91/142 | 3          | 2,09      | 0,175                    | 0,174                     | 30,0   | 53,6        | 1,1        | 8,4                      | 26,9        | 7,1         | 2,8         | 106,9   | 16,1        | 2,5                      | 0,918                                     | 5,7                     | 96,4    |
| C91/141 | 4          | 2,7       | 0,175                    | 0,174                     | 35,4   | 45,9        | 1,5        | 14,0                     | 28,2        | 8,4         | 2,1         | 82,3    | 16,2        | 4,9                      | 1,021                                     | 6,3                     | 95,0    |
| C91/147 | 2          | 1,47      | 0,022                    | 0,179                     | 29,9   | 63,9        | 2,5        | 16,3                     | 17,4        | 0           | 0           | 58,9    | 19,1        | 4,9                      | 0,647                                     | 32,4                    | 176,2   |
| C91/146 | 3          | 2,09      | 0,022                    | 0,179                     | 24,9   | 74,9        | 1,6        | 10,5                     | 13,0        | 0           | 0           | 73,9    | 18,6        | 2,6                      | 0,526                                     | 26,3                    | 105,8   |
| C91/145 | 4          | 2,7       | 0,022                    | 0,179                     | 30,1   | 69,7        | 2,5        | 14,7                     | 13,1        | 0           | 0           | 55,8    | 21,0        | 4,4                      | 0,576                                     | 28,8                    | 103,9   |

pIBA = 0,03 bar (dans l'alimentation du lit entraîné)

pO<sub>2</sub>f = 0,152 bar

pH<sub>2</sub>Of = 0,31 bar

Ws = 2,09 g/s (calculé)

### 6.8.7 Influence du niveau d'alimentation en réactifs (temps de contact) [cf 3.2.1.11]

Tableau 6.15

| N°     | N°<br>cote | pIBA<br>bar | pO <sub>2</sub> <sup>f</sup><br>bar | pIBA <sup>a</sup><br>bar | pO <sub>2</sub> <sup>a</sup><br>bar | X<br>% | S(MAA)<br>% | S(CO)<br>% | S(CO <sub>2</sub> )<br>% | S(ACE)<br>% | S(PRO)<br>% | S(ACA)<br>% | BC<br>% | w <sub>s</sub><br>g/s | R(MAA)<br>% | R(CO <sub>2</sub> )<br>% | F(O <sub>2</sub> ) <sup>c</sup><br>mole/h | X(O <sub>2</sub> )<br>% | BO<br>% |
|--------|------------|-------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------|-------------|------------|--------------------------|-------------|-------------|-------------|---------|-----------------------|-------------|--------------------------|---|-------------------------|---------|
| C92/60 | 1          | 0,01        | 0,008                               | 0                        | 0                                   | 17,3   | 51,3        | 12,1       | 11,7                     | 16,8        | 0           | 8,2         | 49,4    | 7,45                  | 8,9         | 2,0                      | 0,120                                     | 18,5                    | 141     |
| C92/59 | 2          | 0,01        | 0,008                               | 0                        | 0                                   | 18,8   | 56,6        | 0          | 25,5                     | 17,9        | 0           | 0           | 46,8    | 7,45                  | 10,7        | 4,8                      | 0,133                                     | 20,5                    | 117     |
| C92/58 | 3          | 0,01        | 0,008                               | 0                        | 0                                   | 17,3   | 70,4        | 0          | 7,8                      | 17,6        | 0           | 4,1         | 60,3    | 7,45                  | 12,2        | 1,4                      | 0,095                                     | 14,6                    | 103     |
| C92/57 | 4          | 0,01        | 0,008                               | 0                        | 0                                   | 19,2   | 63,4        | 0          | 12,1                     | 20,7        | 0           | 3,8         | 49,2    | 7,45                  | 12,2        | 2,3                      | 0,102                                     | 15,7                    | 102     |
| C92/66 | 0          | 0           | 0                                   | 0,009                    | 0,006                               | 69,8   | 41,1        | 6,8        | 24,0                     | 24,7        | 0           | 3,3         | 54,1    | 4,84                  | 28,7        | 16,8                     | 0,547                                     | 98,6                    | 129     |
| C92/65 | 1          | 0           | 0                                   | 0,009                    | 0,006                               | 70,3   | 40,6        | 6,5        | 21,7                     | 27,6        | 0           | 3,6         | 56,3    | 4,84                  | 28,6        | 15,3                     | 0,547                                     | 98,5                    | 129     |
| C92/64 | 2          | 0           | 0                                   | 0,009                    | 0,006                               | 73,8   | 38,9        | 3,4        | 19,8                     | 23,1        | 12,5        | 2,3         | 69,0    | 4,84                  | 28,7        | 14,6                     | 0,598                                     | 107,8                   | 144     |
| C92/63 | 3          | 0           | 0                                   | 0,009                    | 0,006                               | 70,3   | 41,8        | 3,3        | 18,9                     | 23,1        | 10,6        | 2,3         | 77,5    | 4,84                  | 29,4        | 13,3                     | 0,626                                     | 112,8                   | 148     |

(\*) Pression partielle de IBA (ou O<sub>2</sub>) introduit dans la vanne en L; teneur exprimée par rapport au gaz de transport.

pO<sub>2</sub><sup>f</sup>=0 bar

pH<sub>2</sub>O<sup>f</sup>=0,31 bar

## 6.9 DECOUPLAGE DES PHASES DE REACTION ET DE REGENERATION EN LIT FIXE [cf 3.2.2.4]

Tableaux 6.16 Résultats du lit fixe en fonctionnement découplé.

6.16a:  $p_{H_2O}=0,6$  bar dans les conditions standard.

| Temps de régénération | Temps phase de réaction, en mn | F(IBA) mole/h | F(MAA) mole/h | F(ACE) mole/h | F(PRO) mole/h | F(CO <sub>2</sub> ) mole/h | F(CO) mole/h | BC % | (100%-BC) % | X %  | S(MAA) % | S(ACE) % | S(PRO) % | S(CO <sub>2</sub> ) % | S(CO) % |
|-----------------------|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------------------|--------------|------|-------------|------|----------|----------|----------|-----------------------|---------|
| -                     | cdts stand.                    | 0,0521        | 0,0116        | 0,0034        | 0,00051       | 0,0034                     | 0,00043      | 98,8 | 1,2         | 22,9 | 74,8     | 22,1     | 3,3      | -0,1                  | -0,1    |
| 0mn                   | 19,5                           | 0,0442        | 0,0081        | 0,0026        | 0             | 0,0032                     | 0,00104      | 80,9 | 19,1        | 20,1 | 72,7     | 23,7     | 0,0      | 1,2                   | 2,3     |
|                       | 34,5                           | 0,0471        | 0,0061        | 0,0022        | 0             | 0,0029                     | 0,00106      | 81,5 | 18,5        | 15,6 | 69,6     | 25,3     | 0,0      | 2,1                   | 3,0     |
|                       | 49,5                           | 0,0494        | 0,0047        | 0,0018        | 0             | 0,0024                     | 0,00121      | 82,3 | 17,7        | 12,4 | 67,5     | 26,0     | 0,0      | 2,2                   | 4,4     |
| 40mn                  | 19,5                           | 0,0342        | 0,0093        | 0,0024        | 0             | 0,0029                     | 0,00099      | 67,6 | 32,4        | 26,1 | 76,9     | 20,0     | 0,0      | 1,1                   | 2,1     |
|                       | 34,5                           | 0,0446        | 0,0083        | 0,0024        | 0             | 0,0029                     | 0,00099      | 81,3 | 18,7        | 19,9 | 75,0     | 21,7     | 0,0      | 1,1                   | 2,2     |
|                       | 49,5                           | 0,0462        | 0,0070        | 0,0023        | 0             | 0,0027                     | 0,00107      | 81,6 | 18,4        | 17,3 | 72,3     | 23,9     | 0,0      | 1,1                   | 2,8     |
| 25h                   | 19,5                           | 0,0191        | 0,0092        | 0,0029        | 0,00096       | 0,0064                     | 0,00116      | 48,4 | 51,6        | 42,4 | 65,9     | 20,6     | 6,8      | 6,3                   | 0,4     |
|                       | 34,5                           | 0,0320        | 0,0114        | 0,0029        | 0,00083       | 0,0061                     | 0,00124      | 70,3 | 29,7        | 33,4 | 70,9     | 18,3     | 5,2      | 5,0                   | 0,6     |
|                       | 49,5                           | 0,0387        | 0,0119        | 0,0031        | 0,00074       | 0,0058                     | 0,00116      | 80,7 | 19,3        | 29,9 | 72,2     | 18,5     | 4,5      | 4,2                   | 0,6     |
|                       | 2892                           | 0,0638        | 0,0010        | 0             | 0             | 0                          | 0            | 94,6 | 5,4         | 1,5  | 100,0    | 0,0      | 0,0      | 0,0                   | 0,0     |

6.16b:  $p_{H_2O}=0,3$  bar dans les conditions standard.

| Temps de régénération | Temps phase de réaction, en mn | F(IBA) mole/h | F(MAA) mole/h | F(ACE) mole/h | F(PRO) mole/h | F(CO <sub>2</sub> ) mole/h | F(CO) mole/h | BC % | (100%-BC) % | X %  | S(MAA) % | S(ACE) % | S(PRO) % | S(CO <sub>2</sub> ) % | S(CO) % |
|-----------------------|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------------------|--------------|------|-------------|------|----------|----------|----------|-----------------------|---------|
| -                     | cdts stand.                    | 0,0561        | 0,0088        | 0,0021        | 0,00047       | 0,0029                     | 0,00053      | 98,8 | 1,2         | 17,1 | 75,9     | 18,2     | 4,1      | 1,7                   | 0,1     |
| 0mn                   | 19,5                           | 0,0454        | 0,0082        | 0,0027        | 0             | 0,0030                     | 0,00113      | 82,7 | 17,3        | 19,9 | 72,5     | 24,4     | 0,0      | 0,6                   | 2,5     |
|                       | 34,5                           | 0,0478        | 0,0061        | 0,0023        | 0             | 0,0028                     | 0,00110      | 82,7 | 17,3        | 15,5 | 69,6     | 25,7     | 0,0      | 1,6                   | 3,1     |
|                       | 49,5                           | 0,0535        | 0,0050        | 0,0019        | 0             | 0,0025                     | 0,00104      | 88,8 | 11,2        | 12,1 | 68,3     | 26,2     | 0,0      | 2,0                   | 3,6     |
| 40min                 | 19,5                           | 0,0286        | 0,0122        | 0,0038        | 0,00069       | 0,0050                     | 0,00124      | 66,8 | 33,2        | 37,4 | 71,2     | 22,2     | 4,1      | 1,7                   | 0,8     |
|                       | 34,5                           | 0,0350        | 0,0117        | 0,0040        | 0,00073       | 0,0052                     | 0,00144      | 75,9 | 24,1        | 32,5 | 69,3     | 23,6     | 4,3      | 1,8                   | 1,1     |
|                       | 49,5                           | 0,0391        | 0,0112        | 0,0041        | 0,00072       | 0,0057                     | 0,00158      | 81,4 | 18,6        | 29,9 | 67,3     | 24,7     | 4,3      | 2,3                   | 1,3     |



