

Faisons le point

Mise en œuvre du catalyseur. Le procédé catalytique *

par MM. Francis Van den Bussche
(Centre de recherches Rhône-Progil d'Antony)

et Maxime Graulier
(Centre de recherches Rhône-Progil d'Antony)

Introduction

Depuis les premières implantations de procédés catalytiques de nature hétérogène (synthèse de l'anhydride sulfurique par Kuhlmann en 1838, synthèse de l'ammoniac par Haber en 1910), l'utilisation industrielle

Tableau I

Procédés catalytiques d'obtention des matières premières : hydrocarbures et hydrogène

Production d'hydrogène et de gaz de synthèse	Reformage à la vapeur de méthane ou de naphta.
Hydrocarbures oléfiniques	Déshydrogénation de <i>n</i> paraffines. Craquage catalytique. Alkylation.
Hydrocarbures aromatiques	Reformage catalytique → benzène, toluène, xylènes. Hydrodésalkylation catalytique du toluène → benzène. Hydrodésalkylation de fractions aromatiques plus lourdes → naphthalène. Isomérisation des xylènes. Alkylation du benzène en éthylbenzène, isopropyl benzène, dodécyl benzène.
Hydrocarbures cycliques saturés	Cyclohexane par hydrogénation catalytique du benzène.
Monomères pour la synthèse des élastomères	Butadiène : déshydrogénation catalytique des <i>n</i> -butènes, déshydrogénation catalytique du <i>n</i> -butane, déshydrogénation catalytique oxydante du <i>n</i> -butane ou des butènes. Isoprène : déshydrogénation catalytique de l'isopentane, déshydrogénation catalytique des isoamylènes. Styrène : déshydrogénation catalytique de l'éthylbenzène.

* Les deux premiers articles de cette série, « La catalyse hétérogène », ont été publiés dans les fascicules 1 et 2 de l'Actualité Chimique (Avril et Mai 1973).

Notations

a :	surface extérieure des particules catalytiques (m^2/kg)	$(k_e)_R$:	conductivité thermique équivalente du lit catalytique dans la direction radiale ($kcal/h\ m\ ^\circ C$).
C, C_A :	concentration des réactifs (moles/litre).	$(k_e)_A$:	conductivité thermique équivalente du lit catalytique dans la direction axiale.
C_p :	capacité calorifique du mélange gazeux ($kcal/mole$ ou poids de mélange gazeux).	L :	longueur du réacteur (m).
D_m :	coefficient de diffusion moléculaire (cm^2/s).	l :	longueur de pore (m).
D_K :	coefficient de diffusion de Knudsen (cm^2/s).	M_A, M_B :	masse moléculaire (g/mole).
D_A :	coefficient de diffusion turbulente dans le sens axial (cm^2/s).	M :	masse moléculaire moyenne du mélange gazeux (g/mole).
D_R :	coefficient de diffusion turbulente dans le sens radial (cm^2/s).	n :	nombre de molécules du mélange gazeux par mole d'éthylène (moles/mole d'éthylène).
$(D_m)_{EFF}$:	coefficient de diffusion moléculaire effectif dans les pores du catalyseur (cm^2/s).	P :	pression totale (bars).
$(D_K)_{EFF}$:	coefficient de diffusion de Knudsen effectif dans les pores du catalyseur (cm^2/s).	$P, P_G, P_{C_2H_4}$:	pression partielle d'un des réactifs dans le flux gazeux (bars).
$(D)_{EFF}$:	coefficient de diffusion global effectif dans les pores du catalyseur (cm^2/s) :	P_S :	pression partielle d'un des réactifs à la surface du catalyseur (bars).
	$(D)_{EFF}^{-1} = (D_K)_{EFF}^{-1} + (D_m)_{EFF}^{-1}$	R :	coordonnée radiale du réacteur (m) ou rayon du grain sphérique dans le module de Thièlle.
	$(D_K)_{EFF} = \frac{\beta \cdot l_K}{\tau}$	R_p :	rayon du réacteur (m).
	$(D_m)_{EFF} = \frac{\beta D_m}{\tau}$	r :	vitesse de réaction au sens large.
d_p :	diamètre des particules catalytiques (m).	r_c :	vitesse de réaction — $r_c = k_c \cdot C = dF/dV$ (moles C_2H_4/h litre cata.).
d_t :	diamètre du réacteur (m).	r_w :	vitesse spécifique de réaction — $r_w = k_p \cdot p = dF/dW$ (moles C_2H_4/h kg cata.).
e :	épaisseur du réacteur (m).	S :	aire d'une section radiale du réacteur (m^2).
F :	débit gazeux des réactifs.	S_e :	surface d'échange thermique du réacteur (m^2).
F_o :	débit gazeux des réactifs à l'entrée du réacteur.	S_p :	surface spécifique du catalyseur (m^2/g).
G :	débit massique ($kg/h \cdot m^2$).	T, T_m :	température moyenne équivalente du lit catalytique ($^\circ C$).
$\Delta H_{298}^\circ, \Delta H$:	variation d'enthalpie ($kcal/mole$ de réactif).	T^* :	température du lit catalytique dans l'axe du réacteur ($^\circ C$).
h_e :	coefficient d'échange à la paroi côté dowtherm ($kcal/h\ m^2\ ^\circ C$).	T_D :	température du dowtherm ($^\circ C$).
h_i :	coefficient d'échange à la paroi côté réactionnel ($kcal/h\ m^2\ ^\circ C$).	U :	coefficient d'échange global à la paroi ($kcal/h\ m^2\ ^\circ C$).
$-h_{it}$:	coefficient d'échange par convection côté réactionnel.	V :	volume catalytique (m^3).
$-h_{ir}$:	coefficient d'échange par rayonnement côté réactionnel.	V_p :	volume poreux du catalyseur (cm^3/g).
h :	coefficient d'échange entre les particules catalytiques et le flux gazeux ($kcal/h\ m^2\ ^\circ C$) — transfert de chaleur extragranulaire.	u' :	vitesse linéaire moyenne du flux gazeux (m/s).
k :	constante de vitesse de la réaction chimique.	W :	masse catalytique (kg).
k_c :	constante de vitesse de la réaction chimique (s^{-1}).	x, x_G, x_A :	taux de conversion.
k_c' :	constante de vitesse apparente de la réaction chimique (s^{-1}).	y :	fraction molaire de réactif dans le mélange gazeux.
k_p :	constante de vitesse de la réaction chimique (mole/h kg Atm).	z :	coordonnée axiale du réacteur.
k_p' :	constante de vitesse apparente de la réaction chimique (mole/h kg Atm).	S_c :	nombre de Schmidt $\frac{\mu}{\rho_G D_m}$
k_g :	constante de vitesse de diffusion extragranulaire (mole/h m^2 Atm).	$Ré$:	nombre de Reynolds $\frac{d \rho_G G}{\mu}$
k_m :	conductivité thermique du matériau de construction du réacteur ($kcal/h\ m\ ^\circ C$).	α_p :	$\alpha_p = P_S/P_G$ coefficient de vide du lit catalytique.
		τ :	facteur de tortuosité.
		β :	porosité du catalyseur.
		ρ_p :	masse spécifique des particules catalytiques (g/cm ³).
		ρ_c :	masse spécifique du lit catalytique (g/cm ³).
		ρ_G :	masse spécifique du mélange gazeux (g/cm ³).
		φ :	module de Thièlle.
		μ :	viscosité du gaz (kg.h.m).

de catalyseurs s'est sans cesse accrue tant pour l'obtention de molécules hydrocarbonées réactives à partir de coupes pétrolières, que pour la transformation même de ces molécules et ultérieurement leur élaboration en des matériaux plus complexes.

Tableau II

Procédés catalytiques de transformation des molécules hydrocarbonées ou non

Oxydation	SO ₂ → Acide sulfurique NH ₃ → Acide nitrique ↳ Synthèse catalytique N ₂ + H ₂
Synthèse du méthanol	CO + xH ₂ → Méthanol ↳ oxydation → formol catalytique
Oxydation des oléfines et réactions apparentées	Éthylène → Oxychloration → Solvants chlorés, Oxydation → Oxyde d'éthylène. Oxydation → Acide acétique, acétaldéhyde.
	Hydratation → Éthanol. Oxyacétation → Acétate de vinyle.
	Propylène → Oxydation → Acroléine, acide acrylique. Oxydation → Oxyde de propylène. Hydratation → Alcool isopropylique
	Ammoxydation → Acrylonitrile. Isobutène → Oxydation → Acide méthacrylique, méthacroléine.
Butènes	→ Oxydation → Anhydride maléique, acide acétique.
Oxydation d'hydrocarbures aromatiques	Toluène → Oxydation → Benzaldéhyde, acide benzoïque. Benzène → Oxydation → Anhydride maléique Hydrogénation → Butyrolactone T.H.F.
	Oxylène → Oxydation → Anhydride phtalique. Naphtalène → Oxydation → Anhydride phtalique.

Il suffit pour s'en convaincre d'examiner les tableaux I et II qui font le point des procédés industriels et de rappeler que la production d'une matière première aussi simple que l'hydrogène pour la synthèse de l'ammoniac constitue l'une des opérations de l'industrie chimique la plus utilisatrice de catalyseurs (1). Pour fixer les idées, on peut dire qu'actuellement 70 à 80 % des procédés de l'industrie chimique font appel à une étape catalytique.

Au cours de la publication de cette série d'articles (2, 3), on a d'ailleurs eu l'occasion de faire le point des études théoriques sur les catalyseurs et de rappeler dans quelques cas particuliers les règles qui permettent de sélectionner le ou les catalyseurs propres à orienter sélectivement les réactions mises en jeu. On a examiné également les problèmes qui se posent pour assurer dans des conditions de production industrielle les performances des catalyseurs à mettre en œuvre. Quelles que soient les qualités du catalyseur ainsi

sélectionné et fabriqué, un problème aux données complexes subsiste : celui de la mise en œuvre du catalyseur dans le réacteur le plus apte à le faire fonctionner dans les meilleures conditions.