## 6.10 EVALUATION DE L'INFLUENCE DE LA DIFFUSION

### 6.10.1 Détermination des grandeurs thermodynamiques et de transport

En tout premier lieu, il faut rassembler les données relatives aux conditions de fonctionnement [fig 3.28] [cf 3.3.2] et de données thermodynamiques [réf 115]:

- les masses molaires des différentes espèces impliquées:  $M_i$
- les données critiques:  $V_{c_i}$ ,  $T_{c_i}$
- les moments dipolaires:  $\mu_i$
- les facteurs acentriques de PITZER:  $\omega_i$
- les capacités calorifiques à pression constante:  $C_{p_i}$
- les enthalpie des réactions en jeu:  $\Delta H_i$

L'enthalpie utilisée dans ce qui suit,  $\Delta \bar{H}$ , est une moyenne pondérée par les sélectivités des différentes réactions qui ont lieu sur le catalyseur. On suppose que les sélectivités déterminées expérimentalement, c'est-à-dire dans le milieu extérieur (fluide) sont les mêmes qu'à la surface du catalyseur.

$$\Delta \bar{H} = \sum_i \Delta H_i \cdot S_i$$

Les méthodes de calcul [réf 117-126] présentées dans la suite ont été choisies en tenant compte des recommandations contenues dans les ouvrages:

- "The Properties of Gases and Liquids", 3ème et 4ème éditions, 1977 et 1987 [réf 115];
- "Génie de la réaction chimique", Tec et Doc, Lavoisier, 1993 [réf 116].

Les références originales sont à trouver dans ces ouvrages.

#### 6.10.1.1 Coefficient de diffusion

Pour le réactif  $i$  on détermine le coefficient de diffusion global [réf 117]:

$$D_{im} = \left( \sum_{j \neq i} \frac{x_j}{D_{ij}} \right)^{-1}$$

où  $D_{ij}$  est le coefficient de diffusion binaire des composants  $i$  et  $j$  ( $i$  est le réactif), qui peut être évalué par la relation de FULLER [réf 118]

$$D_{ij} = \frac{0,000452 \cdot T^{1.75}}{P \cdot M_{ij}^{1/2} \cdot \left[ (\sum v)_i^{1/3} + (\sum v)_j^{1/3} \right]^2}$$

$(\sum v)_i$  est le volume de diffusion atomique déduit de la table de FULLER [réf 118], P, la pression totale du milieu fluide, T (ou Te), la température, et  $M_{ij}$ , la masse volumique binaire, définie par la formule.

$$M_{ij} = \frac{2 \cdot M_i \cdot M_j}{M_i + M_j}$$

Pour le cas de phénomènes intra-granulaires (diffusion interne), s'il y a une contrainte au déplacement des molécules due à l'étroitesse des pores, le coefficient de diffusion doit, dans ce cas, tenir compte du diamètre des pores. Le coefficient de diffusion de KNUDSEN satisfait à cette condition. Notre étude est centrée sur le réactif IBA; le fluide est principalement constitué d'azote; le coefficient de diffusion de KNUDSEN est donc établi pour le mélange binaire IBA-N<sub>2</sub>.

$$D_k = \frac{\delta_p}{3} \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot R \cdot T}{\pi} \cdot \left( \frac{1}{M_{IBA}} + \frac{1}{M_{N_2}} \right)}$$

$\delta_p = 4 \cdot V_{sp} / S_p$  est le diamètre moyen des pores, où  $S_p$  est la surface spécifique du grain, et  $V_{sp}$ , le volume spécifique.

### 6.10.1.2 Viscosité

Les différentes grandeurs utilisées dans ce paragraphe sont exprimées en unités C.G.S., car c'est la voie usuelle; seule la viscosité globale a été convertie en unités du système international, en Pa.s, en l'occurrence.

La viscosité d'un mélange de gaz est donnée par la formule simplifiée de WILKE:

$$\eta_m = 10^{-7} \cdot \sum_i \frac{x_i \cdot \eta_i}{z \cdot x_i \cdot \Phi_{ij}} \text{ [en Pa.s]}$$

où  $\Phi_{ij}$  est un facteur intermédiaire; d'après WILKE,  $\Phi_{ij}$  peut être calculé même pour des

mélanges contenant les composés polaires, par la relation:

$$\Phi_{ij} = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{1/2} \cdot \left( \frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[ 8 \cdot \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{1/2}}$$

Les viscosités individuelles,  $\eta_i$ , des différentes espèces, si elles ne se trouvent pas dans les tables, peuvent être évaluées par plusieurs méthodes; celle de CHUNG est adaptée aux gaz polaires.

$$\eta_i = 40,785 \cdot \frac{F_{C_i} \cdot (M_i \cdot T)^{1/2}}{V_{C_i}^{2/3} \cdot \Omega_{C_i}}$$

$\Omega_{C_i}$  est appelé intégrale de collision visqueuse

$$\Omega_{C_i} = A \cdot (T_i^*)^{-B} + C \cdot e^{-D \cdot T_i^*} + E \cdot e^{-F \cdot T_i^*}$$

avec

$$A = 1,16145, B = 0,14874, C = 0,52487, D = 0,77320, E = 2,16178, F = 2,43787$$

$T_i^*$  est la température adimensionnelle. Comme elle est fonction de la température critique  $T_{C_i}$ , elle est différente pour chaque composant.

$$T_i^* = 1,2593 \cdot \frac{T}{T_{C_i}}$$

La viscosité individuelle  $\eta_i$  fait en outre intervenir un facteur, appelé facteur polaire et de forme moléculaire, spécifique à chaque espèce.

$$F_{C_i} = 1 - 0,2756 \cdot \omega_i + 0,059035 \cdot \mu_{r_i}^+ + K_i$$

où  $K_i$  est une correction polaire et  $\mu_{r_i}^+$ , le moment dipolaire réduit

$$\mu r_i = 131,1 \cdot \frac{\mu_i}{(V_{c_i} \cdot T_{c_i})^{1/2}}$$

$\mu_i$  est le moment dipolaire,  $V_{c_i}$ , le volume critique, et  $T_{c_i}$ , la température critique du composé.

### 6.10.1.3 Conductivité thermique

Les calculs relatifs aux transferts de chaleur font intervenir la conductivité thermique du mélange,  $\lambda_m$  déterminée par une relation proposée par WASSILJEW,

$$\lambda_m = \sum_i \frac{x_i \cdot \lambda_i}{\sum_j x_j \cdot A_{ij}}$$

Pour évaluer  $\lambda_i$ , la conductivité individuelle relative à l'espèce  $i$ , STIEL et THODOS proposent la relation:

$$\lambda_i = \frac{\eta_i \cdot C_{v_i}}{M_i} \cdot \left( 1,15 + 2,03 \cdot \frac{R}{C_{v_i}} \right)$$

Les valeurs de la conductivité individuelle peuvent également être obtenues par la corrélation polynomiale de MILLER.

Les viscosités individuelles sont exprimées en Pa.s.

Les capacités calorifiques à volume constant,  $C_{v_i}$ , pour les gaz sont données par la formule

$$C_{v_i} = C_{p_i} - R$$

D'après MASON et SAXENA, si l'on a affaire à des gaz monoatomiques, les coefficients  $A_{ij}$  peuvent être assimilés aux facteurs intermédiaires,  $\Phi_{ij}$ , déjà définis précédemment [cf 6.10.1.2]; la généralisation aux molécules polyatomiques donne des résultats satisfaisants.

### 6.10.2 Diffusion externe

Le processus réactionnel n'est pas limité par la diffusion externe si la conversion,  $X_{cal}$ , du réactif que l'on va calculer est supérieure à la conversion expérimentale,  $X_{exp}$ . Notons qu'en intégrant les espèces adsorbées dans la conversion expérimentale (c'est-à-dire en prenant  $BC = 100\%$ ), la limitation par la diffusion externe est surestimée.

$$X_{exp} = \frac{BC \cdot F(IBA)^\circ - F(IBA)}{BC \cdot F(IBA)^\circ}$$

$$X_{cal} = \frac{F(IBA)_{max}}{F(IBA)^\circ}$$

$F(IBA)_{max}$  est le débit maximum de réactif autorisé par la diffusion à passer à travers la surface d'échange  $S_{éch}$ :

$$F(IBA)_{max} = k_D \cdot S_{éch} \cdot C_e$$

$k_D$  est le coefficient de transfert de matière, et  $C_e$ , la concentration extérieure en réactif.

avec

$$S_{éch} = \frac{(1 - \epsilon)}{d} \cdot 6 \cdot \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot L$$

où  $L$ ,  $D$ ,  $\epsilon$  et  $d$ , sont respectivement, la hauteur, le diamètre, la porosité du lit, et de diamètre des particules.

Le coefficient de transfert de matière est obtenu en appliquant la formule suivante:

$$k_D = \frac{Sh \cdot D_{IBA,m}}{d}$$

Pour un lit contenant des particules en mouvement, pour lequel on a un nombre de REYNOLDS,  $Re_p \leq 100$ , la valeur du nombre de SHERWOOD,  $Sh$ , peut être calculée de façon approximative par la formule:

$$Sh \approx 0,02.Rep^{1,3}$$

Rappelons que le nombre de REYNOLDS est défini comme suit:

$$Rep = \frac{\rho_g \cdot d \cdot Ur}{\eta_m}$$

S'il n'y a pas de limitation par la diffusion externe, on peut examiner le cas de la diffusion interne seule.