Nous nous proposons ici d'examiner ce domaine très différent mais complémentaire des deux autres et aborderons successivement les problèmes que posent l'extrapolation du procédé catalytique au stade industriel, la méthode actuellement développée pour la résolution de ceux-ci et les diverses technologies de réacteurs catalytiques. La réaction d'oxychloration de l'éthylène en dichloréthane nous servira d'exemple développé dans un chapitre particulier.

I. Nature des éléments intervenant dans l'application, au plan industriel, d'un processus catalytique hétérogène

Pour la mise en œuvre d'un procédé industriel, il est nécessaire de définir les caractéristiques macroscopiques du catalyseur, l'appareillage à utiliser et les conditions d'emploi pour obtenir au moindre coût la productivité maximale avec la meilleure sélectivité.

Dans un processus catalytique hétérogène, il y a toujours couplage intime de la cinétique chimique et de la cinétique physique (4, 5). Il en résulte une complexité très grande car il n'est pas possible d'abstraire totalement le catalyseur de l'appareillage et des conditions physiques du milieu où se réalise la transformation chimique.

Certaines des caractéristiques d'un catalyseur qui n'influent pas sur l'acte catalytique à l'état pur, la sélectivité ou l'activité, ont une incidence directe sur le fonctionnement du réacteur. On retiendra par exemple :

la *morphologie*, qui peut être très différente selon le type de réacteur utilisé, lit fluide ou lit fixe. C'est ainsi qu'on rencontre des catalyseurs concassés, extrudés, pastillés, en forme de billes ou d'anneaux ;

la *granulométrie*, dont nous verrons qu'elle conditionne la perte de charge, échange de chaleur et transfert de masse ;

la conductibilité thermique ;

et bien sûr, la résistance mécanique aux effets de compression et d'abrasion, la résistance aux chocs thermiques.

D'autres facteurs moins directement accessibles, comme la durée de vie du catalyseur ou sa sensibilité à certains poisons contenus dans les charges sont aussi à considérer.

Au choix de ces propriétés du catalyseur correspond la définition de l'appareillage à utiliser et de ses conditions d'emploi et réciproquement un réacteur donné ne peut fonctionner correctement sans une adaptation du catalyseur.

Le problème se pose le plus souvent en ces termes :

- quel type de réacteur utiliser, compte tenu des contraintes que l'on s'est fixées? Faut-il employer un lit fixe ou fluide, adiabatique, multitubulaire ou à étages?
- quelles seront ses dimensions?
- quelle quantité de catalyseur et quels débits de réactifs utiliser?

La solution n'est jamais évidente, rarement unique. On conçoit aisément la difficulté que constitue le calcul d'un réacteur optimal dont nous allons examiner les grandes lignes. Étant donné l'étendue du domaine couvert, nous essaierons de dégager au fur et à mesure les notions les plus importantes en procédant par ordre de difficultés croissantes.

II. Notions de calcul simplifié du réacteur

Deux éléments sont indispensables pour envisager le calcul du réacteur catalytique :
la thermodynamique de la réaction,
la cinétique chimique de cette réaction.

II.1. Thermodynamique de la réaction

Selon la nature des réactifs et des produits, les conditions de température et de pression dans l'enceinte réactionnelle, la transformation chimique peut être totale ou limitée par un équilibre entre réactifs et produits, exothermique ou endothermique. Si le catalyseur modifie en général considérablement la vitesse de cette transformation, la thermodynamique permet de prévoir l'état d'avancement limite imposé à celle-ci par la température et la pression. C'est donc un élément indispensable dans le choix de l'appareillage à utiliser.

II.2. Cinétique chimique

La connaissance de la vitesse de réaction, c'est-à-dire de la quantité de matière transformée par réaction chimique dans l'unité de temps et rapportée à une unité de volume ou masse de catalyseur ou encore à l'unité de l'interface gaz solide, déterminera évidemment la productivité. La cinétique chimique est indispensable pour :

déterminer la complexité de la transformation mise en jeu. Celle-ci peut être simple, du type $A \rightarrow B$, ou plus complexe, du type des réactions consécutives ou parallèles ;

déterminer les lois de vitesse régissant la transformation du ou des réactifs et l'apparition des produits en fonction des concentrations ou pressions partielles de ceux-ci ; préciser la dépendance de cette vitesse de transformation vis-à-vis de la température.

Ceci n'est d'ailleurs pas spécifique des réactions catalytiques hétérogènes. C'est pourquoi, de nombreux auteurs se contentent de représenter cette fonction complexe que constitue l'expression de vitesse par une relation :

$$r = k(p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \dots) e^{-E/RT}$$

c'est-à-dire de déterminer les ordres apparents α_1, α_2 par rapport aux divers constituants ainsi que l'énergie d'activation apparente E .

Certes, ceci peut être suffisant dans certains cas. Mais cette expression de vitesse ne traduit alors en aucune façon la manière dont intervient le catalyseur dans la réaction catalytique. Il peut s'ensuivre de graves ennuis. Pourtant, il est connu que la cinétique catalytique peut s'interpréter par la théorie de Langmuir Hinshelwood qui permet de relier, par l'intermédiaire des coefficients d'adsorption, les concentrations motrices qui sont celles régnant à la surface du catalyseur à celles qu'on mesure en phase homogène.

Il n'est évidemment pas question ici de développer ce point dans le détail. On se reportera pour ce faire aux ouvrages spécialisés traitant ce problème (6, 7).

Mentionnons que la connaissance de ces coefficients d'adsorption permet de déterminer la proportion dans laquelle il faut mettre en œuvre les réactifs et les taux de transformation admissibles pour réaliser la vitesse optimum ou encore la sélectivité optimum.

Notons également que, prenant en compte le catalyseur, les expressions de vitesses établies à partir de la théorie de Langmuir peuvent tenir compte non seulement de l'influence du réactif mais aussi des produits de la réaction dont l'action peut en certains cas être

assimilée à celle d'un inhibiteur. L'expression de cinétique hétérogène permet alors de rendre compte de la vitesse au cours de toute l'évolution du système alors qu'on trouvera nécessairement, en utilisant des équations de vitesse de type homogène, des ordres fractionnaires et variables au cours de cette évolution.

A partir de ces éléments, thermodynamique et cinétique, les calculs simplifiés de réacteurs sont réalisables. Malheureusement, il faut reconnaître qu'ils sont peu utilisables en pratique. Ils présentent cependant le gros intérêt de permettre un premier tri des réacteurs dont l'emploi est possible et aussi de décrire l'évolution des concentrations pour chaque type de réacteur (5, 6, 8). Remarquons que la résolution du problème est généralement simple puisque le modèle ne fait intervenir qu'un bilan matière. Dans le cas d'un réacteur tubulaire de type piston réalisant la réaction $A \rightarrow B$, on aura :

$$\frac{W}{F_0} = \int_0^x \frac{dx}{r_w}$$

Si l'équation de vitesse est connue, on exprime alors r_w en fonction de x et on intègre.

On peut, à partir de la connaissance de 2 des 3 paramètres W, F_0, x , calculer le troisième. On peut aussi calculer pour un réacteur de section connue l'augmentation de conversion résultant d'un allongement de réacteur.

Ce calcul ne fait donc appel qu'à la cinétique chimique. Nous avons déjà eu l'occasion de dire que le phénomène catalytique impliquait un couplage intime de la cinétique chimique et de la cinétique physique. Il convient donc de préciser ici ce point.

III. Généralités sur le couplage de la cinétique chimique et de la cinétique physique en catalyse hétérogène

Il est commode, pour préciser ces notions, de raisonner sur un cas fréquent, celui d'une réaction simple, exothermique, en phase gazeuse, catalysée par un solide granulaire poreux réparti en lit fixe et d'examiner le comportement d'une molécule de réactif au sein de l'écoulement gazeux (4).

Il y a lieu de distinguer :

les phénomènes de micro cinétique se produisant au niveau du grain de catalyseur,

les phénomènes de macro cinétique se produisant au niveau du réacteur.

III.1. Phénomènes de microcinétique

On considérera tout d'abord, pour des raisons de simplification, que la réaction se déroule de façon isotherme.

Transfert extragranulaire de matière

Pour atteindre un site actif de la surface catalytique, la molécule doit au préalable atteindre la surface externe du catalyseur. Elle peut alors rencontrer une première résistance due au film laminaire pouvant stagner à la périphérie du grain au travers duquel le transfert de matière s'effectue par diffusion ordinaire. Ce mode de transfert, appelé *transfert extragranulaire*, peut donner lieu à un gradient de concentration qui s'établit entre la surface externe du grain et le sein de l'écoulement gazeux (figure 1). Il peut dans certains cas être d'une importance telle qu'il freine considérablement l'apport des réactifs vers le catalyseur et en limite donc la vitesse de transformation. On le caractérise par une constante de diffusion matérielle externe, k_g , qui est généralement accessible à partir des propriétés de la phase gazeuse au

moyen de corrélations, établie entre groupes de nombre sans dimensions, telle que celle proposée par Hougen et Wilkie (11, 9)

$$J_D = \frac{k_g \rho M}{G} (S_c)^{2/3} = 0,989 \text{ Re}^{-0,51} \text{ pour } \text{Re} > 350.$$

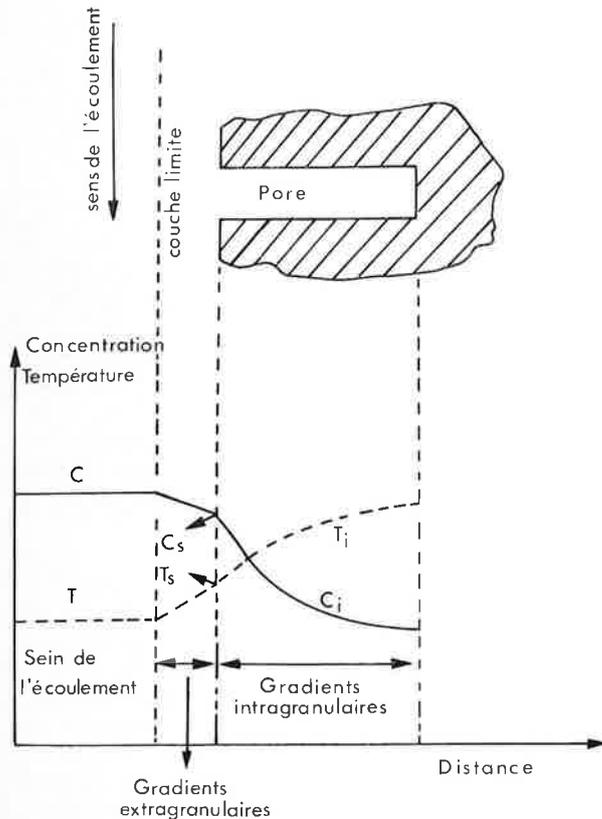


Figure 1. Modèle de diffusion intragranulaire et extragranulaire de matière et de chaleur.