### **6.10.3 Diffusion interne - gradients externe et interne de température**

Pour distinguer entre limitation par la diffusion interne et limitation par la réaction chimique, on fait appel à un discriminant,  $\eta_s$ , l'efficacité du grain.  $\eta_s$  est le rapport entre la vitesse apparente des réactions, et la vitesse dans les conditions de surface.

$$\eta_s = \frac{\bar{\Gamma}_{app}}{\Gamma_s}$$

Lorsque l'efficacité est inférieure à l'unité, il y a limitation par la diffusion interne.

L'efficacité peut s'exprimer en fonction du module de THIELE,  $\Phi_s$ ,

$$\Phi_s^2 = \left( \frac{n+1}{2} \right) \cdot \left( \frac{Vp}{Sp} \right)^2 \cdot \frac{\Gamma_s}{De \cdot Cs}$$

avec

$Vp$ : volume spécifique de la particule, en  $m^3/kg$  (ou volume de la particule, en  $m^3$ )

$Sp$ : surface spécifique de la particule, en  $m^2/kg$  (ou surface de la particule, en  $m^2$ )

$C_s$ : concentration du réactif à la surface de la particule, en  $mole/m^3$

$\Gamma_s$ : vitesse de réaction dans les conditions de surface, en  $mole/s/m^3$

$De$ : diffusivité effective dans le pore, en  $m^2/s$

$n$ : ordre de la réaction

Pour un grain de catalyseur de forme sphérique et une réaction d'ordre 1, la relation prend

la forme suivante:

$$\eta_s = \frac{3}{\Phi_s} \cdot \left( \frac{1}{\tanh(\Phi_s)} - \frac{1}{\Phi_s} \right)$$

Lorsque l'ordre de la réaction et la constante de vitesse entrant dans l'expression de la vitesse de réaction,  $r_s$ , ne sont pas connus, le module de THIELE ne peut être calculé. La difficulté est contournée par l'introduction du module de WEISZ (ou module de THIELE modifié),  $\Phi'_s$ ,

$$\Phi'_s = \eta_s \cdot \Phi_s^2$$

qui dépend essentiellement de grandeurs mesurables ou estimables.

L'ordre de la réaction intervient dans l'expression de  $\Phi'_s$ , sous la forme du facteur correctif  $\left(\frac{n+1}{2}\right)$ , qui est voisin de 1 pour les ordres habituellement rencontrés.

Notons par ailleurs, que si l'on tient compte du changement de volume induit par la réaction (réactions non isochores), l'efficacité est sensiblement modifiée comme suit:

- l'augmentation de volume a tendance à réduire l'efficacité;
- la diminution de volume produit l'effet inverse.

Précisons enfin, qu'une réaction exothermique peut conduire à une efficacité supérieure à l'unité.

La fonction  $\eta_s = f(\Phi_s \text{ ou } \Phi'_s)$  est représentée généralement sous forme d'abaque; une illustration en est donnée sur la figure [fig 6.7].

Pour une réaction isotherme, :

- lorsque  $\Phi_s$  est supérieur à 2, l'efficacité du grain est inférieure à 1, il y a donc limitation par la diffusion interne;
- si  $\Phi_s$  est inférieur à 0,1, c'est la réaction chimique qui limite le processus réactionnel.

Pour une réaction non isotherme, la détermination de  $\beta_s$  (défini ultérieurement) et donc de la température de surface,  $T_s$ , s'avère nécessaire.

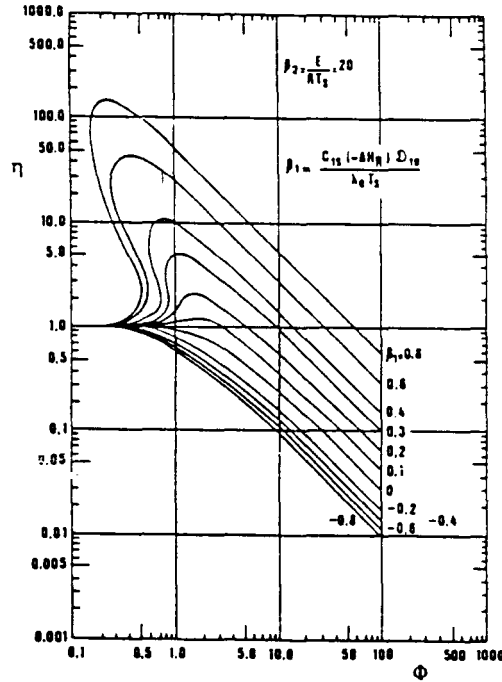


Figure 6.7: Efficacité  $\eta_s$  en fonction du module de THIELE  $\Phi_s$ , pour différentes valeur du critère de PRATER,  $\beta_s$  [réf 119].

Une bonne estimation du module de WEISZ, dans le cas de grains de catalyseur de forme sphéroïde, est fournie par la formule:

$$\Phi_s = \frac{d^2}{36} \cdot \frac{\bar{\Gamma}_{app}}{De \cdot Cs}$$

où  $C_s$  est la concentration en réactif à la surface du grain. Cette grandeur est tirée d'une équation qui met en jeu la fraction de résistance externe,  $f_e$ , et  $C_e$ , la concentration en réactif au sein du milieu extérieur,

$$f_e = 1 - \frac{C_s}{C_e} \quad \text{et} \quad f_e = \frac{d}{6} \cdot \frac{\bar{\Gamma}_{app}}{C_e \cdot k_D}$$



$\bar{\Gamma}_{app}$  est la vitesse moyenne apparente. Dans la formule de  $\bar{\Gamma}_{app}$  on peut faire figurer ou non le bilan carbone BC; c'est une manière de faire la distinction entre la portion de réactif réagissant, et la portion s'adsorbant. En l'absence de BC (ou BC=100%), la limitation par la diffusion interne est surestimée.

$$\bar{\Gamma}_{app} = \frac{BC \cdot F(IBA)^{\circ} - F(IBA)}{(1 - \epsilon) \cdot L \cdot \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2}$$

$D_e$  est le coefficient de diffusion effective du réactif.

$$D_e = \frac{\epsilon_{int} \cdot D_{IBA}}{\delta}$$

Dans cette dernière relation,  $\delta$  représente la tortuosité des pores, habituellement comprise entre 2 et 10; la valeur par défaut est habituellement prise égale à 4.  $\epsilon_{int}$  est la porosité interne du grain, et  $D_{IBA}$ , le coefficient de diffusion global relatif au réactif IBA et à la géométrie du pore.

$\epsilon_{int}$  est une fonction de la masse volumique réelle du catalyseur,  $\rho_s$  et du volume spécifique des pores  $V_{sp}$  (mesuré par un sorptomètre de la marque SORPTOMATIC 1900).

Pour notre catalyseur,

$$V_{sp} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$$

On trouve en définitive,

$$\epsilon_{int} = 0,1$$

Pour ce qui est de la valeur du coefficient de diffusion global à prendre en compte, trois cas se présentent:

- le libre parcours moyen "l" des molécules est très inférieur au diamètre des pores  $\delta_p$ ;  $D_{IBA}$  prend la valeur de  $D_{IBA_m}$  déterminée selon la méthode indiquée au paragraphe [6.10.1.1];
- le libre parcours moyen des molécules est très supérieur au diamètre des pores;  $D_{IBA}$  est

égal au coefficient de diffusion de KNUDSEN,  $D_K$  [cf 6.10.1.1];

-le libre parcours moyen moléculaire et le diamètre des pores sont du même ordre de grandeur; on adopte un coefficient "moyen" défini par (BOSANQUET):

$$\frac{1}{D_{IBA}} = \frac{1}{D_{IBAm}} + \frac{1}{D_K}$$

En fait, pour savoir dans quel cas on se situe, on peut aussi calculer les coefficients de diffusion  $D_{IBAm}$  et  $D_K$ , puis adopter celui qui a la plus petite valeur, si elles sont très dissemblables; si les valeurs sont du même ordre de grandeur, on adopte le coefficient "moyen" défini précédemment.

A l'aide des grandeurs qui viennent d'être établies, il est possible d'accéder, moyennant un calcul supplémentaire, à une autre information: le gradient maximum de température entre la surface du catalyseur ( $T_s$ ) et le milieu extérieur ( $T_e$ ). La formule donnant ce gradient a pour expression:

$$\left( \frac{T_s - T_e}{T_e} \right)_{\max} = \alpha_e$$

Soulignons que la température exacte en surface est donnée par la relation

$$T_s = T_e \cdot (1 + \alpha_e \cdot f_e)$$

$T_s$  est une fonction de  $T_e$ , la température du milieu externe, de  $f_e$ , la fraction de résistance externe que nous avons évoquée précédemment, et de  $\alpha_e$  qui est le critère de thermicité externe.

$$\alpha_e = \frac{k_D \cdot C_e \cdot (-\Delta \bar{H})}{h \cdot T_e}$$

Dans cette formule, la conductance thermique de transfert,  $h$ , peut s'exprimer en fonction des nombres adimensionnels  $Nu$  et  $Sh$ :

$$h = \frac{k_D \cdot \lambda_m \cdot Nu}{D_{IBAm} \cdot Sh}$$

eux-mêmes définis comme suit:

$$\text{Nu} = \frac{h \cdot d}{\lambda_m} \qquad \text{Sh} = \frac{k_D \cdot d}{D_{\text{I}B\Lambda m}}$$

Pour des particules en mouvement, et un nombre de REYNOLDS,  $\text{Rep} \leq 100$ ,

$$\text{Nu} \approx \text{Sh} \approx 0,02 \cdot \text{Rep}^{1,3}$$

Fort de ces relations, on aboutit à l'expression synthétique de la conductance thermique de transfert:

$$h = \frac{k_D \cdot \lambda_m}{D_{\text{I}B\Lambda m}}$$

L'exothermie de la réaction provoque aussi un gradient de température entre la surface et le coeur du grain de catalyseur. Le gradient maximum s'écrit:

$$\left( \frac{T_c - T_s}{T_s} \right)_{\text{max}} = \beta_s$$

où  $\beta_s$  est le critère de thermicité de PRATER

$$\beta_s = \frac{De \cdot C_s \cdot (-\Delta \bar{H})}{\lambda_e \cdot T_s}$$

Rappelons que la température exacte à la surface du grain,  $T_s$ , est connue. Il subsiste néanmoins une inconnue, la conductivité thermique effective  $\lambda_e$ , qui dépend du solide et du fluide au sein de celui-ci; en général,  $\lambda_e$  est comprise entre 0,1 et 0,5 watt/K/m.