Cette relation implique que k_g augmente lorsque le diamètre de grain diminue et lorsque la vitesse de circulation du gaz à travers le lit granulaire croît.

Transfert intergranulaire de matière

Ayant atteint la surface externe du grain, la molécule diffuse alors à l'intérieur des pores du catalyseur jusqu'à atteindre un site actif. Cette diffusion peut se faire en phase gazeuse : elle revêt alors tous les cas intermédiaires entre une diffusion moléculaire ordinaire et une diffusion de type Knudsen qui s'instaure quand le libre parcours moyen des molécules est du même ordre de grandeur que le diamètre des pores (11). Elle peut aussi se faire dans certains cas par diffusion de surface à la paroi interne des pores.

L'ensemble de ces processus de transport qui constitue le transfert intragranulaire de matière est un domaine important et encore très étudié de la catalyse hétérogène auquel on peut rattacher les noms de Thièle, Zeldovitch, Wagner, Wheeler (11, 12). Il donne lieu à des gradients de concentration importants dans les pores du catalyseur (figure 1), de sorte que la vitesse de réaction est plus faible que celle qui serait réalisée si la concentration du réactif dans tout le grain de catalyseur était uniforme et égale à celle existant au sein du flux gazeux.

Ce rapport η de la vitesse apparente à la vitesse réelle est appelé efficacité du catalyseur. Dans le cas d'une réaction d'ordre un, η est lié au module de Thièle φ par la relation :

$$\eta = \frac{3}{\varphi} [1/\tanh \varphi - 1/\varphi]$$

avec

$$\varphi = R \sqrt{\frac{k}{D_{EFF}}}$$

Lorsque φ est grand, on se trouve dans le domaine diffusionnel, seuls les sites catalytiques se trouvant à la périphérie du grain sont efficaces pour la réaction. Lorsque φ est petit, la diffusion est suffisamment rapide pour que la concentration à l'intérieur des pores soit égale à la concentration externe, il n'y a alors pas de limitation diffusionnelle (13, 14).

On voit que le catalyseur intervient ici par sa dimension R et sa texture par l'intermédiaire de D_{EFF} . Une modification de celle-ci peut donc influencer la vitesse apparente de transformation des réactifs.

Ce problème revêt une complexité beaucoup plus grande lorsque plusieurs réactions, le plus souvent exothermiques, sont en jeu. La limitation diffusionnelle affecte différemment, selon leur propre vitesse, les réactions consécutives ou parallèles (figure 2). Elle conditionne donc pour une part la sélectivité d'un procédé.

Ces deux types de transfert de matière peuvent évidemment intervenir seuls ou associés. Quoi qu'il en soit, ils ont le même effet : la vitesse et l'énergie d'activation apparente de la réaction sont affaiblies par rapport à ce qu'autorisent les constantes cinétiques de l'acte chimique réel.

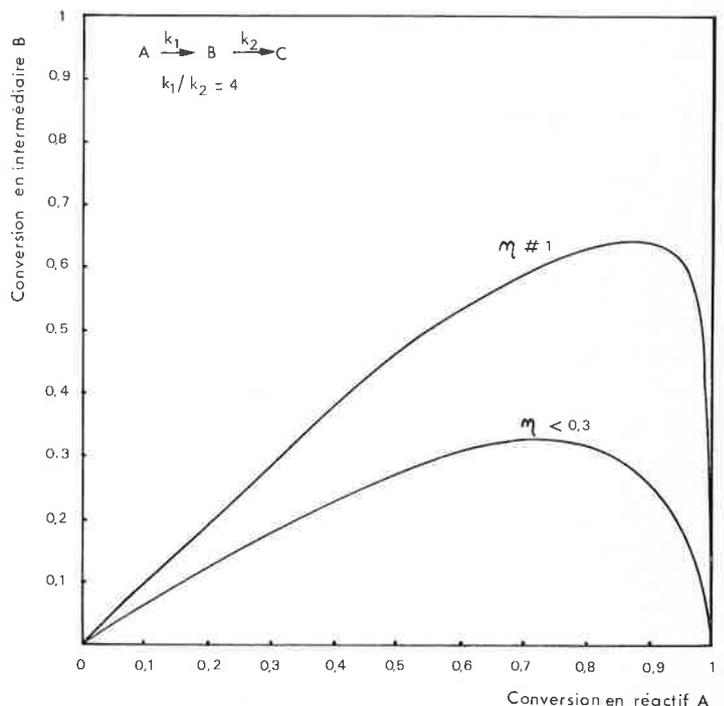


Figure 2. Effet de la diffusion pour une réaction consécutive du premier ordre $A \rightarrow B \rightarrow C$. Évolution de la concentration en intermédiaire B selon la valeur de l'efficacité η .

Transfert intragranulaire de matière et de chaleur

Nous avons supposé jusqu'ici la température uniforme dans tout le grain de catalyseur. Or, la réaction s'effectuant dans le grain poreux se fait généralement avec variation d'enthalpie. Il peut alors apparaître un profil de température dans le solide résultant du transfert de chaleur intragranulaire et qui se trouve alors étroitement associé au profil de concentration.

Ces problèmes ont été examinés par de nombreux auteurs dont Weisz et Hicks. Le facteur d'efficacité η du catalyseur dépend alors de plusieurs paramètres évaluables à partir des propriétés de la phase gazeuse et du catalyseur (4, 11, 14) : module de Thièle, énergie

d'activation, paramètre de génération (ou d'absorption) de chaleur.

Il présente alors la particularité, contrairement au cas du système isotherme, de pouvoir être supérieur à un. Ce couplage des cinétiques chimique et physique peut même rendre possible l'existence d'états stationnaires multiples au niveau du grain de catalyseur.

Transfert extragranulaire de matière et de chaleur

La couche limite entourant le grain de catalyseur peut aussi conduire à un gradient de température au voisinage de la surface externe de la pastille. Ce transfert extragranulaire est régi selon les mêmes modalités que le transfert de matière; on le caractérise par un coefficient de transfert thermique h qu'il est possible d'atteindre au moyen de corrélations à partir des propriétés du sein de l'écoulement gazeux.

De même que pour k_g , h croît lorsque le diamètre du grain de catalyseur diminue et lorsque le nombre de Reynolds augmente.

Pour prévoir le comportement du réacteur, il est donc nécessaire de connaître le bilan de matière et de chaleur à la surface et à l'intérieur de la pastille de catalyseur. Dans son intégralité, le problème n'est pas simple. Il est cependant assez rare qu'il se présente comme tel dans la réalité.

Ainsi, les effets de température sont souvent négligeables à l'intérieur du catalyseur. Par contre, la couche limite peut créer des gradients de température importants. Chaque cas doit faire l'objet d'un examen spécifique pour déterminer les simplifications possibles du traitement mathématique.

III.2. Phénomènes de macrocinétique

Les phénomènes que nous venons d'envisager existent au niveau du grain catalytique isolé, or la réaction s'effectue dans le lit du catalyseur. A l'état stationnaire, il s'établira dans le réacteur des profils de concentration et de température. Dans le cas d'un réacteur tubulaire refroidi à la paroi et réalisant une réaction exothermique, ces profils peuvent être de deux types :

Axial :

la concentration en réactif diminue alors progressivement de l'entrée du réacteur à la sortie;

la température passe généralement par un maximum situé près de l'entrée du réacteur. A ce maximum, la vitesse d'apport des calories par la réaction est égale à la vitesse de transfert de celles-ci vers la paroi (figure 3).

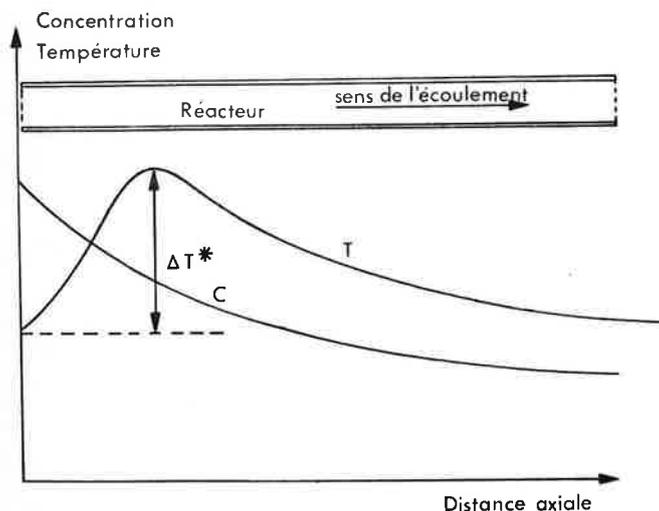


Figure 3. Profil axial de concentration et de température dans un réacteur tubulaire.

Radial :

il résulte de la résistance offerte par le lit catalytique au transfert de chaleur vers la paroi (figure 4).

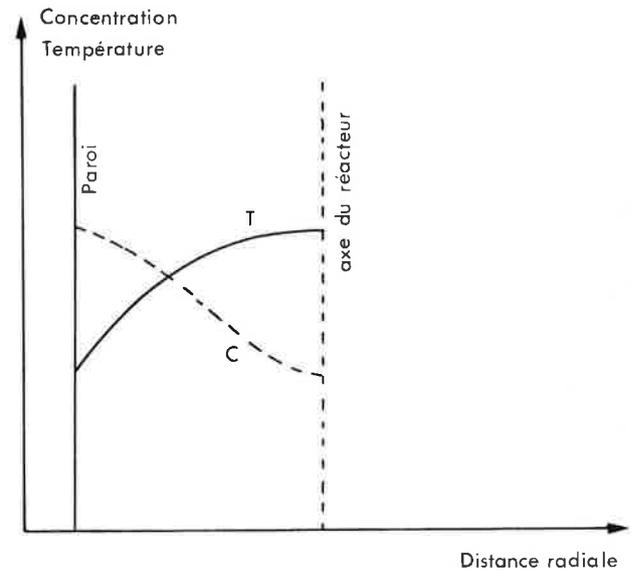


Figure 4. Profil radial de concentration et de température dans un réacteur tubulaire.

Nous n'approfondirons pas davantage ces phénomènes puisque nous aurons l'occasion de les aborder dans le cas concret de la réaction d'oxychloration de l'éthylène. Toute modification de granulométrie de catalyseur, de la géométrie du réacteur, des conditions d'emploi de ce réacteur (température du fluide caloporteur dans le cas évoqué, débit d'alimentation) est donc susceptible de modifier à l'état stationnaire les spectres de température et de concentration qui s'y établissent et ainsi de modifier le résultat net de la réaction.

IV. Classification des réacteurs. Modèles et problèmes d'optimisation

On a évidemment cherché à préciser, par une réaction catalytique hétérogène donnée, les effets qu'entraînent de telles modifications. C'est avec cette prévision que l'on se trouve confronté lorsqu'il s'agit de développer au stade industriel un procédé catalytique.

On assiste effectivement depuis quelques années à un développement important des méthodes de calcul et d'optimisation des réacteurs parallèlement aux études expérimentales de laboratoire et de pilote. Mais, dans ce domaine, la pratique industrielle a précédé de beaucoup la théorie.

IV.1. Quelques généralités sur les modèles de réacteurs catalytiques

Le modèle mathématique est constitué d'un système d'équations différentielles qui régissent au sein du réacteur la progression des phénomènes (5).

De manière classique en génie chimique, il fait intervenir tous les bilans :

Bilan matière qui tient compte des cinétiques de réaction.

Bilan énergétique qui tient compte du transfert de chaleur.

Bilan de quantité de mouvement qui permet de tenir compte de la perte de charge entraînée par la traversée du réacteur.

Il peut inclure une équation d'optimisation puisque finalement la mise en application d'une réaction catalytique sur le plan industriel revêt cet aspect.

Pour réaliser la mise en équation de ces bilans, il est

important de spécifier la nature des différents processus de transport intervenant dans un réacteur catalytique (17, 18). Cette approche n'est nécessaire qu'en ce qui concerne les processus macroscopiques en phase gazeuse, les processus microscopiques intervenant dans le grain de catalyseur ou à l'interface gaz-solide pouvant être inclus dans l'expression de vitesse chimique apparente.

Tous les modèles de réacteur font intervenir un ou deux types de transport parmi les suivants :

Transport par convection : matière et énergie sont transportées d'un point à un autre par des processus de convection.

Transport par diffusion turbulente. Ce mode de transport est décrit par des formes mathématiques similaires à celles des processus de diffusion moléculaire et par conséquent est régi par les lois de Fick et de Fourier, affectées d'un coefficient de diffusion effective de matière ou de chaleur.

Si l'on admet en outre une anisotropie du lit catalytique par rapport à cette diffusion, c'est au total deux coefficients de diffusion effective qu'il faudra considérer : l'un dans la direction axiale de l'écoulement, l'autre dans la direction radiale (4).

L'utilisation pratique de ces méthodes n'est évidemment pas toujours aisée. L'une des difficultés, non des moindres, est la résolution en elle-même du système d'équations différentielles. En outre, il faut être capable d'introduire des valeurs numériques dans les équations et relier l'aspect mathématique aux aspects expérimentaux. Ainsi, les valeurs des coefficients d'échange sont souvent obtenues à partir de corrélations résultant d'expériences en dehors de toute réaction sur des échanges de matière et de chaleur dans des lits granulaires. La validité du modèle devra évidemment être confrontée aux résultats expérimentaux obtenus par ailleurs.

Nous présentons ci-dessous quelques-uns des modèles utilisables dans les principaux types de réacteurs industriels et évoquons au passage les problèmes d'optimisation qui se présentent le plus souvent.

IV.2. Classification des réacteurs

La multiplicité des problèmes que l'on vient d'évoquer jointe à la nature thermodynamique de la réaction à réaliser nécessitent la mise en œuvre de technologies très différentes, aptes à s'affranchir mieux de certains critères.

Nous présentons ici les principaux types de réacteurs dits « ouverts », rencontrés le plus souvent dans l'industrie.

IV.2.1. Réacteurs catalytiques à lit fixe

Ce sont les réacteurs les plus utilisés industriellement et leur histoire est éloquent. Il suffit de mentionner que la synthèse de SO_3 par le procédé de contact fonctionnait sur des réacteurs de type lit fixe dès le début du siècle. Le seul problème de l'échange de chaleur impose plusieurs technologies.

Réacteurs adiabatiques (19)

Le calcul de ces appareils est relativement simple, à coup sûr beaucoup plus que celui des réacteurs tubulaires avec transfert de chaleur, puisque l'équation de bilan thermique ne comporte pas de terme de transfert à la paroi.

Dans le cas d'un réacteur adiabatique de type piston réalisant une réaction exothermique simple $A \rightarrow B$, le modèle ne prenant en considération que le transport

par convection s'écrira :

$$\text{Bilan matière : } \frac{dx}{dz} = \frac{S \rho_c}{F_o} r_w.$$

$$\text{Bilan chaleur : } \frac{dT}{dz} = - \frac{\Delta H \rho_c}{G C_p} r_w.$$

Connaissant $r_w = f(x, T)$ on peut alors résoudre ce système d'équations différentielles avec des conditions aux limites convenables.

Ce type de réacteur donne lieu à de nombreux problèmes d'optimisation dans le cas d'une réaction exothermique équilibrée (5, 19, 20). La superposition des lois thermodynamiques aux lois de cinétique chimique a pour conséquence l'existence d'une progression optimale de température (5). On peut alors : la température d'entrée du réacteur étant donnée, chercher x pour maintenir la production par unité de volume à son niveau maximum, la conversion en réactif étant fixée, chercher la température d'entrée qui minimise le temps de contact, la température d'entrée étant fixée, chercher x pour minimiser le temps de contact.

En général, il n'est pas possible d'atteindre en un seul lit catalytique le taux de conversion désiré. Il est souvent nécessaire de prévoir plusieurs lits de catalyseur entre lesquels la température est abaissée par échange de chaleur ou injection de réactif frais. Le choix de la répartition du catalyseur entre les différents lits et le choix de la température d'attaque de chacun d'eux donnent lieu aussi à un problème d'optimisation (20, 21).

Réacteur tubulaire non isotherme

La plupart des réacteurs industriels entrent dans cette catégorie. Comme dans le réacteur adiabatique, la température y évolue avec l'avancement de la réaction mais il y a échange constant d'énergie avec l'extérieur au cours de celle-ci.

La technologie de réalisation est très différente selon l'enthalpie de réaction. Dans le cas d'une réaction endothermique, la baisse de température est compensée par le chauffage du réacteur; il en est ainsi des fours de reformage de gaz naturel et de naphta et le problème est alors de réaliser le meilleur apport de calories.

Dans le cas d'une réaction exothermique, on utilise des réacteurs multitubulaires du type échangeur de chaleur afin de réduire la température maximale du système dite température de point chaud, à l'influence de laquelle la tenue du catalyseur est souvent très sensible. Selon le niveau thermique de la réaction, les fluides échangeurs de chaleur sont de nature variée, allant du caloporteur organique au sel fondu ou même au mercure à ébullition. C'est le cas des réacteurs d'oxydations ménagées (oxydation de l'orthoxylène en anhydride phtalique, du benzène en anhydride maléique...) et des réactions apparentées (ammonoxydation du propène en acrylonitrile).

Les dispositifs d'échange de chaleur indispensables à la conduite de la réaction sont de nature à augmenter les difficultés de calcul de réacteur, car ils peuvent donner lieu à des gradients de température dans la direction radiale de l'écoulement. Températures et concentrations sont donc fonction de la position axiale comme de la position radiale.

Plusieurs paramètres déjà évoqués, tels que : diamètre de tube, granulométrie du catalyseur, rapport diamètre de tube/diamètre de grain, longueur de tube, débit des gaz, prennent ici toute leur importance.

De nombreux travaux ont été réalisés sur les modèles de ces réacteurs, modèles variables selon la nature des processus de transport pris en considération (22, 23, 24). On pourra, entre autres, avoir :

- un modèle unidimensionnel tenant compte uniquement du transport par convection,
- un modèle bidimensionnel qui tiendra compte de modes de transport par convection et par des mécanismes de nature diffusifonnelle dans les directions axiale et radiale.

Notons que les équations de bilan chaleur font intervenir un terme d'échange à la paroi caractérisé par un coefficient d'échange global.

Dans le cas d'un modèle bidimensionnel, les bilans matière et chaleur effectués dans une tranche de lit catalytique de volume $dV = 2\pi R dR dz$, conduisent au système d'équation :

$$-\frac{D_A}{u} \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} - \frac{D_R}{u} \left(1/R \frac{\partial x}{\partial R} + \frac{\partial^2 x}{\partial R^2} \right) + \frac{\partial x}{\partial z} - \frac{Mr_w \rho_c}{G y_o} = 0$$

(bilan matière)

$$-\frac{\partial T}{\partial z} + (ke)_A \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{(ke)_R}{GC_p} \left(1/R \frac{\partial T}{\partial R} + \frac{\partial^2 T}{\partial R^2} \right) - \frac{\Delta H r_w \rho_c}{GC_p} = 0$$

(bilan chaleur)

Le coefficient d'échange global à la paroi U , apparaît alors dans les conditions aux limites :

$$z = 0 \quad R = R_o \quad - (ke)_R \frac{\partial T}{\partial R} = U(T - T_D)$$

Remarquons que les phénomènes de microcinétique, s'ils interviennent, sont inclus dans l'expression de vitesse apparente r_w . Ce modèle néglige la perte de charge à la traversée du lit.

Le résultat de l'exploitation d'un de ces modèles sera traité ci-dessous dans le cas de l'oxychloration de l'éthylène en lit fixe.