La valeur numérique du critère de PRATER déterminée dans notre cas est proche de 0; le gradient de température est donc modéré au sein du catalyseur.

La connaissance de  $\beta_s$  permet de se situer sur l'abaque [fig 6.7], et donc de préciser l'étape limitante du processus réactionnel.

## 6.11 ANALYSE SPECTROSCOPIQUE (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayon X (SPX, XPS ou ESCA) est une technique permettant d'élucider quelques problèmes fondamentaux en catalyse tels que:

- la nature des éléments chimiques présents à la surface des catalyseurs;
- les concentrations relatives des éléments composant le solide étudié; en particulier, si elles sont identiques en surface et dans le volume;
- les degrés d'oxydation et les environnements chimiques (symétrie et nature du (ou des) coordinaat(s)) des différents éléments.

### 6.11.1 Principe de la spectroscopie des photoélectrons

La spectroscopie des photoélectrons repose sur l'effet photoélectronique. Quand un rayonnement électromagnétique d'énergie  $h\nu$  frappe un échantillon, il peut entraîner le départ d'un électron avec une énergie cinétique  $E_c$ . Le principe de conservation de l'énergie permet d'établir une relation simple entre l'énergie cinétique des électrons émis,  $E_c$ , et leur énergie de liaison,  $E_l$ .

$$h\nu = E_c + E_l + E_r$$

L'énergie de recul de l'atome,  $E_r$ , est négligeable. La grandeur mesurée dans ce type d'analyse s'assimile à l'énergie cinétique des électrons émis. Elle permet la détermination de l'énergie de liaison. Cette énergie dépend de l'environnement chimique et de la structure des composés étudiés.

En tant que technique spectroscopique, elle présente l'avantage d'être non destructive, sensible, et applicable à tout atome (sauf l'hydrogène et l'hélium). D'autre part, compte tenu des valeurs du libre parcours moyen des photoélectrons (5 à 50 Å) dans la matrice, l'analyse est essentiellement de surface; ce qui représente un intérêt tout particulier lorsqu'il s'agit d'examiner la surface du catalyseur.

### 6.11.2 Détermination de l'énergie de liaison

La relation entre l'énergie cinétique et l'énergie de liaison, donnée dans la partie précédente [6.11.1], doit être complétée par la fonction d'extraction du spectromètre,  $\Phi_{sp}$ :

$$h\nu = E_c + E_l + \Phi_{sp}$$

Cette fonction  $\phi_{sp}$  peut être déterminée, à priori, avec un étalon convenable. Cependant, le phénomène d'effet de charge peu reproductible rend difficile cette détermination pour les matériaux isolants ou semi-conducteurs. En effet, le processus de photoéjection des électrons crée des charges positives à la surface du matériau; dans le cas d'un échantillon conducteur, celles-ci sont neutralisées par contact électrique entre masse et échantillon, mais si ce dernier est mauvais conducteur, les charges électriques superficielles créent un potentiel positif qui ralentit les photoélectrons et par conséquent déplacent les pics vers les plus faibles énergies cinétiques.

Cette difficulté est résolue en utilisant un élément de référence, interne à l'échantillon, subissant le même effet de charge. Nous avons utilisé comme référence le carbone de contamination: pic C1s à  $E_I = 285$  eV.

On peut ainsi calculer l'énergie de liaison d'un élément A du solide ( $E_{I_A}$ ) à partir des énergies cinétiques mesurées pour le niveau considéré de A ( $E_{c_A}$ ) et pour le niveau C1s du carbone ( $E_{c_{C1s}}$ ). Pour un rayonnement incident d'énergie constante, on obtient la relation suivante:

$$E_{I_A} = E_{c_{C1s}} + 285 - E_{c_A}$$

### 6.11.3 Intensité - analyse semi-quantitative

L'intensité d'un signal XPS dépend non seulement de la concentration d'un élément déterminé mais aussi d'un certain nombre de paramètres expérimentaux et instrumentaux; elle s'écrit:

$$I = F.n.\sigma.\lambda.T.\left[1 - \exp\left(\frac{-Z}{\lambda \cdot \sin \theta}\right)\right]$$

avec

F: flux de photons incidents

n: nombre d'atomes de l'élément par unité de volume

$\sigma$ : section de capture ou probabilité d'émission d'un photoélectron

$\lambda$ : libre parcours moyen ou profondeur d'échappement du photoélectron

T: facteur de transmission du spectromètre

Z: profondeur analysée

$\theta$ : angle d'émission de photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon

Pour un matériau d'épaisseur infinie, la relation devient:

$$I^\infty = F.n.\sigma.\lambda.T$$

et permet de déterminer la concentration d'un élément à partir de l'intensité du pic de l'un de ses niveaux électroniques. Il est difficile d'évaluer T et F dans l'absolu, néanmoins, ils sont supposés constants pour toute matière. On se sert donc de rapports d'intensités entre les réponses de deux niveaux de deux éléments A et B du matériau qui permettront d'évaluer des migrations d'espèces ou des modifications de structure à la surface des échantillons.

D'après la formule précédente, le rapport d'intensité pour le niveau i de l'élément A, et j de l'élément B s'écrit:

$$\frac{I_{A_i}}{I_{B_j}} = \frac{n_A}{n_B} \cdot \frac{\sigma_{A_i}}{\sigma_{B_j}} \cdot \frac{T_{A_i}}{T_{B_j}} \cdot \frac{\lambda_{A_i}}{\lambda_{B_j}}$$

Dans les conditions courantes de fonctionnement du spectromètre, T est proportionnel à l'énergie cinétique ( $T = a.Ec$ ) et  $\lambda$  dépend de Ec selon une relation empirique de la forme:

$$\lambda = b.Ec^\alpha \text{ avec } 0,5 < \alpha < 0,8$$

Le rapport d'intensité devient alors:

$$\frac{I_{A_i}}{I_{B_j}} = \frac{n_A}{n_B} \cdot \frac{\sigma_{A_i}}{\sigma_{B_j}} \cdot \left( \frac{E_{C_A}}{E_{C_B}} \right)^{1+\alpha}$$

Pour les valeurs des sections efficaces dépendant de l'énergie d'excitation et du niveau électronique, on utilise généralement les valeurs calculées par SCOFIELD [réf 127].

## **NOMENCLATURE**

## 7 NOMENCLATURE

### Lettres latines

|                 |  |
|-----------------|--|
| a               | constante, ou paramètre de la relation de MORSI ET ALEXANDER (R2.2)  |
| A               | constante ou section droite de la conduite, en $m^2$   |
| $A_1, A_2, A_3$ | termes intermédiaires de la relation (R2.3)  |
| A(A)            | aire de la portion de la conduite horizontale de la vanne en L occupée tour à tour par une bulle ou une dune, en $m^2$ |
| A(B)            | aire de la portion de la conduite horizontale de la vanne en L occupée par la phase stagnante, en $m^2$                |
| ACA             | acide acétique   |
| ACE             | acétone  |
| $A_{ij}$        | facteur intermédiaire, assimilable à $\Phi_{ij}$   |
| Ar              | nombre d'ARCHIMEDE   |
| b               | constante, ou paramètre de la relation de MORSI ET ALEXANDER (R2.2)  |
| B               | constante  |
| $B_1, B_2$      | termes intermédiaires de la relation (R2.4)  |
| BC              | bilan en carbone, en %   |
| BO              | bilan en oxygène, en %   |
| c               | constante, ou paramètre de la relation de MORSI et ALEXANDER (R2.2)  |
| C               | constante, ou grandeur cinétique dépendant de la régénération  |
| $C_1, C_2$      | termes intermédiaires de la relation (R2.4)  |
| Cd              | coefficient de traînée   |
| Ce              | concentration en réactif au sein du milieu extérieur, en mole/ $m^3$   |
| $C_{p_i}$       | capacité calorifique à pression constante de l'espèce i, en J/mole/K   |
| $C_s$           | concentration du réactif à la surface de la particule, en mole/ $m^3$  |
| $C_{v_i}$       | capacité calorifique à volume constant de l'espèce i, en J/mole/K  |
| d               | diamètre de particule, en m ou $\mu m$   |



|                 |  |
|-----------------|--|
| D               | constante ou diamètre de la conduite considérée, en m  |
| $D_B$           | coefficient de diffusion de BOSANQUET, en $m^2/s$  |
| $D_e$           | coefficient de diffusion effective dans un pore, en $m^2/s$  |
| $D_{IBA}$       | coefficient de diffusion global relatif au réactif IBA et à la géométrie du pore (égal à $D_B$ , $D_{IBAm}$ ou $D_K$ ), en $m^2/s$ |
| $D_{ij}$        | coefficient de diffusion binaire relatif au réactif i, pour les gaz, en $m^2/s$  |
| $D_{im}$        | coefficient de diffusion global relatif à l'espèce i, en $m^2/s$   |
| $D_{IBAm}$      | coefficient de diffusion global relatif à IBA, en $m^2/s$  |
| $D_K$           | coefficient de diffusion de KNUDSEN, en $m^2/s$  |
| $d_p$           | diamètre de particule, longueur d'un côté de la maille d'un tamis standard, en m   |
| $d_{sv}$        | diamètre de la sphère de rapport surface sur volume identique à celui de la particule, en m  |
| $d_v$           | diamètre d'une sphère de volume équivalent à celui de la particule, en m   |
| $E_c$           | énergie cinétique électronique d'émission, en J ou eV  |
| $E_l$           | énergie de liaison électronique, en J ou eV  |
| $E_r$           | énergie de recul de l'atome, en J ou eV  |
| F               | constante  |
| $F_a$           | débit de gaz d'aération, en mole/h   |
| $F(ACA)$        | débit local de ACA, en mole/h  |
| $F(ACE)$        | débit local de ACE, en mole/h  |
| $F_{c_i}$       | facteur polaire et de forme moléculaire, spécifique à l'espèce i   |
| $F(CO)$         | débit local de CO, en mole/h   |
| $F(CO_2)$       | débit local de $CO_2$ , en mole/h  |
| $f_e$           | fraction de résistance externe   |
| $\vec{F}_{ext}$ | force extérieure au système mécanique considéré  |
| $F_f$           | débit de gaz de fluidisation, en mole/h  |
| $f_g$           | coefficient de friction gaz-paroi du type FANNING  |

|                 |  |
|-----------------|--|
| $F(H_2O)$       | débit d'eau, en mole/h   |
| $F(i)^{abs}$    | quantité de produit $i$ adsorbée sur le catalyseur, exprimée en débit mole/h   |
| $F(IBA)$        | débit local de IBA, en mole/s ou mole/h  |
| $F(IBA)^\circ$  | débit d'entrée de IBA, en mole/s ou mole/h   |
| $F(IBA)_{max}$  | débit maximum de réactif autorisé par la diffusion externe à passer à travers la surface d'échange Séch, en mole/s ou mole/h |
| $F(MAA)$        | débit local de MAA, en mole/h  |
| $F(N_2)$        | débit d'azote, en mole/h   |
| $F(O)$          | oxygène consommé par unité de temps, en mole/s   |
| $F(O_2)$        | débit d'oxygène, en mole/h   |
| $F(O_2)^\circ$  | débit d'oxygène dans l'alimentation du lit entraîné, en mole/h   |
| $F(O_2)^{ana}$  | débit d'oxygène restant dans le réacteur à lit entraîné au moment du prélèvement, en mole/h                                  |
| $F(O_2)^c$      | valeur calculée du débit d'oxygène consommé par les réactions, en mole/h   |
| $F(PRO)$        | débit local de PRO, en mole/h  |
| $Fr$            | nombre de Froude relatif à la vitesse superficielle du gaz   |
| $Fr_0$          | nombre de Froude relatif à la vitesse superficielle terminale  |
| $f_s$           | coefficient de friction solide-paroi du type FANNING   |
| $F_t$           | force de traînée, en N, ou débit de gaz de transport, en mole/h  |
| $g$             | accélération de la pesanteur, en $m/s^2$   |
| $G$             | taux de charge massique  |
| $h$             | coefficient de transfert thermique, en $W/m^2/K$ , ou constante de PLANCK  |
| IBA             | acide isobutyrique   |
| $k$             | constante d'équation cinétique   |
| $K$             | constante d'équation cinétique   |
| $k_1, k_2, k_3$ | constantes d'équation cinétique  |
| $K_1, K_2, K_3$ | constantes d'équation cinétique  |
| $k_D$           | coefficient de transfert de matière, en m/s  |

|             |   |
|-------------|---|
| $k_i$       | rapport entre les nombres de carbones constituant IBA et le produit $i$                                       |
| $K_i$       | correction polaire selon CHUNG  |
| $K_n$       | facteur correctif de la vitesse terminale en régime turbulent selon PETTYJOHN et CHRISTIANSEN                 |
| $K_{ox}$    | constante d'équation cinétique  |
| $K_{red}$   | constante d'équation cinétique  |
| $K_{st}$    | facteur correctif de la vitesse terminale en régime laminaire selon PETTYJOHN et CHRISTIANSEN                 |
| $l$         | libre parcours moyen des molécules, en m  |
| $L$         | longueur de conduite, en m  |
| $L_1$       | longueur de la conduite verticale de la vanne en L au-dessus de l'aération, en m                              |
| $L_2$       | longueur de la conduite horizontale de la vanne en L, en m  |
| $m$         | masse de catalyseur, ou d'une seule particule, en kg  |
| $M$         | constante d'équation cinétique  |
| MAA         | acide méthacrylique   |
| $m_{cata}$  | masse de catalyseur chargée en lit fixe par exemple, en g ou kg   |
| $M_i$       | masse molaire de l'espèce $i$ , en kg/mole  |
| $M_{ij}$    | masse molaire binaire des espèces $i$ et $j$ , en kg/mole   |
| $N$         | constante d'équation cinétique  |
| $Nu$        | nombre de NUSSELT   |
| $[O]$       | réserves d'oxygène du catalyseur, en mole/g   |
| $P$         | pression, en Pa ou bar  |
| $p_{CO_2}$  | pression partielle de $CO_2$ , en bar ou kPa  |
| $p_{H_2O}$  | pression partielle d'eau introduite, en bar ou kPa  |
| $p_{H_2Oa}$ | pression partielle d'eau introduite dans la vanne en L; teneur exprimée par rapport au gaz d'aération, en bar |
| $p_{H_2Of}$ | pression partielle d'eau introduite dans le lit fluidisé, en bar  |

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| pH <sub>2</sub> O <sub>t</sub> | pression partielle d'eau introduite dans le lit entraîné, en bar  |
| pIBA                           | pression partielle d'IBA; teneur exprimée par rapport au gaz global de transport, en bar  |
| pIBAA                          | pression partielle de IBA introduit dans la vanne en L; teneur exprimée par rapport au gaz de transport, en bar   |
| pIBA°                          | pression partielle d'IBA à l'entrée du réacteur, en bar   |
| pMAA                           | pression partielle de MAA, en kPa   |
| pO <sub>2</sub>                | pression partielle de O <sub>2</sub> , en bar   |
| pO <sub>2</sub> °              | pression partielle d'O <sub>2</sub> à l'entrée du réacteur, en bar  |
| pO <sub>2</sub> a              | pression partielle de O <sub>2</sub> introduit dans la vanne en L; teneur exprimée par rapport au gaz de transport, en bar  |
| pO <sub>2</sub> f              | pression partielle de O <sub>2</sub> introduit dans le lit fluidisé, en bar   |
| pO <sub>2</sub> t              | pression partielle de O <sub>2</sub> dans le lit entraîné, en bar   |
| pO <sub>2</sub> t-1            | pression partielle de O <sub>2</sub> introduit par la voie normale d'alimentation (bas du lit entraîné); teneur exprimée par rapport au gaz global de transport, en bar |
| pO <sub>2</sub> t-2            | pression partielle de O <sub>2</sub> introduit en cote 1; teneur exprimée par rapport au gaz global de transport, en bar  |
| pO <sub>2</sub> t-3            | pression partielle de O <sub>2</sub> introduit en cote 2; teneur exprimée par rapport au gaz global de transport, en bar  |
| PRO                            | propène   |
| Q <sub>1</sub>                 | débit volumique de gaz dans la conduite verticale de la vanne en L, en m <sup>3</sup> /s  |
| Q <sub>2</sub>                 | débit volumique instantané, ou global, de gaz dans la conduite horizontale de la vanne en L, en m <sup>3</sup> /s   |
| Q <sub>2</sub> °               | débit volumique minimum de gaz dans la conduite horizontale de la vanne en L assurant le transport de solide, en m <sup>3</sup> /s                                      |
| Qa                             | débit volumique de gaz d'aération, m <sup>3</sup> /s  |
| Q(Ab)                          | débit volumique de gaz au travers de la section A(A) de la conduite au niveau d'une bulle, en m <sup>3</sup> /s   |
| Q(Bb)                          | débit volumique de gaz au travers de la section A(B) de la conduite au niveau d'une bulle, en m <sup>3</sup> /s   |

|                      |  |
|----------------------|--|
| Q(Bd)                | débit volumique de gaz au travers de la section A(B) de la conduite au niveau d'une dune, en $m^3/s$     |
| Qf                   | débit volumique de gaz de fluidisation, $m^3/s$  |
| Qmf                  | débit volumique minimum de fluidisation, $m^3/s$   |
| Qs                   | débit volumique instantané de solide dans la conduite horizontale de la vanne en L, en $m^3/s$           |
| Qt                   | débit volumique de gaz de transport, $m^3/s$   |
| r                    | portion radiale, en m  |
| R                    | rayon de la conduite considérée, en m, ou constante des gaz parfaits, en unités S.I.                     |
| R <sub>1</sub>       | rayon de la conduite verticale de la vanne en L, en m  |
| R <sub>2</sub>       | rayon de la conduite horizontale de la vanne en L, en m  |
| R(Ae)                | rayon équivalent de l'aire A(A), en m  |
| $\bar{\Gamma}_{app}$ | vitesse moyenne apparente, en mole/s/ $m^3$  |
| Re                   | nombre de REYNOLDS   |
| Re <sub>mf</sub>     | nombre de REYNOLDS relatif aux particules, au minimum de fluidisation                                    |
| Rep                  | nombre de REYNOLDS relatif aux particules  |
| R(i)                 | rendement de la réaction produisant principalement l'espèce i dans le réacteur, en %, par exemple R(MAA) |
| r <sub>s</sub>       | vitesse de réaction dans les conditions de surface, en mole/s/ $m^3$                                     |
| S                    | section d'une particule, en $m^2$  |
| Séch                 | surface d'échange, en $m^2$  |
| Sh                   | nombre de SHERWOOD   |
| S(i)                 | sélectivité globale de la réaction produisant principalement l'espèce i, en %, par exemple S(MAA)        |
| Sp                   | surface spécifique des particules, en $m^2/kg$ (ou surface, en $m^2$ )                                   |
| Ssv                  | surface de la sphère de rapport, surface sur volume, identique à celui de la particule, en $m^2$         |