Soulignons l'importance du problème de l'échange de chaleur des réacteurs catalytiques multitubulaires réalisant des réactions très exothermiques, telles que les oxydations ménagées où les enthalpies de réaction peuvent atteindre jusqu'à 450 kcal/mole. Toute température excessive au point chaud peut accélérer le vieillissement du catalyseur et ainsi agir, par la fréquence de son remplacement (la perte de production corrélative) et la diminution d'activité ou de sélectivité au cours du temps, sur l'économie du procédé catalytique (26). Dans ces conditions, les phénomènes physiques prennent une importance de premier ordre. Morphologie et granulométrie du catalyseur, débits spécifiques, agissent sur le nombre de Reynolds, sur l'échange à la paroi, la perte de charge (donc l'énergie de compression) et peuvent faire varier le coût à la tonne de produit fabriqué (anhydride phtalique par exemple) de plusieurs dizaines de pour cent.

IV.2.2. Réacteurs catalytiques à lit mobile

Le type le plus répandu est évidemment le lit fluide. Il présente dans certains cas plusieurs avantages sur les lits fixes (27) :

Température uniforme aussi bien dans la direction verticale que radiale.

Bons transferts de chaleur.

Autorise la circulation de grandes quantités de catalyseur, ce qui peut être intéressant quand il s'avère de régénérer ceux-ci.

Solution souvent économique.

Les inconvénients intrinsèques sont :

Attrition du catalyseur, d'où consommation de celui-ci.

Érosion parfois importante de certaines parties du réacteur par suite de la circulation à grande vitesse du solide.

Plus encore que pour les lits fixes, la mise en œuvre des procédés selon cette technologie est affaire de « spécialiste », tant pour la technologie proprement dite que pour la fabrication du catalyseur.

Les modèles mathématiques utilisés pour rendre compte du comportement de tels réacteurs au cours de réactions chimiques diffèrent selon la qualité de fluidisation.

En fluidisation homogène, il est possible d'assimiler le comportement du réacteur à celui d'un lit fixe dans lequel le gaz est en écoulement de type piston. Le comportement des réacteurs industriels est rarement de ce type (8, 27, 28).

La plupart de ceux-ci appartiennent en effet au domaine de la fluidisation bouillonnante. Le calcul de ces réacteurs et leur extrapolation sont alors très complexes. Ils reposent sur la théorie des 2 phases dans lesquelles on admet que le lit fluide est constitué de :
la phase bulle ne contenant pas de masse catalytique, la phase dense contenant la totalité de la masse catalytique.

La meilleure efficacité est obtenue par un ajustement de la répartition granulométrique du catalyseur. Non seulement, le diamètre moyen des particules doit être suffisamment fin, de l'ordre de 40 à 80 microns selon les cas, mais l'étalement autour de cette valeur doit être rigoureusement contrôlé.

Signalons l'importance prise par les procédés lits fluides dans les domaines du craquage catalytique, de l'oxydation du naphthalène en anhydride phtalique et de l'oxychloration de l'éthylène.

V. Oxychloration de l'éthylène en lit fixe

Nous illustrerons quelques-unes des notions que nous venons d'aborder par l'étude d'un procédé d'oxychloration de l'éthylène en lit fixe, par Rhône-Progil (résultats non publiés).

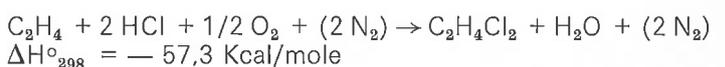
Il s'agissait de produire du dichloréthane-1,2 et des composés surchlorés par oxychloration de l'éthylène dans deux réacteurs lit fixe placés en série. Il était imposé que le réacteur primaire du type multitubulaire échangeur de chaleur transforme l'éthylène en dichloréthane-1,2 avec une sélectivité élevée et un taux de conversion de l'éthylène compris entre 60 et 80 %.

Les nombreux résultats d'essais pilotes ayant mis en évidence l'influence prépondérante d'un certain nombre de variables, il s'avérait intéressant de préciser dans un plus grand domaine l'influence de celles-ci, en les faisant varier systématiquement ainsi que celles du catalyseur à y mettre en œuvre.

Le problème était donc de mettre au point un modèle de ce réacteur propre à examiner l'influence d'un nombre important de facteurs après s'être assuré auparavant de sa validité. Quel que soit le modèle que l'on pouvait prendre en considération, examiner l'importance des phénomènes de microcinétique s'imposait pour accéder à une expression de la vitesse de cinétique chimique apparente.

V.1. Étude des phénomènes de microcinétique : transfert de matière intragranulaire et extragranulaire

La réaction :



a été étudiée sous l'angle cinétique en réacteur de laboratoire du type parfaitement agité (réacteur à panier rotatif type Carberry), alimenté avec un mélange gazeux de réactifs en proportions stœchiométriques. Ce réacteur de laboratoire a été choisi en raison des avantages qu'il présente : homogénéité, ce qui simplifie l'exploitation des résultats; bon contrôle de l'isothermicité de l'enceinte réactionnelle; possibilité d'obtention de taux de conversion variant entre 10 à 90 %; meilleur transfert externe de matière et de chaleur à l'interface gaz-solide.

Avec un catalyseur de petite granulométrie (1-1,3 mm) réalisé par imprégnation de sels de Cu et K sur des billes d'alumine, il a été trouvé un ordre de réaction global par rapport à l'éthylène égal à un à toute température comprise entre 260 et 340 °C, bien vérifié pour tout le domaine de conversion.

C'est pourquoi nous avons utilisé une expression de vitesse de type homogène, qui peut être traduite soit à partir des pressions partielles :

$$r = k_p P \frac{(1-x)}{n} \text{ en moles/kg de catalyseur.h}$$

soit à partir des concentrations :

$$r' = k_c C \text{ vitesse exprimée en moles/litre de catalyseur.seconde.}$$

Transfert intragranulaire de matière

Afin de mettre en évidence l'influence d'une limitation diffusionnelle de type intragranulaire, divers catalyseurs de même composition mais de granulométrie différente ont été examinés à plusieurs températures.

Le tableau III donne les valeurs de la constante k_c (en sec^{-1}).

Tableau III

Température (°C)	Granulométrie du catalyseur		
	1,3 mm	2,25 mm	3,8 mm
260	0,41	0,40	0,39
300	0,78	0,66	0,58
320	1,02	0,86	0,60
340	1,40	1,07	0,62

La diminution, à température fixée, de la constante de vitesse, consécutivement à l'augmentation de granulométrie, traduit de toute évidence l'influence d'une limitation diffusionnelle.

Il était intéressant de rendre compte des résultats sur la base de la théorie de Thièle, Wheeler (11) pour entrevoir ultérieurement l'effet d'une modification de la pression de fonctionnement ou de la granulométrie du catalyseur sur la vitesse de réaction.

Dans ce cas d'une réaction d'ordre un, limitée par la diffusion interne dans un grain de catalyseur sphérique poreux, nous savons calculer le facteur d'efficacité (< 1 en général) :

$$\eta = \frac{3}{\phi} (1/\tanh\phi - 1/\phi)$$

En prenant une valeur du coefficient de tortuosité égale à 7 (ajustement commode), il est possible de traduire les résultats expérimentaux par cette théorie, puisque l'accord est alors assez bon entre efficacité

calculée et efficacité expérimentale définie par : η expérimentale

$$= \frac{\text{vitesse de réaction pour la granulométrie } > 1,3 \text{ mm}}{\text{vitesse de réaction pour une granulométrie } \leq 1,3 \text{ mm}}$$

Dès lors, nous avons utilisé la théorie pour calculer les constantes de vitesse caractéristiques d'une granulométrie donnée et d'une pression de réaction déterminée. La figure 5 où l'on a porté en fonction de la

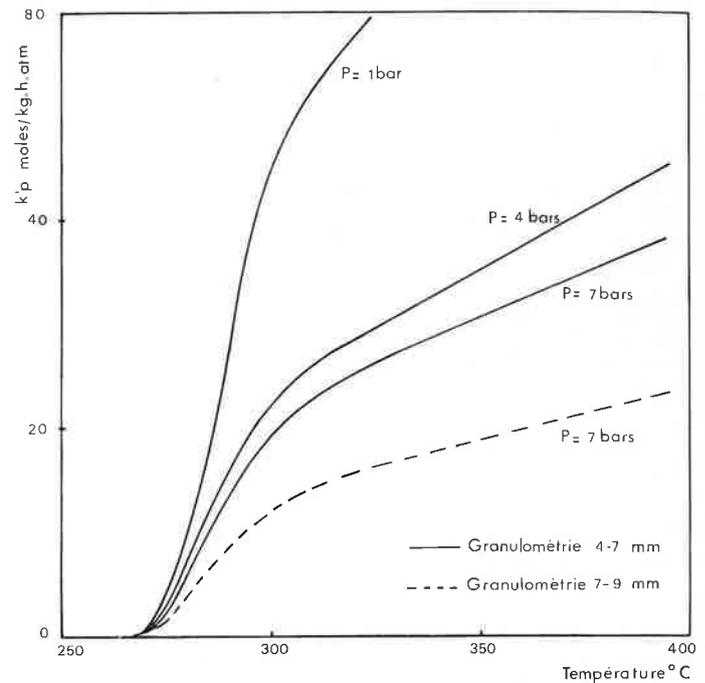


Figure 5. Variation des constantes de vitesse avec la température selon la pression de fonctionnement et la granulométrie du catalyseur.

température les valeurs calculées de la constante de vitesse apparente k'_p pour 2 catalyseurs et 2 pressions de réaction, mettent en évidence la sensibilité de la vitesse de réaction à l'influence de la pression et de la granulométrie. Granulométrie du catalyseur et pression de réaction se trouvent donc être 2 variables de choix pour agir sur l'activité apparente du catalyseur, d'autant plus qu'une modification de celle-ci est sans répercussion sur la sélectivité en solvants chlorés de la réaction.