|             |   |
|-------------|---|
| $ST$        | paramètre proportionnel à la masse de catalyseur rencontré par le gaz de transport, dans le réacteur à lit entraîné, utilisé en cinétique |
| $S_v$       | surface de la sphère de volume équivalent à celui de la particule, en $m^2$   |
| $t$         | temps, en s   |
| $T$         | température de l'élément considéré, en K ou $^{\circ}C$   |
| $T_c$       | température au coeur d'un grain de catalyseur, en K ou $^{\circ}C$  |
| $T_{c_i}$   | température critique de l'espèce $i$ , en K   |
| $T_e$       | température du milieu extérieur, en K ou $^{\circ}C$  |
| TEP         | triéthylphosphate   |
| $T_f$       | température du lit fluidisé, en $^{\circ}C$   |
| $T_i^*$     | température relative modifiée   |
| TMP         | triméthylphosphate, même rôle que le TEP  |
| $T_s$       | température à la surface d'un grain de catalyseur, en K ou $^{\circ}C$  |
| $T_t$       | température du lit entraîné, en $^{\circ}C$   |
| $T_{vanne}$ | température de la vanne en L, en $^{\circ}C$  |
| $u$         | vitesse locale du gaz, en m/s   |
| $u_1$       | vitesse interstitielle moyenne du gaz dans la conduite verticale de la vanne L, en m/s  |
| $U_1$       | vitesse superficielle moyenne du gaz dans la conduite verticale de la vanne en L, en m/s  |
| $u_2$       | vitesse interstitielle moyenne du gaz dans la conduite horizontale de la vanne en L, en m/s   |
| $U_2$       | vitesse superficielle moyenne du gaz dans la conduite horizontale de la vanne en L, en m/s (à titre indicatif)                            |
| $U(A)$      | vitesse des dunes ou des bulles, en m/s   |
| $U(b)$      | vitesse des bulles dans une conduite verticale, en m/s  |
| $U(Bd)$     | vitesse superficielle du gaz traversant la phase stagnante à hauteur d'une dune, en m/s   |
| $u_g$       | vitesse interstitielle du gaz, en m/s   |

|                   |  |
|-------------------|--|
| $u_g'$            | paramètre intermédiaire entrant dans les relations (R2.4) et (R2.7), en m/s                    |
| $U_g$             | vitesse superficielle du gaz, en m/s   |
| $U_{md}$          | vitesse minimale de déplacement dans une conduite horizontale, en m/s                          |
| $U_{mf}$          | vitesse superficielle minimale de fluidisation, en m/s   |
| $u_r$             | vitesse interstitielle relative, en m/s  |
| $U_r$             | vitesse superficielle relative, en m/s   |
| $u_t$             | vitesse terminale d'une particule, grandeur interstitielle, en m/s                             |
| $U_t$             | vitesse terminale d'une particule, en m/s  |
| $V_{c_i}$         | volume molaire critique de l'espèce i, en $\text{cm}^3/\text{mole}$                            |
| $(\sum v)_i$      | volume de diffusion atomique relatif à l'espèce i, selon FULLER                                |
| VI                | variable intermédiaire   |
| $V(\text{MAA})$   | vitesse de formation de MAA, en mole/s/kg, mmole/h/g, ou $10^{-8}\text{mole/s/m}^2$            |
| $V_p$             | volume spécifique de la particule, en $\text{m}^3/\text{kg}$ (ou volume, en $\text{m}^3$ )     |
| $v_s$             | vitesse réelle du solide, en m/s   |
| $v_s^\circ$       | vitesse réelle initiale du solide, en m/s  |
| $W_g$             | débit massique de gaz, en kg/s   |
| $W_s$             | débit massique de solide, en kg/s ou g/s   |
| $W_s(\text{max})$ | débit de solide maximum, en kg/s   |
| X                 | conversion de IBA, en %  |
| $X_{cal}$         | conversion de IBA calculée, en %   |
| $X_{exp}$         | conversion de IBA expérimentale, en %  |
| $x_i$             | fraction molaire de l'espèce i, ou fraction du produit i adsorbée (exprimée en équivalent IBA) |
| $X(\text{O}_2)$   | taux de consommation de l'oxygène dans le réacteur, en %                                       |
| z                 | hauteur de lit entraîné, en m  |

## Lettres grecques

|  |  |
|--|--|
| $\alpha$                                 | angle lié au taux de remplissage de la conduite horizontale de la vanne en L, en radians; coefficient d'équation cinétique                             |
| $\alpha_i$                               | ordre présumé par rapport à IBA pour la réaction i [cf 3.2.1.6]  |
| $\alpha_e$                               | critère de thermicité externe  |
| $\beta$                                  | angle entre les positions stable et instable d'une particule sur un empilement, en radians   |
| $\beta_i$                                | ordre présumé par rapport à O <sub>2</sub> pour la réaction i [cf 3.2.1.6]   |
| $\beta_s$                                | critère de thermicité de PRATER  |
| $\vec{\Gamma}$                           | vecteur d'accélération   |
| $\delta$                                 | tortuosité des pores   |
| $\Delta \bar{H}$                         | enthalpie moyenne pondérée par les sélectivités des différentes réactions qui ont lieu sur le catalyseur, en J/mole                                    |
| $\Delta H_i$                             | enthalpie de la réaction produisant principalement l'espèce i, en J/mole   |
| $\delta_p$                               | diamètre moyen des pores, en m   |
| $(\Delta P)_i$                           | perte de charge de la zone i du lit circulant, en Pa [fig 2.43]  |
| $\left(\frac{\Delta P}{L}\right)$        | perte de charge par unité de longueur de conduite, en Pa/m   |
| $\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_v$      | perte de charge par unité de longueur de conduite verticale de la vanne en L, en Pa/m  |
| $\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_b$      | perte de charge par unité de longueur de conduite horizontale de la vanne en L, au sein d'une bulle, en Pa/m   |
| $\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_b^{st}$ | perte de charge par unité de longueur de conduite horizontale de la vanne en L, au niveau de la phase stagnante située en-dessous d'une bulle, en Pa/m |



|  |   |
|--|---|
| $\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_d$      | perte de charge par unité de longueur de conduite horizontale de la vanne en L, au sein d'une dune, en Pa/m   |
| $\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_d^{st}$ | perte de charge par unité de longueur de conduite horizontale de la vanne en L, au niveau de la phase stagnante située en-dessous d'une dune, en Pa/m |
| $\left(\frac{\Delta P}{L}\right)_f$      | perte de charge par unité de longueur du lit fluidisé, en Pa/m  |
| $(\Delta P)_{\text{plaque}}$             | perte de charge du distributeur du lit fluidisé, en Pa  |
| $\epsilon$                               | porosité du lit   |
| $\epsilon_1$                             | porosité du lit dans la conduite verticale de la vanne en L   |
| $\epsilon_2$                             | porosité des zones denses au sein de la conduite horizontale de la vanne en L   |
| $\epsilon_{int}$                         | porosité interne au grain de catalyseur   |
| $\epsilon_{lit\ fixe}$                   | porosité d'un lit immobile  |
| $\epsilon_{mf}$                          | porosité du lit au minimum de fluidisation  |
| $\eta$                                   | viscosité du gaz, en Pa.s   |
| $\eta_i$                                 | viscosité individuelle de l'espèce i, en Pa.s ou $\mu\text{Poise}$  |
| $\eta_m$                                 | viscosité du mélange, en Pa.s ou $\mu\text{Poise}$  |
| $\eta_s$                                 | efficacité catalytique d'un grain de catalyseur   |
| $\lambda_e$                              | conductivité thermique effective, en W/m/K  |
| $\lambda_i$                              | conductivité individuelle relative à l'espèce i, en W/m/K   |
| $\lambda_m$                              | conductivité thermique globale, en W/m/K  |
| $\mu_i$                                  | moment dipolaire de l'espèce i, en Debyes   |
| $\mu\Gamma_i$                            | moment dipolaire adimensionnel de l'espèce i  |
| $\nu$                                    | longueur relative des dunes ou fréquence d'onde d'un rayon incident, en Hz  |

|               |  |
|---------------|--|
| $\rho_g$      | masse volumique du gaz, en $\text{kg/m}^3$             |
| $\rho_s$      | masse volumique du solide, en $\text{kg/m}^3$          |
| $\tau_c$      | temps de contact gaz-solide, en s                      |
| $\tau_s$      | temps de séjour du catalyseur, en s ou mn              |
| $\Phi_{ij}$   | facteur intermédiaire                                  |
| $\Phi_s$      | module de THIELE                                       |
| $\Phi'_s$     | module de WEISZ (ou module de THIELE modifié)          |
| $\Phi_{sp}$   | fonction d'extraction du spectromètre XPS              |
| $\psi$        | facteur de forme des grains                            |
| $\omega_i$    | facteur acentrique de PITZER de l'espèce i             |
| $\Omega_{ci}$ | intégrale de collision visqueuse relative à l'espèce i |

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## 8 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] CONTRACTOR R.M., SLEIGHT A.W., "Selective oxidation in riser reactor.", *Catalysis Today*, 1988, 3, 175-184.
- [2] ATTYGALLE A.B., MEINWALD J., EISNER T., "Biosynthesis of methacrylic acid and isobutyric acids in a Carabid Beetle, *Scarites subterraneus*.", *Tetrahedron Letters*, 1991, 32, 4849-4852.
- [3] LAGUERIE C., "Technique de mises en contact entre phases solides et gazeuses.", *Techniques de l'Ingénieur*, A5851-8.
- [4] DEKIOUK M. "Utilisation d'un réacteur à lit transporté pour l'oxydéshydrogénation catalytique de l'acide isobutyrique en acide méthacrylique.", Thèse, Lille, 1990.
- [5] KNOWLTON T.M., "Solids transfer in fluidized systems.", dans *Gas Fluidization Technology*, Geldart D. ed, Wiley, New York, 1986, 341-414.
- [6] KNOWLTON T.M., HIRSAN I., "L-valves characterized for solids flow.", *Hydrocarbon Processing*, 1978, 57, 149-156.
- [7] OULDDRIS A., "Etude du fonctionnement d'une vanne non mécanique en L.", Thèse, Compiègne, 1990.
- [8] MONCEAUX L., "Etude des régimes d'écoulement dans un lit circulant.", Thèse Ecole Nationale Supérieure des Pétroles et Moteurs, 1985.
- [9] DEKIOUK M., BOISDRON N., PIETRZYK S., BARBAUX Y., GRIMBLOT J., "Kinetic investigation of the oxidative dehydrogenation of isobutyric acid on a Fe-P-O catalyst. Role of water.", *Applied Catalysis*, 1992, 90, 61.
- [10] TAHA B. "Comportement de particules dans des lits fluidisés gaz-solide avec une grille multijets - Régimes hydrodynamiques - Ségrégation et mélange.", Thèse, Lille, 1989.
- [11] LAPPLE C.E., "Gravity and centrifugal separation." *Ind. Hyg. Quart.*, 1950, 11, 40.  
D'après [12]
- [12] DIRGO J., LEITH D., "Design of cyclone separators.", dans *Encyclopedia of Fluid Mechanics*, Vol.4 Solids and Gas-Solids Flows, Gulf Publishing Cie, Houston, 1986, 1281-1306.
- [13] SVAROVSKY L., "Solid-gas separation", dans *Gas Fluidization Technology*, Geldart D. ed., Wiley, New York, 1986, 197-217.
- [14] ENLIANGL., YINGMIN W., "A new collection theory of cyclone separators.", *AIChE J.*, 1989, 35, 666-669.
- [15] DUFOUR G., "Etude de l'influence des paramètres hydrodynamiques dans un réacteur à lit circulant.", DEA, Compiègne, 1991.
- [16] BOECK T., "Korrelative Durchsatzmessung von pneumatische geförderten Schnittgütern.", *Automatisierungstechnische Praxis* atp 28, 1986, 10, 496-502.

- [17] YOUSFI Y., "Contribution à l'étude d'un réacteur à transport pneumatique - Hydrodynamique et transfert de chaleur.", Thèse, Nancy, 1973.
- [18] AZZI M., "Etude des profils de flux de particules dans l'écoulement vertical établi d'une suspension gaz-solide.", Thèse, Compiègne, 1986.
- [19] BERRUTI F., KALOGERAKIS N., "Modelling the internal structure of circulating fluidized beds.", *The Can. J. Chem. Eng.*, 1989, 67, 1010-1014.
- [20] RHODES M.J., "Modelling the flow structure of upward flowing gas-solids suspensions.", *Powder Technol.*, 1990, 60, 27-38.
- [21] DOIG I.D., ROPER G.H., "Air velocity profiles in the presence of cocurrently transported particles.", *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 1967, 6, 247-256.
- [22] DOIG I.D., ROPER G.H., "Contribution of the continuous and dispersed phases to the suspension of spheres by a bounded gas-solids stream.", *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 1968, 7, 459-471.
- [23] LODES A., MIERKA O., "The velocity field in a vertical gas-solid suspension flow.", *Int. J. of Multiphase Flow*, 1990, 16, 201-209.
- [24] DEKIOUK M., PIETRZYK S., GRIMBLLOT J., "Mesure de la vitesse de particules solides dans un transport pneumatique par application d'une technique de corrélation.", *Récents progrès en Génie des Procédés*, Toulouse, 1989, 3, 494-499.
- [25] BRAUN H., FUG M., SCHNEIDER G., "Theory and application of an alternative correlation flowmeter", *Chem. Eng. Technol.*, 1987, 10, 353-360.
- [26] KUNII D., LEVENSPIEL O., "Fluidization Engineering", Second Ed., Butterworth, Boston, 1991.
- [27] ARASTOPOUR H., "Pneumatic transport of solids.", dans *Encyclopedia of Fluid Mechanics*, Vol.4 Solids and Gas-Solids Flows, Gulf Publishing Cie, Houston, 1986, 349-382.
- [28] ARASTOPOUR H., LIN S.C., WEIL S.A., "Analysis of vertical pneumatic conveying of solids using multiphase flow models.", *AIChE J.*, 1982, 28, 467-473.
- [29] ARASTOPOUR H., WANG C.H., WEIL S.A., "Particle-particle interaction force in a dilute gas-solide system.", *Chem. Eng. Sci.*, 1982, 37, 1379-1386.
- [30] JODLOWSKI C., "Manutention pneumatique de produits en vrac.", *Techniques de l'Ingénieur*, A970.
- [31] GERCHOW F.J., "Dilute (mean and medium) phase pneumatic conveying.", dans *Encyclopedia of Fluid Mechanics*, Vol.4 Solids and Gas-Solids Flows, Gulf Publishing Cie, Houston, 1986, 421.
- [32] WESTMAN M.A., MICHAELIDES E.E., THOMSON F.M., "Pressure losses due to bends in pneumatic conveying.", *J. of Pipelines*, 1987, 7, 15-20.
- [33] ERGUN S., "Fluid flow through packed columns.", *Chem. Eng. Prog.*, 1952, 48, 89-94.

- [34] FATAH N., "Fluidisation des grosses particules à haute température - Hydrodynamique et transferts thermiques.", Thèse, Toulouse, 1991.
- [35] GELDART D., "Types of gas fluidization.", *Powder Technol.*, 1973, 285-292.
- [36] SAXENA S.C., GANZHA V.L., "Heat transfer to immersed surfaces in gas-fluidized beds of large particles and powder characterization.", *Powder Technol.*, 1984, 39, 199-208.
- [37] KLINZING G.E., ROHATGI N.D., ZALTASH A., MYLER C.A., "Pneumatic transport - a review.", *Powder Technol.*, 1987, 51, 135-149.
- [38] ZALTASH A., MYLER C.A., DHODAPKAR S., KLINZING G.E., "Application of thermodynamic approach to pneumatic transport at various pipe orientations.", *Powder Technol.*, 1989, 59, 199-207.
- [39] ZENZ F.A., "Two-phase fluid-solid flow.", *Ind. Eng. Chem.*, 1949, 41, 2801-2806.
- [40] RIZK F., "Principles of pneumatic conveying.", dans *Encyclopedia of Fluid Mechanics, Vol.4 Solids and Gas-Solids Flows*, Gulf Publishing Cie, Houston, 1986, 311-348.
- [41] YERUSHALMI J., CANKURT N.T., "High-velocity fluid beds.", *Chemtech*, 1978, 564-572.
- [42] MARCUS R.D., LEUNG L.S., KLINZING G.E., RIZK F., "Pneumatic conveying of solids", Chapman, London, 1990, 185.
- [43] KRAMER T.J., "A study of a mean flow characteristics of gas-solid suspensions flowing in vertical tubes.", Ph.D, Washington, 1970.  
D'après [18]
- [44] KONNO H., SAITO S., "Pneumatic conveying of solids through straight pipes.", *J. Chem. Eng. of Japan*, 1969, 2, 211-217.  
D'après [5, 18 et 69]
- [45] LOUGE M., CHANG H., "Pressure and voidage Gradients in vertical gas-solid risers.", *Powder Technol.*, 1990, 60, 197-201.
- [46] BOOTHROYD R.G., "Flowing gas-solids suspensions.", Chapman and Hall Ltd, 1971.
- [47] MORSI S.A., ALEXANDER A.J., "An investigation of particle trajectories in two-phase flows systems.", *J. of Fluid. Mech.*, 1972, 55, 192-208.
- [48] KERKER L., "Durchverlust und Partikelgeschwindigkeit in der Anlaufstecke bei der vertikalen Gas-Feststoffströmung.", Dissertation, Karlsruhe, 1977.  
D'après [49]
- [49] KMIEC A., LESCHONSKI K., "Acceleration of the solid phase during pneumatic conveying in vertical pipes.", *Chem. Eng. J.*, 1987, 36, 59-70.
- [50] JONES J.H., BRAUN W.G., DAUBERT T.E., ALLENDORF H.D., "Slip velocity of particulate solids in vertical tubes.", *AIChE J.*, 1966, 12, 1070-1074.
- [51] HINKLE B.L., Ph.D, Atlanta, GA, 1953.  
D'après [37]

- [52] Institute of Gas Technology, Dept. of Energy contract, FE 2286-32, 1978.  
D'après [37]
- [53] SCHUCHART P., "Widerstandsgesetze beim pneumatischen Transport in Rohrkrümmern.", I. Chem. E., Symposium Series, 1968, 27, 65-72.
- [54] WADDELL H., J. Franklin Inst., 1934, 217, 459.  
D'après [128]
- [55] HARTMAN M., TRNKA O., SVOBODA K., "Free settling of nonspherical particles", Int. Eng. Chem. Res., 1994, 33, 1979-1983.
- [56] PETTYJOHN E.A., CHRISTIANSEN E.B., Chem. Eng. Progr., 1948, 44, 157.
- [57] ANDRIEU J.P., SCRIVENER O., REITZER H., "Réponse de particules solides aux sollicitations hydrodynamiques d'un écoulement oscillatoire.", Entropie, 1989, 151, 47-53.
- [58] BECKER H., The Can. J. Chem. Eng., 1959, 37, 85.  
D'après [128, 60]
- [59] LEVENSPIEL O., Engineering Flow and Heat Exchange, Plenum Press, New York, 1986.  
D'après [128]
- [60] GELDART D., "Particle entrainment and carryover.", dans Gas Fluidization Technology, Geldart D. ed., Wiley, 1986, 123-153.
- [61] ADEWUMI M.A., ARASTOPOUR H., "Two-dimensional steady state hydrodynamic analysis of gas-solids flow in vertical pneumatic conveying systems.", Powder Technol., 1986, 48, 67-74.
- [62] SHAH Y.T., ARASTOPOUR H., WEIL S.A., "Hydrodynamic analysis of horizontal solids transport.", Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 1982, 21, 37-43.
- [63] ARASTOPOUR H., GIDASPOW D., "Vertical pneumatic conveying using four hydrodynamic models.", Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 1979, 18, 123-130.
- [64] MOLODTSOF Y., "Equations générales probabilistes des écoulements polyphasiques et applications aux mélanges gaz-solides.", Thèse d'Etat, Compiègne, 1985.
- [65] LEUNG L.S., CHONG Y.O., LOTTES J., "Operation of V valves for gas-solid flow.", Powder Technol., 1987, 49, 271-276.
- [66] BENJAMIN B.T., "Gravity currents and related phenomena.", J. Fluid. Mech., 1968, 31, 209.
- [67] CLIFT R., GRACE J.R., WEBER M.E., Bubbles, Drops and Particles, Academic Press, New York, 1978.  
D'après [128, 68]
- [68] CLIFT R., "Hydrodynamics of bubbling fluidized beds.", dans Gas Fluidization Technology, Geldart D. ed., Wiley, 1986, 53-95.