Transfert extragranulaire de matière

En présence d'une limitation diffusionnelle de type extragranulaire, on peut écrire à l'état stationnaire que la vitesse de réaction chimique est égale à celle de la diffusion, soit :

$$kP'_{ps} = k_g a (P_G - P_S)$$

soit en posant $\alpha_p = P_S/P_G$

$$k'_p \alpha_p P_G = k_g a P_G (1 - \alpha_p)$$

$$\text{ou } \frac{\alpha_p}{1 - \alpha_p} = \frac{k_g a}{k'_p}$$

Si $\alpha_p \rightarrow 0$, la diffusion externe impose sa vitesse à la réaction. Si $\alpha_p \rightarrow 1$, la diffusion externe est négligeable. Pour connaître α_p , il faut donc évaluer k_g . L'évaluation de k_g a été faite par les relations proposées par Hogen et Wilkie (8, 11) :

$$J_D = k_g MP/G (Sc)^{2/3} = 0,989 \text{ Re}^{-0,41} \text{ pour } \text{Re} > 350 \\ = 1,82 \text{ Re}^{-0,51} \text{ pour } \text{Re} < 350$$

dans les conditions suivantes : réacteur \varnothing 30 mm ; température du lit 350 °C ; granulométrie du catalyseur 6 mm ; alimenté à débit variable d'éthylène.

En se fixant comme limite $\alpha_p = 0,97$, au-delà de laquelle on peut négliger la diffusion externe, il est apparu que l'on pouvait s'affranchir d'une limitation diffusionnelle de cette nature pour des débits d'éthylène supérieurs à 2 moles/heure à pression atmosphérique, et à 15 moles/heure à 7 bars, conditions qui seront toujours respectées pour ce qui suit.

V.2. Étude des transferts de chaleur dans un réacteur tubulaire

Cette étude est indispensable pour attribuer des valeurs, en fonction des conditions d'utilisation du réacteur, aux coefficients de transfert de chaleur intervenant dans l'équation de bilan chaleur. Ainsi qu'on l'a signalé, le transfert de chaleur dans le lit catalytique peut donner lieu à un profil axial et à un profil radial de température. Dans le cas d'un réacteur multitubulaire de type échangeur, le transfert radial de chaleur est régi par les résistances qui lui sont opposées tant par le lit catalytique que par la paroi. Ces deux résistances sont respectivement mesurées par la conductivité thermique radiale équivalente $(k_e)_R$ du lit catalytique et par le coefficient global d'échange à la paroi, U.

Conductivité thermique équivalente [radiale]

Pour déterminer celle-ci, on a suivi la méthode préconisée par Argo et Smith (9). On assimile le lit catalytique à un milieu homogène ; la conductivité thermique équivalente du lit est alors la somme des conductivités de la phase gazeuse et de la phase solide. Dans chacune des phases considérées individuellement, le transfert de chaleur peut s'effectuer selon plusieurs mécanismes : mécanismes parallèles en phase gazeuse par conduction, turbulence, rayonnement caractérisé respectivement par les constantes k'_c , k'_t , k'_r ; mécanismes en parallèle ou en série dans la phase granulaire, pouvant inclure : le transfert entre la phase gazeuse et la phase solide, le transfert entre particules par les points de contact entre grains et les films gazeux s'établissant au voisinage de ceux-ci et le transfert par conduction et rayonnement dans chaque particule.

Ces mécanismes sont englobés dans une constante de conductivité k' .

Finalement, la conductivité thermique équivalente de lit est égale à :

$$(k_e)_R = \delta(k'_c + k'_t + k'_r) + (1 - \delta)k'$$

δ étant la fraction de vide du lit.

Chacune de ces constantes peut être évaluée au moyen de corrélations établies dans le domaine du transfert de chaleur, pour des lits de particules sphériques.

Pour un lit catalytique chargé dans un réacteur de 30 mm de diamètre, fonctionnant à 300 °C sous 1 atmosphère, et alimenté à débit variable d'éthylène, les calculs mettent en évidence que la principale contribution au transfert de chaleur est la diffusion turbulente de la phase gazeuse et par conséquent que la conductivité thermique équivalente du lit est fonction croissante du débit d'alimentation du réacteur (tableau IV).

Tableau IV

Re	16	80	322	966
F° moles/heure	1	5	20	60
$(k_e)_R$ kcal/h/m/°C	0,30	0,45	0,92	2,02

Coefficient d'échange global à la paroi

Le transfert thermique à la paroi du réacteur est régi par plusieurs mécanismes intervenant en série : transfert thermique côté réactionnel par convection et rayonnement caractérisé par un coefficient d'échange h_i , transfert thermique par conduction dans l'épaisseur e du tube réactionnel qui dépend donc de la conductivité thermique du matériau utilisé (k_m), transfert thermique par convection côté caloporteur, caractérisé par un coefficient d'échange h_e .

Ces résistances au transfert thermique intervenant en série, le coefficient d'échange global U est de la forme :

$$1/U = 1/h_i + 1/k_{m/e} + 1/h_e$$

Des corrélations sont ici encore disponibles dans la littérature pour l'évaluation de h_i et h_e . L'influence du diamètre de tube pour une granulométrie donnée du catalyseur et celle du débit gazeux d'alimentation du réacteur ont ainsi été examinées. Il en ressort :

que pour un débit donné à l'entrée du réacteur, le coefficient d'échange est maximum pour $\frac{d\rho}{dt} = 20$,

que U croît rapidement quand le débit d'alimentation augmente. Aux débits moyens, la convection côté réactionnel assure le transfert de chaleur sans limitation côté caloporteur, alors qu'aux très forts débits, l'échange thermique côté dowtherm devient limitatif. On conçoit aisément dans ces conditions qu'on ne puisse augmenter exagérément la productivité du réacteur sans diminuer sa stabilité thermique.

V.3. Choix et établissement du modèle mathématique

Le profil radial de température dépend des résistances offertes au transfert de chaleur par le lit catalytique lui-même et la paroi du réacteur.

En admettant que la chaleur de réaction est générée de manière uniforme dans une section droite du réacteur ce qui est en général valable lorsque l'énergie d'activation apparente de la réaction est faible, il est possible de traduire l'importance de ce profil par le rapport (figure 6) :

$$b = \frac{T^* - T_m}{T_m - T_D} = \left(1 + 8 \frac{(k_e)_R}{U d_t} \right)^{-1}, d_t \text{ étant le diamètre du tube.}$$

Le profil radial est d'autant moins important que ce rapport est plus petit.

L'existence de ce profil radial est de nature à rendre plus complexe le modèle mathématique de fonctionnement du réacteur ainsi qu'on l'a déjà remarqué. Cependant, dans le cas de l'oxychloration, l'énergie d'activation apparente est assez faible, du fait de l'intervention des phénomènes de diffusion intragranulaire pour que l'hypothèse de la génération uniforme de chaleur dans une section droite du réacteur puisse être retenue. Le calcul s'en trouve alors simplifié puisqu'on peut utiliser un modèle à une dimension avec une température moyenne équivalente T_m liée à T_D et T^* par la relation précédente.

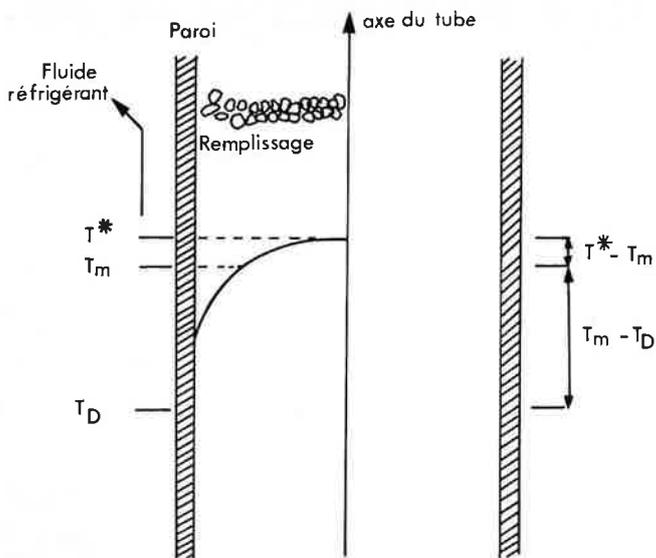


Figure 6.

Avant d'établir le modèle, nous avons également vérifié que le transfert de chaleur entre le solide catalytique et le flux gazeux était suffisamment efficace pour qu'on néglige le gradient de température extragranulaire ($T_{\text{solide}} - T_{\text{gaz}}$).

Les hypothèses de base du modèle mathématique choisi sont rassemblées ci-dessous :

Comportement du réacteur assimilé à celui d'un réacteur piston du point de vue de l'écoulement gazeux.

Diffusion intragranulaire limitative dont on tient compte dans l'équation de vitesse par l'introduction d'un facteur d'efficacité.

Transfert extragranulaire de matière ou de chaleur négligeable.

Transfert de chaleur par le flux gazeux et par conduction, convection, rayonnement de façon radiale. Existence d'un profil de température radial parabolique, mais simplification par l'introduction d'une température moyenne équivalente.

Les équations de bilan matière et chaleur effectuées sur ces bases dans un élément différentiel de volume, conduisent à :

$$\frac{dx}{dz} = k'_p \pi / 4 \frac{d^2 t}{F_o} \rho_c P \frac{(1-x)}{n}$$

k'_p étant évidemment fonction de la température

$$\frac{dT_m}{dz} = - \frac{\Delta H}{C_p} \frac{dx}{dz} - \frac{U \pi d_t}{C_p F_o} (T_m - T_D)$$

Tableau V

Position du point chaud		Température du point chaud		Taux de conversion % pour L = 3,6 m	
Expé-ri-mental	Calculé	Expérimentale	Calculée	Expéri-mental	Calculé
Réacteur \varnothing 30 mm		$T_D = 280^\circ\text{C}$ $P = 1$ bar		$F_o = 10$ moles $\text{C}_2\text{H}_4/\text{heure}$	
0,50 m	0,53 m	350 $^\circ\text{C}$	342 $^\circ\text{C}$	69 %	71 %
Réacteur \varnothing 80 mm		$T_D = 300^\circ\text{C}$ $P = 1$ bar		$F_o = 20$ moles $\text{C}_2\text{H}_4/\text{heure}$	
0,55 m	0,59 m	360 $^\circ\text{C}$	348 $^\circ\text{C}$	73 %	73 %

L'exploitation a été effectuée au moyen d'un calculateur analogique. Auparavant, on a cherché évidemment à s'assurer de la validité du modèle mathématique choisi par rapport à des résultats obtenus au cours d'essais pilotes sur le même catalyseur. Les résultats rassemblés dans le tableau V montrent que, mis à part quelques différences sur les températures entre résultats calculés et expérimentaux, on peut considérer que la réponse du modèle est en bon accord avec ceux-ci.