- [69] TEO C.S., LEUNG L.S., "Vertical flow of particulate solids in standpipes and risers.", dans Encyclopedia of Fluid Mechanics, Vol.4 Solids and Gas-Solids Flows, Gulf Publishing Cie, Houston, 1986, 611-667.
- [70] WEN C.Y., SIMONS H.P., AICHe J., 1959, 5, 263.
- [71] Coal Conversion Systems Technical Data Book, Institute of Gas Technology 1978.  
D'après [5]
- [72] LEUNG L.S., JONES P.J., dans Proc. International Fluidization Conference, Davidson J.F., Keairns D.L., Eds., Cambridge University Press, New York, 1987, 116-121.
- [73] MATSEN J.M., HOVMAND S., DAVIDSON J.F., Chem. Eng. Sci., 1969, 24, 1743-1754.
- [74] LUCAS A., ARNALDOS J., CASAL J., PUIGJANER L., "Improved equation for the calculation of minimum fluidization velocity.", Ind. Eng. Process Des. Dev., 1986, 25, 426-429.
- [75] CHEN J.J.J., "Comments on improved equation for the calculation of minimum fluidization velocity.", Ind. Eng. Chem. Res., 1987, 26, 633-634.
- [76] LUCAS A., ARNALDOS J., CASAL J., PUIGJANER L., "Response to comments on improved equation for the calculation of minimum fluidization velocity.", Ind. Eng. Chem. Res., 1987, 26, 634-635.
- [77] DAVIDSON J.F., HARRISON D., Fluidized Particles, Cambridge Press, London, 1963.  
D'après [78]
- [78] CHEREMISINOFF N.P., "Bubble dynamics and mean bubble size.", dans Encyclopedia of Fluid Mechanics, Vol.4 Solids and Gas-Solids Flows, Gulf Publishing Cie, Houston, 1986, 853-927.
- [79] ZENZ F.A., "Conveyability of materials of mixed particle size.", Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 1964, 3, 65-75.
- [80] WIRTH K.E., MOLERUS O., "Critical solids transport velocity in horizontal pipelines.", dans Encyclopedia of Fluid Mechanics, Vol.4 Solids and Gas-Solids Flows, Gulf Publishing Cie, Houston, 1986, 471-484.
- [81] YERUSHALMI J., TURNER D.H., SQUIRES A.M., "The fast fluidized bed." Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1976, 15, 47-53.
- [82] WEINSTEIN H., MELLER M., SHAO M.J., PARISI R.J., "The effect of particle density on hold-up in fast fluidized bed.", AICHe Symp. Series, 1984, 50.
- [83] YANG W.C., "A unified theory on dilute phase pneumatic transport.", J. of Powder and Bulk solids Technol., 1976.  
D'après [8]
- [84] PATTIPATI R.R., WEN C.Y., "Minimum fluidization velocity at high temperatures.", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1982, 20, 705-708.



- [85] BOTTERIL J.S.M., TEOMAN Y., YÜREGİR K.R., "Comments on minimum fluidization velocity at high temperatures.", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1982, 21, 784-785.
- [86] PATTIPATI R.R., WEN C.Y., "Response to comments on minimum fluidization velocity at high temperatures.", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1982, 21, 785-786.
- [87] SAXENA S.C., MATHUR A., "Comments on recent publications on minimum fluidization velocity at high temperatures.", *Ind. Eng. Res.*, 1987, 26, 859-860.
- [88] BIN A.K., "Minimum fluidization velocity at elevated temperatures and pressures.", *The Can. J. Chem. Eng.*, 1986, 64, 854-857
- [89] CONTRACTOR R.M., "Improved vapor phase catalytic oxidation of butane to maleic anhydride.", Du Pont De Nemours, Brevet Europe 0189261.
- [90] CHELLIAH D., "Process for making esters of unsaturated acids.", Ashland Oil Inc., Brevet US 4331813, 1982.
- [91] BARNETT K.W., "Procédé de régénération d'un catalyseur du type phosphate de fer.", Ashland Oil Inc., Brevet FR 2498476, 1982.
- [92] CHELLIAH D., "Support pour catalyseur contenant un phosphate, système catalyseur à deux composants contenant ce support et son utilisation dans la préparation de l'acide méthacrylique à partir de l'acide isobutyrique.", Ashland Oil Inc., Brevet FR 2498475, 1982.
- [93] ARNOLD III E.W., SUNDARESAN S., "Dynamics of packed-bed reactors loaded with oxide catalysts.", *AIChE J.*, 1989, 35, 746-754.
- [94] ARNOLD III E.W., SUNDARESAN S., "The role of lattice oxygen in the dynamic behavior of oxide catalysts.", *Chem. Eng. Comm.*, 1987, 58, 213-230.
- [95] MÜLLER-ERLWEIN E., GUBA J., HOFMANN H., "Zur Rolle der Sauerstoffs bei der mit Heteropolysäure katalysierten oxidativen dehydrierung von Isobutyraldehyd zu Methacrolein.", *Chem. Ing. Tech.*, 1988, 60, 299-301.
- [96] CENTI G., TRIFIRO F., BUSCA G., EBNER J.R., GLEAVES J.T., "Selective oxidation pathways at the vanadylpyrophosphate surface in light paraffin conversion.", *Int. Catal. Congress, Calgary*, 1988, 4, 1538-1545.
- [97] EBNER J.R., GLEAVES J.T., "The activation of oxygen by metal phosphorus oxides - The vanadium phosphorus oxide catalyst.", *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals*, Ed. Martell A.E., Sawyer D.T., Plenum Publishing Corp., 1988, 273-292.
- [98] WATZENBERGER O., EMIG G., "The influence of water on the oxydehydrogenation of isobutyric acid over heteropolyacid catalysts.", *III European Workshop Meeting - New Developments in Selective Oxidation*, 1991.
- [99] VIRELY C., "Etude de la réaction de déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique sur phosphates de fer.", Thèse, Lyon, 1990.

- [100] VIRELY C., FABERGUE O., FORISSIER M., "Appareil pour l'étude cinétique de la déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique en catalyse hétérogène.", Bulletin de la Société Chimique de France, 1988, 3, 457-461.
- [101] VIRELY C., FORISSIER M., GLEITZER C., MILLET J.M., HUCHETTE D., VEDRINE J., "Kinetics study of isobutyric acid oxydehydrogenation on various Fe-P-O catalysts, proposal for the reaction mechanism.", J. Mol. Catal., 1992, 71, 199.
- [102] MARS P., VAN KREVELEN D.W., Chem. Eng. Sci., Spec. Suppl. 1954, 3, 41.
- [103] BARBAUX Y., BUJADOUX K., HUCHETTE D., CdF Chimie, Rapport RN YB/82/16/R.7775/FC, 1987.
- [104] DE LASA H., "Etude des phénomènes diffusionnels dans un réacteur à transport pneumatique.", Thèse, Nancy, 1971.
- [105] BARBAUX Y., DEKIOUK M., LE MAGUER D., GENGEMBRE L., HUCHETTE D., GRIMBLOT J., "Bulk and surface analysis of a Fe-P-O oxydehydrogenation catalyst.", Applied Catalysis A:General 1992, 90, 51-60.
- [106] MILLET J.M.M., "Physico-chimie des phosphates de fer, catalyseurs de déshydrogénation oxydante de l'acide isobutyrique.", Thèse, Lyon, 1990.
- [107] BOUQUENIAUX D., "Etude de la régénération d'un catalyseur de type Fe-Cs-P-O.", DEA, Lille, 1991.
- [108] MILLET J.M.M., VEDRINE J.C., "Role of cesium in iron phosphates used in isobutyric acid oxidative dehydrogenation.", Applied Catalysis, 1991, 76, 209-219.
- [109] DEKIOUK M., "Système catalytique résistant à l'attrition et son application à l'oxydéshydrogénation d'acides carboxyliques saturés, notamment en réacteurs à lit entraîné.", Orkem, Brevet 90-04417, 1990.
- [110] CHRAIBI M.A., "Etude de l'attrition et de l'évolution de la réactivité du solide ( $MnCl_2/NH_3$ ) en lit fluidisé", Thèse, Perpignan, 1990.
- [111] AUSTIN L., SHOGI K., BHATIA V., JINDAL V., SAVAGE K., KLIMPEL R. "Some results on the description of size reduction as a rate process in various mills.", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1976, 15, 187-196.
- [112] LE PAGE J.F., MIQUEL J. "Determining mechanical properties of industrial catalysts: Correlations with their morphological and physical-chemical properties", Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Division de Catalyse, Société Chimique de Belgique, 1975, page A2.
- [113] SNOW R.H., KAYE B.H., CAPES C.E., SRESTY G.C., "Size reduction and size enlargement", Perry R.H., Green D.W., dans Perry's Chemical Engineers' Handbook, Sixth Edition, 1984, 8-1.
- [114] LEMAIRE L., "Test d'attrition de composés à base de Fe-P-O dans un réacteur à lit entraîné", DEA, Compiègne, 1991.
- [115] REID R.C., PRAUSNITZ J.M., POLING B.E., "The properties of gases and liquids.", 4th Ed., MacGraw, Ney York, 1987.



- [116] VILLERMAUX J., "Génie de la réaction chimique", Tec et Doc, Lavoisier, 1993.
- [117] BLANC A., J. Phys., 7, 1908, 825.
- [118] a) FULLER E.N., GIDDING J.C., J. Gas Chromatogr., 1965, 3, 222.  
b) FULLER E.N., ENSLEY K., GIDDING J.C., J. Phys. Chem., 1969, 75, 3679.  
c) FULLER E.N., SCHETTLER P.D., GIDDING J.C., Ind. Eng. Chem., 1966, 58(5), 18.
- [119] WEISZ P.B., HICKS J.S., Chem. Eng. Sci., 1962, 17, 265.
- [120] WILKE C.R., J. Chem. Phys., 1950, 18, 517.
- [121] CHUNG T.H., LEE L.L., STARLING K.E., Ind. Eng. Chem. Fundam., 1984, 23, 8.
- [122] NEUFELD P.D., JANZEN A.R., AZIZ R.A., J. Chem. Phys., 1972, 57, 1100.
- [123] WASSILJEWA A., Physik. Z., 1904, 5, 737.  
D'après [115]
- [124] STIEL L.I., THODOS G., AIChE J., 1964, 10, 26.
- [125] MASON E.A., SAXENA S.C., Phys. Fluids, 1958, 1, 361.  
D'après [115]
- [126] MILLER J.W.Jr, SHAH P.N., YAWS C.L., Chem. Eng., 1976, 83(25), 153.
- [127] SCOFIELD J.H., J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom., 1976, 8, 129.
- [128] GELDART D., "Estimation of basic particles properties for use in fluid-particle process calculations.", Powder Technol., 1990, 60, 1-13.