Ce modèle a donc été utilisé pour, d'une part étudier l'influence de différents paramètres sur la stabilité thermique du réacteur, d'autre part rechercher les conditions susceptibles de réaliser un compromis entre productivité maximale et stabilité thermique optimale, problème qui se pose assez fréquemment pour la conduite des réactions exothermiques en réacteur tubulaire échangeur de chaleur.

V.4. Influence de différents paramètres sur la stabilité thermique du réacteur

La stabilité thermique du réacteur peut être évaluée par l'écart de température existant entre le point le plus chaud dans l'axe du lit catalytique et le caloporteur. Elle est d'autant meilleure que cet écart est réduit (figure 6).

Influence du débit d'alimentation

Si l'on veut maintenir un taux de conversion de 70 % à la sortie d'un réacteur de 3,6 m et de diamètre 30 mm, l'augmentation du débit d'alimentation en éthylène n'est possible que si on augmente la température du caloporteur ; dans ces conditions, la température du point chaud passe par un minimum.

Ce point est d'importance. La figure 7 qui traduit ces résultats, montre ainsi que la stabilité thermique serait, dans un tel réacteur, nettement améliorée en passant de :

$$\begin{aligned} F_o &= 5 \text{ moles/heure} & T_D &= 275^\circ\text{C} & \Delta T^* &= 84^\circ\text{C} \\ \text{à :} & & & & & \\ F_o &= 15 \text{ moles/heure} & T_D &= 287^\circ\text{C} & \Delta T^* &= 53^\circ\text{C} \end{aligned}$$

malgré une augmentation de productivité d'un facteur trois. Ce résultat *a priori* surprenant traduit simplement

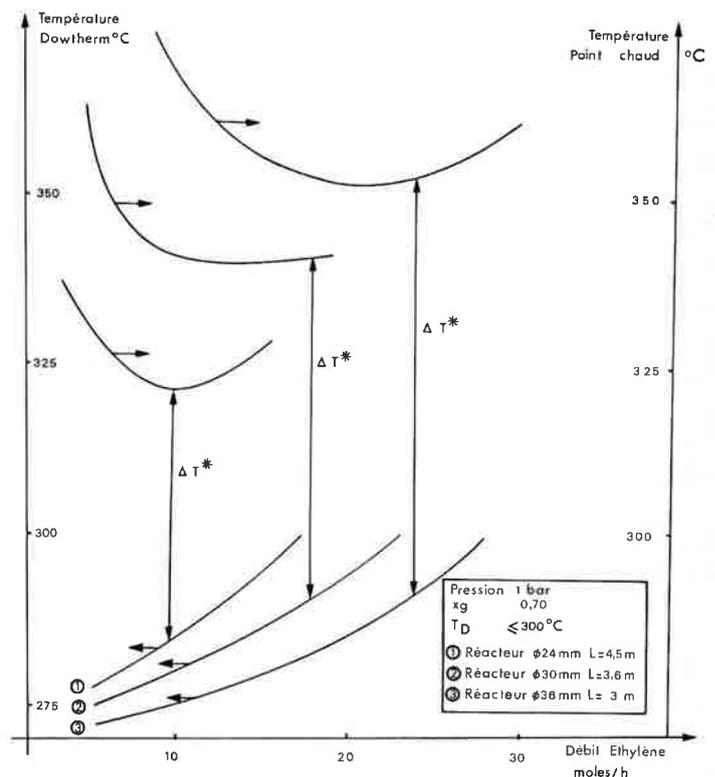


Figure 7. Stabilité thermique du réacteur. Influence de la géométrie du réacteur.

Le fait que l'échange thermique par convection côté réactionnel est très fortement amélioré par une augmentation du débit gazeux. La figure 8 montre qu'il en résulte aussi un aplatissement du profil radial de température au point chaud.

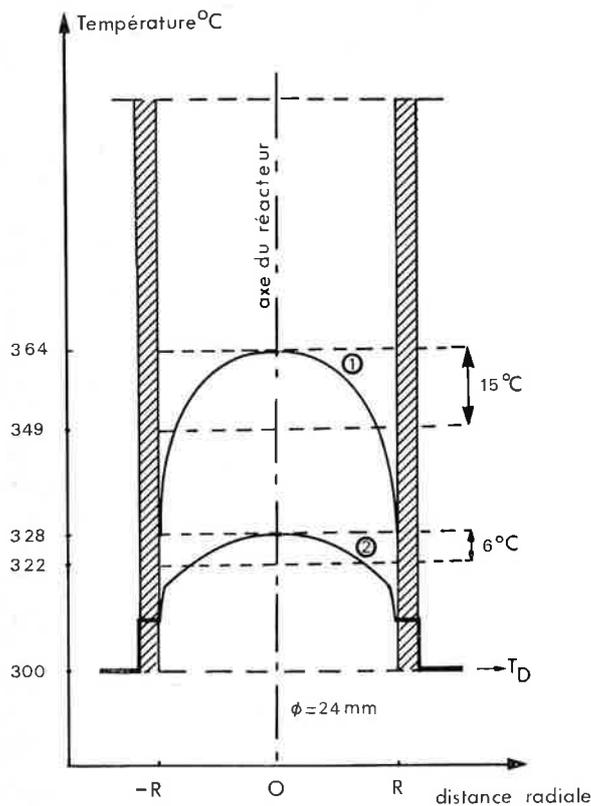


Figure 8. Influence du débit d'alimentation sur le profil thermique radial au point chaud.
Granulométrie du catalyseur 4-7 mm.
(1) 5 moles/h d'éthylène $Re = 126$.
(2) 20 moles/h d'éthylène $Re = 504$.

Influence de la géométrie du réacteur

Dans des réacteurs de longueur différente, de diamètre différent, mais de surface d'échange identique, il sera possible d'atteindre un taux de conversion de 70 % en utilisant un volume de catalyseur différent. Pour un débit d'alimentation donné, la stabilité thermique est d'autant meilleure que le diamètre du réacteur est plus faible. Le volume de catalyseur à utiliser est aussi le plus faible (tableau VI).

Tableau VI

Réacteur	Volume de réacteur (m ³)	Température Caloporteur	x_g	ΔT^*	F_o mole/heure
\varnothing 24 mm L = 4,5 m	0,0020	295 °C	0,70	32 °C	15
\varnothing 30 mm L = 3,6 m	0,0025	287 °C	0,70	53 °C	15
\varnothing 36 mm L = 3 m	0,0030	280 °C	0,70	76 °C	15

Influence de la granulométrie du catalyseur

On peut s'attendre, du fait de l'augmentation de la vitesse de réaction résultant de la diminution de granulométrie du catalyseur, à une augmentation de l'instabilité du réacteur. Effectivement, dans un réacteur de \varnothing 30 mm L = 3,6 m, alimenté à raison de 40 moles

d'éthylène par heure et fonctionnant à 7 bars, on obtient :

$$T_D = 270 \text{ °C } \Delta T^* = 105 \text{ °C avec un catalyseur de 4-7 mm}$$

$$T_D = 285 \text{ °C } \Delta T^* = 65 \text{ °C avec un catalyseur de 7-9 mm}$$

le taux de conversion de l'éthylène en sortie étant de 70 %.

Ces quelques résultats, non exhaustifs parmi ceux obtenus, mettent en évidence l'interdépendance d'un certain nombre de variables. Ils ne font cependant d'aucune manière ressortir le meilleur compromis productivité du réacteur — stabilité thermique. C'est pourquoi cette étude s'est accompagnée de celle de l'optimisation du réacteur.

V.5. Essais d'optimisation du réacteur

Parmi tous les résultats, on a recherché ceux permettant d'obtenir l'optimum de productivité du réacteur tenant compte de certaines contraintes :

Température du caloporteur limitée à 300 °C pour des raisons de stabilité thermique de celui-ci.

Taux de conversion de l'éthylène compris entre 65 et 75 %.

Stabilité thermique telle que $\Delta T^* \leq 80$ °C.

Débit d'alimentation limité à 100 moles/heure maximum pour des raisons de perte de charge.

Il est possible de tirer les conclusions suivantes à partir des résultats représentés graphiquement figure 9 :

Pour un catalyseur donné et une géométrie de réacteur imposée, il existe un domaine de variation du débit d'alimentation qui optimise la productivité du réacteur définie par $F_o x_g$ /surface d'échange. A gauche de ce domaine, la stabilité thermique est très mauvaise ; à droite, l'activité du « milieu réactionnel » ne permet pas l'obtention du taux de conversion minimum (65 %). Cette plage de fonctionnement stable conditionne la souplesse du procédé. Plus celle-ci est large, meilleures seront les possibilités de marche en deça ou au-dessus du

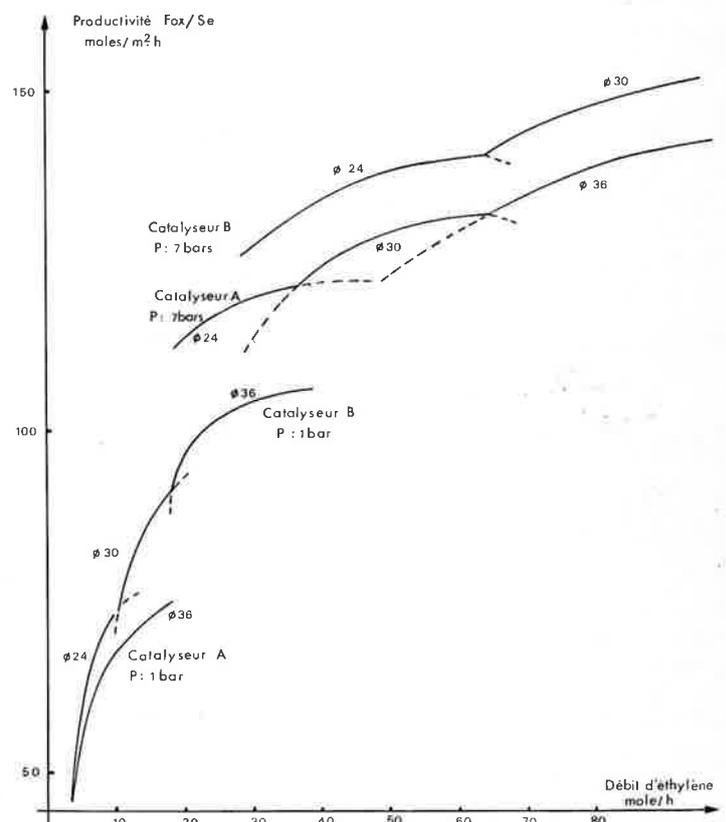


Figure 9. Étude de l'optimisation du réacteur.

nominal, ce qui bien sûr est, industriellement, très important.

Pour un catalyseur donné et une géométrie de réacteur donnée, la productivité peut être augmentée par un accroissement de la pression de fonctionnement.

A titre d'indication, le tableau VII chiffre quelques possibilités.

Tableau VII

Pression 1 bar		$T_D = 300\text{ }^\circ\text{C}$	
Réacteur	F_o optimum moles/heure	ΔT^* $^\circ\text{C}$	Productivité $F_o \times g/S_e$ moles/h-m ²
∅ 24 mm	10	43	33
∅ 30 mm	20	48	48
∅ 36 mm	40	50	55

Réacteur ∅ 30 mm		$T_D = 300\text{ }^\circ\text{C}$	
Pression (bars)	F_o optimum moles/heure	ΔT^* $^\circ\text{C}$	Productivité $F_o \times g/S_e$ moles/h-m ²
1	20	48	48
4	60	62	96
7	100	68	158

La longueur de réacteur se déduit alors immédiatement, le taux de conversion étant imposé, des valeurs de $F_o \times g/S_e$. Pour un taux de conversion de 0,65, une longueur de réacteur de 2,85 mètres sera suffisante à 1 bar, alors qu'à 7 bars, 4,35 mètres de réacteur sont nécessaires. Mais en contre partie, la productivité du réacteur sous pression est multipliée par 5 alors que sa longueur n'est que 1,5 fois plus grande.

Conclusion

Nous avons au cours de cet exposé présenté quelques difficultés spécifiques de l'application industrielle des processus catalytiques hétérogènes. Le sujet est évidemment très vaste, c'est pourquoi nous n'avons fait mention que de principes généraux.

La connaissance de la cinétique chimique et physique, jointe à celle des principes fondamentaux du génie chimique, est indispensable pour mener à bien le développement d'un procédé.

Nous avons insisté sur le calcul du réacteur catalytique au moyen de modèles représentatifs de son comportement. Appliqué au cas de l'oxychloration de l'éthylène en lit fixe, un tel calcul fait ressortir qu'une modification assez aisée de certains paramètres peut accroître considérablement la productivité du réacteur.

Il apparaît en général que de multiples possibilités peuvent se présenter pour le choix d'un réacteur et de ses conditions de marche. Certaines solutions pourront s'éliminer d'elles-mêmes; les calculs n'ont en effet de signification que si les appareillages industriels peuvent être conçus pour travailler dans les conditions prévues. D'autres s'élimineront sur la base de l'expérience acquise; ce peut être par exemple l'inconfort d'utiliser des tubes réactionnels de faible diamètre qui provoqueraient des difficultés de

remplissage du catalyseur et par suite une hétérogénéité plus grande de tube à tube; d'autres encore le seront parce que l'investissement est trop lourd.

La solution, parmi les nombreuses restant en concurrence, doit faire l'objet d'une expérimentation en unité pilote. L'intérêt du modèle mathématique est alors évident; d'une part il peut orienter le choix du réacteur sur des critères sûrs, d'autre part programmer les essais à réaliser. En retour, les résultats obtenus en pilote pourront permettre de corriger certains aspects du modèle non pris en considération au départ, et en définitive accroître sa validité.

Il est non moins évident qu'un modèle, si élaboré soit-il, ne donne aucun renseignement sur certains paramètres importants. C'est seulement l'expérimentation en unité pilote qui détermine l'évolution des performances en fonction du temps et permet d'apprécier les phénomènes de désactivation du catalyseur, d'accumulation d'impuretés et de corrosion de l'appareillage.

On le voit, l'extrapolation du procédé catalytique hétérogène sur le plan industriel met en œuvre une interdépendance des connaissances et des méthodes de travail. Le schéma de la figure 10 indique notre point de vue à ce sujet. On reconnaîtra d'ailleurs les trois domaines d'intérêt retenus pour nos trois articles. C'est l'ensemble de toutes les disciplines notées qui détermine la réussite technique et économique d'un procédé catalytique de synthèse des grands intermédiaires de l'industrie chimique.

— Sujet traité dans le premier article (1)
 — Sujet traité dans le second article (2)
 — Sujet du présent article

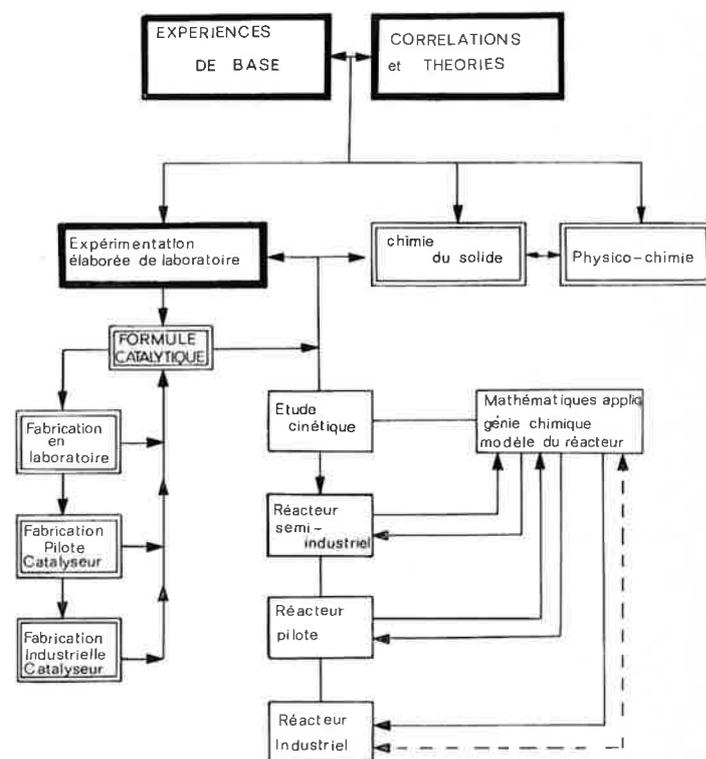


Figure 10.

Bibliographie

- (1) D. P. Burke, *Chemical week*, 1972, 111, 19, 35.
- (2) R. Maurel et M. Graulier, *Actualité Chimique S.C.F.*, 1973, 1, 8.
- (3) J. P. Fort et M. Graulier, *Actualité Chimique S.C.F.*, 1973, 2, 7.

- (4) G. A. L'Homme, *Industrie Chimique Belge*, 1970, **35**, 3, 179.
- (5) J. Villermaux, *Introduction à la théorie des réacteurs chimiques*, Cours E.N.S.I.C.
- (6) J. C. Jungers et coll., *Cinétique chimique appliquée*, Technip Paris, 1958.
- (7) O. A. Hougen, K. M. Watson, *Chemical Process Principles. Part 3*, Wiley, 1947.
- (8) O. Levenspael, *Chemical Reaction Engineering*, Wiley, 1962.
- (9) J. M. Smith, *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill, 1967.
- (10) H. Kramers et K. R. Westerterp, *Elements of Chemical Reactor Design and Operation*, Netherlands University Press, 1963.
- (11) C. N. Satterfield et T. K. Sherwood, *The rôle of Diffusion in Catalysis*, Addison Wesley, 1963.
- (12) A. Wheeler, *Catalysis* (Ph. Emmett), 1955, **2**, Reinhold, New York.
- (13) E. W. Thièle, *Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 916.
- (14) S. Carra, *La Chimica e l'Industria*, 1972, **54**, 5, 434.
- (15) P. B. Weisz et J. S. Hicks, *Chem. Eng. Science*, 1962, **17**, 265.
- (16) J. R. Kittrell, *Advances in Chemical Engineering*, 1970, **8**.
- (17) E. E. Petersen, *Chemical Reaction Analysis*, Prentice Hall, 1965.
- (18) C. Kaziz, *Chimie et Industrie. Génie Chimique*, 1967, **98**, 10, 1700.
- (19) R. Aris, *Introduction to the analysis of chemical reactors*, Prentice Hall, 1965.
- (20) L. Badguerahanian, *Chimie et Industrie. Génie Chimique*, 1969, **101**, 2, 243.
- (21) J. P. Malenge et J. Villermaux, *I.E.C. Process design and development*, 1967, **6**, 535.
- (22) V. Hlavacek, *I.E.C.*, 1970, **62**, 7, 8.
- (23) G. F. Froment, *I.E.C.*, 1967, **59**, 2, 18.
- (24) J. Beck, *Advances in Chemical Engineering*, 1962, **3**, 203.
- (25) A. R. Cooper et G. V. Jeffreys, *Chemical Kinetics and Reactor Design*, Oliver-Boyd, 1971.
- (26) J. M. Hui, *Chimie et Industrie. Génie Chimique*, 1968, **99**, 8, 1155.
- (27) R. Botton, *Fluidisation* (Document interne Rhône-Progil).
- (28) F. A. Zenz et D. F. Othmer, *Fluidisation and Fluid particles systems*, Reinhold Chemical Eng. Series, 1960.
- (29) G. Benaroya, *Étude de l'oxychloration de l'éthylène en lit fixe* (Document interne Rhône-Progil).
- (30) J. J. Carberry, *I.E.C.*, 1964, **56**, 11, 39.
- (31) J. J. Carberry, *British Chemical Engineering*, 1966, **11**, 9, 1011.
- (32) D. G. Tajbl, J. B. Simons et J. J. Carberry, *I.E.C. Fundamentals*, 1966, **5**, 2, 171.